

# Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 16. April 1904.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 31.)

No. 8. 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.

### Theoretische Betrachtungen

#### über den Ursprung und das Wesen der chemischen Elemente.

Von W. Hentschel.

Vor 15 Jahren hat Verf. den Gedanken ausgesprochen<sup>1)</sup>, daß man die Materie als eine Häufung strahlender Energie ansehen dürfe, und er entwickelte hierbei eine Vorstellung, wie man sich den Vorgang, der zu dieser Häufung geführt hat, denken könne. Die Auffassung, wie sie Verf. hatte, hat nun durch das Bekanntwerden der radioaktiven Stoffe eine Bestätigung gefunden. Verf. gelangt nunmehr zu folgenden gesetzmäßigen Annahmen: 1. Alle dynamischen Prozesse sind mit Intensitätsverlusten verknüpft; 2. die Intensitäten sinken innerhalb endlicher Zeiten und Räume auf 0; 3. die Beschaffenheit der inneren Arbeit, welche von einem Strahlenbündel geleistet wird, ist je nach den Abständen vom Strahlenmittelpunkte eine verschiedene. Nach der Anschauung des Verf. bilden unsere noch vorhandenen Elemente die Knotenpunkte größter Festigkeit in den flutenden Bewegungen der Energien, denn offenbar stehen wir in einem weit vorgeschrittenen Stadium des „Abbaues“ der Elemente. In den radioaktiven Stoffen finden wir Vorgänge, die wir als letzte Ausklänge vormals gewaltiger materieller Abbauprozesse ansehen müssen. Wenn dieser Prozeß auch für das Radium ausgeklungen sein wird, wird von ihm als stofflicher Rest das Helium übrig geblieben sein, dessen gefestigtes Gleichgewicht in seiner chemischen Indifferenz gegenüber seiner Muttersubstanz zum Ausdrucke gelangt. (Journ. prakt. Chem. 1904. 69, 187.)  $\delta$

#### Neue Formen von Pipetten.

Von B. M. Mukerjee.

Verf. benutzt für das Emporziehen von Brom, Chlorwasser usw. Pipetten von folgender Form: Die Pipette, Fig. 1, besteht aus einem Behälter A, welcher Wasser enthält, einem Rohr B mit einer Kugel b von etwa demselben Fassungsraume wie der Behälter A, das fast bis auf den Boden desselben geht, und einer Pipette C. Zur größeren Sicherheit wird an die Pipette ein Ventil V angebracht, wie Fig. 1 zeigt; oft läßt man es jedoch auch weg. Beim Emporziehen des Wassers in die Kugel b steigt die Flüssigkeit in der Pipette C hoch, ohne daß die Dämpfe mit dem Munde in Berührung kommen. — Eine einfachere Form ist in Fig. 2 gezeichnet, wobei das U-Rohr den Zweck des Behälters A in Fig. 1 erfüllt. (Chem. News 1904. 89, 161.)  $\gamma$

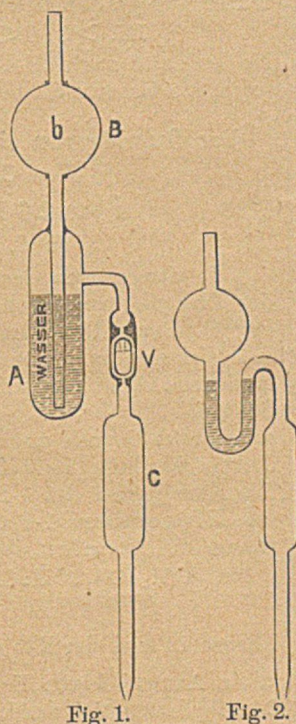


Fig. 1.

Fig. 2.

#### Palladiumkatalyse des Wasserstoffsperoxydes.

Von G. Bredig und M. Fortner.

Die Verf. haben die Katalyse des Wasserstoffsperoxydes  $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  durch Palladium unter Ausführung zahlreicher Messungen genauer untersucht. Als Katalysator diente eine kolloidale Palladiumflüssigkeit, die durch elektrisches Zerstäuben eines 1 mm starken Palladiumdrahtes unter  $\frac{n}{1000}$ -Natronlauge nach Bredig hergestellt war. Aus den mitgeteilten Versuchen, auf die im einzelnen hier nicht eingegangen werden kann, geht hervor, daß in großen Zügen bei der Palladiumkatalyse dieselben Erscheinungen sich bieten wie bei der Platin-, Gold- und Enzym-Katalyse, welche sich nur hin und wieder in ihrer Ausprägung unterscheiden. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 798.)  $\beta$

<sup>1)</sup> Ein naturphilosophisches Problem von Dr. W. Hentschel, Verlag von Th. Fritsch, Leipzig 1889.

#### Beitrag zur Erklärung des Mechanismus der katalytischen Wirkungen des Platinschwarzes.

Von Rudolf Vondráček.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind folgende: 1. Es wurde bewiesen, daß man bei dem Platinschwarz (und ähnlich bei allen Platinmetallen in feinpulverigem Zustande) streng zwei Formen unterscheiden muß: a) Sauerstoff enthaltendes Platinschwarz und b) sauerstofffreies Platinschwarz. Während die erste Form entschieden oxydierend wirkt, kann die andere reduzierende Wirkungen ausüben. 2. Sauerstoff enthaltendes Platinschwarz kann Lösungen von Ammoniak und dessen Salze oxydieren, wobei Stickstoff entsteht. 3. Sauerstofffreies Platinschwarz kann Lösungen von salpetriger Säure und Salpetersäure reduzieren. Dadurch und auch durch den Luftsauerstoff kann es die früheren oxydierenden Eigenschaften wiedergewinnen. 4. Platinschwarz sättigt sich in Ammoniaklösungen mit Stickstoff, und dieser kann aus dem Schwarz durch Kalilauge ausgetrieben werden. 5. Aus 2. und 3. läßt sich der Schluß ziehen, daß die Zersetzung der Ammoniumnitritlösungen durch das Platinschwarz in zwei Perioden verläuft. In der ersten Periode oxydiert das Sauerstoff enthaltende Platin gelöstes Ammoniumnitrit, in der zweiten wird die zurückbleibende salpetrige Säure von nun sauerstofffreiem Platin reduziert. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 39, 24.)  $\delta$

#### Zur Theorie der Verseifung.

Von Fr. Goldschmidt.

Verf. sucht zu zeigen, daß der Vorgang der Verseifung sich zwanglos erklären läßt, wenn man die Fettsäureester aus einem Fettsäureradikalkation und einem Alkoxylanion sich aufgebaut denkt. Bringt man einen aus Glyceroxylanion und Acylkation bestehenden Ester in alkoholische Kalilauge, so trifft er dort auf reichliche Mengen von Äthoxyionen, die offenbar durch Äthylatbildung aus Alkohol und Kali entstehen. Eine Begrenzung dieser Äthylatbildung ist durch das hydrolytische Gleichgewicht zwischen Äthylat, Alkohol, Ätzkali und Wasser gegeben. Es tritt nun eine Ionenreaktion ein, deren Endergebnisse Äthylester und Glycerinat bzw. Glycerin und Alkali in einem wasserhaltigen alkoholischen Medium sind, indem jener durch Austausch des Glyceroxyls gegen Äthoxyl, dieses aus der Einwirkung des Glyceroxyls auf die K'-Ionen entsteht. Da dann die Bildung der Seife aus dem Äthylester nur langsam vor sich geht, so kann es keine Ionenreaktion sein. Die eintretende Reaktion geht von den Komponenten (RCO)' und  $\text{OC}_2\text{H}_5'$  aus und führt zur Seife bzw. deren Ionen K' und (RCOO)' neben Alkohol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Primär dürfte eine Ionenreaktion in gewöhnlicher Weise vor sich gehen. Bei dieser wird die freie Base (RCO'.OH') durch das Alkali in Freiheit gesetzt. Da die Dissoziation des Esters sicher nur eine sehr geringe ist, dürfte undissoziierte Acylbase infolge geringer Acylkationenkonzentration nur in sehr kleiner Menge sich bilden. In dieser Acylbase nimmt nun Verf. eine intramolekulare Umlagerung an, welche ihrerseits erst die Bildung von Fettsäureanionen aus den Acylkationen ermöglicht. Bei Annahme einer normalen Konstitution des Acylrestes würde seine kationische Funktion unerklärlich sein; hat er aber eine gänzlich verschiedene Konstitution, wie das Anion, so ist es möglich, unter Annahme eines vierwertigen Sauerstoffs die basische Funktion des Acyls zu erklären. Die Acylbase hätte man sich dann konstituiert zu denken:  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{O}-\text{OH} \rightarrow (\text{R}-\text{C}\equiv\text{O})' + \text{OH}'$  und die Fettsäure  $\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix} \rightarrow (\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix})' + \text{H}'$ . (Ztschr. Elektrochem. 1904. 10, 221.)  $d$

Die Existenz von Hydraten in konzentrierten wässrigen Lösungen von Elektrolyten. Von H. C. Jones und F. H. Getman. (Chem. News 1904. 89, 157.)

Die elektrische Leitfähigkeit wässriger Lösungen bei hohen Temperaturen. 1. Beschreibung des Apparates. Ergebnisse mit Natrium- und Kaliumchlorid bis zu 306°. Von A. A. Noyes und W. D. Coolidge. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 26, 134.)

Neue Versuche über die Sauerstoffabsorption alkalischer Cerolösungen. Von Emil Baur. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 795.)



## 2. Anorganische Chemie.

Revision des Atomgewichtes von Cerium<sup>2)</sup>.

Von Bohuslav Brauner.

Man hat bis jetzt im ganzen 19 mal das Atomgewicht des Ceriums bestimmt. Mendelejew hat im Jahre 1870 durch die Bestimmung der spezifischen Wärme des metallischen Ceriums dessen Atomgewicht  $Ce = 140$  anstatt des bisherigen 138 festgestellt. Robinson<sup>3)</sup> und Brauner<sup>4)</sup> haben dieselbe Zahl, 140,22—140,26, jedoch jeder nach einer anderen Methode, gefunden. Um diese Frage endgültig zu erledigen, hat Verf. (teilweise mit Batěk, teilweise allein) eine Revision des Atomgewichtes von Cerium vorgenommen. Sie haben nach drei verschiedenen, gewissenhaft ausgeführten Methoden reines Ceriumsulfat gewonnen und das Atomgewicht durch Analyse des Ceriumsulfates und Ceriumoxalates bestimmt. Als Ausgangsmaterial wurde Cerit von Bastras genommen. Auf diese Arbeit und auf Beobachtungen anderer Chemiker gestützt, zieht Verf. folgende Schlüsse: Das Cermaterial, das Wyruboff und Verneuil durch eine Reinigungsoperation gewonnen haben, war nicht so rein wie das vom Verf. durch kombinierte Reinigungsmethoden erhaltene, und das Atomgewicht  $Ce = 139,38$  ist zu niedrig. Das Oktohydrat des Cersulfates verliert seinen gesamten Wassergehalt nicht bei 250°, wie Wyruboff und Verneuil angeben, sondern das Salz enthält bei etwa 630° noch 0,01 Proz.  $H_2O$ , bei etwa 650° fängt es schon an, sich zu zersetzen. Wenn man das Salz bei niedrigeren Temperaturen trocknet, bekommt man mit den von Wyruboff und Verneuil gefundenen identische Zahlen. Die Zusammensetzung des Certetroxydes  $Ce_2O_4$  ist gegenüber den Angaben von Schützenberger<sup>5)</sup>, Wyruboff, Verneuil und Kölle<sup>6)</sup> konstant. Das ausgeglühte Certetroxyd nimmt auch in fest verschlossenen Gläsern an Gewicht zu, was sich durch Okklusion von Luft auf der Oberfläche des feinen Certetroxydpulvers erklären läßt. Das reinste, durch Glühen von nach verlässlichen Methoden gereinigtem Sulfat gewonnene Certetroxyd ist nicht weiß, sondern hat einen Stich ins Gelbe (Chamois), im Gegenteil wird die weiße Farbe des Ceroxydes durch Beimengungen von Verunreinigungen  $SiO_2$ ,  $AgO$  verursacht. Auf Grund dieser Arbeit wurde das Atomgewicht des Cers  $Ce = 140,25$  von der internationalen Atomgewichtskommission für 1904 als am richtigsten befunden. (Rozspravy čes. Akad. 1904. 12, 5.) *jc*

## Über das flüssige Hydrosol des Goldes. II.

Von A. Gutbier und F. Resenscheck.

