Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 9. April 1904.

(Supplement zur "Chemiker-Zeitung" No. 29.)

No. 7. 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.

Über hochgrädige Thermometer aus Quarzglas.

Von C. Siebert.

Die Arbeit berichtet über Versuche, die angestellt sind, um Thermometer aus Quarzglas herzustellen. Das Quecksilber durch eine andere Substanz zu ersetzen, erwies sich als untunlich. Der Firma Dr. Siebert & Kühn in Kassel ist es gelungen, solche Thermometer von 35 cm zum Preise von 145 M herzustellen, welche mit Quecksilber und Stickstoff unter einem Drucke von 60 at gefüllt sind. Sie sind mit einer Teilung von +300 bis +750° C. in 5/1 Graden versehen, welche auf Nickelstahl aufgetragen ist. Sie sind frei von den Nachteilen der Glasthermometer für hohe Temperaturen und zeigen namentlich keinen Anstieg des Quecksilbers infolge elastischer Nachwirkung. (Ztschr. Elektrochem. 1904. 10, 158.) d

Die Konzentrationsangabe von Lösungen.

Von H. J. Hamburger.

Der Physiologe spricht von der molekularen Konzentration des Harns, wenn er damit auszusagen wünscht, wieviel Molekeln + Ionen in 1 l Flüssigkeit vorhanden sind, was man etwa durch Gefrierpunktserniedrigung feststellen kann. Der Chemiker versteht aber unter der molekularen Konzentration einer Kochsalzlösung die Anzahl Molekeln Chlornatrium, die er in 1 l gelöst hat. Die hierin herrschende Zweideutigkeit will Verf. dadurch beseitigen, daß er mit molekularer Konzentration wie bisher diejenige Konzentration bezeichnet, die angibt, wie viele Gramm-Molekeln der Substanz zu 1 l gelöst sind, ohne eine etwaige elektrolytische Dissoziation zu berücksichtigen. Diejenige Konzentration jedoch, bei der die Spaltung in Ionen berücksichtigt wird, schlägt er vor, osmotische Konzentration zu nennen, weil dabei auf die osmotischen Eigenschaften der Lösung die Aufmerksamkeit gelenkt wird. Bei dem häufigen Gebrauch des Begriffes Molek ein + Ionen hält Verf. es für zweckmäßig, ihn durch ein einfaches Wort wiederzugeben, und schlägt dafür den Namen Molion vor. (Ztschr. physikal. Chem. 1904. 47, 495.)

Dem Verf. scheint entgangen zu sein, daß der Name Molion bereits in der Physik der Gase verwertet ist, und zwar versteht man dort unter einem Molion eine mit positiver Elektrizität geladene Molekel, von der das negativ geladene Elektron abdissoziiert ist. Der Name scheint also völlig ungeeignet, da er zu neuen Zweideutigkeiten führt und die Sprachverwirrung nur noch vergrößert. Rationeller wäre es, wie "Mol" die Teilchen bedeutet, deren Zahl in 1 l zur "molekularen oder molaren Konzentration" führt, so mit "Os" die Teilchen zu benennen, deren Zahl in 1 l die "osmotische Konzentration" angibt, also das zweideutige Molion durch das eindeutige Os zu ersetzen.

Das Gleichgewicht

zwischen Eisen, Eisenoxyduloxyd, Wasserstoff und Wasserdampf.

Von G. Preuner.

Deville untersuchte das Gleichgewicht der Reaktion 3Fe + 4H2O $= Fe_3O_4 + 4H_2$ in der Absicht, durch seine Messungen das Massenwirkungsgesetz widerlegen zu können. Tatsächlich aber bilden seine Resultate eine hinreichende Bestätigung der von ihm angegriffenen Theorie. Da die Sublimationsdrucke der festen Körper konstant bleiben und somit in der Formel nicht auftreten, so ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion, wenn $p_{\rm H_2O}$ und $p_{\rm H_2}$ die Partialdrucke des Wasserdampfes und Wasserstoffs bedeuten, $K = \left(\frac{P_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^4$. Also muß auch das Verhältnis der Dampfdrucke von Wasser und Wasserstoff $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ bei gleicher Temperatur konstant sein. Nebenbei bemerkt, ist es gleichgültig, ob das betreffende Oxyd Fe₃O₄ oder ein anderes, etwa Fe₄O₅ ist. In letzterem Falle lautet die Formel $\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^s = K$, also muß das Verhältnis von Wasser- zu Wasserstoffdruck ebenfalls konstant sein. Hält man das Wasser auf einer konstanten Temperatur, so ist der Dampfdruck des Wassers bekannt. Eine einzige Druckmessung erlaubt dann ohne weiteres die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten. Die Ausführung

der Versuche gestaltet sich somit etwa folgendermaßen: In einem all-

seitig geschlossenen, mit Manometer versehenen Raume, der mittels einer Luftpumpe völlig von Luft befreit werden kann, wird an einer Stelle Eisen auf einer hohen Temperatur, z. B. 1000°, konstant erhalten, an einer anderen Wasser auf einer niedrigen, etwa 0°. Zwischen dem Eisen und dem Wasserdampfe spielt sich die Reaktion ab, wobei für jede verschwindende Wasserdampfmolekel eine Wasserstoffmolekel entsteht. Der Wasserdampfdruck bleibt aber konstant, nämlich der Temperatur von 00 entsprechend, da wegen der Gegenwart flüssigen Wassers von 00 der bei dem Prozesse verschwundene Wasserdampf durch neue Verdunstung ersetzt wird. Infolge der Wasserstoffentwickelung muß der Gesamtdruck im Gefäße also steigen. Dieser Gesamtdruck, der sich aus Wasserstoff- und Wasserdampfdruck zusammensetzt, wird, wenn Gleichgewicht eingetreten ist, d. h. kein weiteres Steigen erfolgt, am Manometer abgelesen. Der Wasserdampfdruck ist bekannt, die Differenz ergibt den gesuchten, dazu gehörigen Wasserstoffdruck. Verf. bestimmte das Gleichgewicht bei 3 Temperaturen und fand:

Temperatur	p_{H_2O}
Temperatur	p_{H_2}
900 0	0,69
1025 0	0,78
1150 0	0,86

Mit Hilfe dieser Gleichgewichtskonstanten kann man nach der van't Hoffschen Formel die Wärmetönung Q der Reaktion berechnen. Verf. findet für das

> Temperatur-Intervall 900°—1025° 1025°—1150° 11 900 Kal. 14 490 "

Aus thermochemischen Daten berechnet sich Q = 42890 Kal. Die große Differenz der beiden Werte vermag Verf. nicht völlig zu erklären. (Ztschr. physikal. Chem. 1904. 47, 385.)

Die Dichten geschmolzener Salze und das chemische Gleichgewicht ihrer Mischungen. Von E. Brunner. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 38, 350.)

Theorie des kritischen Zustandes. Verschiedenheit der gasförmigen und flüssigen Materie. Von J. Traube. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 38, 399.)

Über Kapillaritätskonstanten und spezifische Gewichte von Salzen beim Schmelzpunkte und Methode einer kapillaren Löslichkeitsbestimmung. Von S. Motylewski. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 38, 410.)

Über die Erstarrung und die Umwandlung der Gemische von Silbernitrat mit Kaliumnitrat. Von A. Ussow. (Ztschr.anorg.Chem.1904.38,419.) Über die Molekulargröße der Verbindungen in flüssigem Zustande.

Von Wilhelm Vaubel. (Journ. prakt. Chem. 1904. 69, 138.) Über Indikatoren der Azidimetrie und Alkalimetrie. I. Von W. Salessky. Studien über die Indikatoren der Azidimetrie und Alkalimetrie. Von Br. Fels. (Ztschr. Elektrochem. 1904. 10, 204, 208.)

Über Lösung und Quellung von Kolloiden. Von K. Spiro. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1904. 5, 276.)

2. Anorganische Chemie.

Über die Einwirkung von Ozon auf Wasserstoff.

Von Georg Pickel.

In einer kurzen Notiz1) hat 1879 Berthelot erwähnt, daß bei der Einwirkung von stillen Entladungen auf Knallgas unter Anwendung von Spannungen, welche in Luft Funken von 7-8 cm Länge geben, keine Wasserbildung zu bemerken sei. Zweck der Untersuchung des Verf. war nun, festzustellen, ob Ozon mit Wasserstoff reagiert, und bei welchen Temperaturen die Reaktion vor sich geht. Die vom Verf. angeführten Ergebnisse dürften genügen für den qualitativen Nachweis, daß Ozon mit Wasserstoff schon unterhalb 100°C. reagiert, und daß also die Vereinigung des aktiven Sauerstoffs mit Wasserstoff schneller erfolgt als die Umlagerung in gewöhnlichen Sauerstoff. Um die Gase für den Versuch gleich in molekularen Verhältnissen gemischt zu haben, wurde die elektrolytische Darstellung derselben gewählt. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 38, 307.)

¹⁾ Compt. rend. 1879. 88, 50.

Über die Darstellung und die physikalische Beschaffenheit einiger neuer Fluorverbindungen. Von Otto Ruff und Wilhelm Plato.

Die Verf. beschreiben die Darstellung und Eigenschaften von Titantetrafluorid, Zinntetrafluorid, Antimonpentafluorid, sowie von gemischten Antimontrifluoriden und -pentafluoriden; diese Verbindungen haben sie (zum Teil gemeinschaftlich mit H. Graf) erhalten durch Behandeln der Chloride der Metalle mit wasserfreier Flußsäure unter völligem Ausschluß von Wasser. Zwischen den Chloriden und der Flußsäure tritt nach dem Schema: $x(HF)_2 + MCl_n \Longrightarrow MF_n + 2xHCl$ schon bei gewöhnlicher Temperatur eine umkehrbare Reaktion ein, welche bei genügendem Flußsäureüberschuß, dank der geringeren Flüchtigkeit der Flußsäure gegenüber derjenigen der Salzsäure, beim Titantetrachlorid und Antimonpentachlorid bis zur vollständigen Fluorierung, beim Zinntetrachlorid bis zu einer Verbindung SnCl4, SnF4 durchgeführt werden kann. Letztere zerfällt beim Erhitzen weit unterhalb des Siedepunktes des Zinntetrafluorides in ihre Bestandteile und erlaubt somit auch die Gewinnung von reinem Zinntetrafluorid. Das Antimonpentafluorid vereinigt sich mit dem Antimontrifluorid unter Wärmeentwickelung nach mehreren molekularen Verhältnissen. Die dabei entstehenden Verbindungen SbF₅.2SbF₃ - 5SbF₃ zeigen erheblich höheren Siedepunkt als ihre Komponenten; die Siedepunkte dieser neuen Verbindungen liegen aber ziemlich nahe beieinander. Die Verf. geben dann genauer an, unter welchen Vorsichtsmaßregeln sie die wasserfreie Flußsäure (durch Erhitzen des vorher getrockneten Kaliumfluorid-Fluorwasserstoff-Doppelsalzes) darstellen, und beschreiben eingehend die neu erhaltenen Fluorverbindungen. Zum Schlusse sind die Siedepunkte und Dichten der neuen Verbindungen mit denjenigen der entsprechenden Chloride zusammengestellt:

Siedepunkt Dichte MoiVolumen	400
	. 190
TiF ₄ 284—287° 2,798 (20,2°) 45,8	. 124
2,833 (11,0°)	
SbCl ₅ 185° 2,340 (20°) 127	
ShF 155° 2.990 (22.8°) 72	
ShCl 998° 3,060 (26°) 74,0	
Sb ₂ F ₃ 819° 4,895 (19,7°) 40,8	. 177
$Sb_3^2F_{11}^3$ 390° 4,188 (21°) 136	. 569
$SnCl_4$. 216
SnF_4 705° $4,780 (19^{\circ})$ $40,8$. 195
Billy	P
(D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 673.)	P

Über Kalium-Magnesiumcarbonat. Von Fr. Auerbach.

Da das in der Überschrift genannte Doppelsalz MgCO3. KHCO3. 4H2O nicht nur in der Staßfurter Technik eine wichtige Rolle spielt, sondern auch, wie Verf. des näheren auseinandersetzt, theoretisch großes Interesse bietet, so hat er sich die Aufgabe gestellt, die qualitativ bekannten Bildungs- und Spaltungsbedingungen des Doppelsalzes und seiner beiden wichtigsten Komponenten, KHCO3 und MgCO3.3 H2O, mit Hilfe von Löslichkeitsbestimmungen auch quantitativ festzulegen und die Ergebnisse an der Hand der Gleichgewichtslehre zu prüfen. Dazu untersuchte er bei 15°, 25° und 35° die Löslichkeit von MgCO3.3H2O in KHCO3-Lösungen verschiedener Konzentration, indem er solche Bedingungen einhielt, bei denen die Zersetzung von Bicarbonat in Carbonat und freie Kohlensäure möglichst eingeschränkt wurde. Dabei ging unter Umständen der Bodenkörper in das oben genannte Doppelsalz über. Die auf graphischem Wege erhaltenen Isothermen, die so dargestellt wurden, daß der Gesamt-Magnesiumgehalt der Lösung als Funktion des Gesamt-Kaliumgehaltes erscheint, stiegen, entsprechend der Sättigung an Magnesiumcarbonat, bis sie von einer absteigenden konvexen Kurve, entsprechend der Sättigung an Doppelsalz, geschnitten werden. Am Schnittpunkte sind beide Bodenkörper mit einer Lösung bestimmter Zusammensetzung im Gleichgewichte. Auch die Gleichungen dieser Isothermen wurden entwickelt und aus dem Verlauf der letzteren bestätigt. Die Löslichkeit des dreifach gewässerten Magnesiumcarbonates nahm mit steigender Temperatur ab, das Löslichkeitsprodukt des Doppelsalzes wuchs, seine Komplexkonstante aber blieb nahezu unverändert, die Auflösung von MgCO3.3H2O, die Ausscheidung von Doppelsalz und also auch die Bildung von kristallisiertem Doppelsalz aus MgCO₃.3H₂O und KHCO3-Lösung müssen also unter Wärmeentwickelung verlaufen. Der Punkt der beginnenden Zersetzung des Doppelsalzes rückt demnach mit steigender Temperatur nach immer höheren K-Gehalten, das Doppelsalz aber befindet sich stets im Umwandlungsintervall, welches durch die partielle Umwandlung des Doppelsalzes durch Wasser charakterisiert wird. (Ztschr. Elektrochem. 1904. 10, 161.)

Über die Trisulfoxyarsensäure. (Vorläufige Mitteilung.) Von Leroy W. Mc Cay und William Foster jun.

Die Verf. beschreiben das Natrium- und das Baryumsalz der Trisulfoxyarsensäure. Ersteres, Na₃AsOS₃ + 11H₂O, erhielten sie durch Einwirkung von Magnesiumoxyd auf in Wasser suspendiertes, frisch dargestelltes Arsenpentasulfid und Zusatz von Alkohol, nachdem das gelöste Magnesium mittels Natriumhydroxyds als Magnesiumhydroxyd

entfernt war. Das Baryumsalz wurde erhalten, indem eine Lösung des Natriumtrisulfoxyarsenates mit Baryumchlorid versetzt wurde. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 574.) β

Saure Sulfate der seltenen Erden. (Erdschwefelsäuren.) Von Bohuslav Brauner und Jan Picek. (Mitgeteilt von B. Brauner.)

I. Teil. Darstellung und Eigenschaften der Erdschwefelsäuren. Es wurde versucht, das saure Sulfat des Cers nach der Methode von Wyrouboff2) darzustellen. Aus einer Anzahl von Versuchen geht aber klar hervor, daß die überschüssige, freie, die Kristalle des sauren Sulfates benetzende Schwefelsäure bei gewöhnlichem Luftdruck nicht ausgetrieben werden kann, ohne daß sich dabei das saure Sulfat zersetzt. Die Verf. suchten deshalb nach einem anderen Mittel, um die freie Schwefelsäure aus den sauren Salzen zu entfernen. Das Prinzip ihrer Methode beruht darauf, daß durch eine sehr bedeutende Erniedrigung des Druckes der Siedepunkt der Schwefelsäure bedeutend erniedrigt werden kann. Die Verf. vertrieben deshalb die überschüssige, freie Schwefelsäure aus ihrem Gemische mit den sauren Sulfaten im höchsten, mittels der Quecksilberluftpumpe von Sprengel erreichbaren Vakuum und fanden, daß sich dabei die freie Schwefelsäure bei einer Temperatur vollständig vertreiben läßt, bei welcher noch nicht die geringste Zersetzung der sauren Sulfate stattfindet. Zur Darstellung des sauren Sulfates wird vorteilhaft das normale wasserfreie Sulfat in der geringsten Menge Eiswasser gelöst und die Lösung mit einer großen Menge konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Es scheiden sich dabei gewöhnlich sofort Nadeln des sauren Sulfates aus, doch ist ihnen zuweilen noch etwas Hydrat des normalen Salzes, welches in Schwefelsäure weniger leicht löslich ist als in Wasser, beigemengt. Durch Erhitzen wird dieses fein verteilte Hydrat leicht in das saure Salz übergeführt, und dieses löst sich leicht in überschüssiger heißer Schwefelsäure, besonders wenn diese nicht das Maximum ihrer Konzentration besitzt. Wird die Schwefelsäure durch weiteres Eindampfen konzentrierter, so scheidet sich das saure Sulfat schon in der Wärme zum Teil aus, fast vollständig aber beim Erkalten, da es sich in kalter Säure nur wenig löst. -II. Teil. Verhalten der Erdschwefelsäuren bei höherer Temperatur. Die Verf. haben die Zersetzbarkeit der Erdschwefelsäuren unter möglichst gleichen Bedingungen im Sprengelschen Vakuum untersucht, um die Reihenfolge der Zersetzbarkeit kennen zu lernen, welche aber mit der Reihenfolge der Basizität der seltenen Erden in keiner Beziehung steht. Die sauren Salze sind eben als komplexe Säuren aufzufassen. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 38, 322.)

Über die blaue Adsorptionsverbindung von basischem Lanthanacetat und Jod. Von Wilhelm Biltz.

Damour hatte 1857 beobachtet, daß, wenn man auf den aus einer Lösung von Lanthanacetat mittels Ammoniaks erhaltenen flockigen bis schleimigen Niederschlag nach dem Auswaschen etwas Jod bringt, sich die ganze Masse allmählich dunkelblau färbt, genau wie Jodstärke. Verf. hat nun diese Reaktion in verschiedener Hinsicht näher untersucht. Durch seine Versuche ist der Beweis geliefert, daß von dem Hydrogel und Hydrosol des basischen Lanthanacetates Jod im wesentlichen nach der gleichen Art aufgenommen wird wie von der Stärke. In beiden Fällen ist die aufgenommene Menge in augenfälliger Weise von der Konzentration der mit dem Stoffe in Berührung stehenden Lösung abhängig. In beiden Fällen zeigt sich auch bei einem überaus großen Überschusse von Jod keine Annäherung an irgend eine Konstanz des Gehaltes an addiertem Jod. Man kann danach die Anschauung Küsters, der die Jodstärke als feste Lösung von Jod in Stärke auffaßt, auf den vorliegenden Fall übertragen. Man kann aber auch, in Anbetracht des gleichen physikalischen Zustandes, Kolloidcharakter, bei weitgehender chemischer Verschiedenheit der beiden Stoffe, das blaue Jodlanthanpräparat und die Jodstärke unter die auf dem Gebiete der kolloidalen Stoffe überaus häufigen Adsorptionsverbindungen rechnen. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 719.)

Über Berylliumverbindungen. Von F. Haber und G. van Oordt. I. Mitteilung: Über Berylliumhydroxyd.

Berylliumhydroxyd ist in kaltem, frisch gefälltem Zustande eine sehr voluminöse, gallertartige Masse, welche leicht Kohlensäure aufnimmt, sich spielend in Kaliumcarbonat, Ammoniumcarbonat, verdünntem Ätzalkali und verdünnten Säuren löst. Durch Erhitzen unter Wasser, verdünntem Ammoniak, Alkalicarbonat und ebenso bei gewöhnlicher Temperatur (durch Trocknen), kurz unter dem Einfluß der Zeit altert es und verliert dabei alle aufgezählten Eigenschaften. Der Vorgang des Alterns vollzieht sich in der Hitze rascher als in der Kälte, und seine Geschwindigkeit hängt ab von den Stoffen, welche zugegen sind. Heiße ätzalkalische Lösung ist lediglich ausgezeichnet durch eine erhebliche beschleunigende Wirkung. In ihrer Löslichkeit gegen kalte verdünnte Ätznatronlauge unterscheiden sich alte und junge Modifikationen um

²⁾ Bull. Soc. Chim. 1890. 3. Sér. 2, 745.

das 25—30-fache. Je konzentrierter und heißer die Lauge ist, um so stärker ist der Angriff, den sie bewirkt, und heiße ½-Atzalkalilauge schließt auch die ältesten Hydroxydformen leicht auf, die von konzentrierter Salzsäure in der Hitze nur langsam und von verdünnter Salzsäure binnen 24 Std. bei gewöhnlicher Temperatur nur zum kleinsten Teile gelöst werden. Das Verhalten zu Kaliumcarbonat erlaubt, die Jugendformen, und das zu Säuren die Alterszustände des Hydroxyds einfach zu kennzeichnen. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 38, 377.) δ

Über Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser. (III. Mitteilung.) Von E. Rimbach.

Verf. hat eine größere Anzahl neuer Uranyldoppelsalze dargestellt, die er in vorliegender Arbeit ausführlich beschreibt, und sie neben einigen bereits bekannten Uranyldoppelsalzen auf ihre Zersetzlichkeit in Wasser bei verschiedenen Temperaturen quantitativ geprüft. Mit Hinzuziehung von älterem Beobachtungsmaterial läßt sich hierdurch ein gewisser Überblick über den Bau der wichtigsten Uranyldoppelsalze gewinnen. Fast man letztere, wie neuerdings üblich ist, mehr unitarisch auf, als Verbindungen von einem Metall mit einem Uranyl führenden Komplex, so findet man die großen Gruppen der Alkalidoppelchloride, -bromide und -sulfate nach dem Typus [UO2X41X2 gebaut, die Gruppe der entsprechenden Doppelnitrate, Doppelchromate und fettsauren Salze nach dem Typus [UO2X3']X, wo X ein Atom eines einwertigen Metalles, X' eine Valenz des in den Komplex eintretenden Anions bedeutet. Außerdem finden sich Nebentypen, wie die Doppelcarbonate des Typus [UO2X6']X4. — In der Gruppe der Alkalidoppelnitrate wurden sämtliche Glieder gleichmäßig mit Wasser zerfallend befunden; weniger zersetzlich sind die Chloride, bei welchen wenigstens die Salze mit einem Metall bezw. Radikal höheren Atomgewichtes bezw. stärkerer Basizität (Rubidium, Cäsium, tetraalkylsubstituiertes Ammonium) sich bei allen beobachteten Temperaturen außerhalb ihres Umwandlungsintervalles befinden. Ebenso sind die Alkalidoppelsulfate stabil; erst wenn diese durch weitere Aufnahme von Alkalisalz in den Typus [UO2X'6]X4, den der Carbonate, übergehen, tritt starke Zersetzlichkeit ein. Sämtliche in Wasser zersetzlichen Salze gelangen mit steigender Temperatur zur Stabilität: ihr Umwandlungsintervall, dessen Ende durchschnittlich zwischen 60 und 80° erreicht wird, verläuft "positiv". (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 461.)

