

Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 14. Mai 1904.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 39.)

No. 11. Jahrgang XXVIII.

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

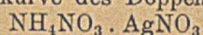
Abdruck dieser Original-Exzerpte ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium“ gestattet (Gesetz vom 19. Juni 1901).

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Über Gleichgewichte im System $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{AgNO}_3$.

Von Jan von Zawidzki.

Die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen der Gemische von Ammoniumnitrat und Silbernitrat geschah nach der thermometrischen Methode von van Eik in folgender Weise: Das einen Tag vor der Ausführung des Versuches zusammengeschmolzene Gemisch wurde fein pulverisiert, das Pulver in ein dünnwandiges Probierröhrchen eingebracht, zusammengepreßt, in dieses das Quecksilbergemäß eines kleinen Anschützchen Thermometers fest eingesteckt und das Ganze in das Wärmebad getan, dessen Temperatur konstant 10° oberhalb der zu bestimmenden Umwandlungstemperatur gehalten wurde. Die Resultate sind in nebenstehender Figur graphisch dargestellt, indem als Abszissen die Zusammensetzung der Gemische ausgedrückt in Molekularprozenten und als Ordinaten die zugehörigen Temperaturen aufgetragen sind. Reines Ammoniumnitrat erstarrt bei $167,8^\circ$. Durch Zusatz von Silbernitrat wird dieser Erstarrungspunkt *A* proportional der zugesetzten Menge erniedrigt, bis bei *B* ($125,0^\circ$) der erste Umwandlungspunkt des Ammoniumnitrates erreicht ist. Hier tritt eine Richtungsänderung in der Erstarrungslinie ein, bedingt durch den Übergang des festen Ammoniumnitrates aus der regulären in die rhomboedrische Modifikation. Die Löslichkeitslinie des rhomboedrischen Ammoniumnitrates schneidet darauf die Erstarrungskurve des Doppelsalzes



in einem eutektischen Punkte *C* bei $101,5^\circ$, der niedrigsten Temperatur des ganzen Diagrammes. Das Maximum der Erstarrungskurve des Doppelsalzes liegt, wie zu erwarten war, bei genau 50 Mol.-Proz. AgNO_3 und 50 Mol.-Proz. NH_4NO_3 . Dicht hinter diesem Maximum trifft die Doppelsalzkurve die Erstarrungslinie des rhombischen Silbernitrates in einem zweiten eutektischen Punkte bei *D* ($109,6^\circ$). Von dort verläuft die Löslichkeitskurve des rhombischen Silbernitrates, bis sich an diese bei *E* ($159,6^\circ$) ohne wahrnehmbare Änderung der Richtung die Löslichkeitskurve der rhomboedrischen Modifikation anschließt, die ihrerseits bei *F* ($209,0^\circ$), dem Schmelzpunkte des reinen Silbernitrates, endet. Aus dem Diagramme ist zu entnehmen, daß die genannten Salze keine Mischkristalle, dagegen eine Doppelverbindung $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{AgNO}_3$ bilden, die bei $109,6^\circ$ erstarrt. (Ztschr. physikal. Chem. 1904. 47, 721.)

Über Löslichkeitserniedrigung.

Von Hans Euler.

Vor einigen Jahren hat Verf.¹⁾ einige Versuche über die Löslichkeit von Äthylacetat in wässriger Salzsäure angestellt und die Resultate in einer Tabelle mit den von Steiner für Wasserstoff und den von W. A. Roth für Stickoxydul erhaltenen zusammengestellt. Aus dieser Zusammenstellung hat er den Schluß gezogen, daß die äquivalente Löslichkeitserniedrigung eine additive Eigenschaft der beiden gelösten Substanzen ist, bei welcher sich die Natur des Salzes stets in gleicher Weise geltend macht. Verf. stellt nun die Frage auf, von welchen Eigenschaften der Komponenten diese Erniedrigung abhängt, und hat in dieser Richtung Versuche mit Äthyläther und Anilin angestellt. Es zeigte sich, daß die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung des Äthers die größte von den bisher ermittelten ist. Was den Einfluß der Konzentration des Salzes betrifft, bzw. die Konstanz des Ausdruckses $\frac{17,8-l_s}{c \cdot 7,8}$, so ergeben sich auch beim Äthyläther die gleichen Verhältnisse

wie beim Äthylacetat, es steigt nämlich auch hier der Wert $\frac{17,8-l_s}{c \cdot 7,8}$ mit steigender Verdünnung. In der Formel bedeutet l_s die Anzahl g Äthyläther, welche von 100 ccm des Lösungsmittels gelöst werden, und c die Konzentration des Elektrolyten. — Schließlich hat Verf. zahlreiche Versuche angestellt über die Frage: Wie verdrängen sich zwei Salze mit einem gemeinsamen Ion aus der gemeinsamen Lösung? Trotzdem viele andere Forscher, wie z. B. van t'Hoff, Noyes, Pfaff, Diacon, Mulder, Page und Keightley, Engel u. a., sich mit dieser Frage beschäftigt haben, behauptet Verf., daß die in früheren Arbeiten angegebenen Resultate zum größten Teile nicht einwandfrei sind. Verf. stellt die Ergebnisse seiner eigenen Versuche in mehreren Tabellen zusammen. (Arch. Kemi, Mineralogi og Geologi 1904. 1, 141.)

Zur Theorie katalytischer Reaktionen.

Von Hans Euler.