Vor einiger Zeit<sup>7)</sup> hat A. Gutbier über ein einfaches Verfahren zur Darstellung eines äußerst beständigen blauen Goldsoles berichtet, welches auf der Reduktion einer neutralen verdünnten Goldchloridlösung (1:1000) mit einer ebenfalls stark verdünnten wässrigen Lösung von Hydrazinhydrat (1:2000 bis 1:10000) beruht. Nachdem nunmehr die Verf. gefunden hatten, daß Phenylhydrazin Goldchloridlösungen zwar sehr energisch reduziert, seiner Zersetzungsprodukte wegen aber nicht zur Darstellung reiner und haltbarer kolloidaler Lösungen geeignet ist, haben sie das Chlorhydrat der Base angewandt. Verschiedene Vorversuche zeigten, daß sich unter Anwendung dieses Reduktionsmittels das flüssige Hydrosol des Goldes in den verschiedensten Färbungen: rot, rotviolett, violett, blaviolett, blau und sogar grün, gewinnen läßt. Die Verf. haben daher die Farbenumschläge mit Lösungen von bestimmtem Gehalte und unter Anwendung von Meßbüretten ziffernmäßig festgestellt. Die dialysierten Lösungen lassen sich bequem ohne Zersetzung filtrieren und aufkochen; bei starkem Einengen durch Kochen scheidet sich ebenso wie bei dem Eindunsten der flüssigen Goldsole im Vakuum das Gel ab. Durch Schütteln mit Tierkohle oder mit Baryumsulfat werden die so gewonnenen kolloidalen Lösungen glatt entfärbt. Die Gewinnung von rotem, violett und blauem Goldsol nacheinander eignet sich ausgezeichnet zu einem Vorlesungsversuche: In einem großen Becherglase verdünnt man 5 ccm einer Goldchloridlösung 1:1000 mit 300 ccm Wasser und läßt aus einer Bürette, welche man mit einer frisch bereiteten Lösung von 1 g Phenylhydrazinchlorhydrat in 250 ccm Wasser angefüllt hat, 0,2—0,5 ccm des Reduktionsmittels einfließen. Bei dem Umrühren mit einem Glasstabe erscheint die Flüssigkeit tief rot gefärbt. Fügt man nun weiter tropfenweise von der Reduktionsflüssigkeit zu, so findet in dem Hydrosol ein Farbenumschlag nach violett statt, bis nach Zugabe von 5 ccm die Goldlösung rein violettblau erscheint. Bei weiter erfolgreicher Reduktion schlägt die Farbe in blau um, bis das Hydrosol bei 12 ccm tief blau gefärbt ist. Bei Anwendung von konzentrierten Goldchloridlösungen erhält man eine tief grüne Färbung, und das so gewonnene Hydrosol koaguliert sehr rasch; diese grüne Modifikation läßt sich nicht dialysieren, scheint also schon eine feine Suspension von Metall und kein Kolloid mehr zu sein. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 39, 112.) *δ*

<sup>2)</sup> Vergl. auch Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 65.<sup>3)</sup> Proc. Roy. Soc. 1885. 37, 150.<sup>4)</sup> Monatsh. Chem. 1885. 6, 785.<sup>5)</sup> Compt. rend. 1895. 120, 663.<sup>6)</sup> Inaugural-Dissert. Zürich 1898.<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 212.

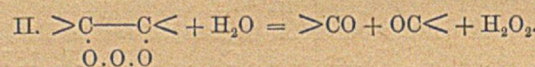
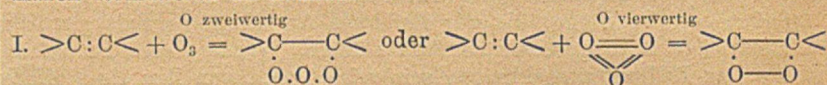
## 3. Organische Chemie.

## Über die Wirkungsweise des Ozons bei der Oxydation.

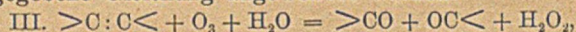
## Ein Beitrag zur Chemie des Sauerstoffs.

Von C. Harries.

In früheren Mitteilungen<sup>8)</sup> hat Verf. gezeigt, daß man mittels Ozons verschiedene Gruppen organischer Verbindungen oxydieren kann, nämlich Alkohole zu Aldehyden, Jodbenzol zu Jodosobenzol, weiter besonders ungesättigte Körper unter Aufspaltung an der doppelten Bindung zu Aldehyden bzw. Ketonen. Bei letzteren Reaktionen muß man folgendes unterscheiden: 1. Direkte Einwirkung von Ozon auf die Substanz ohne Lösungsmittel unter Kühlung (oder in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln); 2. Einwirkung von Ozon auf die Substanz bei Gegenwart von Wasser. Erstere Einwirkungsart führt bei den ungesättigten Körpern ohne Gasentwicklung zu peroxyartigen Verbindungen, während die zweite in vielen Fällen Spaltung an der Stelle der doppelten Bindung zu Aldehyden bzw. Ketonen hervorruft, wobei meistens Wasserstoff-superoxyd in reichlicher Menge nachweisbar ist. Die Bildung der peroxyartigen Verbindungen scheint der Spaltung in Aldehyde bzw. Ketone bei Gegenwart eines dissoziierenden Lösungsmittels voranzugehen und das Wasserstoffsuperoxyd seine Entstehung dem Zerfall der primären Produkte zu verdanken. Diese Primärprodukte sind, einmal entstanden, verhältnismäßig beständig; sie bilden dicke, farblose oder hellgrüne Öle von eigentümlichem, erstickendem Geruch, sie sind zum Teil (beim Mesityloxyd und Acrolein) furchtbar explosiv, zum Teil aber auch nicht, z. B. bei Kohlenwasserstoffen. Was die Zusammensetzung dieser durch Ozon entstehenden Peroxyde anbelangt, so hat Verf. für einige Fälle ermitteln können, daß an eine Doppelbindung 3 Atome Sauerstoff addiert werden. Dies gilt sowohl für Körper mit einer, wie mit zwei ungesättigten Bindungen. Es lagert sich also die Molekel  $O_3$  einfach an. Zum Unterschiede von den schon bekannten Peroxyden, welche von den neuen Körpern in bezug auf oxydierende Eigenschaften wohl noch übertroffen werden, nennt Verf. sie Ozonide. — Verf. glaubt, die Wirkungsweise des Ozons auf ungesättigte Verbindungen folgendermaßen formulieren zu können:



Tritt bei Gegenwart von Wasser gleich Spaltung ein, so darf die schon früher angegebene Gleichung angewendet werden:



sie bedeutet zugleich die Überführung des Ozons in Wasserstoffsuperoxyd, die bisher nicht bekannt war. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 839.) *β*

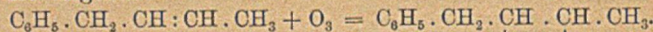
## Über Ozonide von einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

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

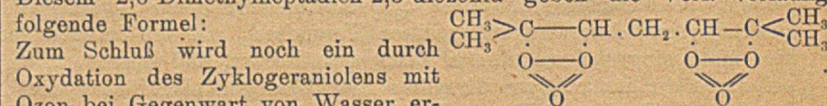
## Über 2,6-Dimethylheptadien-2,5-diozonid.

Von C. Harries und Richard Weil.

In der ersteren der beiden genannten Arbeiten wird die Oxydation der Phenylbutene durch Ozon besprochen. Bei Gegenwart von Wasser entsteht Benzaldehyd und Phenylacetaldehyd, bei peinlichstem Ausschluß von Wasser aber ein Ozonid, ein dicker, farbloser Sirup, der unangenehm erstickend riecht und, auf Platinblech erhitzt, verpufft. Mit konzentrierter Schwefelsäure betupft, zersetzt er sich unter Verkohlungsartiger Explosion, dabei tritt Geruch nach Ozon auf. Der Körper setzt aus Jodkalium Jod in Freiheit, färbt fuchsin-schweflige Säure, entfärbt Indigolösung. Die Konstitution des 1-Phenylbuten-2-ozonids, welches durch Oxydation des Klageschen 1-Phenylbutens-(2) entsteht, ist nach der Verf. Annahme die folgende:



Ebenso ist auch der Klagesche Kohlenwasserstoff  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : C \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \end{array}$  unter Ausschluß von Feuchtigkeit oxydiert worden zu dem 1-Phenyl-3-methylbuten-(2)-ozonid. — Die zweite Arbeit behandelt das unter den gleichen Bedingungen aus 2,6-Dimethylheptadien-(2,5) entstehende Ozonid, welches ähnliche Eigenschaften zeigt wie das oben beschriebene, nur intensiver stechend riecht, stärker explodiert und stärker oxydiert. Diesem 2,6-Dimethylheptadien-2,5-diozonid geben die Verf. vorläufig folgende Formel:



Zum Schluß wird noch ein durch Oxydation des Zyklogeraniols mit Ozon bei Gegenwart von Wasser erhaltenes dickes Öl, anscheinend ebenfalls ein Ozonid, besprochen. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 845.) *β*

<sup>8)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1933, 2998, 3001, 3658; 1904. 37, 612.



### Über die Kondensation zwischen aromatischen Nitrokörpern und Verbindungen mit reaktionsfähigen Methylengruppen.

Von Arnold Reißert.

Bereits früher ist (Janovsky, ferner Willgerodt, sowie B. v. Bittó) beobachtet worden, daß Lösungen mehrfach nitrierter Benzolderivate bei Gegenwart von Alkalilauge intensive Färbungen zeigen, wenn man sie mit gewissen Aldehyden oder Ketonen versetzt. Verf. hat diese Reaktionen aufzuklären versucht und folgende Ergebnisse erhalten. Es hat sich gezeigt, daß die Farbeerscheinungen nicht als Gruppenreaktion von Aldehyden bzw. Ketonen aufzufassen sind, sondern daß auch andere Körper, welche bewegliche Wasserstoffatome in Gestalt einer an negative Komplexe gebundenen Methylengruppe enthalten, zu den in Rede stehenden Färbungen führen; es zeigte sich nämlich, daß alkoholische Dinitrobenzollösungen, welche mit Natriumalkoholatlösungen versetzt sind, nicht nur von den früher (Bittó) angegebenen Aldehyden und Ketonen, sondern auch durch Benzylcyanid, Malonsäureester, Cyansäureester und ähnlich konstituierte Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur blau bis violettrot gefärbt werden. Im allgemeinen sind diese Färbungen wenig beständig; sie gehen bald durch rot und braunrot in reines Braun über. Diese braunen, alkalischen Lösungen werden durch Wasser nicht gefällt, wenn Natrium in genügender Menge angewendet wurde, um alles Dinitrobenzol der Reaktion zugänglich zu machen. Die wässrig-alkoholischen Lösungen geben mit Säuren versetzt tief braune Niederschläge, die Reaktionsprodukte sind also säureartiger Natur, im übrigen aber anscheinend von äußerst komplexer Konstitution. Versuche mit Nitrobenzol, *o*- und *p*-Nitrotoluol zeigten, daß auch bei diesen Verbindungen (am besten in der Hitze) Braunfärbung und Bildung tief gefärbter saurer Körper auftritt. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 831.)  $\beta$

### Herstellung des flüchtigen Nitroresorcins.

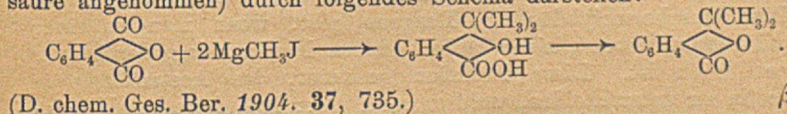
Von Hugo Kauffmann und Erwin de Pay.