Über die Sauerstoffentwickelung aus dem Cuprimetaborat. Von W. Guertler.

Dampft man die Lösung von 1 Mol. Kupfernitrat mit 2 Mol. Borsäurehydrat ein und schmilzt das gewonnene, blau bis grün gefärbte Produkt im Platintiegel zusammen, so erhält man, wenn die Temperatur nicht über 9500 gesteigert wird, schöne blaue Kristallnadeln, zwischen denen sich braun gefärbte Substanz befindet. Die blauen Kristalle wurden analysiert; sie stellen das Metaborat CuB₂O₄ dar. Schmilzt man das Cuprimetaborat vorsichtig und schreckt es dann ab, so kann man es als tiefschwarzes, nur in ganz feinen Splitterchen tief dunkelgrün durchscheinendes, sehr hartes Glas erhalten, welches Fensterglas und sogar die blauen Kristalle ritzt. Von chemischen Reagentien wird dieses Glas viel leichter angegriffen als das kristallisierte Präparat. Das Cuprimetaborat erhält man leichter, wenn man Kupfernitrat mit einem beliebigen Überschuß von Borsäure zusammenschmilzt. Alsdann teilt sich die Schmelze in zwei Schichten, die nach dem Erkalten scharf voneinander getrennt sind. Die reinen blauen Kristalle des Cuprimetaborates CuB₂O₄ beginnen bei etwa 875 ± 10°, erhebliche Mengen Sauerstoff abzugeben. Bald darauf tritt bei weiterer Erhitzung Schmelzung ein, und man sieht deutlich, wie in der gebildeten Flüssigkeitsschicht die Blasen sich bilden und aus ihr entweichen. Der Schmelzpunkt liegt bei 970°. Der Rückstand, den man nach der Zersetzung des Cuprimetaborates erhält, besteht aus zwei Schichten, deren obere wieder grünliches Boratglas ist; die untere besteht aus feinen braunen Kristallen mit grünem Oberflächenschimmer. Der nach dem Ausziehen mit Wasser hinterbleibende Rückstand ist ein Cuprosesquiborat 3 Cu2O. 2 B2O3. Die Zersetzung des Cuprimetaborates vollzieht sich nach der Gleichung: $6 \, \text{Cu} \text{B}_2 \text{O}_4 = 3 \, \text{Cu}_2 \text{O} . 2 \, \text{B}_2 \text{O}_3 + 3 \, \text{O} + 4 \, \text{B}_2 \text{O}_3.$

(Ztschr. anorg. Chem. 1904. 38, 456.)

Reindarstellung des Eisens als Titersubstanz für maßanalytische Zwecke. Von A. Skrabal.

Zur Darstellung von reinem Eisen, das als Urtitersubstanz Verwendung finden soll, eignet sich bekanntlich Ferroammoniumsulfat³). Nach den Mitteilungen des Verf. ist das sogen. Mohrsche Doppelsalz des Handels sehr oft zinkhaltig und kann durch Umkristallisieren nicht gereinigt werden. Es empfiehlt sich daher, bei der Darstellung von Ferroammoniumsulfat Eisenammoniakalaun als Ausgangsmaterial zu wählen, welcher zunächst umkristallisiert, mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und, nachdem das Gewicht festgestellt ist, in Wasser gelöst,

3) Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 289.

mit der berechneten Menge reinem Ammoniumsulfat versetzt und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure elektrolytisch reduziert wird. Hierbei dienen als Kathoden zwei möglichst große Platinbleche und als Anode ein Platindraht, welcher etwa 1 cm in die Lösung hineinragt. Das Eisenoxydsalz wird verhältnismäßig rasch reduziert, wenn die Stromstärke einige Ampères beträgt und der Elektrolyt durch ein Rührwerk in Bewegung gehalten wird. Das gebildete Ferroammoniumsulfat läßt man auskristallisieren und reinigt es durch Umkristallisieren. Aus dem käuflichen Eisenammoniakalaun kann das Eisen auch als basisches Sulfat abgeschieden werden, indem man die stark verdünnte wässerige Lösung mit reinem Ammoniumcarbonat nahezu neutralisiert und hierauf zum Kochen erhitzt. Das basische Ferrisulfat wird zunächst durch Dekantieren mit heißem Wasser gewaschen und schließlich abgesaugt. Den Niederschlag löst man in verdünnter Schwefelsäure und wiederholt die Fällung noch zweimal. In dem dreimal gefällten basischen Eisensulfate bestimmt man den Eisengehalt durch Glühen, setzt zur Lösung in verdünnter Schwefelsäure die berechnete Menge Ammoniumsulfat hinzu und reduziert elektrolytisch. (Ztschr. anal. Chem. 1904. 43, 97.)

der Metallrhodanide mit organischen Basen. I. Mitteilung. Von Hermann Grossmann.

In der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich Verf. mit Additionsprodukten, welche das Pyridin mit einigen Rhodaniden bildet. Neu dargestellt wurden die folgenden Additionsprodukte des Pyridins an Rhodanide von Schwermetallen:

Die Zahl der wenigen, bisher bekannten Hexapyridinverbindungen, die theoretisch besonders wichtig sind, wurde durch die Isolierung des Manganobromidhexapyridins vermehrt. Bei den Rhodaniden bezeichnet nach den bisherigen Untersuchungen die Zahl 4 das Maximum der Anlagerungsfähigkeit für die Anzahl von Pyridinmolekeln, welche mit 1 Mol. Rhodanid sich zum Komplex vereinigen können. Sowohl die Pyridinadditionsprodukte, wie die wenigen bisher untersuchten Pyridiniumdoppelrhodanide zeigen inbezug auf Darstellung, Eigenschaften und molekulare Zusammensetzung soviel Analogien mit den Halogenosalzen, daß die früher ausgesprochenen Anschauungen über die nahen wechselseitigen Beziehungen dieser zu den Rhodanosalzen durch diese Versuche eine weitere Stütze erfahren. (D. chem. Ges. Ber. 1904.37,559.) β

Über basische Bleisalze. Von D. Strömholm. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 38, 429.)

Über einen Erhärtungsvorgang des Baryumsulfates. (Vorläufige Mitteilung.) Von Paul Rohland. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 38, 311.)

Über einige Kohlenstoff- und Siliciummetalle und eine allgemein verwendbare Methode zur Kohlenstoffbestimmung in Metallen. Von Walther Hempel. (Ztschr. angew. Chem. 1904. 17, 296, 321.)

Über chlorierte Molybdänate und die ihnen zu Grunde liegende Säure. Von R. F. Weinland und W. Knöll. Hierüber ist bereits kurz in der "Chemiker-Zeitung"⁴) berichtet worden. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 569.)

3. Organische Chemie.

Über die Oxydation des Formaldehyds mit Superoxyden.

Von H. Geisow.

Während bei der Oxydation von Formaldehyd mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung nach Blank und Finkenbeiner Ameisensäure neben Wasserstoff gebildet wird, liefert die Oxydation in saurer und neutraler Lösung neben Wasserstoff nur Kohlensäure; die Reaktion verläuft im Sinne der Gleichung: $CH_2O + H_2O_2 = CO_2 + H_2O + H_2$. Bei der Oxydation mit Baryumsuperoxyd entwickelt sich gleichfalls Wasserstoff, das Baryumsuperoxyd wird in das Carbonat verwandelt. Bei der Einwirkung der sogen. falschen Superoxyde und Dioxyde, wie MnO2 und PbO2, auf Formaldehyd gelangte man in allen Fällen, wie auch die Mengenverhältnisse gewählt wurden, nur bis zur Ameisensäure, in keinem Falle konnte Kohlensäure oder Carbonat nachgewiesen werden. Es scheint somit, daß bei der Oxydation des Formaldehyds mit echten Superoxyden wenigstens in saurer oder neutraler Lösung die beiden Sauerstoffatome des Wasserstoffsuperoxydes, ähnlich wie Traube es bei seiner Wasserstoffsuperoxydtheorie gezeigt hat, als Molekel vereinigt bleiben, denn sonst müßte sich bei ungenügender Menge des Oxydationsmittels in irgend einem Falle Ameisensäure gebildet haben. Nur die Auffassung, daß gleichzeitig zwei Atome, deren gegenseitige Bindung nicht gelöst wird, oxydierend eingreifen, gestattet eine einwandfreie Erklärung dafür, daß nur Kohlensäure entsteht. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 515.)

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1904. 28, 286.

Uber eine neue Darstellungsweise der Aminoaldehyde.

Von C. Harries und Paul Reichard.

Die Ozon-Oxydationsmethode läßt sich mit Vorteil zur Darstellung der bisher so schwer zugänglichen, höchst empfindlichen Aminoaldehyde verwenden, wenn man als Ausgangsmaterial die ungesättigten Amine benutzt. Bei der Oxydation von Allylamin - genauer untersucht haben die Verf. die Einwirkung von Ozon auf eine wässerige Lösung von Allylaminchlorhydrat - entsteht Aminoacetaldehyd nach der Gleichung: $CH_2: CH. CH_2. NH_2, HCl + O_3 + H_2O \longrightarrow CH_2O + OCH. CH_2. NH_2, HCl + H_2O_2.$ Das Platinsalz dieses Aminoacetaldehyds ist jedoch verschieden von dem von E. Fischer dargestellten, es liegen hier zwei deutlich verschiedene Platinate isomerer Zusammensetzung vor. - Bei der Oxydation von freiem Allylamin in wässeriger Lösung entsteht ebenfalls Aminoacetaldehyd, bei der Oxydation von freiem Allylamin ohne Lösungsmittel unter starker Kühlung bildet sich ein dickes, gelbes Ol, anscheinend eine peroxydartige Verbindung. — Das α -Aminopropionaldehydchlorhydrat kann auf analogem Wege aus Phenylaminobutenchlorhydrat in wässeriger Lösung gewonnen werden. (D.chem. Ges. Ber. 1904. 37, 612.) β

Zur Kenntnis der Einwirkung von Nitrilen auf Carbonsäuren, Von W. König.

Von Gautier ist seinerzeit5) gefunden worden, daß Nitrile (Formo-, Aceto- und Propionitril) mit Essigsäure additionelle Verbindungen bilden, die sich vom Ammoniak in der Weise ableiten, daß 2 Wasserstoffatome desselben durch die betreffenden Säureradikale ersetzt sind. Die von ihm gefundenen Körper waren demnach sekundäre Amine. Verf. hat nun gefunden, daß die Bildung der sekundären Amide um so leichter, d. h. bei um so niedrigerer Temperatur und in um so besserer Ausbeute erfolgte, je mehr negative Gruppen sowohl im Nitril, wie in der Säure enthalten waren. Versuche mit Monochloracetonitril ergaben z. B., daß aus Trichloressigsäure das sekundäre Amid schon bei einer Temperatur von etwa 120° in nahezu quantitativer Ausbeute entsteht, während bei Dichloressigsäure eine Erwärmung auf etwa 1300 und für Monochloressigsäure eine solche auf etwa 1350 und außerdem längere Reaktionsdauer nötig ist. Durch die Verwendung substituierter Nitrile war auch die Möglichkeit gegeben, die Konstitution der sekundären Amide festzustellen, deren Struktur symmetrisch gefunden wurde. Ihre Bildung vollzieht sich nach der Gleichung:

$$R.C \underset{O.C_2H_5}{\overset{\text{NH}}{=}} + O \underset{COCH_3}{\overset{\text{COCH}_3}{=}} = R.C \underset{OCOCH_3}{\overset{\text{NH.COCH}_3}{=}} = R.CO.NH.COCH_3 \\ + C_2H_5O.COCH_3$$

Im Anschluß an diese Untersuchung wurde als Typus einer zweibasischen Säure die Bernsteinsäure der Gautierschen Reaktion unterworfen. Mit der äquivalenten Menge Äthylencyanid erhitzt, gab sie in hochprozentiger Ausbeute Succinimid. Im zweiten Teile der Arbeit wurde die Einwirkung von Nitrilen auf verschiedene orthosubstituierte aromatische Säuren - vor allem Anthranilsäure und Salicylsäure - untersucht. Anthranilsäure kondensierte sich glatt mit einigen Nitrilen zu Chinazolinderivaten. Salicylsäure wirkte wasserabgebend und verwandelte das Nitril in das entsprechende Amid. Ferner reagiert Anthranilsäure mit Bromcyan bei Gegenwart von Wasser derart, daß Diphenylguanidin-di-o-carbonsäure entsteht. (Journ. prakt. Chem. 1904. 69, 1.) δ

Über ein labiles Nitrat der Cellulose.

Von Edmund Knecht.

Die chemische Wirkung konzentrierter Natronlauge auf Baumwolle erklärte Mercer bekanntlich dadurch, daß er in erster Linie die Bildung einer definitiven Verbindung zwischen Cellulose und Alkali von der Zusammensetzung (C₆H₁₀O₅)₂.Na₂O annahm, welche durch Wasser wieder in Natronlauge und ein Cellulosehydrat, (C₆H₁₀O₅)₂.H₂O, zerlegt wird. Da die Erscheinungen bei der Behandlung von Baumwolle mit Salpetersäure mit denjenigen, die bei der gewöhnlichen Mercerisation stattfinden, eine auffallende Ähnlichkeit zeigen, so lag der Gedanke nahe, daß sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Faser zuerst ein labiles Nitrat bildet, welches sich ähnlich wie Alkali-Cellulose mit Wasser zersetzt. Verf. hat diese Vermutung durch den Versuch bestätigt. Wenn Cellulose mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,415 behandelt wird, so gelingt es, einen Körper zu isolieren, der ziemlich konstant der Zusammensetzung C₆H₁₀O₅. HNO₃ entspricht, und der durch Wasser in ein Cellulosehydrat und freie Salpetersäure zerlegt wird. Unter Annahme der von Cross und Bevan für die Cellulose vorgeschlagenen Ketonformel könnte man sich die Bildung des neuen Nitrates etwa folgendermaßen vorstellen:

$$CH_2(CH.OH)_4.CO + HNO_3 = CH_2(CH.OH)_4.C < O.NO_2.$$
(D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 549.)

Über optisch aktive Benzolkohlenwasserstoffe.

Von August Klages und Richard Sautter.

Für die Synthese optisch aktiver Benzole⁶) kommen zwei Methoden in Betracht: Die Spaltung razemischer Kohlenwasserstoffe in ihre Anti-

poden und die Einführung optisch aktiver Reste in den Benzolkern. Zur Durchführung der letzteren Methode haben die Verf. optisch aktives Amyljodid benutzt, das aus reinem, optisch aktivem Amylalkohol $([a]_{\rm D}^{180}=-5,89^{\circ})$ bereitet wurde. Den optisch aktiven Amylalkohol haben die Verf. nach Marckwalds Nitrophthalestermethode aus böhmischem Melassefuselöl bereitet; die Ausbeute beträgt nach dieser Methode nur etwa 2 Proz. von den im Rohfuselöl vorhandenen, bezw. 7-8 Proz. von einem durch Behandeln mit Salzsäure angereicherten 76-proz. Amylalkohol. - Das aktive Amyljodid wurde nach der Grignardschen Reaktion mit Benzaldehyd in Wechselwirkung gebracht, und das entstandene Gemisch von sekundärem Carbinol und Styrol zuerst mit Salzsäuregas und dann mit Pyridin behandelt. Das so erhaltene optisch aktive Hexenylbenzol wurde durch Behandeln mit Natrium und Alkohol zu optisch aktivem Hexylbenzol (Metho-(13)-pentylbenzol) reduziert:

Das Drehungsvermögen des optisch aktiven Hexenylbenzols ist etwa so groß wie dasjenige des Camphors, das des aktiven Hexylbenzols ist bedeutend kleiner. Auch hier zeigt sich der intensive Einfluß, den der Eintritt einer Äthylendoppelbindung auf das Drehungsvermögen einer Substanz ausübt. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 649.)

Diazotierung des Nitrobenzols.

Von Eug. Bamberger und Alex. Wetter.

Aus den Versuchen der Verf. ergibt sich, daß die Rollen der an der "Diazotierung" beteiligten Stoffe insofern vertauscht werden können, als sich nicht nur Anilin mit salpetriger Säure, sondern auch Nitrobenzol mit Ammoniak in Diazobenzol überführen läßt; zum Zwecke dieser "umgekehrten" Diazotierung ist es erforderlich, das Ammoniak in der reaktiven Form seines Natriumsalzes, des Natriumamides, zur Wirkung zu bringen. Nach der Gleichung: C_6H_5 . NO_2+H_2N . Na C6H5(N2ONa) + H2O, erhält man normales Natriumdiazotat, aber nur in sehr spärlicher Ausbeute (infolge seiner großen Zersetzlichkeit). Geht die Reaktion in Gegenwart von β-Naphthol (welches das Diazotat im Entstehungsmomente als Azofarbstoff fixiert) vor sich, so erhöht sich die Ausbeute beträchtlich, ohne freilich selbst dann den nach der Gleichung: $C_6H_5.NO_2 + Na.NH_2 + C_{10}H_{17}.OH = C_6H_5N_2.C_{10}H_{16}(OH) + NaOH + H_2O$ berechneten Betrag auch nur annähernd zu erreichen. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 629.)

Über die Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Thiobenzamid. Von R. von Walther.

Es wurde gefunden, daß in demselben Sinne wie Jod, dessen oxydierende Wirkung auf schwefelhaltige Körper vom Charakter der Thiosäureamide wohl zuerst von A. W. Hofmann studiert worden ist7), auch die Persulfate oxydierend auf die Thiosäureamide einwirken. Mit Vorteil wurde das Ammoniumpersulfat angewendet. Die Verwendung dieses Mittels erlaubt die Durchführung des Versuches auch mit größeren Mengen des Thioamids in einfachster Weise und bei gewöhnlicher Temperatur, nämlich durch Verreibung des Thioamids mit der wässerigen Lösung des Persulfates. Thiobenzamin gibt auf diese Weise 3,5-Diphenyl-1,2,4-thiodiazol, welches ohne Zweifel identisch eist mit dem "Dibenzenylazosulfin" $C_{14}H_{10}N_2S$, wie es von A. W. Hofmann und Gabriel genannt wurde. (Journ. prakt. Chem. 1904. 69, 44.)

Uber die Beständigkeit der Anthranilsäure und einige Derivate dieser Säure.

Von Br. Pawlewski.

Nach den Versuchen des Verf. erfolgt die vollständige Zersetzung der Anthranilsäure im Sinne der Gleichung: NH2. C6H4. CO2H = C_6H_5 . $NH_2 + CO_2$ bei einstündigem Erhitzen auf 205—210°. Wenn man also bei verschiedenen Kondensationen viel höhere Temperaturen angewendet und dennoch Derivate der Anthranilsäure erhalten hat, so verdankt man es zweierlei Umständen: 1. Die Aminogruppe geht leichter und schneller die Reaktion ein und verhindert dadurch die Bildung von Anilin, 2. der große Druck im Autoklaven oder im zugeschmolzenen Rohre vermindert die Zersetzung der Anthranilsäure. - Verf. macht dann Mitteilung von einigen neuen Kondensationsreaktionen in der Amidogruppe, die meistens zu gefärbten Verbindungen führen; beschrieben werden: N-Benzylanthranilsäure, $\mathrm{HO_2C}$. $\mathrm{C_6H_4}$. NH . $\mathrm{CH_2}$. $\mathrm{C_6H_5}$, dicke, unregelmäßige Prismen vom Schmp. 174-176°; N-o-Nitrobenzylanthranilsäure, HO₂C. C₆H₄. NH. CH₂. C₆H₄. NO₂, Nadeln vom Schmp. 205 bis 206°; N-p-Nitrobenzylanthranilsäure, kleine, zusammenbackende Kügelchen vom Schmp. 208 — 210°; N - o - Nitrobenzylidenanthranilsäure, HO₂C.C₆H₄.N:CH.C₆H₄.NO₂, kleine ziegelfarbige Nadeln vom Schmp. 167 bis 168°, die *m*-Verbindung schmilzt bei 198—200°; N-Cinnamylidenanthranilsäure, HO₂C.C₆H₄.N:CH.CH:CH:CH:C₆H₅, goldgelbe Täfelchen

⁵⁾ Compt. rend. 1869. **67**, 1235; s. a. Lieb. Ann, Chem. 1869. **150**, 187. ⁶⁾ Vergl. auch Chem.-Ztg. 1904. **28**, 108.

⁷⁾ D. chem. Ges. Ber. 1869. 2, 452.

vom Schmp. 163—164°; N-Salicylidenanthranilsäure, $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, eine hellrote, mikrokristallinische Verbindung vom Schmelzp. $202-204^\circ$; N-Vanillidenanthranilsäure, $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_3(OH)^4(OCH_3)^3$, eine kanariengelbe, amorphe Verbindung vom Schmp. 172—174°. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 592.)

Über die Abspaltung

von Kohlenoxyd aus tertiären Säuren mittels konzentrierter Schwefelsäure (Darstellung von Diphenyl-p-tolylcarbinol).

Von A. Bistrzycki und Joseph Gyr.

Bistrzycki und Herbst haben gezeigt, daß die p-Oxytriphenylessigsäure beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure glatt Kohlenoxyd abspaltet; die o- und m-Kresyldiphenylessigsäure erfahren diese Abspaltung von Kohlenoxyd ebenfalls leicht. Wie die Verf. in vorliegender Arbeit des näheren ausführen, verhält sich die Diphenyl-p-tolylessigsäure ebenso, es entsteht unter Kohlenoxydabspaltung das Diphenyl-p-tolylcarbinol (Schmp. 72-73°). Weiter erfährt auch die p-Methyltriphenylessigsäure die Kohlenoxydabspaltung mittels konz. Schwefelsäure ganz ebenso leicht wie die bisher untersuchten p-Oxytriphenylessigsäuren; auch bei der p-Carboxytriphenylessigsäure, die sich leicht darstellen läßt durch Oxydation der Diphenyl-p-tolylessigsäure mittels Kaliumpermanganates, geht die Reaktion in dem erwarteten Sinne vor sich. -Die Verf. beschreiben dann noch eine zweite Synthese des Diphenylp-tolylcarbinols, die sie mit Hilfe der Grignard schen Reaktion ausgeführt haben: Zu einer ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid wurde tropfenweise p-Toluylsäuremethylester in Äther unter Erwärmen hinzugegeben usw. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 655.) β

Über die Reduktion des Triphenylcarbinols und seiner Homologen zu den entsprechenden Triphenylmethanen. Von S. F. Acree.