Das von den Verf. eingeschlagene Verfahren zur Herstellung des flüchtigen Nitroresorcins besteht im wesentlichen darin, daß das Resorcin zunächst sulfuriert und dann erst nitriert wird, und daß aus der entstandenen Verbindung wieder die Sulfogruppen abgespalten werden. Die günstigsten Ergebnisse lieferten folgende Verhältnisse: In 150 g rauchender Schwefelsäure (spez. Gew. 1,875) wurden unter Erwärmen auf dem Wasserbade nach und nach 22 g fein gepulvertes Resorcin eingetragen; dieses löst sich rasch auf, und nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung der Resorcindisulfosäure. Man läßt erkalten und in den durch fließendes Wasser gekühlten Brei eine Mischung von 12,6 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) und 40 g rauchender Schwefelsäure (spez. Gew. 1,875) unter guter Turbinenrührung einfließen. Dabei wird der weiße Brei mehr gelb und immer dünner, bis schließlich alles in Lösung gegangen ist. Man läßt nun stehen, gibt dann auf je 100 g des Reaktionsproduktes etwa 60 ccm Wasser hinzu und destilliert mit Wasserdampf, den man nach einiger Zeit überhitzt. Nitroresorcin geht in reichlicher Menge (50—60 Proz. bei den Laboratoriumsversuchen) über; durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man es in schönen, orangefarbenen Nadeln vom Schmelzp. 85°. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 725.)  $\beta$

### Zur Darstellung von Dialkylphthaliden.

Von Hugo Bauer.

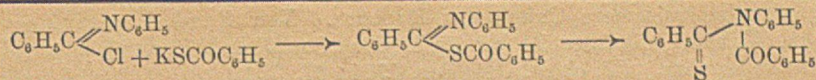
Recht leicht und mit einer Ausbeute von 75—80 Proz. der theoretischen erhält man nach dem Verf. das Dimethyl- und Diäthylphthalid,  $C_6H_4 \begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{matrix}$  bzw.  $C_6H_4 \begin{matrix} C(C_2H_5)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{matrix}$ , wenn man die bekannten Grignard'schen Magnesiumalkyljodide auf Phthalsäureanhydrid (unter Kühlung) einwirken läßt. Der Verlauf der Reaktion läßt sich (als Zwischenprodukt wird die in freiem Zustande nicht existenzfähige *o*-Oxyisopropylbenzoesäure angenommen) durch folgendes Schema darstellen:



### Über einige Thiodiacylanilide.

Von George S. Jamieson.

Die Absicht des Verf. war eine Untersuchung der Verbindungen, welche sich durch Einwirkung von Imidchloriden auf einige Salze von Thiosäuren und Thioaniliden bilden. Tschugaeff hat eine Reihe gefärbter Verbindungen beschrieben, welche er durch Einwirkung von Anilidimidchloriden auf Kaliumxanthate erhalten hatte. Er sah diese Verbindungen als Imidothioanhydride oder als Imidoxanthide an. Verf. ist jedoch zu der Ansicht gelangt, daß Tschugaeffs Verbindungen Dithiodiacylanilide sind. Wenn Benzanilidimidchlorid und Kaliumthiobenzoat in Benzol zusammengebracht wurden, so fand bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaktion statt. Es wurde eine hellrote Verbindung erhalten, die sich beim Erhitzen als beständig erwies. Die Reaktion ging nach folgendem Schema vor sich:

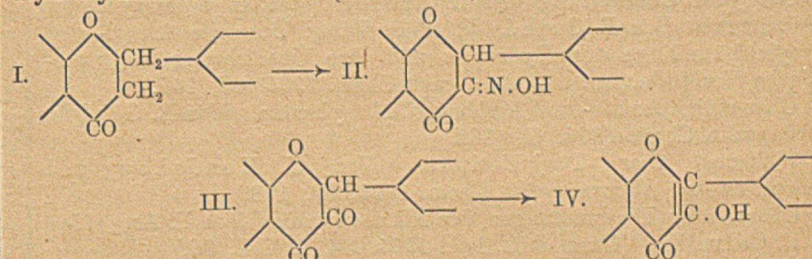


Dasselbe Diacylanilid wurde erhalten bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Thiobenzanilides. In ähnlicher Weise gaben Benzanilidimidchlorid und Kalium-*p*-bromthiobenzoat das orange gefärbte *p*-Brombenzoylthiobenzanilid,  $C_6H_5CSN(C_6H_5)COC_6H_4Br$ , welches sich beim Schmelzen nicht umlagerte. *p*-Brombenzanilidimidchlorid und Kaliumthiobenzoat ergaben die isomere Verbindung, das Benzoylthio-*p*-brombenzanilid  $BrC_6H_4CSN(C_6H_5)COC_6H_5$ ; auch diese Verbindung erfuhr keine metastatische Umlagerung beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt. Benzanilidimidchlorid und Natriumthiobenzoat-*p*-toluid gaben eine hellgelbe Verbindung. Diese entstand auch bei der Einwirkung von Benz-*p*-toluidimidchlorid auf das Natriumsalz des Thiobenzanilides. Der gelben Verbindung wird die Amidinformel  $C_6H_5C \begin{matrix} \diagup \quad \diagdown \\ NC_6H_5 \\ N \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \\ CSC_6H_5 \end{matrix}$  beigelegt, weil die Substanz beim Erhitzen beständig ist und durch Alkali nicht leicht angegriffen wird. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 26, 177.)  $\gamma$

### Synthese des 2-Oxyflavonols.

Von St. v. Kostanecki und V. Lampe.

Die Verf. haben versucht, die Flavanone nach folgendem Plane in Oxyflavone umzuwandeln. Es wurde angestrebt, aus den Flavanonen (I) Isonitrosoflavanone (II) zu erhalten, die alsdann unter Abspaltung von Hydroxylamin in Flavonole (III oder IV) übergeführt werden könnten:



Durch Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure auf eine warme alkoholische Lösung des 2-Methoxyflavanons (dargestellt durch Paarung des Benzaldehyds mit dem Chinacetophenonmonomethyläther) entsteht in guter Ausbeute das Isonitroso-2-methoxyflavanon, welches sich dann durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in das 2-Methoxyflavonol (schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 204—205°) überführen läßt. Durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure läßt sich das 2-Methoxyflavanol entmethylieren, und man erhält schließlich das 2-Oxyflavanol, das aus 50-proz. Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 233—234° kristallisiert. Verschiedene Derivate werden beschrieben. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 773.)  $\beta$

### Synthese eines Isomeren des Fisetins.

Von St. v. Kostanecki und S. Kugler.

Veratrumaldehyd wurde mit Chinacetophenonmonomethyläther bei Gegenwart von starker Natronlauge kondensiert und das entstandene 2,3,4'-Trimethoxyflavanon (nach dem im vorstehenden Referate angegebenen Verfahren) mit Amylnitrit und Salzsäure behandelt. Das so erhaltene Isonitroso-2,3,4'-trimethoxyflavanon ergab beim Kochen mit Säuren das 2,3,4'-Trimethoxyflavanol, welches durch Entmethylieren in das 2,3,4'-Trioxylflavanol übergeführt wurde. Dieses ist isomer mit dem Fisetin, welches letzteres das 3,3',4'-Trioxylflavanol ist und somit nur eine von den vorhandenen Hydroxylgruppen an einer anderen Stelle enthält. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 779.)  $\beta$

### Synthese des Fisetins.

Von St. v. Kostanecki, V. Lampe und J. Tambor.

Die in den vorstehenden Arbeiten erwähnte Methode der Umwandlung von Flavanonen in Flavonole läßt sich zur Synthese von Fisetin, Galangin, Kämpferol, Quercetin usw., die alle einen Resorcin- bzw. einen Phloroglucinkern enthalten, nicht direkt benutzen, da bei der Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf Resacetophenonmonoäthyläther bzw. Phloracetophenondimethyläther bei Gegenwart von Natronlauge statt der Flavanone die mit diesen isomeren *o*-Oxychalkone entstehen. Es wurde nun aber gefunden, daß die *o*-Oxychalkone durch längeres Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in farblose Verbindungen verwandelt werden, die durch Kochen mit absolutem Alkohol Flavanone ergeben. Die Synthese des Fisetins gelang danach in folgender Weise: Das aus dem 2'-Oxy-4'-äthoxy-3,4-dimethoxychalkon dargestellte 3-Äthoxy-3',4'-dimethoxyflavanon liefert beim Nitrosieren das Isonitroso-3-äthoxy-3',4'-dimethoxyflavanon, welches durch Kochen mit Mineralsäuren unter Abspaltung von Hydroxylamin in das 3-Äthoxy-3',4'-dimethoxyflavanol übergeht. Durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure läßt sich die letztere Verbindung vollständig entalkylieren, und es resultiert das 3,3',4'-Trioxylflavanol, welches in der Tat mit dem Farbstoffe des Rhus cotinus, dem Fisetin, identisch ist. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 784.)  $\beta$



Über stereoisomere Oxime des Dypnons. Von Ferd. Henrich und A. Wirth. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“<sup>9)</sup> kurz berichtet worden. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 731.)

Über die Einwirkung des Formaldehyds auf  $\alpha$ -Pikolin. Von A. Lipp und J. Richard. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 737.)

Metallorganische Synthesen der Acylcamphor. Von J. W. Brühl. (Inhalt: I. Synthesen mittels Natriums. II. Magnesiumorganische Synthesen der Acylcamphor. III. Zinkorganische Synthesen von Acylcamphor. IV. Einwirkung von Magnesium und Essigester auf  $o,o$ -Dibrom- und  $o,o$ -Dijodcamphor. V. Einwirkung von Magnesium und Essigester auf Bromformylcamphor.) (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 746.)

Chemische und physikalische Eigenschaften und Konstitution der Acylcamphor. Von J. W. Brühl. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 761.)

Synthese des 2,4'-Dioxyflavonols. Von St. v. Kostanecki und M. L. Stoppani. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 781.)

Versuche zur Synthese gelber Pflanzenfarbstoffe. Von St. v. Kostanecki und J. Tambor. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 792.)

Über Dioxy-cumaron. — Kondensationsprodukte des Dioxy-cumaronons mit Aldehyden. — Über Gallorubin. Von W. Feuerstein und K. Brass<sup>10)</sup>. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 817, 821, 827.)

Über den Hexahydro-*m*-toluylaldehyd. Von A. E. Tschitschibabin. Hierüber ist ebenfalls schon kurz berichtet worden<sup>11)</sup>. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 850.)

Über das Phenylbenzochinon und einige Derivate des Biphenyls. Von Fr. Fichter und A. Sulzberger. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 878.)

Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterozyklische Verbindungen. Von R. Stollé. V. Abhandlung: Über die Acetyl- und Benzoylabbkömmlinge des Hydrazins und ihre Überführung in heterozyklische Verbindungen. (Journ. prakt. Chem. 1904. 69, 145.)

Über einige Amido- und Amidooxydiphenylamine. Von R. Gnehm. (Journ. prakt. Chem. 1904. 69, 161.)

Weiteres über Thujyl-derivate. Von J. Kondakow und V. Skworzow. (Journ. prakt. Chem. 1904. 69, 176.)

Über einige Umwandlungen der Nitrosopyrrole. Von F. Angelico und E. Calvello. (Gazz. chim. ital. 1904. 34, 1. Vol., 38.)

Über einige Hydroxamsäuren. Von A. Angeli und F. Angelico. (Gazz. chim. ital. 1904. 34, 1. Vol., 50.)

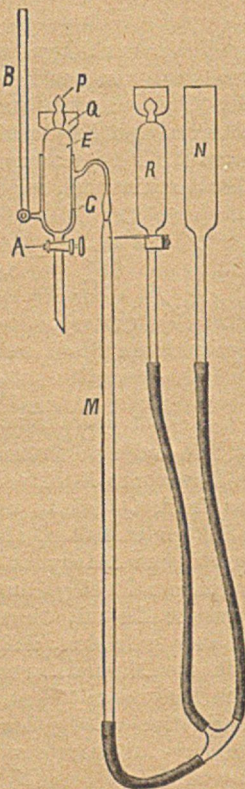
#### 4. Analytische Chemie.

##### Neues Gasvolumeter.

Von J. Gruszkiewicz.

Das Gasvolumeter des Verf., in welchem alle bis jetzt bekannten gasvolumetrischen Analysen ausgeführt werden können, besteht, wie nebenstehende Skizze andeutet, aus einem zylindrischen, mit Abfluhahn *A* versehenen Glasgefäß *G*, welches mit der Bürette *B* und dem Gasmessrohr *M* in Verbindung steht. In das Gefäß *G* ist ein durch Glasstopfen *P* zu verschließendes Rohr *E* eingeschlossen. Um die Verschlüsse vollständig gasdicht zu machen, werden sie mit Quecksilberbechern *Q* versehen. Die oben erweiterten Glasgefäße *R* und *N* dienen, wie bekannt ist, als Gasreduktionsrohr bzw. als Niveauruhr.

Will man z. B. Nitroschwefelsäure analysieren, so werden die drei Röhren *M*, *R*, *N* mit Quecksilber gefüllt, sodann beide Hähne geschlossen, das Niveauruhr wird gesenkt, und durch den Hahn *A* werden 15–20 ccm Quecksilber in das Reaktionsgefäß eingesaugt. Hierauf öffnet man den Hahn der Bürette, hebt das Niveauruhr, bis der Quecksilberspiegel im Meßrohr nicht ganz zum Nullpunkte reicht, schließt den Hahn und reduziert das abgeschlossene Luftvolumen in bekannter Weise. Das Volumen betrage z. B. 1,4 ccm. Jetzt beschickt man die Bürette mit der zu prüfenden Nitroschwefelsäure, läßt hiervon unter Senken des Niveaurohres 3 ccm in das Reaktionsgefäß eintreten und sorgt durch wiederholtes Heben und Senken des Niveaurohres für eine innige Berührung der Säure mit dem Quecksilber. Findet im Meßrohre keine Gaszunahme mehr statt, so wird das Gasvolumen auf 760 mm und 0° reduziert und hierauf abgelesen. Beträgt das Volumen z. B. 90 ccm, so muß man hiervon 1,4 + 3 ccm subtrahieren. Für die meisten Analysen dürfte ein Reaktionsgefäß von 50 ccm bis 60 ccm Inhalt und ein Gasmessrohr von 100 ccm genügen. (Ztschr. anal. Chem. 1904. 43, 85.)



#### Bestimmung

##### des Natriumperchlorates in einem käuflichen Natriumnitrat.

Von H. Lemaître.

Die Bestimmung beruht auf der Reaktion:



Für ein Nitrat, welches weniger als 4 Proz. Perchlorat enthält, sind die Mengenverhältnisse 5 g Chilialpeter und 3 g reines und trockenes Natriumsulfit. Das Sulfit und das Nitrat werden im trockenen und pulverigen Zustande miteinander gemischt und in einen Platintiegel gebracht. Man erhitzt vorsichtig bis zum ruhigen Schmelzen, läßt erkalten und nimmt mit Wasser auf. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, und man gießt in sie 200 ccm einer siedenden 4-proz. Baryumnitratlösung ein. Den Niederschlag läßt man absitzen und filtriert. Die mit 8,2 ccm etwa normaler Natronlauge, danach mit 1,2 g Natriumpersulfat versetzte Lösung wird zum Sieden erhitzt und danach filtriert. Die klare, mit den Waschwässern vereinigte Flüssigkeit wird mit einer schwachen Essigsäurelösung genau neutralisiert (Phenolphthalein als Indikator). Man titriert mit  $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat (Kaliumchromat als Indikator). Der Prozentgehalt des Chlors kann auch durch Wägung des durch  $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat ausgefallenen Silberchlorids bestimmt werden. Chlorate und Jodate werden gleichfalls durch das Natriumsulfit zu Chloriden und Jodiden reduziert. (Monit. scient. 1904. 4. Sér. 18, I. 253.)

##### Über die jodometrische Bestimmung des Eisens im Oxydzustande.

Von Rodolfo Namias und Luigi Carcano.

Die Verf. arbeiten nach der Prüfung anderer Methoden nach folgender Methode: Die durch Salpetersäure oxydierte Eisensalz enthaltende Lösung wird mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne eingedampft. Den Rückstand löst man in der kleinsten Menge Salzsäure auf und verdünnt die Flüssigkeit so weit mit Wasser, bis man 1–2 Proz. Eisen in der Lösung hat. Man neutralisiert die Lösung fast vollständig mit Natriumcarbonat, gibt konzentrierte Salzsäure hinzu, um 5–10-proz. Salzsäure zu bekommen, und 5–10 ccm reines Chloroform. Man läßt mehrere Stunden (am besten 12 Std.) stehen, indem man den geschlossenen Kolben ab und zu schüttelt. Man bestimmt das frei gewordene Jod mit einer titrierten Natriumhyposulfitlösung in Gegenwart von Stärke. Es ist notwendig, daß man nebenbei einen Versuch in Gegenwart derselben Menge Chloroform und Jodkalium anstellt, welches in einer kleinen Menge Wasser gelöst und mit der gleichen Menge Salzsäure versetzt wird, welche man bei der Analyse verwendet. Auf diese Weise findet man stets, daß eine kleine Menge Jod frei wird; diese Jodmenge muß natürlich vom Gesamtjod abgezogen werden. — Die Verf. haben versucht, eine analoge Methode für die Bestimmung des Kupfers als Cuprichlorid zu benutzen, und befriedigende Resultate erhalten. (Monit. scient. 1904. 4. Sér. 18, I. 254.)

##### Neue Farbreaktionen des Phenacetins.

Von Et. Barral.

1. Das Phosphormolybdänsäure-Reagens gibt beim Hinzufügen zu einer wässrigen Phenacetinlösung einen lebhaft gelben Niederschlag, der in der Wärme unlöslich ist. 2. Das Mandelinsche Reagens gibt mit einer Phenacetinlösung in der Kälte eine olivgrüne Färbung; beim Erhitzen wird die Flüssigkeit braunrot, schließlich schwarz. 3. Wenn man eine Phenacetinlösung mit Natriumpersulfat erhitzt, so entsteht eine Gelbfärbung, die durch längeres Erhitzen orange wird. 4. Bromwasser färbt Phenacetinkristalle beim Erhitzen rosa, während die Flüssigkeit orangegelb wird; beim Erkalten setzt sich allmählich ein brauner Niederschlag ab. 5. Das Millonsche Reagens erzeugt beim Erhitzen mit Phenacetin eine Gelbfärbung, welche rot wird; es entwickelt sich Salpetrigsäureester, und es entsteht ein gelber Niederschlag. (Journ. Pharm. Chim. 1904. 6. Sér. 19, 237.)

##### Zwei neue Reaktionen des Acetanilides.

Von Et. Barral.

Das Phosphormolybdänsäure-Reagens gibt, wenn man es einer Acetanilidlösung zusetzt, einen lebhaft gelben Niederschlag, der in der Wärme löslich ist. Diese Reaktion gestattet, das Acetanilid vom Phenacetin zu unterscheiden, welches auch einen lebhaft gelben Niederschlag gibt, der aber in der Wärme unlöslich ist. — Das Mandelinsche Reagens erzeugt beim Eingießen in eine Acetanilidlösung eine Rotfärbung, die rasch in grünlich braun übergeht. Mit Phenacetin ist die Färbung in der Kälte olivgrün; sie wird in der Wärme braunrot. (Journ. Pharm. Chim. 1904. 6. Sér. 19, 237.)

##### Konservierung des Diffusionsaftes.

Von Herrmann.

Fortgesetzte Versuche zeigten, daß bei geeigneter Arbeitsweise (75–80° C. schon im 2. Diffuseur), normaler Rübe und peinlicher Reinhaltung der Probehähne und -gefäße Saftproben gewonnen werden, die sich (in verschlossenen Gefäßen) binnen 2 Std. nicht verändern, demnach weit haltbarer sind, als man meist glaubt; die scheinbare Trockensubstanz bleibt sogar mindestens 4 Std. unverändert. Hiernach ist die beste Methode zur Kontrolle der Diffusionsäfte: Entnahme von Einzel-

<sup>9)</sup> Chem.-Ztg. 1904. 28, 188.

<sup>10)</sup> Vergl. Chem.-Ztg. 1903. 27, 846.

<sup>11)</sup> Chem.-Ztg. 1904. 28, 304.



proben aus mehreren Meßkästen jeder Batterie (alle 2 oder 4 Std.), sofortige Spindelung und Polarisation, und Vergleich mit der Spindelung einer kontinuierlichen Durchschnittsprobe. Von den üblichen Konservierungsmitteln schützt  $\frac{1}{20}$  Vol. Bleiessig für längere Zeit (bis mindestens 36 Std.) vollkommen; Chloroform (0,5—1 Proz.) bietet keinen ausreichenden Schutz (nach 1 bzw. 2 Std. ist die Polarisationsabnahme schon 0,05—0,13 bzw. 0,15—0,20 Proz.), ebensowenig 0,05 Proz. Sublimat oder Formaldehyd. (Zentralb. Zuckerind. 1904. 12, 701.)

Mit Recht weist Verf. darauf hin, daß die neuerdings von Friedrich gemachten Angaben über Gewinnung haltbaren und äußerst reinen Diffusionsaftes durch Zusatz noch viel geringerer Mengen Formaldehyd ganz unwahrscheinlich sind. — Desgleichen ergeben des Verf. Versuche, daß die von Steffen und anderen behauptete rasche Zerstörung von 1—1,5 Proz. Zucker und der entsprechend große unbestimmbare Zuckerverlust durch Mikroben innerhalb der Diffusionsbatterie in den Tatsachen keinerlei Stütze findet. Ebensowenig erfolgt, wie Parallelversuche zeigten, ein solcher Verlust bei der Rübenanalyse, und falls wirklich Fabriken 1—1,5 Proz. Verlust bei der Diffusion haben sollten, müssen dessen Quellen ganz andere sein, als sie Steffen annehmen will.

### Über das Verhalten gewisser organischer Verbindungen gegenüber Blut mit besonderer Berücksichtigung des Nachweises von Blut.

Von Oscar Adler und Rudolf Adler.

In der vorliegenden Arbeit haben die Verf. sich die Aufgabe gestellt, eine größere Anzahl von chemischen Verbindungen, die durch Oxydation eine Farbenreaktion erfahren, systematisch auf ihr Verhalten gegenüber Blut zu untersuchen. Aus der angeführten Tabelle ist ersichtlich, daß sich die einzelnen Vertreter der angeführten Gruppen (Amidokörper, Phenole, Säuren) bei der angegebenen Behandlung in verschiedener Weise äußern, und zwar derart, daß im allgemeinen bei den höheren Gliedern eine größere Empfindlichkeit zu bemerken ist. Im Anschluß an diese Versuche haben die Verf. eine Reihe leicht oxydabler Leukobasen der Triphenylmethanreihe untersucht. Es stellte sich heraus, daß sich die Gruppe des Malachitgrüns und die Rosanilinderivate zu dem genannten Zwecke am vorteilhaftesten eignen. Die übrigen Triphenylmethanfarbstoffe, ferner die Eosine und Rhodamine führten nicht zu einem günstigen Resultate. Auch andere Körper können analoge Reaktionen hervorrufen, die Eisenoxydsalze, die Rhodansalze, ferner gewisse oxydierende Fermente (indirekte Oxydasen), denen allen die Fähigkeit zukommt, bei Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd als indirekte Oxydationsmittel zu wirken. In tierischen, Leukocyten führenden Flüssigkeiten (Harn, Speichel, Eiter) werden oxydierende Fermente zu vermuten sein, welche durch Kochen zerstört werden können. Eiter, der Spuren von Blut enthält, wird naturgemäß auch nach dem Kochen die Reaktionen geben. Im Gegensatz zu den früheren Körpern werden andererseits reduzierende Substanzen auch einen störenden Einfluß ausüben können; Harnsäure vermag die Empfindlichkeit der Leukomalachitprobe herabzumindern, doch kann man die letztere ausscheiden, falls man analog wie Weber bei der Guajakprobe vorgeht. Aus allem geht hervor, daß selbst die geringsten Spuren von Blut (10000-fache Verdünnung) durch einige der genannten Reaktionen zu erkennen sind, so daß beim negativen Ausfall der Proben wohl mit Sicherheit auf die Abwesenheit von Blut geschlossen werden kann. — Zum Nachweis von Blutflecken haben sich die Verf. des Leukomalachitgrüns bedient. Der zu untersuchende Fleck wird mit dem Reagens gut durchtränkt und hierauf mit einer 3-proz. Lösung von Wasserstoffsperoxyd übergossen. Handelt es sich um einen Blutfleck, so wird dieser sofort intensiv grün; auf andere Körper, die einen positiven Ausfall der Probe bedingen, ist natürlich Rücksicht zu nehmen. — Zum Nachweise von Blut in Wasser dürften sich Leukomalachitgrün, Kristallviolettleukobase und ferner das Benzidin empfehlen. Das zu prüfende Wasser wird mit etwas Wasserstoffsperoxyd und einigen Tropfen Essigsäure versetzt und hierauf einige ccm der Benzidinlösung hinzugefügt; bei Gegenwart von Blut tritt prachtvolle Grünfärbung ein; auch nach dem Kochen gibt bluthaltiges Wasser die Reaktion. Das Leukomalachitgrün und Benzidin eignen sich auch zum Nachweise von Blut im Harn, wenn man nach Analogie der Weberschen Modifikation der Guajakprobe vorgeht. Zum Nachweise von Blut in den Fäces empfiehlt sich Benzidin. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 41, 59.)

Zur Geschichte und Ausführung des mikroskopischen Blutnachweises nach L. Teichmann. Von H. Kunz-Krause. (Pharm. Zentralb. 1904. 45, 257.)

Zur Titration des Formaldehydes. Von L. Vanino. (Pharm. Zentralb. 1904. 45, 259.)

Der mikrochemische Nachweis des Zuckers. Von E. Senft. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1904. 42, 357.)

## 5. Nahrungsmittelchemie.

### Über einige Methoden

#### zur Bestimmung des Fettes in der abgerahmten Milch.

Von L. Vanzetti.

Es ist mehrmals darauf hingewiesen worden, daß einzelne Fettbestimmungen in der abgerahmten Milch untereinander stets, je nach

den angewandten Methoden, mehr oder weniger abweichen. Man weiß aber, daß die Unterschiede im allgemeinen nicht über 0,05 Proz. des Fettes in der Milch geschätzt werden können. Trotzdem die direkten Extraktionsmethoden (Behandlung der Milch mit Äthyläther-Petroleumäther, wie nach der Gottlieb-Röseschen Methode und dergl.) sich mehr und mehr einzubürgern scheinen, hat die Methode der Extraktion aus dem Trockenrückstände ihren Platz noch nicht eingebüßt. Verf. hat Parallelversuche angestellt, um festzustellen, wie weit man sich auf eines der letztgenannten Verfahren (Extraktion des auf Sand getrockneten und im Mörser zerriebenen Magermilchrückstandes mit Äther nach Soxhlet) verlassen kann. Unter verschiedenen Bedingungen der Ausführung dieses Verfahrens erhält man verschiedene Resultate, welche im Vergleich mit anderen Methoden nicht selten Unterschiede über 0,1 Proz. zeigen. Je nach der Menge der angewandten Milch bzw. des Sandes, je nach dem mehr oder weniger tiefen Zerreiben der trockenen Mischung im Mörser, fallen die Resultate der Extraktion höher oder niedriger aus. Aus den zahlreichen Bestimmungen mit verschiedenen Magermilchproben geht deutlich hervor, daß diese Methode bei einfacher Behandlung fast immer zu zweifelhaften Resultaten führt, die meistens zu niedrig zu sein pflegen, da die kleinen Caseinkörner die Fettkügelchen hartnäckig einschließen und die Extraktion, seitens des Äthers nie oder erst nach mehreren Stunden eine vollständige werden lassen. Deshalb stellt die Methode überhaupt nie hinsichtlich Genauigkeit und Stetigkeit zufrieden und eignet sich nicht besonders in solchen Fällen, wo man mehrere Analysen schnell und genau auszuführen hat. Ein Vergleich zwischen dem Gerberschen Verfahren für Magermilch unter Anwendung der sogenannten Präzisionsbutyrometer und Adams Extraktion führt zu sehr gut übereinstimmenden Resultaten und spricht wohl zu Gunsten der Anwendbarkeit der Methode auch bei sehr magerer Milch, wenn man nur die unentbehrlichen Bedingungen mit Bestimmtheit einzuhalten weiß. (Nach eingesandtem Autoreferat, Sitzung der Società chimica di Milano vom 2. April 1904.)

### Methode zum Nachweise von Fluoriden und anderen Antiseptics in Butter.

Von A. Leys.

Verf. schmilzt auf dem Wasserbade 150—200 g Butter in einer Porzellanschale. Nach 3—4 Std. hat sich die geschmolzene Fettsubstanz genügend geklärt. Man gießt nun den größten Teil von ihr ab. In der Schale bleibt das Schmelzwasser zurück, welches Casein enthält und mit der übrigen Fettsubstanz bedeckt ist. Ohne sich um diese zu kümmern, und während die Schale noch heiß ist, gießt man 30 bis 35 ccm siedende 2-proz. Pikrinsäurelösung hinzu und läßt erkalten. Am folgenden Tage durchsticht man den Fettkuchen und läßt einen Teil der darunter befindlichen Flüssigkeit auf ein Filter laufen. Das Filtrat ist absolut klar und gelb gefärbt. Um nun Fluoride nachzuweisen, braucht man nur einige Tropfen einer Calciumsalzlösung hinzuzufügen und zu erhitzen. Wenn Fluoride zugegen sind, erhält man bisweilen in der Kälte, meistens beim Kochen einen Niederschlag, welcher die Flüssigkeit undurchsichtig macht. Man vervollständigt in diesem Falle den Nachweis der Fluoride, indem man mit der Asche von der Butter die Reaktion mit Siliciumfluorid ausführt. Der Nachweis von Alkalifluorboraten und -fluorsilicaten geschieht auf dieselbe Weise. Als Calciumsalz läßt sich zum Nachweise des Fluors zwar Calciumchlorid verwenden, doch empfiehlt Verf. folgendes Reagens: Man löst 10 g Zitronensäure in einer gewissen Menge Wasser, und wenn dieses im vollen Sieden ist, wirft man gefälltes Calciumphosphat hinein, bis ein ungelöster Überschuß von diesem übrig bleibt. Man filtriert und füllt auf 100 ccm auf. Von diesem Reagens gibt man 1 ccm zu 10 ccm des klaren Filtrates von dem mit Pikrinsäure versetzten Schmelzwasser der Butter und erhitzt. Um die Calciumcitrophosphatlösung aufbewahren zu können, setzt man ihr einige Tropfen Formol zu. In dem Reagenrohr, welches die Flüssigkeit enthält, die zum Nachweise der Fluoride gedient hat, kann man gleichfalls die Anwesenheit eines Konservierungsmittels mit Phenolfunktion auffinden. Man braucht nur einen Tropfen einer Eisenoxydsalzlösung einfallen zu lassen; eine Braunfärbung würde dann ein solches Mittel anzeigen. Die Borsäure weist man im zurückgelassenen, nicht abfiltrierten Schmelzwasser nach. Man bringt dieses in eine Porzellanschale und erhitzt es auf dem Sandbade. Das Wasser fängt an zu verdampfen, und hierauf sublimiert der größte Teil der Pikrinsäure. Man kann danach ohne Gefahr die Schale in eine mäßig erhitzte Muffel bringen und allmählich höher erhitzen. Es tritt rasch Veraschung ein, und der Nachweis der Borsäure ist nun nicht schwer. (Journ. Pharm. Chim. 1904. 6. Sér. 19, 238.)

### Über den Nachweis des Saccharins in Getränken.

Von Villiers, Magnier de la Source, Rocques und Fayolle.