Das Triphenylcarbinol und seine Homologen, wie auch das Triphenylbrommethan lassen sich, wie Verf. gefunden hat, sehr leicht und mit vortrefflicher Ausbeute zu den entsprechenden Methanderivaten reduzieren, wenn man sie in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure behandelt. Von letzterer dürfen hierbei immer nur kleine Mengen auf einmal hinzugefügt werden. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 616.) β

Über α-Naphthylmagnesiumbromid.

Von S. F. Acree.

Wird α -Bromnaphthalin in einer kleinen Menge absoluten Äthers gelöst und mit Magnesiumband und einer Spur Jod oder besser einigen Tropfen Jodmethyl gekocht, so geht das Metall bald in Lösung; es bildet sich in praktisch quantitativer Ausbeute glatt α -Naphthylmagnesiumbromid. Dieses eignet sich in hervorragender Weise zur Bereitung von Carbinolen, Ketonen, Säuren usw. (in ähnlicher Weise wie das Phenyl- und α -Naphthyl-Natrium:

 $C_6H_5.Na + (C_6H_5)_2CO \longrightarrow (C_6H_5)_3.C.ONa; C_6H_5.Na + CO_2 = C_6H_5.COONa).$ Es verbindet sich leicht mit Kohlendioxyd (zu α -Naphthoesäure), Ketonen, Benzoylchlorid, Ameisensäureester, Benzaldehyd, Benzil und anderen Substanzen ähnlicher Art. Mit Michlers Keton liefert es das entsprechende Carbinol, das in saurer Lösung eine tief grüne Färbung besitzt. — Beachtung scheint folgendes Verhalten gewisser, die α -Naphthylgruppe enthaltender Carbinole zu verdienen: Wenn man eine nur geringe Menge Diphenyl- α -naphthyl-, Methylphenyl- α -naphthyl- oder Phenyl- α -naphthylcarbinol in konzentrierten Säuren aufnimmt, so färben sich die Lösungen sehr intensiv. Auf Zusatz von Wasser entfärben sich die Lösungen wieder, wobei das Carbinol nahezu quantitativ wieder ausfällt. Vielleicht läßt sich diese Erscheinung so erklären, daß man eine Art (o- oder p-) chinonähnlicher Formel für die sich bildenden Salze (I) annimmt. Ein Salz der Formel I würde nämlich wahrscheinlich von Wasser hydrolysiert werden unter Bildung der entprechenden Hydroxylverbindung II, die sich dann alsbald in die gewöhnliche Carbinolform umlagern würde:

$$_{\rm I.}$$
 $_{\rm R_2C:}$ $\stackrel{\rm H}{\underset{\rm SO_4H.}{}}$ $_{\rm II.}$ $_{\rm R_2C:}$ $\stackrel{\rm H}{\underset{\rm OH.}{}}$ $_{\rm III.}$ $\stackrel{\rm R_2C.}{\underset{\rm HO}{}}$ $\stackrel{\rm .H}{\underset{\rm HO}{}}$

genau so, wie sich die gefärbte ammoniumhydratähnliche Base des Kristallvioletts in Kristallviolett-Leukohydrat, d. h. Hexamethyltriaminotriphenylcarbinol, umlagert. (D. chem. Ges. Ber. 1904.~37,~625.) β

Zur Geschichte der Konstitutionsfrage des Camphors.

Von Giuseppe Oddo.

Verf. macht darauf aufmerksam, daß er schon Anfangs 1891 (Collie erst im Februar 1892) seine Formel veröffentlicht habe und so der erste gewesen sei, der unter Berücksichtigung der innigen Beziehungen zwischen Camphor und Cymol die neue Vorstellung aufgebracht habe, daß die C₃H₇-Gruppe des Cymols im Camphor statt als offene Seitenkette sich direkt an das Sechseck des Hexahydrobenzols gebunden vorfindet, um so einen zweiten Kern zu bilden; dabei blieb einer der Angriffspunkte

dieses zweiten Kernes immer in para-Stellung zum Methyl, der einzigen offenen Kette dieser Molekel. Das Jahr 1891 sei zweifelsohne als der Beginn einer Reihe neuer Anschauungen auf dem Gebiete der natürlichen, mehrkernigen alizyklischen Verbindungen zu bezeichnen, und Verf. nimmt für sich das Verdienst in Anspruch, hier bahnbrechend gewirkt zu haben. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 511.)

Über Dibromadditionsprodukte der Chinaalkaloide und über Verbindungen der Chlorhydrate der Alkaloide mit höheren Metallchloriden.

Von A. Christensen.

In einer früheren Arbeit8) hat Verf. die Darstellung der Dibromadditionsprodukte der Alkaloide erwähnt. In der vorliegenden Arbeit hat er untersucht, ob die Behauptung Koenigs und Comstocks, daß das Cinchonindibromid möglicherweise aus zwei Isomeren bestehen könnte, richtig wäre, und er hat festgestellt, daß diese Annahme richtig ist, und daß Cinchonidindibromid sich ganz ähnlich verhält. Es geht ferner aus der Abhandlung hervor, daß diese zwei isomeren Verbindungen, die er α und β nennt, beide dasselbe Produkt bilden, nicht allein durch Abspaltung zweier Molekeln Bromwasserstoff, sondern daß sie zugleich durch Abspaltung von nur 1 Mol. Bromwasserstoff ein und dasselbe Monobromsubstitutionsprodukt des ursprünglichen Alkaloids bilden. Die Herstellung der zwei Verbindungen α - und β -Cinchonindibromid geschieht am besten durch Bildung der Bromhydrate und Abspaltung des Alkaloids mittels Ammoniaks. Nach kurzer Zeit wird das Alkaloid kristallinisch und läßt sich leicht abfiltrieren. Verf. geht dann dazu über, das Verhalten des α - und β -Cinchonidindibromides gegenüber verschiedenen Stoffen, wie Alkohol, alkoholischem Kali, Salpetersäure, Bromwasserstoff, Bromwasserstoff mit Brom zusammen und Schwefelsäure, zu erwähnen, und beschreibt viele von ihm hergestellte Verbindungen des Alkaloids mit diesen Stoffen. Hier sei nur erwähnt, daß beide Alkaloide mit 1 Äquivalent Schwefelsäure schwer lösliche Sulfate bilden, die sich aber in verdünnter Schwefelsäure wieder auflösen. Nitrat, Tetrasulfat und Bromhydrat sind, was die α-Verbindung anbelangt, schwer löslich, während die β -Sulfosäureverbindung leicht löslich ist. Werden die Alkaloide mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, so werden Sulfosäuren gebildet. Mit Salpetersäure bildet α-Cinchonidindibromid ein Nitrat, das aus prismatischen Nadeln besteht. Das β -Nitrat bildet rhombische Tafeln. Wenn dieses Salz umkristallisiert wird, so tritt es als kurze Prismen auf. — Was die Chlorhydrate der Alkaloide und ihre Verbindungen mit höheren Metallchloriden anbetrifft, so sei aus der vorliegenden Abhandlung folgendes hervorgehoben: 1. Verbindungen mit Bleitetrachlorid. Hier tritt die Schwierigkeit hervor, daß Bleitetrachlorid leicht Chlor abgibt, das dann auf das Alkaloid einwirkt. Verf. hat solche Bleiverbindungen mit Cinchonin, Cinchonidin und Chinin hergestellt, indem er das Bleitetrachlorid, in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure gelöst, zu einer salzsauren Lösung des Chlorhydrates des Alkaloides setzt. In allen drei Fällen hat Verf. gelbe, kristallinische Bodensätze erhalten. Die schädliche Einwirkung des Chlors tritt nicht bei den Dibromadditionsprodukten der Chinaalkaloide ein, und so ist es dem Verf. gelungen, solche Verbindungen der Chinaalkaloide mit Bleitetrachlorid in reinem Zustande herzustellen. 2. Die Manganverbindungen der Dibromadditionsprodukte der Chinaalkaloide wurden erhalten, wenn Mangansuperoxyd, in Eisessig angerührt, mit einer essigsauren Lösung des Alkaloids behandelt wurde, indem gleichzeitig Chlorwasserstoffdämpfe hineingeleitet wurden. Sowohl die α-, wie die β -Verbindung gaben grüne amorphe Bodensätze. Diese Stoffe sind sehr hygroskopisch und nehmen, der Luft ausgesetzt, eine schwarzbraune Farbe an. 3. Die Ferrichloridchlorhydratverbindungen werden gebildet, wenn man eine salzsaure Lösung der Dibromadditionsprodukte der Chinaalkaloide mit Eisenchlorid behandelt und dann nach und nach einige Tropfen 40-proz. Chlorwasserstoff zugibt. Es wird dann ein amorpher gelber Bodensatz gebildet, der sich jedoch beim Schütteln wieder auflöst. Gibt man aber mehr Salzsäure dazu, so wird sich der gebildete Bodensatz nicht mehr auflösen. Es hat sich gezeigt, daß diese Reaktion charakteristisch für alle Alkaloide ist, doch sind die gebildeten Eisensalze nicht alle gelb; z. B. ist die Strychninverbindung rotbraun, die Morphinverbindung braun, die Brucinverbindung graubraun. Die Löslichkeit der Verbindungen ist sehr verschieden. Die entsprechenden Bromverbindungen sind auch vom Verf. hergestellt worden, sie haben alle eine rote oder rotbraune Farbe. Es scheint, als ob es eine allgemeine Regel sei, daß die Chlorhydrate der Alkaloide Doppelsalze mit Ferrichlorid bilden, die in Salzsäure schwer löslich sind. Da diese Verbindungen gewöhnlich bei 100° C. wasserfrei erhalten werden können und zugleich in reinem, kristallinischem Zustande, so können sie vielleicht zur Bestimmung der Äquivalenzzahl der Alkaloide benutzt werden, besonders weil sowohl das Chlor, wie auch das Eisen genau bestimmt werden können, und ferner weil das Alkaloid selbst leicht isoliert und mittels Extrahierung im Soxhlet-Apparate bestimmt werden kann. (Videnskabernes Selskabs Skrifter 1904. 6, 329.)

⁸) Videnskabernes Selskabs Skrifter 1902. 6, 319.

Zur Synthese von Kohlenwasserstoffen mittels magnesiumorganischer Verbindungen und Methylsulfates. Von J. Houben. Betrifft Priorität gegenüber Werner bezw. Zilkens. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 488.)

Über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Lactone. I. Von J. Houben. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 489.)

Zur Kenntnis der Disulfone. XIII. Weitere Mitteilungen über schwefelhaltige Derivate ungesättigter Ketone. Von Theod. Posner. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 502.)

Über Papaveriniumbasen. Von H. Decker und Oskar Klauser.

(D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 520.)

Polymerie und Desmotropie beim Trimethyläthylennitrosobromid (2-Brom-3-nitroso-2-methylbutan). — Über Tetramethyläthylennitrosobromid (2-Brom-3-nitroso-2,3-dimethylbutan). Von Julius Schmidt und Fritz Leipprand. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 532, 545.) Über Benzimidazole und Oxydationsprodukte von o-Diaminen.

Von Otto Fischer. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 552.)

Über einige Ammoniumverbindungen: Synthese einer Oxydihydrobase. Von H. Bünzly und H. Decker. (D.chem.Ges.Ber. 1904. 37, 576.) Über die Darstellung und die Eigenschaften des Phthalylbenzoylacetons. Von Carl Bülow und Berthold Koch. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 577.)

Über die Einwirkung von Titantetrachlorid auf 1,3-Diketone. Von

Walther Dilthey. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 588.)

Dibenzalaceton und Triphenylmethan. Von Adolf Baeyer und Victor Villiger. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 597.)

Über die Darstellung von Phenylurazol aus α-Carbäthoxyphenylsemicarbazid. Von S. F. Acree. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 618.) Brasilin und Hämatoxylin. Von J. Herzig und J. Pollak. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 631.)

Zur Kenntnis der basischen Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe. Von J. v. Braun. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 633.)

Zur Geschichte der Anthrachinon-α-monosulfosäure. Von C. Lieber-

mann und R. Pleus. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 646.)

Die Kondensation von Benzilsäure mit Phenolen. Von R. Geipert.

(D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 664.)

Über die Einwirkung von cyansaurem Silber auf Säurechloride. Von Otto C. Billeter. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 690.)

Diazoaminoverbindungen der Imidazole und der Purinsubstanzen. Von Richard Burian. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 696.)

Zur Kenntnis der Bindung der Purinbasen in der Nucle'insäure-molekel. Von Richard Burian. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 708.)

Zur Gewinnung von Benzimidazolen aus den Dinitrodiphenylaminen. Von R. v. Walther und A. Kessler. (Journ. prakt. Chem. 1904. 69, 40.) Darstellung von Benzolazodiphenylaminen aus Amidoazobenzol. Von

R. v. Walther und A. Lehmann. (Journ. prakt. Chem. 1904. 69, 42.)

4. Analytische Chemie. Ein Kjeldahl-Apparat.

Von M. Siegfried.

Die Verbrennung mit Schwefelsäure nach Kjeldahl ist dann langwierig und mit öfterem Verlust durch Springen der Aufschlußkolben verbunden, wenn größere Mengen anorganischer Substanzen, namentlich Phosphorwolframsäure, Baryumsulfat, welche Stoßen verursachen, zugegen sind. Verf. hat daher einen Apparat konstruiert, bei dem die Kolben während des Aufschließens in beständiger Bewegung gehalten werden, wodurch das Stoßen absolut vermieden wird. Der Vorteil des Apparates macht sich namentlich auch dann geltend, wenn größere Flüssigkeitsmengen einzudampfen sind. Der Apparat wird vom Universitätsmechaniker R. Rothe in Leipzig, der ihn zum D. R. G. M. angemeldet hat, geliefert. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 41, 1.)

Bestimmung von Kohlendioxyd neben Chlor besonders im elektrolytischen Chlor. Von M. Schlötter.

Zur Absorption des Chlors in Gasgemischen bedient sich Verf. des Hydrazins bezw. seiner Salze. Die Halogene wirken, wie Verf. ausgeführt hat⁹), auf Hydrazinsulfat unter Entwickelung von Stickstoff im Sinne der Gleichung: $N_2H_4+2Cl_2=4HCl+N_2$ ein, d. h. je 2 Volumina Chlor entsprechen einem Volumen Stickstoff. Die Analyse wird in folgender einfacher Weise ausgeführt: Man mißt in die Bunte-Bürette 100 ccm des zu untersuchenden Gases, saugt Wasser aus der Bürette und läßt dafür Hydrazinsulfatlösung eintreten. Nachdem man einige Minuten umgeschüttelt hat, läßt man ein zweites Mal Hydrazinsulfatlösung einsaugen. Ist die Reaktion zu Ende, wovon man sich dadurch überzeugen kann, daß das Gasgemisch an Volumen nicht mehr abnimmt - dies geschieht, indem man von oben Wasser bis zum Ausgleich des Druckes zulaufen läßt -, so liest man nach einigem Warten die Volumenabnahme ab. Verdoppelt man diese Volumenverminderung, so hat man direkt die Volumenprozente Chlor. Diese Methode gibt nach dem Verf. bei Gasgemischen von verschiedenstem Gasgehalte zuverlässige Werte. (Ztschr. angew. Chem. 1904. 17, 301.)

9) Ztschr. anorg. Chem. 1903. 37, 164.

Das Ausfallen von Magnesiumoxalat neben Calciumoxalat. Von Nicholas Knight.

Der Zweck der Arbeit war, die Menge des Magnesiumoxalates zu bestimmen, welche bei der Analyse von Dolomitgestein neben dem Calciumoxalat ausfällt. Die Methode bestand allgemein darin, daß man etwa 1 g des feinen Pulvers in ein kleines Becherglas abwog und in reiner verdünnter Salzsäure durch gelindes Erhitzen bis zum Siedepunkte sorgfältig auflöste (das Becherglas war mit einem Uhrglas bedeckt). Der unlösliche Rückstand, der aus Siliciumoxyd bestand, wurde abfiltriert und bestimmt. 1 oder 2 g reines Ammoniumchlorid wurden nun dem Filtrate von der Kieselsäure hinzugegeben, und bei Siedetemperatur wurde es mit einem kleinen Überschuß von Ammoniak behandelt, um das Eisen und das Aluminiumoxyd zu fällen. Das Filtrat hiervon wurde zum Sieden erhitzt und mit n-Ammoniumoxalatlösung gefällt, wobei Verf. einen großen Überschuß des Reagens zu vermeiden Den Niederschlag ließ man 8-12 Std. vor dem Filtrieren Der gut ausgewaschene Calciumoxalatniederschlag mit einer kleinen Menge Magnesiumoxalat wurde in warmer verdünnter Salzsäure gelöst, und die Lösung wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht; dieses fällt das Calciumoxalat aus und läßt das Magnesium gelöst zurück. Diese Menge Magnesium und der Hauptanteil aus dem ersten Calcium-Magnesium-Niederschlage wurden getrennt bestimmt und als Magnesiumpyrophosphat gewogen. Das Kohlendioxyd wurde nach Bunsens Methode bestimmt. Nach der vollständigen Analyse wurde nun die kleine Menge des Magnesiums bestimmt, welche mit dem Calcium ausfällt. - Wie aus den verschiedenen Analysen hervorgeht, schwankt die mit dem Calcium ausgefällte Magnesiummenge zwischen fast unschätzbaren Beträgen uud beträchtlichen Mengen. Es ist also stets besser, die nicht ausgewaschenen Niederschläge von Calcium und Magnesium in warmer Salzsäure zu lösen und danach Ammoniak hinzuzugeben, um das Calcium zu fällen. Nach genügend langem Stehen kann das Calcium abfiltriert werden, und das Filtrat kann mit der Lösung vereinigt werden, welche den Hauptanteil des Magnesiums enthält, oder die beiden Teile können getrennt bestimmt werden. (Chem. News 1904. 89, 146.) 7

Methode zur direkten Bestimmung der Tonerde. Von Chas. E. Rueger.

Verf. bespricht die Genauigkeit der üblichen Bestimmungsmethode der Tonerde bei Gegenwart von Eisen "durch Differenz" und einige andere Verfahren und kommt zu dem Schlusse, daß eine neue Bestimmungsmethode für Tonerde sehr nötig sei. Er beschäftigt sich mit der Wöhlerschen Methode, nach welcher Tonerde durch schweflige Säure in schwach saurer Lösung gefällt wird; er ersetzt das von jenem benutzte Thiosulfat durch Sulfit und empfiehlt folgenden Analysengang: Man scheidet Kieselsäure ab, leitet Schwefelwasserstoff durch das Filtrat, filtriert den Niederschlag ab, vertreibt im Filtrate durch Kochen den Schwefelwasserstoff, oxydiert das Eisen mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat und fällt Eisen und Tonerde mit Ammoniak und Ammoniumchlorid. Den abfiltrierten Niederschlag löst man in verdünnter warmer Salzsäure, neutralisiert mit Soda (bei Gegenwart von viel Eisen hört man mit dem Sodazusatz auf, wenn die Farbe in braun umschlägt), setzt 10 g Natriumsulfit zu und rührt um, bis das Salz gelöst ist. Es entsteht sofort ein Niederschlag, anderenfalls muß noch mehr Sulfit zugesetzt werden. Jetzt setzt man Salzsäure zu, bis der Niederschlag sich wieder auflöst, bedeckt mit einem Uhrglase und kocht 10 Minuten, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwindet, dann läßt man absetzen, filtriert, wäscht mit heißem Wasser und wiederholt die Fällung, wenn der Niederschlag etwas Eisen einschließt. Der rein weiße Niederschlag wird dann geglüht und als Al₂O₃ gewogen. Aluminiumhydroxyd ist in schwefliger Säure löslich, deshalb muß letztere vollständig herausgekocht werden. Titan und Phosphor fallen mit dem Aluminium, sind meist aber nur in unbedeutenden Mengen vorhanden. Die Beleganalysen sind befriedigend. Zink, Mangan und Nickel sollen bei der Fällung nicht stören. Bei Einwage von 1 g Substanz beträgt der Fehler der Aluminiumbestimmung weniger als 0,3 Proz. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 357.)

Eine Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe bei Gegenwart von Nickel und Kobalt. Von H. Bötticher.

Eine leichte Trennung sämtlicher Metalle der Schwefelammoniumgruppe wird nach folgender Arbeitsweise erreicht: Den Schwefelammoniumniederschlag, welcher die Sulfide des Kobalts, Nickels, Eisens, Zinks und des Mangans, sowie die Hydroxyde von Aluminium und Chrom enthalten kann, kocht man mit wenig starker Salzsäure und, sobald die Schwefelwasserstoffentwickelung aufgehört hat, unter Zusatz von Salpetersäure, wobei auch Nickel- und Kobaltsulfid vollständig gelöst werden. Die zur Sirupdicke eingedampfte Lösung der Metallchloride wird mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, die erhaltene Flüssigkeit nach erfolgter Filtration mit einem Überschusse von Natronlauge und mit Bromwasser oder einigen Tropfen Brom versetzt und unter Umschütteln schwach erwärmt. Den aus den Hydroxyden von Nickel, Kobalt, Mangan

und Eisen bestehenden Niederschlag filtriert man ab, versetzt das Filtrat, welches Zink, Aluminium und Chrom enthalten kann, mit einem Überschusse von Ammoniumcarbonat und erhitzt zum Kochen. Aluminium scheidet sich als basisches Carbonat ab. Das Filtrat von dem Aluminiumcarbonatniederschlage wird zunächst ohne Zusatz und schließlich mit etwas Natronlauge gekocht, bis alles Ammoniak entfernt ist; alsdann versetzt man die Lösung, falls sie trüb geworden ist, mit etwas Salzsäure und fällt das Zink mit Soda. Aus dem mit Essigsäure angesäuerten Filtrate des Zinkcarbonatniederschlages kann das Chrom nach dem Wegkochen der Kohlensäure mittels Bleiacetates als Bleichromat gefällt werden. Den Niederschlag, welcher die in Natronlauge unlöslichen Hydroxyde des Kobalts, Nickels, Eisens und des Mangans enthält, löst man in wenig konzentrierter Salzsäure, dampft die Lösung zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure ein und versetzt den in ein Kölbehen gespülten Eindampfrückstand mit viel Ammoniak, wodurch sich Eisenhydroxyd abscheidet. Nachdem der Kölbeheninhalt kräftig durchgeschüttelt ist, wird Wasserstoffsuperoxyd (2-3 ccm) hinzugefügt und die ammoniakalische Flüssigkeit zum Kochen erhitzt. Das jetzt gefällte Manganihydroxyd wird samt dem Eisenhydroxyd abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, mit Soda alkalisch und alsdann essigsauer gemacht und mit Kaliumnitrit versetzt. In der vom Kobalt-nitrit abfiltrierten Lösung kann Nickel mittels Natronlauge, welche grünes Nickelhydroxyd fällt, nachgewiesen werden. Die Trennung des Eisens vom Mangan erfolgt mit Natriumacetat. Ist das Filtrat vom Eisenhydroxydniederschlage schwach gefärbt, so leitet man Schwefelwasserstoff ein, filtriert die entstehende Fällung ab und scheidet hierauf das Mangan mit Ammoniak und Schwefelammonium als Sulfid ab. Obige Trennungsweise erleidet auch bei Gegenwart von Phosphorsäure und alkalischen Erden keine Änderung. (Ztschr.anal.Chem.1904.43,99.) st

Eine interessante Reaktion von Kupfersalzen.