Die Verf. haben auf Grund ihrer Untersuchungen folgende Arbeitsweise zum Nachweise des Saccharins in Getränken angenommen: Die durch Abdampfen oder Abdestillieren vom Alkohol befreite Flüssigkeit wird, schwach sauer, durch einen Überschuß von neutralem Bleiacetat gefällt; wenn die Flüssigkeit nicht sauer genug erscheint, so gibt man



1 Proz. Eisessig hinzu. Der Bleiüberschuß wird mittels eines Überschusses von Schwefelsäure aus der Lösung abgeschieden; danach filtriert man. Die so erhaltene saure Lösung wird dreimal mit der Hälfte ihres Volumens an kristallisierbarem Benzol ausgeschüttelt. Die zum Teil abdestillierte Benzollösung gibt beim Schütteln mit  $\frac{1}{5}$  einer 1-prom. Eisenoxydlösung durch ihre Färbung die An- oder Abwesenheit von Salicylsäure an. Man destilliert dann den Rest des Benzols ab, ohne die Eisenoxydlösung abzuschneiden, um den Verlust eines Teiles vom Saccharin zu vermeiden. Die verbleibende wässrige Lösung wird mit 10 ccm 10-proz. Schwefelsäure angesäuert und auf dem Wasserbade unter allmählichem Zusatze von Kaliumpermanganat in gesättigter Lösung bis zur bleibenden Färbung erhitzt. Wenn nun die Lösung zuviel Schwefelsäure enthält, wird das zur folgenden Extraktion verwendete Benzol trüb und führt trotz Dekantieren und Filtrieren Schwefelsäure mit fort, welche das Saccharin beim Abdampfen des Lösungsmittels verkohlt. Die so erhaltene Flüssigkeit wird sodann dreimal mit der Hälfte ihres Volumens Benzol geschüttelt, die abgegossene, filtrierte Benzollösung wird auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird mit 2 ccm heißem Wasser aufgenommen. Ein Tropfen der Lösung wird zum Nachweis des Zuckergeschmacks benutzt. Wenn das Resultat positiv ist, so gießt man den Rest der Flüssigkeit in ein Reagensrohr, die Schale wird mit 2 ccm einer 10-proz. Natronlauge von 36° nachgespült. Die vereinigten Flüssigkeiten werden zur Trockene verdampft. An das Reagensrohr wird dann durch zwei Kautschukbänder derart ein Thermometer befestigt, daß sein unteres Ende mit dem Boden des Reagensrohres abschneidet. Das Ganze bringt man in ein erhitztes Bleibad und hält es darin 3 Min. auf 270°. Der Rückstand wird in  $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Benzol geschüttelt, dieses nach dem Abgießen und Filtrieren mit 5 ccm einer 1-prom. Eisenoxydlösung geschüttelt. Man bemerkt die für die Anwesenheit von Salicylsäure charakteristische Violettfärbung, wenn das behandelte Produkt Saccharin enthält. (Rev. génér. Chime pure et appl. 1904. 7, 144.)  $\gamma$

## 6. Agrikulturchemie.

Ist zum Zwecke der Verbesserung der hiesigen Braugerste europäische oder amerikanische Saatgerste zur Verteilung an amerikanische Landwirte und landwirtschaftliche Versuchsstationen auszuwählen?

Von R. Wahl.

Das vom Verf. an das landwirtschaftliche Ministerium der Verein. Staaten abgegebene Gutachten über den relativen Wert amerikanischer und außeramerikanischer Gersten befaßt sich im ersten Teile mit der Frage, ob das neue in Deutschland anerkannte System der Beurteilung der Braugerste auf rationeller Grundlage beruht. Die Beurteilung der Gerste nach äußeren Merkmalen ist bis jetzt in allen Ländern die übliche und maßgebende gewesen, und erst in letzter Zeit ist man in Deutschland, namentlich durch die Ausführungen Haases angeregt, dazu gekommen, dem Stickstoff- oder Eiweißgehalte der Gerste beim Ankauf größere Rechnung zu tragen. Eine gute Braugerste soll nicht über 10 Proz. Eiweiß haben. Abgesehen davon, daß sich eiweißreiche Gerste schwieriger verarbeiten soll und die Qualität des Bieres leidet, geben auch echte Gersten Malze mit niedrigerer Extraktausbeute. Es sind jedoch schon verschiedene Stimmen laut geworden, welche sich gegen die Ausführungen Haases und deren Anhänger wenden, so Cerny, Jalowetz u. a. Die englischen Brauereien ziehen importierte stickstoffreichere Gerste ihren einheimischen proteïnarmen Gersten vor. In Amerika schreibt man schon seit Jahren die vorzügliche Haltbarkeit der Biere einer verständigen Berücksichtigung der Eiweißstoffe bei Auswahl des Braumaterials und Durchführung der Brauoperation zu, und Verf. hält eine eiweißreiche Gerste für eine bessere Braugerste als eine eiweißarme. Die geschätztesten Braugersten Amerikas haben alle mehr als 10 Proz., Primaware, von Minnesota stammend, enthält 13,45 Proz. und brauchbare Braugersten aus gleicher Gegend sogar 15,16 Proz. Eiweiß. Es herrschen also in bezug auf die Wertschätzung der Gerste nach ihrem Eiweißgehalte die verschiedensten Ansichten. (Sep.-Abdr. aus der Amer. Brew. Rev. 1904, 1. März.)  $\rho$

## Verwertung des sogen. Samenrüben-Strohes.

Von Briem.

Rosam hat die schon früher erwähnte neue Mühle (auf der man alle Sorten Stroh, Maiskolben, Ölkuchen usw. vorzüglich mahlen kann) benutzt, um Samenrüben-Strohmehl darzustellen; aus diesem nebst Melasse (1:1) hat er ein Melassendauerfutter bereitet, das an Kühe mit großem Vorteile verfüttert wurde, so daß eine gute finanzielle Verwertung dieses Strohes nunmehr gesichert ist. (Zentralbl. Zuckerind. 1904. 12, 700.)  $\lambda$

## Rübenblätter-Trocknung.

Von Naehrich.

Durch Trocknung der Rübenblätter könnten in Deutschland etwa 16 Mill. dz zu 6 M = 96 Mill. M Futterwert gewonnen werden. Der Morgen lieferte 1903 neben 100 dz Rüben 89 dz Blätter, was einem

Mehrertrage von 20—30 M, unter Umständen bis 45 M entspricht, so daß diese Frage sehr wichtig ist. Verf. hat mit dem Trockenverfahren von Büttner-Meyer und Petry-Hecking sehr gute Resultate erzielt; Sperbers Apparate bewähren sich nicht (nach Rasmus, weil sie sich nur für gereinigte, d. h. gewaschene Blätter eignen). (D. Zuckerind. 1904. 28, 662.)

Auf großen Domänen mit ausgebreitetem Eigenbau von Rüben werden die Vorteile der Blättertrocknung gewiß groß sein; wie sie sich in anderen Fällen gestalten, steht wohl noch dahin.  $\lambda$

## 8. Physiologische, medizinische Chemie.

### Über die Bestimmung

### der anorganischen Bestandteile in menschlichen Organen.

Von M. Dennstedt und Th. Rumpf.

Durchdrungen von der Bedeutung der Mineralbestandteile im lebenden Organismus im gesunden und kranken Zustande, haben die Verf. Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Blutes und verschiedener menschlicher Organe in Krankheiten begonnen und sind dabei von der Ansicht ausgegangen, daß nur die in der Körperflüssigkeit gelösten anorganischen Bestandteile von physiologischer Bedeutung seien, daß man daher die löslichen und unlöslichen Salze gesondert bestimmen müsse, und daß die bei der Veraschung entstehende Schwefelsäure und Phosphorsäure völlig gleichgültig sind, und daß nur die im lebenden Organismus fertig gebildeten und zirkulierenden eine physiologische Rolle spielen können. Die Analysen wurden nach folgendem Verfahren ausgeführt: Etwa 100 g Blut oder mit Hilfe der Fleischmaschine zerkleinertes Organ wurden in einem geräumigen Kolben mit 1 l kaltem Wassers übergossen und 24 Std. stehen gelassen, dann aufgekocht und nach dem Erkalten auf 2 l aufgefüllt. Eine abgemessene Menge, z. B. 500 ccm, wurde zur Ausfällung der Eiweißsubstanzen mit 50 ccm einer konzentrierten Tanninlösung versetzt, einen Tag stehen gelassen und ein aliquoter Teil, 200 ccm, abfiltriert. In 100 ccm wurde dann die Schwefelsäure, in 100 ccm die Phosphorsäure bestimmt. Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurde einfach mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryum gefällt, für die Phosphorsäure wurde mit Salpetersäure angesäuert, mit Molybdänlösung gefällt usw. Zur Bestimmung des in löslicher Form vorhandenen Eisens und Kalkes wurde ein aliquoter Teil der klar filtrierten Flüssigkeit, etwa 300—400 ccm, eingedampft, der Rückstand verascht und in verdünnter Salzsäure gelöst. In dieser Lösung wurde das Eisen nach Zusatz von Natriumacetat als Phosphat gefällt und bestimmt und im Filtrate der Kalk als Oxalat. Zur Bestimmung des Gesamteisens und Kalkes, sowie zur Bestimmung der Magnesia und der Alkalien wurde die ursprüngliche Substanz benutzt. 2—10 g der auf dem Wasserbade getrockneten Substanz wurden ohne jeglichen Zusatz vorsichtig verascht, mit wenig Salzsäure extrahiert, und der Rückstand weiter geglüht, bis fast sämtliche Kohle verbrannt war. Die durch Ausziehen mit Salzsäure gewonnene und filtrierte Lösung wurde dann auf 250 ccm aufgefüllt und davon 100 ccm für die Bestimmung des Eisens, des Calciums und des Magnesiums verwendet, indem man nach Übersättigen mit Ammoniak essigsäures Ammonium zusetzte und mit Essigsäure ansäuerte. Der entstandene Niederschlag von Eisenphosphat wurde nach einigem Stehen in der Wärme filtriert. Aus dem essigsäuren Filtrate wurde der Kalk mit oxalsaurem Ammonium, aus dem Filtrate davon die Magnesia mit Ammoniak gefällt. 100 ccm dienen zur Bestimmung der Alkalien, und zwar wurde zunächst mit Baryt und Eisenchlorid gekocht, filtriert, der überschüssige Baryt mit Schwefelsäure entfernt, die letzten Spuren von Kalk mit Ammoniak und kohlensaurem Ammonium gefällt, filtriert, eingedampft und nach Zusatz von etwas Schwefelsäure, um die etwa noch vorhandenen Chloride in Sulfate umzuwandeln, geglüht und gewogen. In der so gefundenen Menge der Alkalisulfate wurde noch die Schwefelsäure bestimmt und daraus Kalium und Natrium berechnet. Zur Bestimmung des Chlors und des Phosphors wurde der nicht entfettete, von der Wasserbestimmung stammende, bis zum konstanten Gewichte getrocknete Rückstand benutzt. Dieser Rückstand wurde mit konzentrierter Salpetersäure unter Zusatz von Silbernitrat erhitzt und nach der Zerstörung der organischen Substanz das Chlor entweder titrimetrisch oder gewichtsanalytisch bestimmt. Aus dem vom Silber befreiten Filtrate wurde die durch Oxydation entstandene Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammonium gefällt und schließlich als Magnesiumpyrophosphat gewogen. Der Gesamtschwefel wurde nach Asbóth durch Zerstören der Substanz mit Soda und Natriumsuperoxyd im Nickeltiegel bestimmt. Die Verf. fanden nun, daß von allen Organen, einschließlich des Blutes, nur die Leber stets einen Überschuß von Säure enthielt, mit Ausnahme eines einzigen Falles, während umgekehrt das Blut nur ein einziges Mal Überschuß an Säure besaß. Von den übrigen Organen verhält sich das Herz mit wenigen Ausnahmen fast immer wie das Blut, die anderen zeigen bald Säure, bald Base im Überschuß. Die Verf. machen dann noch genaue Angaben über die Berechnung und Zusammenstellung der so gewonnenen analytischen Daten und sind der Ansicht, daß die nach ihrem Verfahren gefundenen Werte von größerer Bedeutung sind als die alten durch



Veraschung gefundenen, die auf die wirkliche Menge und Art der zu Lebzeiten in den Organen enthalten gewesenen Mineralbestandteile keinen Rückschluß gestatten; sie ersuchen alle Fachgenossen, tierische Organe, im besonderen Blut, in der vorgeschlagenen Weise zu untersuchen, um durch gemeinsame Arbeit genügendes Material zusammenzubringen. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 41, 42.)  $\omega$

### Die Monaminosäuren des Salmins.

Von Emil Abderhalden.