Von Edmund Knecht.

Vor mehr als 50 Jahren beschrieb Ebelmen das sich vom Titansesquioxyd, Ti₂O₃, ableitende Chlorid und machte darauf aufmerksam, daß die wässerige Lösung dieses Salzes Gold, Silber und Quecksilber aus ihren Salzen zu reduzieren vermag, während Kupferoxydsalze zu Kupferoxydulsalzen, sowie Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulsalzen durch das Chlorid reduziert werden sollten. Durch Zusatz von Titanchlorür zu der Lösung eines Kupferoxydsalzes findet nach Knecht eine Reduktion im Sinne Ebelmens statt, es fällt nämlich Kupferchlorür aus, aber auf Zusatz eines Überschusses der Titanlösung löst sich der weiße Niederschlag wieder auf, und nach einiger Zeit ruhigen Stehens oder besser durch Erwärmen fällt metallisches Kupfer aus. Die Reaktion ist jedoch umkehrbar und daher unvollständig. Wenn man aber Titan-oxydulsulfat an Stelle des Chlorürs verwendet und die Kupferlösung nicht zu verdünnt ist, so findet augenblicklich Fällung von metallischem Kupfer statt, selbst wenn das Reagens nicht in einer zur Bildung eines Kupferoxydulsalzes genügenden Menge zugesetzt wird. Durch einen Überschuß des Reagens fällt alles Kupfer als solches nieder, höchst wahrscheinlich nach der Gleichung: $Ti_2O_3 + CuO = 2TiO_2 + Cu$. Mit sehr verdünnten Kupferlösungen (1 T. oder weniger Metall in 10000 T.) erfordert die Reaktion 2-30 Min. zu ihrer Vollendung. Die Reaktion beobachtet man am besten im reflektierten Lichte; sie wird durch Anwendung von Wärme beschleunigt. Die Grenze der Sichtbarkeit liegt bei dieser Reaktion bei einer Verdünnung von 1 T. Kupfer in 1000000 T. Wasser in einem Zylinder von 3 Zoll Durchmesser. (Nach eingesandt. Sonderabdruck aus Mem. and Proc. Manchester Literary and Philos. Soc. 1904. 48, Teil II, No. 9.)

Über Zinkbestimmungsmethoden.

Die Arbeit ist eine Zusammenstellung der in der letzten Zeit für die technische Zinkbestimmung vorgeschlagenen Methoden. Erwähnt sind die Arbeiten von Herting, die Dimethylaminmethode von W. Herz, die Sulfidfällung unter Zusatz von Quecksilberchlorid nach Murmann und die Chlortitration im Chlorzink nach Küster und Abegg. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1904. 52, 88.)

Bestimmung von Gold in Cyanidlösungen.

Von A. Prister.

Die Methode des Verf. beruht darauf, die Cyanidlösung durch Zusatz von Salzsäure zu zersetzen, wobei Ferrocyanide von Zink und Kupfer und Rhodanate ausfallen. Kaliumgoldcyanid wird durch einige Tropfen Kupfersalzlösung zerstört:

 $2KAu(CN)_2 + 2CuCl = 2AuCu(CN)_2 + 2KCl.$

Um diese Reaktion zu beschleunigen, kocht man vorher und setzt gleichzeitig einige Tropfen Schwefelnatrium zu:

 $CuSO_4 + Na_2S + 2HCl = CuS + 2NaCl + H_2SO_4$.

Das Goldkupferdoppelsalz ist in der sauren Lösung unlöslich und fällt mit dem Schwefelkupfer und den Ferrocyaniden zusammen aus. Der abfiltrierte Niederschlag wird wieder in Cyankalium gelöst und Gold durch Zinkstaub gefällt:

 $AuCu(CN)_2 + Zn = Au + Cu + Zn(CN)_2$

Nach der Filtration behandelt man den Rückstand mit Salzsäure: $Au + Ag + Cu + Zn + 2HCl = Au + Ag + Cu + ZnCl_2 + H_2$.

Man filtriert, löst Gold, Silber und Kupfer in Königswasser und fällt mit Zinnchlorür. Die Ausführung geschieht, wie folgt: 100 ccm Cyanidlösung (bei armen Laugen 200 ccm) werden mit Salzsäure angesäuert, 2 Min. gekocht, dann ein Überschuß von Kupferlösung (CuSO₄+NaCl) und etwas Natriumsulfid zugesetzt, 5 Min. gekocht, absetzen gelassen und filtriert, wobei man den Rückstand möglichst im Becherglase läßt. Dann löst man den Rückstand in 20—30 ccm Cyankaliumlauge, filtriert, setzt 1—2 g Zinkstaub zur Lösung und erwärmt. In ½ Std. ist alles Gold gefällt, man filtriert wieder, löst das überschüssige Zink in Salzsäure, die zurückbleibenden Metalle, Gold, Silber, Kupfer, in 10 ccm Königswasser, füllt in ein 20 ccm-Rohr und versetzt mit Stannochlorid. Die Vergleichslösung macht man, wie folgt: 10 ccm Glycerin und 10 ccm Kalilauge verdünnt man mit 180 ccm Wasser. Von dieser Lösung mischt man 15 ccm mit 5 ccm einer Goldchloridlösung. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 322.)

Untersuchung der Cyanverbindungen im Ruß der Hochöfen.

Von Clas Bolin.

Man hat schon lange beobachtet, daß Cyanverbindungen sich in den Schmelzöfen bilden. Verf. hat besonders den in den Gasleitungsröhren abgesetzten Ruß untersucht. Ganz sicher werden die meisten Cyanverbindungen im oberen Teile des Ofens zerlegt, indem sie etwas Erz reduzieren. Doch wird ein nicht geringer Teil der Cyanverbindungen mit den staubartigen Partikeln mitgerissen und setzt sich als Ruß im Gasleitungsrohre ab. Die Farbe dieses Rußes ist um so heller, je mehr Cyan er enthält. Verf. hat selbst ein Verfahren zusammengestellt, nach dem er den Ruß, der Cyan-, Rhodan-, Cyansäure-, Schwefel- und Chlorverbindungen enthält, untersucht und die Menge der verschiedenen Verbindungen bestimmt hat. Der Ruß (etwa 2 g), der vorher vorsichtig getrocknet worden war, wurde mit kaltem Wasser zusammengerührt. Die entstandene Lösung enthält die Alkalisalze der obengenannten Radikale. Sie wird mit Silbernitrat im Überschuß versetzt. Der entstandene Bodensatz, der aus den Silbersalzen sämtlicher Radikale besteht, wird abfiltriert und auf dem Filter mit kalter Salpetersäure behandelt. Dadurch wird sich Silbercyanat auflösen, und die Cyansäure kann so bestimmt werden. Der Rückstand auf dem Filter wird dann mit warmem Ammoniak behandelt. Das Silbersulfid löst sich dadurch nicht auf, wohl aber die anderen Verbindungen. Das Silbersulfid wird mit Salpetersäure aufgelöst und Silber und Schwefel darin bestimmt. Das Filtrat, das Chlorsilber, Cyansilber und Rhodansilber enthält, wird auf 300 ccm aufgefüllt und in zwei Portionen von je 150 ccm a und b geteilt. a wird mit Salpetersäure versetzt, bis die Silbersalze wieder abgeschieden sind. Der Bodensatz wird auf einem gewogenen Filter filtriert, getrocknet und gewogen. Die trockene Masse wird mit rauchender Salpetersäure behandelt. Dadurch wird der Schwefel in der Rhodanverbindung zu Schwefelsäure oxydiert, mit Chlorwasserstoff wird alles Silber ausgefällt und bestimmt. Im Filtrate wurde der Schwefel mit Chlorbaryum bestimmt, und man kann danach die Rhodanmenge berechnen. Der zweite Teil b wird ebenfalls mit Salpetersäure behandelt, wonach man einige Kubikzentimeter Schwefelsäure zugibt und so lange eindampft, bis weiße Schwefelsäuredämpfe auftreten. Rhodan- und Cyansilber werden dadurch zerlegt, während das Chlor-silber bestimmt werden kann. Cyansilber wird dann gefunden aus der Differenz zwischen der gesammelten Menge von (AgCN + AgSCN + AgCl), die im Anfange der Probe a gefunden wurde, und der gesammelten Menge AgSCN, die auch in der Probe a bestimmt wurde, und dem Chlorsilber in der Probe b. Aus den Silbersalzen wurden dann die Radikale berechnet. Im Ruß hat Verf. bis 1,43 Proz. Cyankalium und 2,60 Proz. Rhodankalium gefunden. (Teknisk Tidsskrift 1904. 34, 24.) h

Entfärbung der Zuckerlösungen.

Von Nowakowski.

Was die Anwendung von Knochenkohle anbelangt, so kam Verf. zu ganz analogen Resultaten wie Wiske und Reinhard: Die Kohle absorbiert Rohrzucker, Melibiose und Galaktose (nicht aber Invertzucker) in oft bedeutendem Grade und darf daher nicht gebraucht werden, wenn Zucker oder Melassen, besonders stark raffinosehaltige, zu polarisieren sind. Ist eine Entfärbung nötig, so erfolgt sie besser und zuverlässiger als mit allen bisher angegebenen Mitteln mit Hilfe einer 5-proz. Lösung von Quecksilbernitrat, deren Darstellung und Anwendung Verf. näher beschreibt. (D. Zuckerind. 1904. 29, 582.)

Quecksilbernitrat haben schon vor über 50 Jahren Dubrunfaut und auch Michaelis zum Klären zuckerhaltiger Lösungen benutzt.

Schwefelgehalt der Knochenkohle.

Von Wennekes.

Verf. bespricht die vielfach üblichen Methoden zur Bestimmung des Schwefels in seinen verschiedenen Bindungsformen und erörtert deren Fehlerquellen. (Zentralbl. Zuckerind. 1904. 12, 651.) λ

Über die Methode zur Wertbestimmung des Kautschuks.

Von Carl Otto Weber.

Nach A. Schneider bestimmt man den Wert einer Kautschuksorte durch fraktionierte Fällung der stark verdünnten Chloroformlösung des Gummis mit Alkohol 10). Für die Beurteilung bestimmter Kautschuksorten kann die Methode brauchbar sein. Zur Untersuchung wenig oder noch nicht bekannter Rohgummisorten, wozu die Methode besonders seitens des Chemikers des "Kolonialwirtschaftlichen Komitees" verwendet wird, hält Verf. sie für nicht zuverlässig. Sie gab bei einem Uganda-Kautschuk 92 Proz. α-Kautschuk, während durch Elementaranalyse 32 Proz. Sauerstoff (!) gefunden wurden. Aus "Pontianac" wurde durch Extraktion der Harze mit Aceton ein Körper C20H32O5 erhalten, der sich wie Kautschuk verhält. Entgegen den Angaben von Harries¹¹), der aus Guayule-Kautschuk ein normales Nitrosit c erhielt, soll Guayule auch zur Klasse der Sauerstoff enthaltenden Kautschukkörper gehören. Die sauerstoffhaltigen Rohgummisorten vulkanisieren sehr träge, besser dagegen bei erhöhter Temperatur, verlängerter Vulkanisationszeit und Anwendung hoher Prozentsätze von Bleioxyd. (Gummi-Ztg. 1904. 18, 461.)

Sollten sich die Angaben des Verf. bezüglich des enorm hohen Sauerstoffgehaltes von Rohgummisorten bestätigen, so verliert auch des Verf. Analysenmethode mittels des Stickstoffdioxyd-Additionsproduktes in ihren Wert, da alsdann aus dem Gewichte des Stickstoffdioxydderivates nicht mehr das Gewicht des Kautschuks abgeleitet werden kann, zumal in der Technik Mischungen verschiedener Gummisorten gebräuchlich sind.

Eine neue Methode der Kautschuk-Analyse.

Von C. O. Weber.

Verf. wiederholt im wesentlichen die Beschreibung seiner "Stickstoffdioxydmethode"13). Zum Trocknen des Kautschuks nach den wiederholten Extraktionen wird ein Trockenglas benutzt, durch welches Leuchtgas geleitet wird. Das normale Stickstoffdioxyd-Additionsprodukt entsteht nur, wenn der Strom von trockenem Stickstoffdioxyd sehr kräftig ist. Alle Feuchtigkeit ist nach Möglichkeit auszuschließen. Bei Hartgummi versagt die Methode. Es ist in vielen Fällen, so bei Anwesenheit von Ruß, Schwefelzink, Schwefelantimon und besonders bei Eiweiß, welches bekanntlich in fast allen Rohgummisorten vorhanden ist, durchaus erforderlich, die Acetonlösung des Stickstoffdioxyd-Additionsproduktes durch Zentrifugierung (3000 Umdrehungen in 1 Min.) filtrierbar zu machen. (Gummi-Ztg. 1904. 18, 339, 521.)

Über die quantitative Bestimmung des Fluors in den Fluoriden. Kritische Untersuchungen über das Verfahren von Wöhler-Fresenius. Nebst einem Anhange: I. Über die Einwirkung des Fluorwasserstoffs auf Quarz und amorphe Kieselsäure. II. Über die Konstitution des Topas. III. Über den qualitativen Nachweis des Fluors und der Kieselsäure. Von Karl Daniel. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 38, 257.)

Der mikrochemische Nachweis des Zuckers. Von E. Senft. (Ztschr.

österr. Apoth.-Ver. 1904. 42, 297, 325.)

Einige strittige Punkte bei der quantitativen Indikanbestimmung im Harn. Von Alexander Ellinger. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 41, 20.)

5. Nahrungsmittelchemie.

Untersuchung und Beurteilung der Speisefette.

Von A. Juckenack und R. Pasternack.

Daß bei der Untersuchung von Fetten, wie z.B. Butter und Schweinefett, die Ermittelung von einer Konstante - der Meißlschen Zahl bezw. Jodzahl — nur grobe Verfälschungen aufzudecken vermag, ist bekannt, ebenso die Brauchbarkeit des Bömerschen Verfahrens, nach welchem aus dem Schmelzpunkte des abgeschiedenen Phytosterinacetates noch geringe Mengen pflanzlichen Fettes nachgewiesen werden können. Nach den Mitteilungen der Verf., welche sich auf ein reichhaltiges Untersuchungsmaterial stützen, ist es unter den pflanzlichen Fetten hauptsächlich das Kokosfett, welches zu Verfälschung der Butter und des Schweinefettes verwendet wird. Bei Butter gibt in vielen Fällen die sogen. "Differenz", d. h. Meißlsche Zahl minus (Verseifungszahl - 200) eine Andeutung, ob Kokosfett verwendet worden ist; denn diese Differenz schwankt bei Butter zwischen +4,25 und -3,50, während sie beim Kokosfett etwa -47 beträgt. Vorzügliche Dienste bei der Untersuchung von Butter und Schweinefett leistet das Molekulargewicht der flüchtigen und nichtflüchtigen Säuren. Zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der nichtflüchtigen, wasserunlöslichen Fettsäuren verseift man 10 g Fett mit 40 g einer 5-proz. Glycerin-Natronlauge über freiem Feuer, versetzt die flüssige Seife nach dem Erkalten mit 80 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:10) und destilliert die flüchtigen Fettsäuren mit einem starken Wasserdampfstrome so ab, daß etwa 300 ccm Destillat erhalten werden und die Flüssigkeitsmenge im Destillierkolben

annähernd die gleiche bleibt. Die im Kolben zurückbleibenden Fettsäuren werden mit viel heißem Wasser übergossen, nach dem Erkalten abgehoben, mit Wasser gewaschen und in Ather gelöst. Die ätherische Lösung schüttelt man viermal mit Wasser aus, trocknet sie mit Chlor-calcium und dampft hierauf ein. Etwa 2 g der Fettsäuren werden unter gelindem Erwärmen in neutralem Alkohol gelöst und mit n-KOH titriert. Das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren läßt sich nach der Formel $M = \frac{P.1000}{C}$ berechnen, worin P das Gewicht der verwendeten Fettsäuren, c die verbrauchten com n-KOH bedeuten. Um das mittlere Molekulargewicht der flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren zu ermitteln, werden 150-300 ccm des filtrierten Destillates unter Zusatz von 2-3 Tropfen Phenolphthaleïnlösung mit n-KOH titriert; alsdann dampft man die Flüssigkeit in einer flachen Platinschale ein und trocknet den Rückstand bis zur Gewichtskonstanz. Da die n-KOH gewöhnlich geringe Mengen Natrium- oder Calciumhydroxyd enthält, so muß der wirkliche Alkaligehalt der Normallösung ermittelt werden. Zu diesem Zwecke neutralisiert man 50 ccm n-KOH nach Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthaleïn mit n-Schwefelsäure dampft die Salzlösung ein, trocknet und wägt den Rückstand. Durch Subtraktion von 0,4 g, welche 100 ccm n-Schwefelsäure entsprechen, von dem doppelten Produkte der gewogenen Sulfate erfährt man das in 100 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH enthaltene Kaliumoxyd; von diesem sind 0,09 g für das bei der Salzbildung abgespaltene Wasser abzuziehen, um die Größe zu erhalten, welche bei der Berechnung des Molekulargewichtes für je 100 ccm $_{10}^n\mathrm{-KOH}$ von dem gefundenen fettsauren Salze zu subtrahieren ist. Das Molekulargewicht der flüchtigen wasserlöslichen Fettsäuren läßt sich nach der Formel $M = \frac{(a-k.b)}{b} \frac{10.1000}{b}$ berechnen.

Hierbei bedeutet a = Gramme des fettsauren Salzes, b = verbrauchte ccm $\frac{n}{10}$ -KOH und k = das für 1 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH in Abzug zu bringende Gewicht. Auf obige Weise fanden die Verf. für verschiedene Fette folgende mittlere Molekulargewichte der nichtflüchtigen Fettsäuren: Bei Butter 259,5-261,0, bei deutschem und amerikanischem Schweinefett, sowie Gänse- und Hammelfett 271,5-273,5, bei Kokosfett 208,5-210,5 bei Rindsfett 270,0, bei Baumwollsamenöl, Sesamöl und Olivenöl 279,0 bis 283,0. Margarine ohne Kokosfett vcrhält sich wie Schweinefett. Die flüchtigen wasserlöslichen Fettsäuren der Butter haben ein mittleres Molekulargewicht von 95,0-99,0, während dieses bei Kokosfett 130,0 bis 145,0 beträgt. In Butter, welche noch eine normale Meißlsche Zahl (25,2) und Verseifungszahl (226,9) zeigte, konnte durch Bestimmung der Molekulargewichte der flüchtigen (105,5) und nichtflüchtig n (254,0) Fettsäuren Kokosfett nachgewiesen werden. Bei der Untersuchung von Schweinefett muß man außer der Jodzahl unbedingt die Verseifungszahl und event. die Meißlsche Zahl bestimmen, wenn ein Zusatz von Kokosfett nicht übersehen werden soll. Nach dem Belegmaterial, welches die Verf. ihrer schönen Arbeit beigefügt haben, lassen sich durch Bettimmung der Molekulargewichte der flüchtigen bezw. nichtflüchtigen Fettsäuren noch 10 Proz. Kokosfett in der Butter und im Schweinefette, sowie etwa 15 Proz. Schweinefett und Margarine in der Butter nachweisen. Charakteristisch ist es, daß bei der Bestimmung der Meißlschen Zahl in kokosfetthaltigen Mischungen ein wesentlich größerer Teil flüchtiger wasserlöslicher Säuren, welche dem Kokosfette entstammen, zur Titration gelangt, als sich nach der Meißlschen Zahl des reinen Kokosfettes berechnet. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genußm. 1904. 7, 193.) st

Sanitär-chemische Untersuchung des Fastenöles in der Stadt Riga.

Von F. Ludwig.

Untersucht wurden einige als Fastenöl gebrauchte Pflanzenöle. 11 Proben von Hanföl erwiesen sich als unverfälscht, nur konnte Verf. eine abweichende Jodzahl feststellen. Während v. Hübl diese zu 143 und de Negri zu 140,5 angeben, wurde im Mittel 157, von 149,4 bis 160,2, gefunden. Dies dürfte seinen Grund darin haben, daß erstgenannte Autoren extrahierte Öle in Händen hatten, während Hanföl russischer Fabrikation durch Auspressen gewonnen wird. Nach ersterer Methode werden im Öle Glyceride der gesättigten Fettäuren in größerer Menge angetroffen, welche die Jodzahl herabdrücken. Die Öle waren chemisch rein, doch mechanisch fast ausnahmslos verunreinigt. Sonnenblumenöl wurde in 10 Proben untersucht und gefunden: Spez. Gew. bei 15° C. 0,920—0,924; Hehnersche Zahl 94,5—95,7; Köttstorfersche Zahl 188,7—193,9; Jodzahl 128,0—132,8. Schmelzpunkt der freien Fettsäuren 22 - 23° C., Erstarrungspunkt 16,5 - 18,0° C. In Rußland wird das fette Senföl meist aus dem Sareptaschen Senf, Sinapis juncea, gewonnen; ob die vom Verf. untersuchten Öle aber nicht auch von Sinapis nigra stammen, ist nicht mit Sicherheit entschieden. Diese Öle sollen sich durch abweichende Jodzahlen unterscheiden. Gefunden wurden in 7 Proben Senföl: Spez. Gew. bei 15 °C. 0,916 bis 0,918; Hehnersche Zahl 95,6-96,2; Köttstorfersche Zahl 178,3 bis 182,3; Jodzahl 111,4 — 113,7; Schmelzpunkt der Fettsäuren 16,5 bis 17° C., Erstarrungspunkt 15° C. 3 Proben von Olivenöl wurden als von bester Qualität befunden. Alle untersuchten Proben mußten als unverfälscht angesehen werden. (Farmaz. Journ. 1904. 43, 209.) a

¹⁰⁾ Chem.-Ztg. 1904. 28, 173.
11) D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1938; Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 178.
12) D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 3108; Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 300.
13) Vergl. D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 3103; Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 300; Chem.-Ztg. 1904. 28, 178,

7. Pharmazie. Pharmakognosie.

Über den Nachweis

von denaturiertem Branntwein in pharmazeutischen Präparaten. Von Fr. Eschbaum.

Die Probe beruht darauf, daß Aceton ein integrierender Bestandteil sowohl des Brennspiritus, wie auch des zu medizinischen Zwecken denaturierten Branntweins ist. Man verdünnt etwa 2 ccm des betr. Präparates mit ungefähr 20 ccm Wasser, gibt mehrere Tropfen einer frisch bereiteten Natriumnitroprussidlösung und einige ccm Natronlauge hinzu und schüttelt um. Dann versetzt man mit einigen ccm Eisessig und mischt langsam durch. Bei Gegenwart von Aceton tritt auf Zusatz von Lauge Gelbfärbung und auf weiteren Zusatz von Eisessig Violett- und Rotfärbung ein. Es ist selbst bei dunkel gefärbten Präparaten deutlich wahrzunehmen, event. gibt man 15—20 ccm der Substanz in ein Siedekölbchen mit längerem Ansatzrohr und destilliert direkt etwa 1 ccm in ein Reagensglas ab und stellt damit die Prüfung an. (D. pharm. Ges. Ber. 1904. 14, 133.)

Cellotropin.

Von C. Vilmar.

Dieses neue Mittel soll die "natürlichen Schutzstoffe" des Organismus gegen Infektionskrankheiten, hauptsächlich Tuberkulose, vermehren. Es ist ein weißes, geruch- und geschmackloses Kristallpulver, unlöslich in Äther, schwer in Wasser und leicht löslich in Alkohol. Es soll täglich dreimal in Dosen von 0.3-0.5 g gegeben werden. Das Cellotropin ist Monobenzoyl-Arbutin und wird erhalten durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Arbutin in neutraler Lösung: $C_{12}H_{16}O_7 + C_7H_5OCl = C_{19}H_{20}O_8 + HCl$, indem durch Zusatz kleiner Mengen von Alkali die entstehende Salzsäure immer neutralisiert wird. Monobenzoyl-Arbutin fällt als weißes Pulver aus. (Pharm. Ztg. 1904. 40, 272.)

Urosin.

Von F. Zernik.

Unter dem Namen Urosin bringen die Vereinigten Chininfabriken Zimmer & Co. das Lithiumsalz der Chinasäure in 50-proz. Lösung und in Pastillenform in den Handel. Urosinlösung ist eine sauer reagierende sirupöse Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,264 bei 12°. Bei niederer Temperatur scheidet sich aus der Lösung chinasaures Lithium $C_6H_7{<}^{OH}_{COO,Li}{}^{1}+2H_2O$ in derben prismatischen Kristallen aus. In Alkohol ist Urosin nur sehr wenig löslich, aus der wässerigen konzentrierten Lösung wird es durch Alkohol als zähe, weiße Masse gefällt. — Urosinpastillen. Die Pastillen wogen durchschnittlich 1,15 g und sollen nach Angabe der Fabrik 0,5 g Urosin und 0,5 g Zucker enthalten. Die Untersuchung ergab folgendes: Chinasäure 0,45, Lithiumcarbonat 0,1, Zucker 0,45, Talcum 0,15 g. Die Pastillen enthalten das Lithium als Carbonat neben freier Chinasäure. (Apoth.-Ztg. 1904. 19, 196.)

Dr. Schiffmanns Asthma-Pulver.

Von B. Molle.

Das Pulver besteht angeblich aus Salpeter, südamerikanischem Stechapfel (Datura arborea) und riechendem Kugelkolben (Symplocarpus foetidus). Es wurden gefunden: Asche 34,10 Proz., Salpeter 23,3 Proz. Nach der mikroskopischen Prüfung ist anzunehmen, daß nicht nur die Blätter, sondern das ganze Kraut des Stechapfels (Datura Stramonium) verarbeitet wurde. (Apoth.-Ztg. 1904. 19, 197.)

M. Schützes Ausschlagsalbe.

Von B. Molle.

Die Salbe besteht aus Vaselin mit nahezu 12 Proz. Zinkoxyd und Quecksilberpräzipitat. Außerdem scheint eine geringe Menge Perubalsam vorhanden zu sein. (Apoth.-Ztg. 1904. 19, 197.)

Die Strophanthus-Frage vom botanisch-pharmakognostischen Standpunkt.

Von E. Gilg.

Bezüglich dieser therapeutisch äußerst wichtigen und wertvollen Droge, als deren Stammpflanze das D. A.-B. IV Strophanthus Kombe bezeichnet, kommt Verf. zu folgenden Feststellungen. Er empfiehlt die Samen von Strophanthus gratus, die sich auf den ersten Blick ohne jegliche morphologische und anatomische Untersuchung von allen anderen Strophanthussamen trennen lassen. Da nun die Samen der einzelnen Strophanthusarten verschiedenartigephysiologische Wirkung besitzen, aber sich bezüglich der offizinellen Arten nicht genügend unterscheiden lassen, so ist erwähnte Eigenschaft sehr wertvoll. Die Samen von Strophanthus gratus liefern ferner im Gegensatze zu fast allen anderen Strophanthusarten das Glykosid Strophanthin in leicht zu gewinnender kristallisierter Form. Verf. schlägt deshalb diese Art als die offizinelle vor. (D. pharm. Ges. Ber. 1904. 14, 90.)

Die Strophanthusfrage vom chemischen Standpunkte. Von H. Thoms.

Die Untersuchung stellte fest, daß es verschiedene Strophanthine, je nach ihrem Ursprunge gibt. Verf. schlägt vor, sie in der Weise zu unterscheiden, daß man dem Worte Strophanthin den kleinen Anfangsbuchstaben der Art bezeichnung des betreffenden Strophanthus vorsetzt und demgemäß unterscheidet: g-Strophanthin aus Strophanthus gratus, h-Strophanthin aus Strophanthus gratus, h-Strophanthin aus Strophanthin aus Strophanthin aus Strophanthin aus Strophanthin aus Strophanthus Emini. Aus den Samen von Strophanthus gratus erhielt Verf. 3,6 Proz. kristallisiertes Strophanthin. Dieses g-Strophanthin kristallisiert in farblosen, atlasglänzenden, quadratischen Tafeln der Formel $C_{30}H_{46}O_{12} + 9H_2O$. Es ist von bitterem Geschmacke, in heißem Wasser leicht, in etwa 30 T. Alkohol und in Essigäther, Äther und Chloroform schwer löslich. Der Schmelzpunkt des bei 105° im Trockenschranke entwässerten Glykosides liegt bei $187-188^{\circ}$. Durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure wird es hydrolytisch gespalten, wobei Rhamnose gebildet wird. Das g-Strophanthin ist identisch mit dem von Arnaud aus dem Ouabaïoholze erhaltenen Glykoside Ouabaïn. (D. pharm. Ges. Ber. 1904. 14, 104.)

Die Strophanthustrage

vom pharmakologischen und klinischen Standpunkte.

Von K. Schedel.

Verf. hat das g-Strophanthin (siehe vorstehendes Referat), welches von der Firma E. Merck als g-Strophanthinum cristallisatum Thoms in den Handel gebracht wird, klinisch geprüft. Es ist angezeigt bei allen auf Klappenerkrankung, Entartung der Muskeln beruhenden und nach überstandenen anderen Krankheiten aufgetretenen Schwächezuständen des Herzens. Es vermag zwar Digitalis in schweren Fällen nicht zu ersetzen, hat aber vor dieser verschiedene, vom Verf. näher dargelegte Vorzüge. (D. pharm. Ges. Ber. 1904. 24, 120.)

Darstellung von Suppositorien. Von V. Rabs. (Apoth.-Ztg. 1904.19,215.) Senföl-Bestimmungen. Von A. Vuillemin. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1904. 42, 141.)

8. Physiologische, medizinische Chemie.

Über die Wirkung des konzentrierten elektrischen Bogenlichtes auf Chymosin, Chymosinogen und Antichymosin.

Von S. Schmidt-Nielsen.

Das Licht einer Bogenlampe von 50 V. und 50 A. wurde mittels eines Konzentrationsapparates nach Finsen durch Quarzlinsen konzentriert und beleuchtete die in einer Quarzkassette befindlichen Fermentlösungen. Alle drei Fermente wurden in ihrer Tätigkeit (durch die Koagulation von Kuh- oder Ziegenmilch gemessen) durch die Beleuchtung in hohem Grade geschwächt. Namentlich hatten die ultravioletten Teile des Bogenlichtes eine stark zerstörende Wirkung. (Meddelelser fra Finsens medicinske Lysinstitut 1904. 9, 1.)

Über ein Umwandlungsprodukt des Chlorophylls im tierischen Organismus.

Von L. Marchlewski.

Die bisherigen Untersuchungen schienen dafür zu sprechen, daß die Umwandlung des Chlorophylls im tierischen Organismus im gleichen Sinne verläuft wie in vitro unter dem Einflusse von Säuren, d. h. daß das Chlorophyll unter diesen Bedingungen Phylloxanthin und eventuell Phyllocyanin liefert. Verf. versuchte, ob er Urobilin isolieren könnte, welches durch spontane Oxydation des Hämopyrrols entsteht, das durch Reduktion des Chlorophylls im tierischen Organismus entstehen konnte. Verschiedene Experimente in dieser Richtung gaben jedoch ein negatives Resultat, dafür gelang es, ein prächtig kristallisiertes Produkt zu isolieren, welches verschieden von Schuncks Skatocyanin ist und sicherlich als ein Derivat des Chlorophylls anzusprechen ist. Verf. hat ihm den Namen Phylloerythrin gegeben. Exkremente von Kühen, die mit chlorophyllfreier Nahrung gefüttert waren, enthalten kein Phylloerythrin, woraus Verf. schließt, daß Phylloerythrin jedenfalls nicht dem Blutfarbstoff oder seinen Verwandten entstammt. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 41, 32.) ω

Untersuchungen über den Blutfarbstoff (Vorläufige Mitteilung).

Von J. Hepter und L. Marchlewski.

Die Verf. teilen die Resultate mit, welche sie beim Studium der Frage nach dem gegenseitigen Verhältnis des sogen. Mörnerschen β -Hämins und des Acethämins von Nencki und Zaleski erhalten haben. Ihren Erfahrungen gemäß ist die Zusammensetzung des nach Mörners Grundideen darstellbaren Hämins in hohem Grade von physikalischen Umständen abhängig; es gelang den Verf. niemals, ein Produkt zu erhalten, welches ganz frei von Äthoxyl gewesen wäre; andererseits glauben sie, daß die Behauptung, Mörners Hämin wäre der Monoäthyläther des Acethämins, ohne weiteres nicht Geltung haben kann, denn auch unter den günstigsten Bedingungen ist es den Verf.

nicht immer gelungen, ein Präparat zu erhalten, dessen Zusammensetzung auf die eines Äthyläthers des Acethämins paßt. Die Verf. glauben vielmehr, daß Hämine, welche nach der Grundidee der Mörnerschen Methode dargestellt worden sind, eine Mischung von verschiedenen Ätherifikationsstufen des Acethämins mit letzterem selbst sind, denn es gelang in einigen Fällen, aus ihnen Acethämin zu isolieren. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 41, 38.)

Über die Verteilung des Stickstoffs in der Eiweißmolekel. Von Theodor Gümbel.

Hausmann hat zur Ermittelung dieser Verteilung ein Verfahren angegeben. Es wird etwa 1 g des Eiweißkörpers durch siedende konz. Salzsäure gespalten, der dabei in Ammoniumsalz übergeführte Ammoniakoder Amidstickstoff durch Abdestillieren mit Magnesia bestimmt, aus der restierenden Flüssigkeit durch Fällung mit Phosphorwolframsäure im Niederschlage der Diaminostickstoff oder basiche Stickstoff, im Filtrat der Monoaminostickstoff bestimmt. Nach Angabe Hausmanns und sonstiger Forscher, sowie nach eigenen Versuchen sucht Verf. ein Urteil über die Brauchbarkeit des Verfahrens zu gewinnen. Dieses gibt für den Amidstickstoff sehr scharfe Werte, doch empfiehlt es sich, um jeder Zersetzung anderer Verbindungen vorzubeugen, die Destillation mit Magnesia im Vakuum bei etwa 40° vorzunehmen. Annähernd genau sind die Resultate auch für den Monoaminostickstoff, der Fehler beträgt hier höchstens 1-2 Proz. der Stickstoffmenge. Die Werte für den Diaminostickstoff sind aus verschiedenen Gründen schwankend und meist zu niedrig. Das Verfahren ist jedenfalls genügend genau, um über Verschiedenheiten einzelner Proteïnstoffe Aufklärung zu geben, und besonders wertvoll für Untersuchung der einfacheren Eiweißabkömmlinge. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1904. 5, 297.)

Über die Wirkung des Schwefels auf Eiweißkörper. Von A. Heffter (nach Versuchen mit Max Hausmann).

Die schon von anderen Autoren angestellten Beobachtungen über Bildung von Schwefelwasserstoff bei dieser Reaktion wurden bei der Nachprüfung teilweise bestätigt. Die Untersuchung der Bedingungen, des quantitativen Verlaufs und der an der Reaktion beteiligten Eiweißfraktionen führte zu einer großen Anzahl interessanter Einzelbeobachtungen. Inbezug auf die Ferment- (Philothion-) Theorie von de Rey-Pilhade erscheint am wichtigsten, daß die reduzierende Eigenschaft des Eierklars durch Kochen nicht aufgehoben wird, sich vielmehr in dem durch Alkohol in der Kälte, sowie in dem durch Koagulieren in der Hitze erhaltenen Niederschlage unverändert wiederfindet. Hieraus geht schon hervor, daß die Eigenschaft den gerinnbaren Eiweißstoffen anhaftet. Die nähere Untersuchung zeigte ihr Fehlen bei den Globulinen, ihr Haften an Albuminen, und zwar sicher am kristallisierten Ovalbumin. Diese Substanzen zeigen auch außer dem schon bekannten Reduktionsvermögen gegen Kakodylsäure und Arsensäure solches gegen Nitrate (zu Nitriten), Jodate (zu Jodiden), Thiosulfat (zu Schwefelwasserstoff, aber nur schwach), nicht gegen Sulfite, Selen, Phosphor, Methylenblau und Indigschwefelsäure. - Die Sekrete, mit Einschluß der Milch, geben mit Schwefel nur unter Mitwirkung von Bakterien Schwefelwasserstoff. Anders das Blut, dessen reduzierende Wirkung einem wasserlöslichen Bestandteil der Blutkörperchen (nicht Hämoglobin) zukommt. Organe, besonders Gehirn und Darmschleimhaut, liefern ebenfalls Schwefelwasserstoff, und auch hier wird die Wirkung durch Kochen nicht aufgehoben, sondern nur etwas verringert. - Das Wesen des Vorganges erklärt Verf. wie das ähnliche Verhalten der Mercaptane und ähnlicher Thioverbindungen durch Bildung von Disulfiden unter Abgabe von Wasserstoff. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1904. 5, 213.)

Über die Spaltung der Gelatine.

Von P. A. Levene.

Auf Grund der gegenwärtigen Kenntnisse über die Albumosen ist man berechtigt, anzunehmen, daß sie eine einfachere Zusammensetzung als die natürlichen Eiweißkörper haben. Peptone sollten die einfachsten und resistenzfähigsten Teile der Proteïnmolekel vorstellen. Um die Natur dieser Bestandteile kennen zu lernen, hat Verf. das Studium der Verdauung der Gelatine unternommen. Er hat zunächst durch einen zweiten Versuch, in dem die Gelatine 10 Monate der Verdauung überlassen wurde, konstatiert, daß das aus diesem Verdauungsprodukte erhaltene Pepton auch nicht mehr Glykokoll enthielt als die ursprüngliche Gelatine, also nicht soviel wie die Gelatosen. Um für diesen Befund eine Aufklärung zu finden, schien es notwendig, eingehender zu untersuchen, ob sich bei langdauernder Einwirkung von Trypsin noch andere Produkte außer Leucin bilden. Das Filtrat vom Phosphorwolframsäureniederschlage, welcher das Pepton enthielt, wurde dann auf die Darstellung der Monoaminosäuren verarbeitet und gefunden, daß die gelöste Substanz hauptsächlich aus Glykokoll bestand; die anderen Säuren, obwohl vorhanden, konnten nur in ganz geringen Mengen gewonnen werden, so daß nur das Lencin mit Sicherheit identifiziert werden konnte. Die Ursache des niederen Glykokollgehaltes des Peptons ist also klargestellt. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 41, 8.)

Untersuchungen über tierische Leimstoffe. III. Mitteilung. Das Verhalten gegen Salzlösungen. Von Wl. S. Sadikoff.

Verf. teilt kurz einige Beobachtungen mit, die er über das Verhalten verschiedener Leimstoffe gegen Salzlösungen gemacht hat. 1. Verhalten verschiedener Leimstoffe inbezug auf ihre Löslichkeit in Salzlösungen. Wie aus der angeführten Tabelle hervorgeht, zeigt sich nur ein Unterschied in dem Verhalten gegen KCl, NaCl, KNO2 und KCN, aber hier tritt er sehr deutlich hervor, insofern die Gluteïne von den Lösungen dieser 4 Salze aufgelöst werden, während das Sehnenglutin in ihnen ganz oder teilweise unlöslich ist und die Handelsgelatine nur von der Kochsalzlösung völlig gelöst wird. 2. Verhalten der gereinigten Gelatine gegen Kaliumnitrit- und Kaliumchloridlösungen. Trocknet man Gelatine und schüttelt mit neutraler 50-proz. Kaliumnitritlösung, so geht ein Teil in Lösung, ein anderer Teil bleibt ungelöst und kann auch durch neue Kaliumnitritlösung und bei anhaltendem Schütteln nicht gelöst werden. Der ungelöste Teil, sowie die zunächst zugefügte Salzlösung nehmen eine Rosafärbung an. Man kann also mit Hilfe dieser Salze die Gelatine zerlegen. 3. Einwirkung der Erhitzung auf die Salzlöslichkeit. Erhitzt man die trocknen Präparate, so verlieren sie allmählich ihre Löslichkeit in Salzlösungen, während die Löslichkeit in heißem Wasser erhalten bleibt. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 41, 15.) ω

Über die

Ausscheidung von gelösten Eiweißkörpern in den Fäces und ihre Verwertung zur Erkennung von Funktionsstörungen des Darmes.

Von A. Albu und A. Calvo.

Da die Biuretprobe auch von Urobilin gegeben wird, so muß dieses vor der Prüfung auf lösliche Eiweißkörper entfernt werden. Die hierfür von Ury angegebene Methode fanden die Verf. zwar zuverlässig, aber für klinische Zwecke zu umständlich. Dagegen fanden sie die von den meisten Forschern verworfene Behandlung des wässerigen Auszuges mit Tierkohle brauchbar. Diese absorbiert zwar außer dem Urobilin auch Albumosen, aber nicht vollständig, so daß der qualitative Nachweis im Filtrate immer noch erfolgen kann. Immerhin darf kein zu großer Überschuß von Tierkohle verwendet werden; die Behandlung muß in der Kälte stattfinden und nicht unnötig lange dauern. Zur Feststellung der diagnostischen Bedeutung wurden an einem ziemlich umfangreichen Menschenmateriale Versuche angestellt. Bei gesunden Erwachsenen fand sich niemals eine Spur von Eiweißkörpern in der Lösung, bei verschiedensten Erkrankungen des Magendarmkanales in etwa 20 Proz, der Fälle Albumin, aber niemals, auch nicht bei Typhus, Spuren von Albumosen oder Pepton. Bei gesunden Säuglingen fanden sich stets Spuren von Caseïn und Albumin, bei gesunden Kindern von 1-6 Jahren in etwa 33 Proz. Albumin und durch Essigsäure fällbare Substanzen, aber auch hier niemals Albumosen und Pepton. Bei magendarmkranken Kindern finden sich jene Stoffe regelmäßig, bei Säuglingen anscheinend in größerer Menge als bei älteren Kindern. (Ztschr. klin. Med. 1904. 52, 98.) sp

Untersuchungen über das Harneiweiß.

Von A. Oswald.

Der bei zyklischer Albuminurie und bei Scharlachnephritis durch Essigsäure fällbare Körper enthält nur ganz geringe Mengen Phosphor, ist also nicht, wie allgemein angenommen wurde, Nucleoalbumin, aus dem Zerfall von Nierengewebe herrührend. Er erwies sich vielmehr wesentlich als Gemenge von Euglobulin und Fibrinogen, welche mit den entsprechenden Fraktionen des Bluteiweißes übereinstimmen. Geringer Phosphorgehalt fand sich auch bei anderen Fraktionen (Albuminen) von Ascitesflüssigkeit und Nierenextrakt, nicht aber in der Albuminfraktion des Harnes bei Scharlachnephritis. (Beitr.chem.Physiol.u.Pathol.1904.5,234.) sp

Die subkutane Eiweißernährung.

Von Credé.

Verf. fand nach verschiedenen mißlungenen Versuchen mit anderen Präparaten das Heydensche Kalodal verwendbar. Er benutzt in Form der 10-proz. wässerigen Lösung jedesmal 5 g des Präparates, welche nahezu die gleiche Menge Eiweiß enthalten und ohne jede nachteilige Allgemeinwirkung oder dauernde örtliche Reaktion vertragen werden. Größere Mengen verursachen leicht Ausscheidung von Eiweißkörpern im Harn. (Münchener medizin. Wochenschr. 1904. 51, 381.) sp

Die Zuckerbildung in der Leber unter Alkohol.

Von J. Seegen.

Bei Versuchen, den Zucker- und Glykogengehalt der exstirpierten Leber durch Alkohol zu konservieren, stellte sich heraus, daß auch unter diesem die Zuckerbildung ungehindert fortschreitet, selbst bei einem Alkoholgehalte, der die diastatische Zerlegung des Glykogens nur noch in sehr geringem Grade gestattet. Abnahme von Glykogen erfolgt dabei auch, aber nicht im Verhältnis der Zuckerbildung. Diese kann danach weder ein fermentativer Prozeß, noch eine Funktion der lebenden Zelle sein und nicht (oder wenigstens nicht ausschließlich! D. Ref.) auf Kosten des Glykogens erfolgen. (Wien. klin. Wochenschr. 1904. 17, 179.) sp

Die Reaktion wird als Zonenreaktion auf mit dem Harn befeuchteten Filtrierpapier vorgenommen. Ammoniak und Sulfanilsäurelösung werden in der üblichen Konzentration verwendet, das Natriumnitrit in zehnfach verdünnterer Lösung, nämlich 0,05:100. Die Versuche ergaben, daß die Reaktion in dieser Ausführungsform mit der in der bisherigen übereinstimmende Resultate liefert, und daß die Intensität der Färbung an der Berührungsstelle einen Schluß auf die Stärke zuläßt. (Zentralbl. inn. Med. 1904. 25, 257.)