Nachdem Kossel im Salmin ebenfalls eine Monoaminosäure, welche der Aminovaleriansäure zu entsprechen schien, nachgewiesen hat, war es von hohem Interesse, durch eine möglichst genaue Bestimmung der am Aufbau der Protaminmolekel beteiligten Verbindung die Stellung der Protamine zu den übrigen Eiweißkörpern zu präzisieren. Verf. wandte daher auf das Protamin der Lachstestikel, das „Salmin“, die Estermethode an. Als Spaltungsprodukte des Salmins wurden mit Sicherheit nachgewiesen: Alanin, Leucin und  $\alpha$ -Pyrrolidincarbonensäure. Als wahrscheinlich vorhanden zu bezeichnen sind Phenylalanin und Asparaginsäure. Durch diesen Befund ist nachgewiesen, daß das Protamin „Salmin“ gegen die gewöhnlichen Eiweißkörper nicht scharf abgegrenzt ist. Das Salmin ist kein einfacher Eiweißkörper; es steht gewissermaßen am Ende einer kontinuierlichen Reihe von Eiweißkörpern, deren anderes Ende durch die fast gar keine „Diaminosäuren“ aufweisende Seide gebildet wird. Den Übergang von den Protaminen zu den gewöhnlichen Eiweißkörpern dürften die Histone bilden. Die Bildung des Salmins aus den komplizierten Eiweißkörpern dürfte sich gleichfalls über die Histone vollziehen. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 41, 55.)  $\omega$

### Über das Kryogenin. Seine Ausscheidung.

Von René Couraud.

1. Farbreaktion des Kryogenins im Harn. Unter allen Farbreagentien, die angegeben worden sind, hat das Phosphormolybdänsäure-Reagens allein dem Verf. ausgezeichnete Resultate gegeben. Wenn man zu 10 ccm Harn einige Tropfen (2—4) dieses Reagens hinzufügt, so erhält man eine schwach grünstichige Blaufärbung; bisweilen entsteht ein reichlicher blauer Niederschlag, welcher die Färbung nicht beeinflusst. 2. Nachweis des Kryogenins im Harn. Dem Verf. ist es gelungen, das Kryogenin in Kristallen aus Harn nach Einnahme des Mittels zu isolieren. Er hat die Löslichkeit des Kryogenins in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20° bestimmt. Aus dem Harn schied Verf. das Kryogenin folgendermaßen ab: 3 l Harn wurden mit neutralem Bleiacetat versetzt. Nach dem Filtrieren wurde der Harn in Gegenwart von Sand abgedampft und mit Salzsäure gewaschen. Den Rückstand extrahiert man mit Chloroform, die gelb gefärbte Chloroformlösung wird filtriert, danach bis zur Trockne abgedampft. Den Rückstand zieht man mit Ligroin aus und läßt die nach dem Filtrieren erhaltene Lösung zunächst an der Luft, sodann im Vakuum in einer kleinen Glasschale verdunsten. 3. Ausscheidung. Mit dem Phosphormolybdänsäure-Reagens hat Verf. das Auftreten und das Verschwinden des Kryogenins im Harn verfolgen können. Bei einer einzigen Gabe scheidet sich das Kryogenin sehr rasch aus; bei längere Zeit dauernder Anwendung des Kryogenins scheidet es sich sehr langsam aus. Das Kryogenin häuft sich auch im Körper an. (Journ. Pharm. Chim. 1904. 6. Sér. 19, 344.)  $\gamma$

## 12. Technologie.

### Chemisch-analytische Studien über den Salinenbetrieb.

Von Leopold Schneider.

Verf. behandelt in einer ausgedehnten Arbeit eine Reihe Fragen, die für den Salinenbetrieb von praktischer Bedeutung sind. Man nimmt das Calcium in der Lösung allgemein in der Form von Sulfat an, wenn die gefundene Schwefelsäure für die Bindung des Elementes ausreicht. In dem Steinsalz kommt Calcium nur als Sulfat vor, wenn sich in den Solen später Calciumchlorid findet, so ist dieses durch Umsetzung von Gips mit Alkalichlorid entstanden. Weiter studiert Verf. die Frage der Verbindungen des Magnesiums und der Alkalien in Solen und Mutterlauge und findet, daß bei größerer Verdünnung die Menge des Magnesiumsulfates zunimmt, die Sulfatmenge der Alkalien sich vermindert. Eine Menge Versuche betrifft die Wechselersetzung der Chloride und Sulfate des Magnesiums und der Alkalien in ihren Lösungen. Die Meinungen über die chemische Zusammensetzung der Salze des Meeres gehen weit auseinander. Der durchschnittliche Gehalt des Meerwassers ist folgender: 2,1 Proz. Cl, 0,006 Br, 0,24 SO<sub>4</sub>, 1,1 Na, 0,03 K, 0,14 Mg, 0,04 Ca. Van't Hoff nimmt im Meerwasser folgendes Verhältnis der Bestandteile an: 100 NaCl, 2,2 KCl, 7,8 MgCl<sub>2</sub>, 3,8 MgSO<sub>4</sub>. Nach des Verf. Versuchsergebnissen müßte man die Zusammensetzung der Salze im Meere, wie folgt, annehmen: 2,6 Proz. NaCl, 0,06 KCl, 0,55 MgCl<sub>2</sub>, 0,25 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,14 CaSO<sub>4</sub>, während sich nach der bisher üblichen Berechnungsweise 2,8 NaCl, 0,06 KCl, 0,4 MgCl<sub>2</sub>, 0,2 MgSO<sub>4</sub>, 0,14 CaSO<sub>4</sub> ergeben. Dann teilt Verf. Vorschläge für die Trennung der Chloride von den Sulfaten in festen Salzen mit. Weiter wird eingehend die Lös-

lichkeit der Salze behandelt, die Verdichtungen beim Auflösen und deren Regelmäßigkeiten. Den Schluß bildet eine Studie über die Verdunstung des Meerwassers zum Zwecke der Salzgewinnung, wobei namentlich die Ausfällung der einzelnen Salze behandelt und der Einfluß der Mutterlauge auf die Reinheit der Speisesalzprodukte besprochen wird. (Österr. Ztschr. Berg- und Hüttenw. 1904. 52, 95, 110, 153, 177.)  $\omega$

### Über Steffens Brühverfahren.

Von Pellet.

Verf. weist darauf hin, daß Dewalds Angaben nur das eine beweisen, daß die Art der bisher in Altfelde üblichen Rübenanalyse ganz unrichtig ist, in allem übrigen jedoch völlig unzureichend sind; im übrigen gelangt er zu den nämlichen Schlußfolgerungen wie Strohmeyer. (Journ. fabr. sucre 1904. 45, 14.)  $\lambda$

### Das Steffensche Brühverfahren.

Einer sehr ausführlichen Verhandlung, an der sich Köhler, Herzfeld, Rapp, Pfeiffer, Steffens, Rössiger u. a. beteiligten, ist wesentlich zu entnehmen: 1. Viele Fabriken untersuchen den Zuckergehalt der Rüben unzureichend, und solchen gegenüber liefert Steffens Methode allerdings ein höheres Resultat. 2. Bei richtiger Analyse erhält man dieselben Ergebnisse wie nach Steffen, dessen Überzucker daher nicht existiert. 3. Einzelne Fabriken haben fast keine, andere ganz erhebliche Verluste bei der Diffusion, was sehr verschiedene Ursachen haben mag und bei einem Preßverfahren vermutlich ebenso vorkommen würde. 4. Die Rentabilität des Brühverfahrens hängt vom Preise für das Zuckerfutter ab, der nach Herzfeld berechtigterweise „etwas höher sein kann als der für im übrigen gleich zusammengesetzte Melassenschnitzel“. — Rapp (Steffens Vertreter) teilt dem gegenüber mit, daß Steffen die Richtigkeit der Herzfeldschen Analysen bezweifelt; im Laboratorium und durch den Betrieb sei ganz bedeutend mehr Zucker gewonnen worden als beim Diffusionsverfahren; der Preis von 9—12 M für das Zuckerfutter sei vielfach erzielt worden, und es liegt kein Grund vor, sein Sinken zu befürchten, da an Mais, Hafer, Kleie und Futtergerste bisher jährlich etwa 24 Mill. Ztr. im Werte von 250 Mill. M eingeführt wurden und alle Rüben ganz Deutschlands höchstens 30 Proz. dieser Menge ergeben könnten. (D. Zuckerind. 1904. 28, 657.)  $\lambda$

### Regelung der Alkalität.

Von Wg.

Verf. verweist auf die Wichtigkeit dieser Regelung und führt Zahlenbeispiele an, die insbesondere den Einfluß der Alkalität auf die Reinheit der Ablaufsirupe und Melassen darlegen sollen. (D. Zuckerind. 1904. 28, 668.)  $\lambda$

### Naudets Verfahren für Zuckerrohr.

Von Harvey.

Dieses Verfahren ist eine Übertragung des von Naudet für Rüben ausgearbeiteten auf Rohr und besteht in einer Extraktion des einmal gepreßten Rohres in einer Art Naudetscher Diffusionsbatterie und in einer zweiten Pressung der extrahierten Rückstände. Der Zuckerverlust soll weit geringer, die Saftverdünnung weit kleiner sein als bei den üblichen analogen Methoden. (Intern. Sugar Journ. 1904. 6, 165.)  $\lambda$

### Passburgs Vakuum-Trockenverfahren.

Von Bartz.

Zu Schmidlins Bericht ist zu bemerken, daß beim Fertigtrocknen außerhalb des Apparates letzterer nur je 5—6 Std. beansprucht wird, also binnen 24 Std. viermal mit Broten beschickt werden kann; der Rest des Wassers entweicht in den üblichen Stuben binnen 36—48 Std., bei grobkörnigen oder leichtgekochten Broten noch rascher. Bei Würfelplatten beträgt die komplette Trockendauer 6 bzw. 3½ Std. (D. Zuckerind. 1904. 28, 670.)  $\lambda$

Die künstlichen Seiden. Von Otto N. Witt. (Verhandl. d. Vereins zur Beförder. des Gewerbefleißes 1904, Sitzungsberichte 71.)

Zuckerindustrie in Hawaii. Von Kay. (Intern. Sugar Journ. 1904. 6, 167.)

Zuckerindustrie in Ägypten. (Intern. Sugar Journ. 1904. 6, 169.)

Aussichten der Rübenzuckerindustrie in England. (Intern. Sugar Journ. 1904. 6, 178.)

Zuckerindustrie und Rübenbau in England. Von Stein. (Intern. Sugar Journ. 1904. 6, 182.)

## 14. Berg- und Hüttenwesen.

### Schwedische Erzscheideapparate.

Magnetische Erzscheider zur Aussonderung und Anreicherung von Eisenerzen benutzt man seit 1885. Seit 1894 ist dann eine ganze Reihe verschiedener Erzscheidertypen in den nordischen Eisenerzfeldern konstruiert und benutzt worden. Ein wesentlicher Fortschritt trat nach Einführung des Wetherillschen Prinzipes der magnetischen Aufbereitung schwach magnetischer Substanzen ein. Es werden 7 Typen schwedischer Scheidersysteme genauer besprochen in bezug auf Konstruktion und Wirkung. Es sind dies der „Monarch“-Separator, einige Systeme von Gröndal, das von Heberle, Fröding, Ericksson, Forsgren. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1904. 52, 165.)  $\omega$



**Zur Frage der Eisenerzbewertung.**

Von O. Simmersbach.