Das Aspirin in der geburtshülflichen und gynäkologischen Praxis. Von Ludwig Goth.

Aspirin fand Verf. an reichhaltigem Krankenmaterial zur Beseitigung oder wenigstens Linderung der Schmerzen in den meisten Fällen bewährt bei Karzinom, Dysmenorrhoe, Entzündungsprozessen in der Umgebung des Uterus und bösartigen Ovarialtumoren. Ungleichmäßiger waren die Resultate bei Schmerzen, die sich im Gefolge intrauteriner Eingriffe einstellten. In einigen Fällen wurden auch gute Erfolge bei den mit eiterigen Prozessen verbundenen Schmerzen erzielt. Unangenehme Nebenerscheinungen traten bei den für die vorerwähnten Zwecke ausreichenden Dosen, meist nicht über 1 g, nur selten auf. (Wiener med. Bl. 1904. 26, 71.)

Über die Behandlung des Morbus Basedowii mit Rodagen. Von Willy Kuhnemann.

Das durch Alkoholfällung aus Milch dargestellte Rodagen wurde in einem Falle der genannten Krankheit neben anderen Mitteln benutzt. Es zeigte sich alsbald eine wesentliche Besserung der Symptome, die beim Aussetzen von Rodagen trotz Fortdauer der sonstigen Medikation binnen wenigen Tagen zurückging und nach Wiederaufnahme der Rodagenzufuhr wieder einsetzte, also wohl wesentlich dem Rodagen zugeschrieben werden muß. Es wurden dreimal täglich je 2 g genommen. (Münchener med. Wochenschr. 1904. 51, 438.)

Über den Nikotingehalt des fermentierten Tabaks. Von O. Anselmino. (D. pharm. Ges. Ber. 1904. 14, 139.)

Über das Vorkommen von Lävulose im Fruchtwasser. Von A. Gürber und D. Grünbaum. (Münchener mediz. Wochenschr. 1904: 51, 350.)

Untersuchungen über das Verhalten der Leberzellen in physikalischchemischer Beziehung. Von Eugen Petry. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1904. 5, 245.)

Über die Ausscheidung des Phlorhizins. Von Kotaro Yokota.

(Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1904. 5, 313.) Weitere Mitteilungen über die Heilwirkung

Weitere Mitteilungen über die Heilwirkung großer Dosen von Olivenöl bei Erkrankungen des Magens und des Duodenum. Von Paul Cohnheim. (Ztschr. klin. Med. 1904. 52, 110.)

Die Beeinflussung der Blutbeschaffenheit und Nervenerregbarkeit durch Eisen-Mangan-Pepton Dr. Gude. Von L. Braun und B. Licht. (Wiener med. Bl. 1904. 26, 1.)

Ein interessanter Fall von Cystinurie und Cystinsteinen. Von

E. Riegler. (Wiener med. Bl. 1904. 26, 31.)
Alimentäre Glykosurie und Myxödem. Von Wilh. Knöpfelmacher.

(Wiener klin. Wochenschr. 1904. 17, 244.)

Beiträge zur Kenntnis der Präzipitinbildung. Über den Begriff der Art- und Zustandspezifität (originäre und konstitutive Gruppierung) und die Beeinflussung der chemischen Eigenart des Tierkörpers. Von F. Obermayer und E. P. Pick. (Wiener klin. Wochenschr. 1904. 17, 270.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Angebliche Stickstoffgärung durch Fäulnisbakterien.

Von C. Oppenheimer.

Unlängst veröffentlichten Schittenhelm und Schröter die Resultate einiger gasanalytischer Versuche über Fäulnisbakteriengärung, die sie zu dem Resultate führen, daß diese Bakterien bei Anwesenheit von Nucleïnsäure ganz ungeheure Mengen freien Stickstoffs entwickeln. Bei Prüfung der Zahlenangaben von Schittenhelm und Schröter hat Verf. nun mehrere grundlegende Fehler nachgewiesen, die ihre Resultate völlig illusorisch machen. Die erste Analyse von Schittenhelm und Schröter ist ganz falsch berechnet, und bei den folgenden ist ein methodischer Fehler zu konstatieren. Das Gas war anscheinend zu arm an Wasserstoff, oder es wurde zuviel Sauerstoff zugesetzt, so daß eine spontane Explosion nicht erfolgte. Dies genügte den Autoren, um eine Anwesenheit von H und CH4 einfach auszuschließen, anstatt durch Zusatz von Knallgas oder gewaschenem Wasserstoff eine Explosion auf jeden Fall herbeizuführen, da nur durch das Ausbleiben einer Kontraktion bei erfolgter Explosion die Anwesenheit brennbarer Gase ausgeschlossen werden kann. Den so übersehenen Wasserstoff und Methan nahmen die Verf. wiederum für Stickstoff und kamen so zu ungeheuren Werten, die von den Bakterien produziert sein sollen. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 41, 3.)

Acetongärung.

Von Franz Schardinger.

In einem Nährgemische, das an drei aufeinander folgenden Tagen je 1 Std. in strömendem Wasserdampfe sterilisiert war, fand sich ein Bazillus mit der Eigenschaft, eine Gärung unter Bildung von Aceton hervorzurufen. Dieser ist $4-6~\mu$ und darüber lang bei $0.8-1~\mu$ Breite, lebhäft beweglich, bildet meist endständige Sporen von erheblicher Widerstandsfähigkeit. Am besten gedeiht er auf rohen Kartoffeln, deren Verrottung er unter lebhäfter Gasbildung bewirkt. Verf. bezeichnet ihn deshalb als Rottebazillus I, vermutet aber, daß er mit Wehmers Bazillus II identisch ist. Bei der durch ihn bewirkten Gärung entstehen neben Aceton Äthylalkohol und wahrscheinlich auch saure Produkte, aber keine Buttersäure. Die Eigenschaft, die Interzellularsubstanz der Kartoffel zu lösen, läßt eine technische Verwendung zur einfachen Gewinnung der Kartoffelstärke möglich erscheinen. (Wien. klin. Wochenschr. 1904.17, 207.) sp

Zur Kenntnis

des Vorkommens von Crenothrix polyspora in Brunnenwässern.

Von A. Beythien, H. Hempel und L. Kraft.

Im vorigen Jahre wurde das Dresdener Wasserwerk in Tolkewitz von dem gefürchteten Eisenpilze, Crenothrix polyspora, befallen. Da die Zusammensetzung dieses Wassers, dessen Eisengehalt (Fe) 0,14-0,42 mg und dessen Sauerstoffverbrauch 1,1 mg auf 1 l betrug, derjenigen des Wassers an der Saloppe (Fe = 0,2-0,3 mg, Sauerstoffverbrauch = 1,7 mg auf 1 l) und in Hosterwitz (Fe = 0,17-0,44 mg, Sauerstoffverbrauch = 0,13 mg auf 1 l), welch letztere Anlagen von Crenothrix verschont blieben, ähnelt, so konnte auf Grund des Gehaltes an Eisen und organischer Substanz keine befriedigende Erklärung des verschiedenen Verhaltens der drei Wässer gegeben werden. Bei der Untersuchung der Crenothrix-Wucherungen in dem Tolkewitzer Wasser fiel der ungemein hohe Mangangehalt der inkrustierten Chrenothrixfäden auf; denn dieser betrug, als Manganoxyduloxyd berechnet, 24,5-49,98 Proz. der Trockensubstanz und 35,18-66,59 Proz. der Asche. Das Wasser der 11 Brunnen des Tolkewitzer Werkes erwies sich in drei Fällen - und gerade diese Brunnen waren von der Chrenothrix völlig verschont geblieben - als frei von Mangan, während das Wasser aus den übrigen 8 Brunnen 0,046-1,15 mg Mangan (Mn) auf 1 l enthielt. Im allgemeinen wurde bei den manganreichsten Brunnen die stärkste Abscheidung von Crenothrix beobachtet. Im Gegensatze zu dem Tolkewitzer Wasser konnte das Mangan in keinem Wasser der verschiedenen Brunnen an der Saloppe und in Hosterwitz quantitativ bestimmt werden. Durch diese Untersuchungen dürfte daher der Beweis erbracht sein, daß das Wachstum der Fadenbakterien gerade durch den Mangangehalt des Wassers gefördert, wenn nicht gar bedingt wird. Aus der Arbeit der Verf. geht aber noch weiter hervor, daß bei Neuanlagen von Wasserleitungen der Mangangehalt des Wassers berücksichtigt werden muß. Für die Bestimmung des Mangans im Wasser eignet sich das Verfahren v. Knorres: 5-10 l Wasser dampft man nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein, erhitzt den Rückstand mit etwas saurem Kaliumsulfat und nimmt hierauf mit Wasser auf. Die auf 150 ccm gebrachte filtrierte Lösung wird nach Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 + 3) und 10 ccm Ammoniumpersulfatlösung 20 Minuten lang gekocht, das als Superoxyd abgeschiedene Mangan, ohne es zu filtrieren, nach dem Abkühlen in 10 ccm not wasserstoffsuperoxyd gelöst und der Überschuß des letzteren mit Kaliumpermanganat zurücktitriert. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genußm. 1904. 7, 215.)

Das Mucin der Milzbrandbazillen. Von L. Heim. (Münchener med. Wochenschr. 1904. 51, 426.)

Zur Atiologie und Pathogenese des Abdominaltyphus. Von Jürgens. (Ztschr. klin. Med. 1904. 52, 40.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Optische Untersuchungen am Flußspat und Steinsalz.

Von H. Dudenhausen.

Über die Ursache der blauen Farbe im Steinsalz und der verschiedenartigen Färbung des Flußspates sind zwar schon manche Vermutungen ausgesprochen und manche Untersuchungen angestellt worden, aber dennoch harrt die Frage noch immer ihrer Lösung. Verf. machte es sich nun zur Aufgabe, nachzuforschen, ob die Färbung in jenen Mineralien einen erkennbaren Einfluß auf das Brechungsvermögen und das spezifische Gewicht ausübt. Das Resultat zahlreicher Untersuchungen an blauem Steinsalz und an Flußspat verschiedener Färbung und von verschiedenen Fundorten war, daß ein solcher Einfluß nicht zu bemerken ist. Daraus zieht Verf. den Schluß, daß der die Farbe verursachende Körper von außerordentlich geringer Masse sein müsse. (Neues Jahrb. Mineral. 1904. 1, 8.)

Über Astrolith, ein neues Mineral.

Von R. Reinisch.

Verf. hat im Diabastuff von Neumark im Vogtlande grüngelbe, radialfaserige Kügelchen eines Minerals entdeckt, das sich bei näherer

Untersuchung als ein bisher unbekanntes herausstellte. Der Astrolith, wie das Mineral vom Verf. genannt wird, ist nach der Analyse ein Meta-

silicat von der Formel (Al,Fe)₂Fe(Na,K)₂Si₅O₁₅, kristallisiert rhombisch und besitzt die Härte 3,5, das spez. Gew. 2,78. (Zentralbl. Mineral. 1904. 5,108.)

Die Formel des neuen Minerals ist jedenfalls mit einiger Vorsicht aufzunehmen, da, wie Verf. selbst zugibt, das Analysenmaterial nicht ganz rein war. m

Über Kryolithionit.

Von N. V. Ussing.

In der vorliegenden Arbeit beschreibt Verf. ein neues Mineral den Kryolithionit. Dieses Mineral wird nur bei Ivigtut in Grönland gefunden und tritt hier mit dem Kryolith zusammen auf, indem dieses letztere Mineral immer den Kryolithionit umschließt. Das Mineral hat nicht dieselbe Kristallform wie der Kryolith, bildet aber große Rhombendodekaeder, deren Durchmesser eine Länge von 17 cm erreichen kann, die gewöhnliche Größe ist aber 5-12 cm. In der Natur sind die Kristalle, was die äußere Form anbelangt, der hexagonalen Kristallform sehr ähnlich und können gewöhnlich nur mittels der optischen Meßapparate von den Kristallen des Kryoliths unterschieden werden. Das Mineral ist farblos. Die Härte und das spez. Gewicht beträgt 2,5-30 bezw. 2,777-2,778. Es läßt sich leichter als Kryolith im Wasser auflösen und zwar im Verhältnis 1:1350 bei 180 C. Es wird bei 7000 C. weich und schmilzt bei 710° C. Bei Weißglühhitze wird es unter Entwickelung eines dichten Rauches zersetzt. Aus der wässerigen Lösung oder bei Abkühlung der geschmolzenen Masse scheidet sich der Kryolithionit in kleinen Kristallen aus. Die Zusammensetzung des Minerals ist folgende: 14,55 Al, 18,57 Na, 5,66 Li, 61,22 F, die Formel Li₃Na₃Al₂F₁₂. Kein Mineral enthält so viel Lithium wie dieses. Bei Bestimmung der Lithiummenge wird das Mineral erst mit Schwefelsäure erwärmt und das Aluminium ausgefällt. Die alkalischen Stoffe werden auf einmal als neutrale Sulfate ausgefällt und das Lithium auf indirektem Wege bestimmt. (Oversigt over Videnskabernes Selskabs Forhandlinger 1904. 1, 3.)

Das Vorkommen der texanischen Quecksilbermineralien. Von B. F. Hill.

Eglestonit, Terlinguait und Montroydit, neue Quecksilbermineralien von Terlingua in Texas.

Von A. I. Moses.

In Terlingua, Texas, führt die untere Kreideformation Quecksilbererze, und zwar findet sich neben gediegenem Quecksilber hauptsächlich noch Zinnober und Kalomel. Dieses Vorkommen hat Gelegenheit gegeben, folgende Quecksilbermineralien zu entdecken: 1. Den Eglestonit; er ist Quecksilberoxychlorid der Formel Hg6Cl3O2 und kristallisiert regulär. 2. Den Terlinguait, der ebenfalls ein Quecksilberoxychlorid ist, jedoch die Formel Hg2ClO besitzt und monokline Kristalle bildet. 3. Den Montroydit; er gehört dem rhombischen Kristallsystem an und ist reines rotes Quecksilberoxyd. (Ztschr. Kristallogr. 1904. 39, 1.) m

Das Vorkommen von Petroleum in Westfalen.

Von G. Müller.

Im Ruhrbecken bei Olfen ist gelegentlich einer Bohrung eine Explosion von Gasen, die aus der Tiefe drangen, erfolgt. Dabei verbreitete sich ein Geruch nach Petroleum. Da nun auch bei anderen Bohrungen Schichten angetroffen wurden, die Spuren von Erdöl auf-wiesen, so schließt Verf. aus allen diesen Erscheinungen, daß in der dortigen Steinkohlenformation Erdöllager vorhanden sein müssen. (Ztschr. prakt. Geologie 1904. 12, 9.)

Die Geologie des Kolar-Goldfeldes. Von Mervyn Smith. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 238.)

Die Bleigruben von Balia, Türkei. Von G. Ralli. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 274.)

Gediegenes Kupfer im Grünstein an der Pacifischen Küste.

H. W. Turner. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 276.) Platin in Britisch-Kolumbien 14). Von R. W. Brock.

Mining Journ. 1904. 77, 280.) Eine Wollastonit-Masse in Mexiko. Von H. F. Collins. (Eng.

and Mining Journ. 1904. 77, 365.) Geologie und Kupferlager von Bisbee, Arizona. Von Ransome.

(Transact. Amer. Inst. Min. Eng., Albany Meet.)

Die Lager von gelbem Ocker im Cartersville-Distrikt, Georgia. Von Th. Leonard Watson. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng., New York Meet.)

Studien über unterirdische Hydrographie. XI. Kalkböden und Wässer aus solchen. Von E. Duclaux. (Ann. de l'Instit. Pasteur 1904. 18, 121.)

12. Technologie. Rotes Porzellan.

Um der Porzellanmasse eine rote, wenn auch nicht genau korallenrote Färbung zu erteilen, kann man Eisenoxyd als solches nicht benutzen, da seine Farbe, selbst wenn es in Form von sehr tonerdereichem Ocker

14) Vergl. Chem.-Ztg. 1904. 28, 280.

genommen wird, in der sich seine Farbe sonst besonders widerstandsfähig gegen hohe Temperaturen zeigt, der hohen Hitze des Porzellanbrandes nicht stand hält. Man kommt besser zum Ziel, wenn man das sogen. Rouge de Thiviers, ein eisenhaltiges Quarzmineral, nimmt, das die Hitze des Porzellanbrandes ohne Farbveränderung aushält. Zusammensetzung einer roten Porzellanmasse mit passender Glasur ist folgende:

Feldspat 30,0 Quarzsand . . . 23,0 Rouge de Thiviers . 2,0 Glattscherben . — . 35 . 20 . 20 Kreide .

Durch Veränderung des Zusatzes an Rouge de Thiviers kann man die Farbe des Scherbens von hellrot bis dunkelrot und lackrot nuancieren. Oxydierendes Feuer und nicht zu hohe Brenntemperatur (Segerkegel 8 bis 10) sind erforderlich. (Sprechsaal 1904. 37, 47.)

Einfluß von Verunreinigungen auf Handelskupfer.

Von E. A. Lewis.

Ein Zusatz von 0,2 Proz. Blei und Wismut zu reinem Kupfer macht letzteres so brüchig, daß es sich nicht walzen läßt. Dabei erweist sich Wismut schädlicher als Blei, schon bei 0,002 Proz. Wismut wird Kupfer brüchig. Kupfer mit 0,2 Proz. Arsen, Phosphor oder Zinn kann heiß verwalzt und geschweißt werden. Mit 0,2 Proz. Antimon oder Zink reißt das Kupfer häufig beim Walzen an den Ecken. Kupferoxydul bis zu 1 Proz. beeinträchtigt die Schweißbarkeit nicht, wenn keine anderen Verunreinigungen zugegen sind. Der schädliche Einfluß von Wismut, Blei, Antimon kann bis zu gewissem Grade durch Zusatz von Arsen aufgehoben werden, er wird dagegen vergrößert durch Gegenwart von Zinn, Mangan oder Aluminium. Dagegen hebt 0,5 Proz. Mangan oder Aluminium den schädlichen Einfluß von 0,1 Proz Schwefel auf. Kupfer für Kesselrohre sollte 99,6 Proz. Kupfer, nicht mehr als 0,1 Proz. Blei oder Arsen oder 0,05 Proz. Antimon, weniger als 0,005 Proz. Wismut und nur 0,1-0,2 Proz. Sauerstoff enthalten. Arsenhaltiges Kupfer muß mindestens dreimal soviel Arsen wie Blei und Wismut enthalten, keinesfalls aber mehr als 0,6 Proz. Arsen. Arsenhaltiges Kupfer ist härter und zäher als raffiniertes Kupfer, es besitzt auch höhere Festigkeit sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie bei 250 °C. Phosphorhaltiges Kupfer sollte 99,7-99,8 Proz. Kupfer enthalten, 0,05-0,1 Proz. Phosphor und nicht mehr als 0,04 Proz. Sauerstoff; es ist härter als gewöhnliches Kupfer. Kupfer mit 2-3 Proz. Nickel oder Mangan ist härter und hat größere Reißfestigkeit als Handelskupfer, von Antimon oder Blei sollten nur Spuren vorhanden sein. (Eng. and Mining Journ. 1904. 68, 285.) u

Die Kraftanlage der Moctezuma-Kupfer-Gesellschaft.

Von John Langton.

In Nacozari, Mexiko, steht zum Betrieb der Maschinen fast das ganze Jahr genügend Wasserkraft zur Verfügung, nur in der trockenen Jahreszeit wird eine andere Kraftquelle nötig. Man entschied sich für eine Kraftgas-Anlage, die hier aus lokalen Rücksichten mit Holz (Weißeiche) betrieben wird. Die Generatoren sind solche des Loomis-Pettibone-Typus, sie werden von oben mit dem Holz gefüllt, oben tritt auch die Luft ein. Gas und Destillate werden unten durch eine glühende Brennstoffschicht abgesaugt, gehen zur Dampferzeugung um einen Kessel, dann durch Koks-Skrubber zum Gasometer. Es stehen immer zwei Generatoren mit einem Dampfkessel und einem Skrubber in Verbindung. Der erzeugte Dampf wird abwechselnd in den einen oder anderen Generator eingeblasen, um Wassergas zu erzeugen. Da bei der Herstellung von Generatorgas aus Holz Störungen durch die großen Mengen Destillate und Teer zu befürchten waren, so hat man auf den Rost der Generatoren eine starke Koksschicht gebracht. Das Holz enthält 10 Proz. Asche und 20 Proz. Feuchtigkeit. Die Zusammensetzung der Gase, aus verschiedenen Brennstoffen erhalten, war folgende:

Das jetzt von den Maschinen gelieferte Gas besteht im Durchschnitt aus:

Die kritischen Wärmeeinheiten für 1 Kubikfuß Gas sind in den ersten drei Fällen 131,1, 133,47, 140,22, beim Generatorgas 135,22, beim Wassergas 246,88. Das Holzgas zeigt weniger Neigung zu vorzeitigen Zündungen in der Maschine als Kohlengas. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 359.) u

Naphthalin- und Cyanwäscherbetrieb.

Von Keppler.

An der nassen Cyanreinigung 15) des Gaswerkes zu Darmstadt stellte Verf. eine Cyanaufnahme entsprechend 13,7 Proz. Blau fest, das zum großen Teil in Form von unlöslichem Ferroammoniumferrocyanid im Cyanschlamm enthalten ist. Im gereinigten Gase wurden noch 0,06

¹⁵⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1904. 28, 83.

bis 0,1 g entsprechend Blau für 1 cbm gefunden. (Durch trockne Reinigung wird der nämliche Effekt erzielt. D. Ref.) Während 5-monatlicher Betriebsdauer wurden 5346 kg Blau erzielt, die einen Erlös von 1176 M brachten. Für das im Cyanschlamm enthaltene Ammoniak, 2769 kg, wurden 1505 M gezahlt; seine Menge macht nahezu 25 Proz. vom gesamten Ammoniakgehalte des Rohgases aus. — Zur Reinigung von Naphthalin wird das Gas mit Anthracenöl (Teerölfraktion > 270°) gewaschen, das als verbraucht gilt, wenn zwischen 200 und 270 mehr als 30 Proz. überdestillieren. Die Ausgaben an Öl für 1000 cbm Gas belaufen sich auf mindestens 30 Pf; daher wird sich nur im Winter die vollkommene Auswaschung des Naphthalins empfehlen. (Journ. Gasbeleucht. 1904. 47, 245.)