Durch Verbesserungen der Winderhitzung ist die Verwendbarkeit verschiedener Eisenerze zu speziellen Eisensorten und damit die Bewertung der Erze eine ganz andere geworden als früher. Für die Bewertung der Erze kommt hauptsächlich der Koksverbrauch in Betracht; die Höhe des letzteren richtet sich aber nach der Reduzierbarkeit der Eisenerze. Diese wieder hängt von der Fähigkeit der Erze ab, sich durch Kohlenoxyd oder nur durch festen Kohlenstoff reduzieren zu lassen. Die direkte Reduktion durch festen Kohlenstoff erfordert theoretisch einen fünfmal so hohen Wärmeverbrauch wie die indirekte Reduktion mittels Kohlenoxydes; das Wärmeverbrauchsbild ändert sich zwar in der Praxis etwas, die Reduktion durch Kohlenoxyd ist aber immer vorteilhafter und billiger. Eisensilicate (Puddel- und Schweißschlacken) lassen sich nur durch festen Kohlenstoff bei Weißglut zerlegen. Die physikalische Beschaffenheit der Erze spielt ebenfalls eine Rolle. Verf. ordnet die Eisenerze nach ihrer Reduzierbarkeit, wie folgt: 1. Eisensilicate, Frischrohschlacken, 2. Puddel- und Schweißschlacken, 3. natürliche Eisensilicate, 4. Magnetisenstein, 5. Walzensinter und Hammerschlag, 6. quarzige Roteisensteine, 7. Spateisenstein, 8. Eisenglanz und Eisenglimmer, 9. roter und brauner Glaskopf, 10. dichte Brauneisensteine, 11. derbe Rasenerze, 12. kalkreiche Rot- und Brauneisensteine, 13. weiche Brauneisensteine, 14. purple ore, 15. malmige Brauneisensteine, 16. geröstete Ton- und Kohleisensteine, 17. geröstete Spate. Zur richtigen Bewertung der Eisenerze gehört noch die Kenntnis der Schmelzbarkeit, die von maßgebender Bedeutung für die Möllerberechnung ist. Die Schmelzbarkeit steht im Zusammenhange mit der chemischen Zusammensetzung (Gehalt an Tonerde, Quarz, Magnesia). Verf. ordnet die Erze nach zunehmender Schmelzbarkeit: 1. quarzhaltige Erze, 2. sandige Eisensteine, 3. feste Sphärosiderite, 4. feste kalkhaltige Eisensteine, 5. lockere tonige Erze, 6. tonerdearme Erze, 7. Eisenschlacken, Erze mit Manganerhalt, 9. manganreiche Erze. Zum Schluß gibt Verf. noch eine Übersicht der Verwendbarkeit der Eisenerze im Hochofen zu den verschiedenen Eisensorten. (Glückauf 1904. 40, 313.) u

**Stahlerzeugung ohne Verwendung von Alteisen und Erz.**

Von Oskar Goldstein.

Da die Beschaffenheit von Alteisen für das Siemens-Martinverfahren immer schwieriger wird, so versucht man, das ursprüngliche Martinverfahren (Zusammenschmelzen von Schrott und Roheisen) dahin abzuändern, daß man Schrott direkt aus Roheisen herzustellen sich bemüht. Dieses Ziel strebt sowohl der Talbot-, wie der Bertrand-Thiel-Prozess an, beide ohne Änderung der Ofenkonstruktion; beim Daelen-Pscholka-Prozess und dem Duplex-Prozess wird ein Vorfrischprozeß eingeschoben. Verf. erläutert die Mängel der einzelnen Verfahren; er glaubt, daß eine mit Unterwind betriebene Pfanne (fahrbare Bessemerbirne) diesen Übelständen abhelfen würde, falls es gelingen sollte, die konstruktiven Schwierigkeiten zu überwinden. Keinem der angeführten Prozesse ist es gelungen, den Anforderungen eines Idealofens: Stahlerzeugung ohne Alteisen und Erzzusatz, Herstellung erstklassiger Qualitäten, Verwendung eines jeden Roheisens, Verkürzung der Chargendauer, zu entsprechen. Die Konstruktion des Apparates würde eine Kombination von Bessemerbirne und Martinofen darstellen. Man würde flüssiges Roheisen in den konverterförmigen Apparat eingießen, das Gebläse bis zur gewünschten Entkohlung einwirken lassen, dann den Apparat zurückkippen und dann die Charge in dem als Martinofen arbeitenden Apparate fertig machen. Verf. berechnet, daß durch Ersparnis an Arbeitslöhnen und Brennstoff die Tonne Stahl um 5 M billiger herzustellen sein würde als im jetzigen Martinofen. (Stahl u. Eisen 1904. 24, 341.) u

**Herstellung von****Stahlguß in kleinen Martinöfen und seine Gestehungskosten.**

Von H. Eckardt.

Es handelt sich um kleine Martinöfen für Stahlfassonguß, schmiedbaren Guß, Hart- und Spezialguß. Die kleinen Öfen können nach und nach in bezug auf das zu erzeugende Quantum bis auf das Doppelte vergrößert werden, wobei der Brennstoffverbrauch für die Gaserzeugung ein geringerer wird. Solche Öfen von 500 kg können später für Chargen von 1000—1500 kg (von denen man bei Stahlguß 3 in 12 Std. herstellen kann) umgebaut werden. Da schmiedbarer Guß, Hart- und Grauguß nur etwa  $\frac{1}{5}$  bis  $\frac{1}{2}$  der Zeit des Schmelzens von Stahlguß-Chargen erfordert, so stellt sich auch Lohn- und Brennstoffverbrauch niedriger. Auch bei Stahlguß beträgt der Brennstoffaufwand nicht über 35 Proz. des Schmelzgutes. Die Preise der Öfen von 500—2000 kg Ausbringen steigen von 10200 bis 17300 M, umgekehrt sinken die Herstellungskosten bei diesen Ofentypen mit zunehmender Größe von 10,14 M bis auf 7,99 M für 100 kg flüssigen Stahl. Bei ununterbrochenem Tag- und Nachtbetriebe gehen die Kosten noch weiter herunter. Nach Rotts Angabe stellen sich 100 kg Stahl im Kleinbessemerkonverter auf 14,98 M. Die nötige Maschinenkraft ist bei Martinöfen eine ganz geringe oder entfällt ganz. (Stahl u. Eisen 1904. 24, 347.) u

**Weitere Entwicklung des Riemerschen Verfahrens zur Herstellung dichter Stahlblöcke.**

Es wurden zwei Blöcke von je 15000 kg Stahl gegossen, der eine in eine Blockform nach Riemer mit dem „Brenneraufsatz“, der andere in eine gewöhnliche Blockform. Aus dem Durchschnitt der beiden Blöcke ergibt sich, daß im ersten Falle kaum 5 Proz. des ganzen Blockgewichtes als verlorener Kopf unbrauchbar sind, während im anderen Falle mehr als 30 Proz. wegfallen. Dabei ist auch der Einfluß des Verfahrens auf die chemische Zusammensetzung des Materials untersucht worden, indem an verschiedenen Stellen Proben entnommen wurden. Hier bestätigte sich wieder, daß die Verunreinigungen des Materials während des Erstarrens nach den zuletzt flüssig bleibenden Teilen wandern und sich dort anreichern, während der zuerst erstarrende Teil sozusagen davon gereinigt ist. Die durch das Verfahren hervorgerufene Saigerung wirkt also sehr vorteilhaft. Mit schwefelhaltigem Brennstoff, z. B. Koks, würde das Verfahren nicht ausführbar sein. (Stahl u. Eisen 1904. 24, 392.) u

**Burgers Eisenpanzeröfen.**

Den Schlußstein der Entwicklung der modernen Hochofen bildet der Eisenpanzerofen, dessen Schacht und Rast aus einem Gußpanzer konstruiert ist, welcher innen nur eine Auskleidung von einer 100 mm starken feuerfesten Steinlage hat. Der Gußpanzer wird außen mit Wasser gekühlt. In Bruckhausen ist ein solcher Ofen von 26 m, in Gelsenkirchen zwei von 22 m Höhe in Betrieb. Rast und Gestell sind aus Kohlensteinen ausgeführt. Der Ofen braucht in der Minute 6 l Kühlwasser für 1 qm Mantelfläche. Der Bruckhausener Hochofen liefert etwa 500 t Thomaseisen täglich. Der Koksverbrauch ist derselbe wie in steinernen Öfen, etwa 1 t für 1 t Eisen. In Schalke wird in kurzer Zeit ein solcher Ofen von 250 t angeblasen. (Stahl u. Eisen 1904. 24, 401.) u

Schüttelherde Patent Ferraris. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1904. 52, 159.)

Das neue Martinstahlwerk der französischen Marine in Guérigny. (Stahl u. Eisen 1904. 24, 334.)

Die Gasverluste der Siemensöfen. Von Fr. Schraml. (Stahl u. Eisen 1904. 24, 338.)

Mischer für Gießereizwecke. Von D. West. (Stahl u. Eisen 1904. 24, 353.)

Das Putzen der Gußstücke mit Säurewasser. Von J. L. Eckelt. (Stahl u. Eisen 1904. 24, 354.)

Verhandlungen der englischen Kommission zur Untersuchung der Kohlenvorräte Großbritanniens. (Glückauf 1904. 40, 310.)

Düsenquerschnitte der Kupolöfen. Von Wedemeyer. (Stahl u. Eisen 1904. 24, 404.)

**15. Elektrochemie. Elektrotechnik.****Über das elektrochemische Verhalten des Radiums.**

Von Alfred Coehn.

Aus den interessanten Mitteilungen sei folgendes hervorgehoben: Verf. hat eingehend die Elektrolyse unter Herabsetzung der Lösungstension durch Bildung von Legierungen verfolgt. In wässriger Lösung wurde Baryumbromid mit Anwendung von Kathoden aus verschiedenem Metall elektrolysiert, zwecks Prüfung, ob vielleicht sich Spuren von Radium an den Kathoden abscheiden. In allen Fällen wurde nur induzierte Aktivität, keine Abscheidung von Radium beobachtet. Nur wenn Quecksilber als Kathode verwendet wurde, nahm nach Unterbrechung der Elektrolyse, Abspülen und Trocknen die Aktivität der Elektrode nicht ab, sondern dauernd zu bis zu einem Maximum, und die Auflösung des Amalgams in verdünntem Bromwasserstoff lieferte dauernd aktives Bromid; es war mithin am Quecksilber Radium niedergeschlagen. — Vortrefflich gelingt die Radiumabscheidung am amalgamierten Zink. Es wurden Stäbchen oder Drähte aus Zink mit Quecksilber überzogen und dann als Kathoden in die Lösung gebracht. Nachdem durch Elektrolyse mit einer Strommenge, die nur Abscheidung weit unterhalb der Wägungsmöglichkeit liefern konnte, Radium ausgefällt, gut mit destilliertem Wasser abgespült und das Wasser mit Filtrierpapier fortgenommen war, zeigten sich die Stäbe am Elektrometer aktiv. Die Aktivität nahm während mehrerer Tage zu und blieb dann konstant. Die Stäbchen brachten einen Kristall von Baryum-Platincyanür zum hellen Aufleuchten. — Um die Aktivität der elektrolytisch abgeschiedenen Substanz mit derjenigen der Ausgangssubstanz zu vergleichen, wurde das (an einer Kathode aus reinem Quecksilber erhaltene) Amalgam mit verdünnter Bromwasserstofflösung behandelt und dann zur Trockne eingedampft. Die Aktivität eines solchen Präparates war — nachdem sie ihr Maximum erreicht hatte — stets größer als die einer gleichen Menge von Ausgangssubstanz. — Die Amalgambildung zeigte sich in Methylalkohol allgemein besser als in wässriger Lösung. In dem Radium-Baryumamalgam hat man zum ersten Male das Radium in metallischer Form. Messungen am Elektrometer ergaben, daß beim metallischen Radium, ebenso wie bei den Radiumverbindungen, während mehrerer Tage Zunahme der Aktivität bis zu einem Maximum erfolgt. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 811.) u