Durch die Cyanwäsche wird nach vorstehendem ein Preis für 1 kg NH₃ von 54 Pf erzielt, für 1 kg Blau ein solcher von 22 Pf; der erstere kann als angemessen gelten, letzterer erreicht jedoch den in der "trockenen" Reinigungsmasse gezahlten Cyanpreis (50–80 M für 1 t, das ist 55–90 Pf für 1 kg Blau) bei

Über Benzinbrände.

Von G. Just.

Richter hatte nachgewiesen, daß die Brände, welche entstehen, wenn Wollstoffe aus dem Benzin gezogen werden, ihren Grund in elektrischen Entladungen haben, die zwischen dem negativ gewordenen Benzin und der positiven Wolle überschlagen. Er hatte sodann gezeigt, daß ein Zusatz von ¹/₂₀ bis ¹/₅₀ Proz. ölsaurer Magnesia das Entstehen der Brände verhindert. Den Grund dafür fand Verf. in dem Umstande, daß dieser Zusatz die Leitfähigkeit des Benzins in solchem Maße erhöht, daß größere elektrostatische Ladungen schnell verschwinden. Versuche, die ölsaure Magnesia durch andere Stoffe zu ersetzen, scheiterten an ihrer geringeren Auflösefähigkeit in Benzin oder ihrer nicht ausreichenden Leitfähigkeit. Schließlich beschreibt Verf. einen kleinen Apparat, der gestattet, zuzusehen, ob der nötige Zusatz von ölsaurer Magnesia stattgefunden hat. (Ztschr. Elektrochem. 1904. 10, 202.)

Floricin, ein mit Mineralölen mischbares Produkt aus Rizinusöl. Von G. Fendler.

Rizinusöl ist das viskoseste aller fetten Öle, kann aber nicht zur Verdickung von Mineralölen benutzt werden, da es sich mit ihnen nicht mischt. Durch Erhitzen von Rizinusöl in einer Retorte auf etwa 3000 und Fortsetzen der Destillation, bis das Rizinusöl etwa 10 - mindestens aber 5 - Proz. Gewichtsverlust erlitten hat, bleibt ein mit Mineralölen mischbares Produkt zurück. Die Chemische Fabrik Flörsheim, der das Verfahren patentiert ist, bezeichnet es als Floricin. Das Floricin ist gelblich braun, zeigt grüne Fluoreszenz und hat etwa die gleiche Viskosität wie Rizinusöl; seine Löslichkeitsverhältnisse sind jedoch gerade umgekehrt wie die des Rizinusöles. Es mischt sich nämlich bei gewöhnlicher Temperatur in jedem Verhältnis mit Mineralöl und nimmt demgemäß auch beliebige Mengen Ceresin und Vaselin auf, dagegen ist es nahezu unlöslich in Alkohol und Essigsäure. - Die Prüfung der Frage, in welcher Weise sich die Konstanten des Rizinusöles durch obige Operation verschoben haben, bezw. wie sich die des Floricins zu denen des Rizinusöles verhalten, ergab folgendes: Die mittlere Molekulargröße ist geringer geworden (Erhöhung der Verseifungszahl), die Menge der Doppelbindungen hat zugenommen (Erhöhung der Jodzahl), die Anzahl der Hydroxylgruppen ist beträchtlich kleiner geworden (Erniedrigung der Acetylzahl). Diese Umstände deuten darauf hin, daß zur Zeit des Abbruches der Destillation bereits eine beträchtliche Menge Undecylensäureglycerid gebildet ist. (D. pharm. Ges. Ber. 1904. 14, 135.) s

Trockensubstanz-Verlust bei der Saftgewinnung.

Von Abr.

Steffen behauptet, diese Verluste betrügen bei dem bisher üblichen Diffusionsverfahren 2 Proz. der Rüben. Diese, von Steffen (wie er dies liebt) indirekt berechnete Zahl ist aber ganz unrichtig, denn da nach Steffen 0,3 Proz. im Druckwasser verloren gehen, müßten 1,7 Proz. im Preßwasser bleiben, das daher etwa 5 Proz. Trockensubstanz enthalten mußte. Wirklich vorhanden ist aber nur 0,5-0,75 Proz., und der Gesamtverlust ist bei normaler Arbeit, und wenn man das Preßwasser über Siebe filtriert, höchstens 0,6-0,8 Proz. Substanz. (Zentralbl. Zuckerind. 1904. 12, 651.)

Zum Steffenschen Brühverfahren.

Von Strohmer.

Der von Steffen erhobene Einwand ist insofern ganz hinfällig, als die Rüben, nach der Vorschrift seines Brühverfahrens geprüft, nur dann mehr Zucker zeigten, wenn die Vergleichsmethoden in einer von Steffen verlangten und als "allgemein üblich" bezeichneten, aber unrichtigen Weise gehandhabt wurden. Sobald man aber diese Methoden in richtiger Art, d. h. so ausführte, wie es den "Beschlüssen der Zuckerchemiker" entspricht und in jedem gewissenhaft geleiteten Laboratorium geschieht, so wurde durch das Brühverfahren nicht mehr, ja in einigen Fällen sogar etwas weniger Zucker gefunden. Es steht daher fest, daß der sogen. Überzucker nichts anderes als das

Produkt einer Fabel ist; desgleichen sind Steffens Bemerkungen über die Höhe der unbestimmten Verluste bei der Diffusion lediglich unbewiesene Behauptungen, die jeder wissenschaftlichen Grundlage entbehren. Betreffs der Bewertung der Zuckerschnitte scheint sich Steffen ebenfalls nicht der allgemein üblichen, richtigen Berechnungsweise zu bedienen, sondern einer eigenen, ihm besser passenden. Das Prinzip seines Brühverfahrens ist ein wirtschaftlich verfehltes, und dieses kann daher selbst durch die beste technische Ausführung nicht rentabel gemacht werden. (D. Zuckerind. 1904. 29, 566.)

Das wirtschaftlich Verfehlte sehen Strohmer, wie auch andere Beurteiler darin, daß etwa ein Drittel des Zuckers, den die mit Mühe und Kosten hochgezüchteten Rüben enthalten, in diesen belassen und nur in Form eines Zuckerfutters gewonnen werden soll, dessen Preis keine dauernde Rentabilität in Aussicht stellt. Auch wird die Voraussetzung, daß eine Einschränkung der Rübenzuckererzeugung unbedingt nötig und bevorstehend sei, für die Hauptproduzenten, Deutschland und Österreich, durch die Tatsachen nicht bestätigt, und der Gedanke, den Zucker in Gestalt von Zuckerschnitten zu verfüttern, um hierdurch den Rübenbau aufrecht zu erhalten, ermangelt daher der zureichenden Unterlage.

Zu Steffens Brühverfahren.

Von Vibrans.

Verf. bestreitet, daß in der Diffusion Zuckerverluste von 1-1,5 Proz. möglich sind, und ist der Ansicht, daß die wirklich vorhandenen Verluste sich durch sachgemäße Kontrolle auch ohne Brühverfahren nachweisen und eventuell vermindern lassen. Was das Zuckerfutter betrifft, so beruht sein Wert allein auf dem Zuckergehalte, denn Faserstoff und Proteïn stehen dem Landwirte in anderen Formen (z. B. als gemahlenes Stroh und gesäuerte Rübenblätter) in unbegrenzter Menge billig zur Verfügung; ein Preis von $9-12~\mathrm{M}$ für $100~\mathrm{kg}$ Steffen scher Trockenschnitte ist daher ganz unberechtigt und völlig unhaltbar; wären solche Schnitte mit 30 Proz. Zucker auch nur 9 M wert, so müßten einfach getrocknete Schnitte, wie sie einige Fabriken direkt aus Zuckerrüben hergestellt haben, und die bis 61 Proz. Zucker enthalten, einen Wert von 18,30 M haben, also eine Verwertung der Rüben (nach Abzug der Trockenkosten) von etwa 4 M für 100 kg ermöglichen! Jedenfalls ist dem Landwirte nicht damit gedient, daß er für seine Rüben Futter zurückerhält, in dem er den Zucker teurer bezahlen muß, als dessen Wert als Raffinade (ohne Verbrauchsabgabe) beträgt. (D. Zuckerind. 1904. 29, 610.)

Daß Verf. das Dunkelwerden der Schnitte während des Betriebes einer Ausscheidung von Kohlenstoff aus zersetztem Zucker zuschreibt, muß man gedruckt lesen, um es für möglich zu halten!

Uber Saftreinigung.

Gelegentlich der Versammlung französischer Zuckerchemiker empfiehlt Besson die Anwendung der Sulfite und Bisulfite bei der Diffusion. Aulard berichtet über weitere treffliche Ergebnisse seiner Methode, die Säfte erst kalt und dann (allmählich) heiß durch andauernde Behandlung mit Kalk zu reinigen. Weisberg erörtert die Prinzipien seiner "Sulfocarbonatation", deren vorzügliche, ja "fast wunderbare" Resultate auch Aulard bestätigt, obwohl er sonst der Reinigung der Säfte mit Barythydrat und schwefliger Säure den Vorzug gibt. (Journ. fabr. sucre 1904. 54, 11.)

Besson empfiehlt zur Reinigung und Entfärbung der Säfte auch eine (bisher geheim gehaltene) Legierung des Aluminiums. λ

Über Lehmkuhls Verfahren.

Nach einem Berichte im Thorner Zweigvereine hat die Zuckerfabrik Culmsee mit diesem Verfahren schlechte Erfahrungen gemacht: nach einigen Tagen erfolgte Verschmieren der Filterpressen. (Zentralbl. Zuckerind. 1904. 12, 629.)

Lösungsvermögen von Nichtzuckerlösungen für Zucker. Von Schnell und Geese.

Auf Grund weiterer Versuche, auf deren interessante Einzelheiten zu verweisen ist, finden die Verf. ihre früheren Ergebnisse bestätigt; es zeigt sich, daß das Lösungsvermögen hauptsächlich von der Konzentration und erst in zweiter Linie von der Temperatur abhängt, so daß es z. B. bei konstantem Wassergehalte zwischen 20 und 500 kaum veränderlich ist. Hinsichtlich höherer Temperaturen sind weitere Versuche erforderlich. (Zentralbl. Zuckerind. 1904. 12, 676.)

Die Nichtzuckerstoffe der Rübensäfte im Jahre 1903. Von Ulrich.

Durch Erscheinungen im Betriebe veranlaßt, suchte Verf. Menge und Natur der Nichtzuckerstoffe in Rüben-, Diffusions- und Preß-, Dünnund Dicksäften, Melassen usw. festzustellen, um auf Grund dieser Befunde Schlüsse für die Praxis zu ziehen. Fraglos ergibt sich aus seinen noch weiter fortzusetzenden Versuchen, daß nicht nur die Menge, sondern vor allem die Qualität des Nichtzuckers die Kristallisation des Zuckers beeinflußt. In den untersuchten Rüben selbst wurden hauptsächlich vorgefunden: Isocholesterin, Proteïnkleber, Legumin, Albumin (diese drei Stoffe nach Michaelis), Oxalsäure, Zitronensäure, Asparaginsäure und Arabinsäure. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1904. 28, 297.) λ

Grünsiruparbeit nach Karlik-Czapikowski.

Von Andrlik und Staněk.

Nach Beseitigung der früher erwähnten Anfangsschwierigkeiten hat das Verfahren nunmehr in jeder Hinsicht befriedigend gearbeitet und aus Grünsirupen von 78—78,5 scheinbarer Reinheit hellen, gut kristallisierten Zucker von 85—86,7 Rend. und Melasse von 60,6—61,2 scheinbarer Reinheit ergeben. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1904. 28, 283.) λ

Passburgs Brote-Trockenverfahren.

Von Schmidlin.

Das Verfahren besteht darin, daß die auf Schiebewagen gepackten Brote (Platten und dergl.) erst 12—14 Std. angewärmt, dann 24—36 Std. in großen liegenden Zylindern (mit Luftpumpe und Oberflächen-Kondensator) im Vakuum getrocknet und schließlich 24—30 Std. wieder abgekühlt werden; das Trocknen erfolgt rasch und bei niedriger Temperatur, und die Ware bleibt schön weiß. Wegen der zu hohen Anlagekosten genügend vieler Zylinder wird das Anwärmen und Abkühlen, sowie das Fertigtrocknen in gewöhnlichen Stuben vorgenommen; dies bedingt allerdings wieder ein Mehr an Arbeit und Arbeitslöhnen. Fraglich bleibt es auch, ob der Nutzen der Dampfersparnis nicht durch den Betrieb der Luftpumpe wieder aufgehoben wird. (D. Zuckerind. 1904. 29, 620.) λ

Zinngehalt der Demerara-Zucker.

Von Pitsch.

Verf. gibt näheres über die früher schon kurz erwähnte Auffindung von Zinn in Demerara-Zuckern (infolge Entfärbung der Säfte mit Zinnchlorid) an und schildert genau, in welcher Art der Nachweis und die Bestimmung der betreffenden, stets nur geringen Mengen vorzunehmen sind. (Ztschr. Zuckerind. 1904. 54, 353.) λ

13. Farben- und Färberei-Technik,

Über eine neue, vom Pyridin derivierende Klasse von Farbstoffen. Von W. König.

Bei dem Versuche, die Cyangruppe mittels Bromcyans und Pyridins in Anthranilsäure einzuführen, war die Bildung eines roten Farbstoffs zu beobachten, und in Verfolgung der hier vorliegenden Reaktion wurde eine neue, umfangreiche Klasse von Farbstoffen aufgefunden. Sie leiten sich vom Pyridin ab, variieren von gelb über orange und rot bis violett und zeigen, auf Seide gefärbt, größtenteils schöne Fluoreszenz. Einige von ihnen besitzen sogar bemerkenswerte Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser. Die Farbstoffbildung verläuft in zwei Phasen: 1. Entstehung eines Additionsproduktes aus Pyridin und Bromcyan, 2. Umsetzung desselben mit Aminen. Die Bildungsgleichung der neuen Farbstoffe ist folgende:

 $C_{\delta}H_{\delta}N {<}_{\mathrm{Br}}^{\mathrm{CN}} + 2\,\mathrm{NH_{2}C_{\delta}H_{\delta}} = C_{17}H_{17}N_{2}\mathrm{Br} + \mathrm{CN.NH_{2}}.$

Nach den bisherigen Untersuchungsergebnissen darf die Konstitution der Farbstoffe durch die allgemeine Formel ausgedrückt werden: Die Darstellung der Farbstoffe geschieht ganz all-gemein so, daß zu zwei Molekeln des Amins und einer Molekel Pyridin (oder einem seiner Derivate) in Gegenwart eines entsprechenden Verdünnungs-HC CH-NHR. mittels 1 Mol. Bromcyan bezw. Chlorcyan in Form einer Lösung hinzugefügt wird. Eventuell ist dabei zu kühlen oder in gewissen Fällen etwas zu erwärmen. Br R H Die Farbstoffe entstehen in der Regel sofort, und zwar in vorzüglicher Ausbeute und nahezu chemisch rein. Bezüglich der allgemeinen Eigenschaften der neuen Farbstoffe ist zu sagen, daß sie fast durchweg schwer löslich in Wasser sind, viel leichter dagegen in warmem Alkohol und Eisessig, sowie in Pyridin. Die meisten der neuen Körper werden nahezu farblos von konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen, aus der sie beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfallen. (Journ. prakt. Chem. 1904. 69, 105.)

Berichtigung zu den Bemerkungen v. Georgievics' über die Färbetheorie. Von A. Binz und G. Schroeter. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 727.)

14. Berg- und Hüttenwesen.

Über die künstliche Verlaugung des Haselgebirges.

Von Karl Schraml.

Beim Sinkwerksbetrieb entsteht ein Verlust von 85—92 Proz. Grüner und Aigner haben bereits die Reformbedürftigkeit des jetzigen Abbausystems nachgewiesen und versucht, für die künstliche Verlaugung des Haselgebirges Mittel und Wege zu finden. Der hohe Tongehalt des Haselgebirges verhindert eine gleiche Behandlung wie bei reinem Steinsalz; eine systematische Zerkleinerung wird für die Verwirklichung der künstlichen Verlaugung von größter Bedeutung sein. Die Versuche des Verf. ergeben, daß die Auflösung um so schneller erfolgt, je kleiner das Korn ist; ein staubförmiger Zustand verzögert die Entsalzung. Bei

gekörntem Zustande werden durch zwei Waschungen 70—85 Proz. des Salzes, bei 3—4-maliger Behandlung fast alles Salz ausgelaugt. Die Sortierung des Haselgebirges bewirkt zugleich eine Anreicherung desselben mit abnehmender Korngröße. Bei Haufwerk von 60 Proz. Salzgehalt erhält man durch Aussieben Proben von 52,5—68,4 Proz. Gehalt. Im Laist (Rückstand) bleiben 20—22 Proz. des Salzes beim Laugen zurück; die Lauge erreicht die ihr zukommende Grädigkeit schon nach kurzer Zeit. Grüner wollte die Verlaugung auf Rosten durchführen, Aigner schlägt eine Verwässerung in einem Zentralschachte vor; Verf. will statt des letzteren eine Röhrentour von entsprechender Länge und Druckhöhe anwenden; die Trennung des Laistes und der Lauge soll in abgebauten Kammern erfolgen, die Gewinnung des Haselgebirges soll durch Firstenabbau geschehen, die Zerkleinerung des Haselgebirges durch Quetschwalzen und Glockenmühlen. Das Verschlämmen geschieht nach Art des Schlammversatzverfahrens. Die Ablagerung des Laistes findet in den ausgenutzten Abbaukammern statt. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1904. 52, 119, 137.)

Über den Export

von Schwefelkies und Eisenerz aus norwegischen Häfen 16).

Von J. H. L. Vogt.

Norwegen und Schweden besitzen reiche Lager von Eisenerzen, deren Export auf dem Weltmarkt eine immer wichtigere Rolle spielt, weil die Erzlager in den meisten Fällen nahe an den Ausfuhrhäfen liegen und die Transportkosten somit geringe sind. Norwegen hat z. B. in den letzten Jahren mehr als 100000 t Eisenkies ausgeführt, eine Zahl, die sich im Laufe der nächsten Jahre noch wesentlich erhöhen soll, denn der Kies ist seiner vorzüglichen Beschaffenheit wegen sehr begehrt. Er ist arsenfrei und enthält im Mittel 3 Proz. Kupfer, die seinen Wert bis auf das Doppelte steigern können. Die Hauptlager Schwedens und Norwegens an oxydischen Eisenerzen haben ihre Ausfuhr in den letzten 10 Jahren um das Zehnfache vermehrt. Sie beträgt jetzt etwa 2000000 t jährlich, und Verf. stellt für die nächsten Jahre eine Steigerung auf 4000000 t in Aussicht. Damit wäre der Export Spaniens, das unter den europäischen Ländern den größten überseeischen Handel mit Eisenerzen treibt, zur Hälfte erreicht. Die Erze sind zum allergrößten Teil phosphorhaltig, sogen. Thomaserze, und werden fast ausschließlich nach Deutschland importiert. Die phosphorfreien Bessemererze finden in England ihre Abnehmer. (Ztschr. prakt. Geologie 1904. 12, 1.) m

Scheidung von Eisenerz und Apatit.

De Launay berichtet über die Scheidung der Eisenerze von den Phosphorerzen in Luleå und Grängesberg. In Luleå wird das Erz ganz fein gemahlen; durch Monarch-Separatoren wird der Magneteisenstein magnetisch ausgezogen, dann folgt eine mechanische nasse Aufbereitung, wodurch der Roteisenstein von den phosphorhaltigen Produkten getrennt wird. Die nasse Aufbereitung umfaßt Setzsiebe, Rittinger-Herde, Rundbuddels und Planherde. Das übrig bleibende taube Gemenge enthielt Apatit, Feldspat, Glimmer und Quarz. Zu dessen Verwandlung in handelsfähiges Produkt wird das Gestein getrocknet, mit 30 Proz. Soda gemischt, vermahlen und in zweietagigen Flammöfen 4-5 Std. geglüht. Es ergibt sich eine Art bräunliche Schlacke, die 22,5 Proz. Phosphorsäure als Tetraphosphat enthält, wovon 21,5 Proz. löslich sind; diese geht in vermahlenem Zustande in den Handel. Man gewinnt bei der ganzen Scheidung reinen Magnetit und solchen mit 0,6 Proz. Phosphorsäure. Da der feine Magnetit schwer verkäuflich ist, so wird er brikettiert. Die Anlage in Luleå verarbeitet täglich rund 300 t Erz. In Grängesberg handelt es sich nur darum, Taubes vom Magnetit zu trennen. Man klassiert, um nicht zu weit zu zerkleinern, in 3 Korngrößen; diese gehen zur magnetischen Separation auf Wengström-Scheider, von denen diejenigen für Klarerz im Wasserstrom, diejenigen für größere Stücke trocken arbeiten. Die magnetischen Scheider setzen hier 350 t täglich durch. Das Taube wird nochmals auf Roteisenerz durchgeklaubt. Es resultiert Erz mit 60-62 Proz. Eisen und 0,7-0,8 Proz. Phosphor, und Staub mit 58-60 Proz. Eisen. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1904. 52, 125.)

Die Gicht- und Generatorgas-Reinigung mit dem Theisenschen Patent-Zentrifugal-Gegenstrom-Verfahren. Von Ed. Theisen.

Verf. bespricht die Grundlagen der Arbeitsweise der Theisenschen Gaswaschapparate und vergleicht Wirkung, Anlage und Betriebskosten seiner Apparate mit Flügelventilatoren, welche mit Wassereinführung versehen worden sind, und welche die Wirkung des zwangsweisen Gegenstromspirallaufes zwischen Gas und Waschflüssigkeit der Theisen-Apparate ersetzen sollten. Ergebnisse aus der Praxis mit Theisens Hochofengasreinigungsanlagen beweisen, daß der Staubgehalt bis mindestens 0,04 g in 1 cbm heruntergeht. 1000 cbm stündlich gereinigtes Gas erfordern 4—5 P.S. Betriebskraft. Die Apparate werden ausgeführt für Leistungen von 30—50000 cbm Gas stündlich; sie sind in der Anlage um ½ und

¹⁶⁾ Vergl. Chem.-Ztg. 1903. 27, 589.

im Betriebe um $^2/_3$ billiger als Ventilatoren. Der Kühlwasserverbrauch der Ventilatoren ist ebenfalls größer als bei Theisen-Apparaten. Die Theisen-Wascher verlangen für 1000 cbm Gas 14,6 Pf Betriebskosten, die Ventilatoren über dreimal soviel. Verf. bespricht auch noch die Kosten bestehender Skrubber-Anlagen. (Stahl und Eisen 1904. 24, 285.) u

Roheisen für den Temperprozeß. Von F. Wüst.

Zur Herstellung von Temperguß sind an das Roheisen ganz besondere Anforderungen zu stellen. Mangan darf im fertigen Gusse nur in ganz geringen Mengen vorhanden sein, da Mangan den Glühprozeß verzögert, indem es den Austritt des Kohlenstoffs verhindert. Die Mangangehalte bewegen sich zwischen 0,20 und 0,26 Proz. und sollten 0,33 Proz. nicht übersteigen. Der Phosphorgehalt in Tempergußstücken beträgt meist 0,08-0,10 Proz. Der Gehalt an Schwefel wechselt, je nachdem der Einsatz im Tiegel oder im Kupolofen geschmolzen wurde, er geht im Guß selten unter 0,07 Proz. herunter; in Gußstücken aus dem Kupolofen wird selten weniger als 0,14 Proz. Schwefel gefunden. Sehr wichtig ist der Siliciumgehalt für den Temperguß; die Güsse werden dichter, die Entkohlung geht bei Anwesenheit genügender Siliciummengen schneller vor sich. Bei zu geringen Siliciumgehalten muß zweimal getempert werden. Der Siliciumgehalt im fertigen Produkte bewegt sich im Mittel zwischen 0,4 und 0,6 Proz. Der Kohlenstoff variiert von 0,07-2,54 Proz. Wird bei Temperaturen über 1000° getempert, so geht der Kohlenstoffgehalt der Gußstücke unter 1 Proz. herunter. Güsse aus dem Tiegel (mit 3 Proz. C) tempern sich leichter als Güsse aus dem Kupolofen (mit 3,4-3,7 Proz. C). Das Rohmaterial für den Temperguß sollte deshalb nicht über 3 Proz. Kohlenstoff, 1,20 Proz. Silicium, höchstens 0,40 Proz. Mangan, 0,10 Proz. Phosphor und unter 0,05 Proz. Schwefel enthalten. Zurzeit kommt als einziges deutsches Temperroheisen fast ausschließlich das von der Kupferhütte in Duisburg aus Kiesabbränden erzeugte Roheisen in Betracht. (Stahlu. Eisen 1904.24, 305.) u

Kupferlaugerei-Verfahren von Payne-Gillies. Von Danvers Power.

Das Verfahren ist bestimmt für die Laugerei von armen Kupfererzen, welche an Kieselsäure zu reich zum Schmelzen sind, und die sich mechanisch nicht anreichern lassen. Die Kupfererze sollen einer sulfatisierenden Röstung unterworfen und mit Wasser gelaugt werden. Zu diesem Zwecke wird das zerkleinerte Erz mit Lauge getränkt, welche von einer früheren Laugung nach dem Ausfällen des Kupfers mit Eisen übrig geblieben ist; gleichzeitig setzt man etwas Pyrit zu und röstet im Flammofen. Hierbei entfällt die Schwierigkeit, das Rösten genau dann zu unterbrechen, wenn gerade alles Kupfer in lösliche Form übergeführt ist, ebenso die Ausgabe für Schwefelsäure, wenn der Punkt überschritten wurde. In Agordo (Italien) vermischte man schon vor 50 Jahren die fein zerkleinerten Erze mit Ferrosulfatlösung, röstete dann 4-5 Monate in Haufen und laugte. Ferrosulfat geht dabei in Ferrisulfat über, die frei werdende Schwefelsäure löst das Kupfer als Sulfat. Der neue Prozeß geht nur schneller vor sich. Das Erz wird zunächst auf weniger als 5 Proz. Schwefel abgeröstet, auf 30 Maschen zerkleinert und mit Lauge getränkt. Oxydische Erze oder solche mit weniger als 5 Proz. Schwefel gaben die höchste Extraktion. Ferrosulfat-Überschuß schadet nichts, nur braucht man später mehr Eisen zur Fällung und Reduktion des gebildeten Ferrisulfates. Die Röstung geschieht bei niederer Temperatur. Bei zu wenig Schwefel ist ein Pyritzusatz erforderlich zur Erzeugung der nötigen Hitze in der Masse und zur Bildung wasserfreien Kupfersulfates. Das Rösten geschieht in mechanischen Röstöfen, die mit Generatorgas geheizt werden. Die heißen gerösteten Erze werden in Behälter mit Wasser entleert, sie sind in 24 Std. ausgelaugt. Die Lösung wird durch Dampf vor der Fällung fast zum Sieden erhitzt und mit Eisen zersetzt. Die dabei entstehenden Ferrosulfatlaugen dienen wieder zum Tränken einer neuen Menge Erz. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 362.)

Kupferverluste in Hochofenschlacken. Von William Heywood.

Nach den Ergebnissen von 2590 Analysen hat Verf. einige graphische Aufzeichnungen veröffentlicht, aus denen man ersieht, in welcher Weise der Kupfergehalt in den Schlacken mit steigendem Kupfergehalte des Steines zunimmt. Sehr wesentlich ist dabei der Kieselsäuregehalt der Schlacken; die mehr basischen eisenreichen Schlacken sind kupferreicher als die kieselsäurereichen. Da das Erz (Magnetkies) nur 10—20 Proz. Kieselsäure enthält, so wird beim Schmelzen noch Quarz zugesetzt. Sehr wichtig war nun die Frage, welcher Kieselsäuregehalt in der Schlacke am meisten ökonomisch sei inbezug auf den Schmelz- und den Konverterprozeß und den Kupferverlust in den Schlacken. Die größte Durchsatzmenge (600 t) wurde mit einer Schlacke mit 32—34 Proz. Kieselsäure erzielt. Nach einem Monatsdurchschnitt bestand die Schlacke aus 31,04 Proz. SiO₂, 51,40 Proz. FeO, 4,84 Proz. Al₂O₃, 6,30 Proz. CaO, 1,37 Proz. MgO, 1,36 Proz. S, 2,01 Proz. Zn, 0,51 Proz. Mn, 0,45 Proz. Cu. Ein zweites Kurvenbild zeigt, wie der Kupfergehalt

der Schlacken mit dem Kieselsäuregehalt wechselt. Bei einem 25-proz. Stein enthält eine Schlacke mit 30 Proz. Kieselsäure 0,44 Proz. Kupfer, mit 33 Proz. Kieselsäure 0,36 Proz. Kupfer. Bei einem 55-proz. Steine schwankt der Kupfergehalt in den beiden Schlackensorten nur zwischen 0,56 und 0,58 Proz. Kupfer. Die Proben stammen von Öfen der Tennessee Copper Company. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 395.) u

Über die Zugutemachung stark schlammbildender und im Nebengestein äußerst fein eingesprengter Gold-Selen-Silbererze. Von M. Merz.

Auf Sumatra wird in Lebong-Donok ein Erz verarbeitet, welches im Durchschnitt 54,21 g Gold und 369,86 g Silber in 1 t enthielt. Nach der Verarbeitung enthielten die Sandrückstände 10,34 g Gold und 108 g Silber, die Schlammrückstände 17,79 g Gold und 289,48 g Silber. Da also nur durchschnittlich 75 Proz. vom Gold und 50 Proz. Silber ausgebracht werden, so ist das jetzige Extraktionsverfahren für die Erze ganz ungeeignet. Gold, Silber und Selen sind im Erze äußerst fein verteilt, und das Gold kann aus den feinsten Schlämmen weder mit Cyankalium, noch mit Königswasser vollständig ausgezogen werden. Der Cyankaliumverbrauch ist sehr hoch, da Selen, Kupfer und Mangan eine Menge davon verbrauchen, der wirkliche Verbrauch beträgt 12 mal so viel, wie für die Edelmetalle nötig sein würde. Eine sehr unangenehme Eigenschaft des Erzes ist die starke Schlammbildung; die Schlämme stören die Laugung und verlängern die Laugezeit bis auf 18 Tage; die Verarbeitung in Filterpressen ist teuer und unvollkommen. Durch Amalgamation lassen sich nur 7,7 Proz. vom Gold und 0,8 Proz. vom Silber gewinnen. Der Gang der Verarbeitung bis jetzt war folgender: Zerkleinerung in Steinbrechern, Pochwerk, Amalgamation auf Kupferplatten, Scheidung von Sand und Schlamm in Spitzkasten, Cyanidlaugerei der Sande durch Perkolation, Laugerei der Schlämme in Filterpressen, Zinkfällung. Konzentrationseinrichtungen sind nicht vorhanden. Verf. beschreibt die Einrichtung genauer und macht Vorschläge zur Umänderung des Verarbeitungssystems. Röstmethoden zur Beseitigung des Selens sind ausgeschlossen, Oxydationsmittel beim Laugen helfen nicht, die Behandlung der Schlämme in verschiedenen Filterpressen bleibt unrationell. Ein einfaches billiges Mittel ist die Dekantation, wozu nur große Bottiche und etwas Kalk erforderlich sind, und wobei das Erz in äußerst feinem Zustande vorhanden sein muß. Verf. bespricht dann die Art und Weise der Umänderung, die Resultate einiger Laboratoriumsversuche und die voraussichtlichen pekuniären Ergebnisse. Hauptbedingung würde sein eine nasse Aufbereitung und Zerkleinerung in Naßkugelmühlen zu Schlamm mit nachfolgender Konzentration, Amalgamation und Verarbeitung durch Dekantation. (Österr. Ztschr. Berg-u. Hüttenw. 1904. 52, 59, 70, 86, 99.) u

Guillets Untersuchungen über Manganstahl. Von A. Ledebur. (Stahl u. Eisen 1904. 24, 281.)

Über die neuerliche Produktionssteigerung schwedischer Hochöfen. Von Tholander. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1904. 52, 124.) Herdfläche und Formenzahl in der Hochofenpraxis. Von F. L. Grammer. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng. New York Meet.)

Grammer. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng., New York Meet.)

Die maschinelle Kohlengewinnung in England. (Österr. Ztschr.

Berg- u. Hüttenw. 1904. 52, 62.)
Rohpetroleum als Heizmaterial bei metallurgischen Verfahren. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1904. 52, 103.)

Neues Separatorsystem zur Anreicherung von Magneteisenerzen des Ingenieurs Emil Forsgren, Falun, Schweden. (Österr. Ztschr. Bergu. Hüttenw. 1904. 52, 139.)

Sperrys Rundherd. Von Edwin A. Sperry. (Transact. Amer. Inst. Mining Eng., New York Meet.)

Bergbau in Korea. Von Herbert Williams. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 355.)

Bleierz in Burnot County, Texas. Von Wm. B. Phillips. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 364.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Das Verfahren Oettli zur Herstellung von Zinkweiß.

Zwischen Zinkelektroden wird eine warme Lösung von Natriumsulfat oder eines anderen alkalischen Salzes der Elektrolyse ausgesetzt. An der Anode bildet sich Zinksulfat oder ein anderes lösliches Zinksalz, an der Kathode Natriumhydroxyd oder ein anderes lösliches Alkali, welches aus der warmen Lösung des Zinksalzes Zinkhydroxyd niederschlägt. Da dieses im Wasser unlöslich ist, so kann es durch Filtration abgeschieden und durch Glühen in das Oxyd übergeführt werden. Die anzuwendende Spannung beträgt 2,5 V., die Stromdichte 10 A. für 1 qdm. Damit erhält man eine genügend hohe Badtemperatur. 1 A.-Std. liefert 3,0 g Zinksulfat, aus denen 1,5 g Zinkweiß erhalten werden. Um also 1 t Zinkweiß in 24 Std. herzustellen, bedarf es eines Aufwandes von 96 elektrischen P.-S. Da das Zinkweiß sehr leicht durch Verbrennen und Verflüchtigen des Zinks sogar aus reinen Mineralien hergestellt werden kann, so ist der Nutzen des elektrolytischen Prozesses nicht abzusehen. (L'ind. électro-chim. 1904. 8, 20.)

Verfahren Harrisson und

Day für die Herstellung von kupfernen Röhren und Blechen.

Das Verfahren stellt eine Verbindung verschiedener Verbesserungen dar, die an den schon längst in Verwendung genommenen Methoden angebracht sind. Die Kathode besteht aus einem senkrecht aufgestellten Kupferzylinder, welcher um seine Achse gedreht wird. Der Elektrolyt wird in tangentialer Richtung gegen sie geschleudert, wo er reich an Kupfer ankommt, während er reich an Säure zur Anode gelangt. Will man vorteilhaft arbeiten, so muß man, namentlich wenn die Kraft teuer ist, eine erhöhte Temperatur anwenden, da diese einen niedrigeren Spannungsunterschied anzuwenden erlaubt. Außerdem ist es vorteilhaft, eine möglichst konzentrierte, aber saure Lösung zu nehmen, deren Konzentration jedoch nicht so weit gehen darf, daß an der Anode eine Kristallisation zu befürchten wäre. Als Elektrolyt eignet sich eine Lösung, welche im Liter 180—190 g kristallisiertes Kupfersulfat und 110—120 ccm Schwefelsäure enthält. (L'ind. électro-chim. 1904. 8, 21.) d

Neues Vernickelungsverfahren.

Ein solches hat Edison angegeben. Nachdem die Oberflächen eines Eisen- oder Stahlstückes auf elektrolytischem Wege mit einem ganz dünnen Nickelüberzuge versehen worden sind, werden sie in einer nicht oxydierenden Atmosphäre, wie Wasserstoff, bis zur Schmelztemperatur des Nickels erhitzt. Die so aufgeschmolzene Nickelschicht haftet so fest, daß weder durch Strecken, noch durch Prägen Risse in sie gebracht werden können. (Gazette de l'Électricien 1904. 26, 257.) d

Die Bedeutung des Kathodenmateriales für die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols.

Von Walter Löb und Roy W. Moore.

Elbs glaubt, die spezifische Wirkung, welche er bei der Reduktion des Nitrobenzols an Zink- und Bleielektroden beobachtet hat, auf chemische Reaktionen zwischen Metall und Depolarisator zurückführen zu müssen. Das durch diese Reaktionen in den Elektrolyten gelangende Metall soll weiterhin durch die Stromwirkung immer wieder auf der Kathode niedergeschlagen werden, so daß die eigentliche Reduktion ein rein chemischer Vorgang und von den elektrischen Verhältnissen unabhängig bleibt. Demgegenüber erteilt Haber die Reduktionsarbeit lediglich den Ionen des Elektrolyten. Nach seiner Auffassung scheiden sich diese Ionen zunächst auf der Elektrodenoberfläche ab und erteilen der Kathode ein bestimmtes, von den Stromverhältnissen und der Natur des Metalles abhängiges Potential. Von der Elektrode aus treten die abgeschiedenen Ionen mit einer Reduktionsenergie, die lediglich von der Größe des Potentials abhängt, in den Elektrolyten zurück. Um zu entscheiden, inwieweit das Kathodenmaterial maßgebend für die Reduktionswirkung ist, wurde an Kathoden aus verschiedenen Metallen oder an Platinelektroden mit Zusatz der entsprechenden Metallverbindungen stets die ganze Reduktion bei konstantem Potential durchgeführt und das Ergebnis der Reduktion quantitativ bestimmt. Als Beispiel wurde die Reduktion von Nitrobenzol in 2-proz. Natronlauge bei einem Kathoden-potential von 1,8 V. gewählt. Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Kathodenmetall bezw. Zusatz	Azoxy- benzol n Proz.	Anilin in Proz.	Kathodenmetall bezw. Zusatz	Azoxy- benzol in Proz.	in
Platin	58,3	36,9	Zink	. 49.3	40,8
Kupfer	59,7	33,2	Zinkhydroxyd		30,1
Kupfer und Kupferpulver	40,6		Blei	. 60,4	30,0
	62,6	28,0	Bleihydroxyd	. 64,7	23,4
Zinnhydroxyd	52,0	41,6	Nickel	. 62,1	34,9
TT' 1 1 1 TT 6	-1.12			CONTROL OF THE PROPERTY OF THE	

Hieraus glauben die Verf. schließen zu können, daß bei gleichem Kathodenpotential stets die gleichen Produkte in ähnlicher Ausbeute entstehen, welches Elektrodenmaterial oder welcher Zusatz zum Elektrolyten auch gewählt wird. Somit bestätigt sich die von Haber zuerst vertretene Anschauung, daß das Kathodenpotential stets das Maß für die Reduktionsenergie ist. (Ztschr. physikal. Chem. 1904. 7, 418.)

Neues Verfahren zur Erzeugung elektrischen Stromes.

Der von James H. Reid und seinem Sohne Allen E. Reid zu Newark (Ver. St.) konstruierte Apparat Dynelectron soll der direkten Erzeugung elektrischer Energie aus dem Brennmaterial dienen. In einer Retorte erzeugtes Leuchtgas wird mit Luft im Verhältnis der Volumina von 1:40 gemischt und in Zellen gepreßt, die aus Guseisen bestehen und einen geschmolzenen Elektrolyten, sowie hohle Kohlenstäbe enthalten. Der Elektrolyt besteht aus Oxyden von Kalium, Natrium und Eisen. Die Kohlenstäbe sind porös und an dem isolierten Deckel der Gefäße befestigt. Das mit Luft gemischte Gas wird in das Innere der hohlen Kohlenstäbe geleitet, dringt durch die Poren in den Elektrolyten und bringt diesen zum Aufschäumen. Das Gefäß wird durch äußere Heizung auf eine Temperatur von etwa 200° C. erhalten, bei welcher der Elektrolyt flüssig bleibt. Bei einem Demonstrationsversuche waren zwei solcher Zellen hintereinander geschaltet, und sie ergaben dann einen Spannungsunterschied von 1,8 V.; bei Kurzschluß durch ein Ampèremeter gaben diese beiden Zellen 50-60 A. Der Nutzeffekt wird von Reid mit 45 Proz. angegeben. Der Elektrolyt, die Kohlen und die eisernen Gefäße sollen keine Veränderung erleiden und daher dauernd in Gebrauch bleiben können. (Electrician 1904. 52, 649.)

Über den Wirkungsgrad der Osmiumlampe. 17)

Von F. G. Baily.

Verf. hat eine Reihe Osmiumlampen mit einer normalen 16-kerz. Glühlampe verglichen, indem er Spannung und Stromstärke änderte. Der Glühfaden war in drei Schleifen gelegt und 40 cm lang. Bei einer Spannung von 55 V. gaben die Lampen eine Lichtstärke von 32 Kerzen. Die folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse:

Spannung	Strom	Kerzen-	Watt	Kerzen	Widerstand
in V.	in A.	stärke	für Kerzen	für Watt	in Ohm
30,3	0,744	2,30	9,80	0,102	40,7
35,4	0,812	4,81	6,00	0,167	43,7
40,4	0,900	8,76	4,26	0,235	45,0
45,5	0,970	14,50	3,04	0,330	46,8
50,5	1,032	22,00	2,37	0,422	48,8
55,6	1,106	32,60	1,89	0,529	50,2
60,6	1,178	45,40	1,57	0,637	51,4
Electrician	1904. 52,	646.)			d

Apparat zur Bestimmung des Eisenverlustes in ganzen Platten.

Während sonst zur Bestimmung des Eisenverlustes aus einzelnen Probeplatten Stücke in Form von Ringen, Rechtecken, Streifen usw. für den Versuch passend ausgeschnitten werden mußten, beschleunigt und verbilligt das von Siemens & Halske erdachte Verfahren der Untersuchung ganzer Platten die Prüfung erheblich. Die Platten werden in eine Trommel, deren Längsseite durch Latten gebildet wird, eingeschoben und bilden einen geschlossenen Zylinder. Die magnetisierenden Leitungsdrähte umgeben die Platte und laufen dem Zylindermantel parallel. (Electrician 1904. 52, 686.)

Die Einwirkung

des Lichtes auf die Formierung der Akkumulatorplatten.

Von D. Tommasi.

Durch vergleichende Versuche mit zwei gleichen Akkumulatorzellen, von denen die eine dem Lichte ausgesetzt, die andere lichtdicht eingeschlossen war, stellte Verf. fest, daß bei der Ladung die dem Lichte ausgesetzten negativen Akkumulatorplatten schneller reduziert wurden als die im Dunkeln gehaltenen. Dagegen formierten sich die positiven Akkumulatorplatten im Dunkeln schneller als im Lichte. Die Kapazität eines Akkumulators bleibt aber praktisch gleich, ob er im Lichte oder im Dunkeln geladen wird. (London Electrical Rev. 1904. 54, 252.) &

Beziehungen zwischen Flammenbogen, Temperatur und Ausbeute an Stickoxyden aus der Luft bei elektrischen Entladungen. Von F. v. Lepel. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 712.)

Ein Verfahren zur Darstellung von Kohlenstoffehloriden. Von E. J. Machalske¹⁸). (Elektrochem. Ztschr. 1904. 10, 265.)

Die Verteilung von Elektrizität auf Schiffswerften und Maschinen-

bauanstalten. Von J. A. Anderson. (Electrician 1904. 52, 697.)

Die Umformung thermochemischer Energie in Volta-Energie und elektromotorische Kraft. Von D. Tommasi. (London Electrical Rev. 1904. 54, 154.)

17. Gewerbliche Mitteilungen.

Neue zweiteilige Holzstoff-Riemenscheiben.

Um die Mängel, die sich bei hölzernen Riemenscheiben auch bei sorgfältigster Auswahl des Materiales nach verhältnismäßig kurzer Zeit herausstellen, zu beseitigen, werden von der Firma Beran & Kneller in Wien und Potschappel bei Dresden zweiteilige Riemenscheiben aus Holzstoff unter starkem hydraulischem Drucke nach folgendem Verfahren hergestellt: Viele Blätter von imprägniertem Holzstoffe übereinander gelegt und unter hydraulischem Drucke fest verbunden bilden einen Block, welcher durch geeignete maschinelle Einrichtung in konzentrische Ringe von verschiedenen Stärken und Durchmessern zerteilt wird. Jeder dieser Ringe bildet einen Scheibenkranz und wird zwecks Herstellung der Riemenscheibe mit 2 Nabenhölzern versehen, worauf der Kranz in zwei Hälften geteilt wird, die wie gebräuchlich auf die Transmissionswelle gesetzt und mittels Schrauben mit dieser verbunden werden. Jeder Kranz ist also ein in sich geschlossenes homogenes Ganzes, woraus sich ergibt, daß er weder von trockener, noch von feuchter Luft und Temperatur beeinflußt wird, daß demzufolge eine solche Holzstoff-Riemenscheibe niemals unrund laufen wird. — Diese Beranscheiben werden von der Holzschleiferei und Holzstoffwarenfabrik Scheeller & Co. in Hirschwang bei Wien seit 2 Jahren hergestellt und sind in Österreich in vielen Fabriken mit bestem Erfolge eingeführt. Das Patent für Deutschland wird von der Firma Beran & Kneller in Potschappel bei Dresden ausgeübt.

Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 292.
 Vergl. amer. Pat. 737 123; Chem.-Ztg. 1903. 27, 901.