Es kommen, so bemerkt Verf., für die Inversion des Rohrzuckers mehrere Ionenspaltungen in Betracht, und besonders diejenige, bei welcher der Rohrzucker wie ein Salz in ein organisches Anion und ein organisches Kation, also ein Lävulose- und ein Dextrose-Ion, zerfällt, und diejenige, bei welcher der Rohrzucker als Base in das Kation $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{10}^+$ und OH^- zerfällt, bzw. bei Gegenwart von beispielsweise Salzsäure in das Kation $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{10}$ und Cl^- . Es ist aber von vornherein schwer zu entscheiden, welche der beiden Dissoziationen die gesamte Inversionsgeschwindigkeit bestimmt. Zu der einfachsten Deutung der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren kommt man unter der Annahme, daß die Konzentration der Saccharose-Kationen die Inversionsgeschwindigkeit bedingt, daß es also diese sind, welche primär die Inversion erleiden. Setzt man in erster Annäherung die Konzentrationen dieser Ionen gleich der Konzentration des Saccharosesalzes dieser Säuren, so kann man die bekannte Gleichung anwenden, welche für die Hydrolyse des Salzes einer starken Säure mit einer schwachen Base gilt, und es ergibt sich daraus das für sehr verdünnte Lösungen geltende Resultat, daß die Konzentration des Saccharosesalzes proportional ist der Konzentration der (starken) Säure. Hieraus folgt die Proportionalität zwischen der Konzentration der reagierenden Rohrzuckermolekeln und der Konzentration der (starken) Säure bzw. der Wasserstoff-Ionen in Übereinstimmung mit dieser experimentell nachgewiesenen Proportionalität. Die Neutralsalzwirkung ist dann dem Einflusse der Neutralsalze auf die Hydrolyse des Saccharosesalzes zuzuschreiben. (Arch. Kemi, Mineralogi og Geologi 1904. 1, 127.)

Die Inversion von Rohrzucker, hervorgerufen durch Platinmetalle.

Von Fr. Plzák und B. Hušek.

Die Verf. suchen die von Šulc²⁾ beobachtete Tatsache aufzuklären, daß, während Platinmohr die Inversion des Rohrzuckers beschleunigt, Palladiummohr diese bedeutend verlangsamt. Sie konnten zunächst die Tatsache bestätigen, daß das im Handel vorkommende Palladiumpulver die Inversion des Rohrzuckers in salzsaurer Lösung verzögert. Sehr sorgfältig gereinigtes Palladium zeigte diese Wirkung jedoch nicht mehr, sondern wirkte, wenn auch nicht im gleichen Maße wie Platin, so doch beschleunigend auf die Inversion ein. Ebenso beschleunigt Iridium die Inversion, jedoch noch schwächer als Palladium. Die ursprüngliche Verzögerung der Inversionsgeschwindigkeit schreiben die Verf. einer Vergiftung des Metalles durch Spuren von Zink zu. In der Tat wirkte Palladium, dem 0,2 Proz. Mangan zugesetzt wurde, verzögernd auf die Rohrzuckerinversion ein. (Ztschr. physikal. Chem. 1904. 47, 733.)

Über die radioaktive Emanation der Wasser- und Ölquellen.

Von F. Himstedt.

Das Wasser aller Quellen, die bisher untersucht wurden, hat wie frisch herauf geholtes Grundwasser die Fähigkeit, die durchgepreßte Luft leitend zu machen. Dagegen besitzen offen fließende Bäche oder Flüsse diese Eigenschaft nicht, da sie ihre Emanation bereits an die Luft abgegeben haben. Für die Emanation gilt nämlich wie für andere Gase der Henrysche Verteilungssatz, und zwar nimmt Petroleum etwa 20 mal so viel auf wie Wasser. Daher zeigt auch das den Bohrlöchern

¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 1899. 31, 360; Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 45.

²⁾ Ztschr. physikal. Chem. 1899. 33, 47.

direkt entnommene Petroleum starke Radioaktivität. Daß das käufliche Petroleum nicht aktiv ist, erklärt sich daraus, daß es durch Destillation gewonnen wird. Wie man jedes gelöste Gas durch Sieden aus einer Flüssigkeit austreiben kann, so wird auch die gasförmige Emanation durch diesen Prozeß entfernt. — Eine genaue Bestimmung des Kondensationspunktes der Emanation zeigte, daß dieser Punkt zwischen -147° und -154° C. liegt. Die Übereinstimmung mit der von Rutherford und Soddy für Radiumemanation ermittelten Gefriertemperatur von -150° läßt es als sehr wahrscheinlich erscheinen, daß es sich in beiden Fällen um dieselbe Emanation handelt. Bedenkt man, daß der Absorptionskoeffizient des Wassers wie des Petroleums mit steigender Temperatur abnimmt, daß aber trotzdem die Thermalquellen eine besonders große Aktivität zeigen, so muß man vermuten, daß sich in größeren Tiefen der Erde bedeutendere Mengen radioaktiver Mineralien finden als in den oberen Schichten. Nach den Beobachtungen einer fortwährenden Wärmeentwicklung durch Radium wäre die Frage aufzuwerfen, ob nicht die radioaktiven Bestandteile der Erde bei der Erklärung der Erdtemperatur in Betracht zu ziehen wären. (Physikal. Ztschr. 1904. 5, 210.) *n*

Über das Spektrum der Emanation.

Von Th. Indrikson.

Verf. konnte die Beobachtung Ramsays, daß im Spektrum der Emanation nach 4 Tagen die Heliumlinien sichtbar werden, bestätigen. Im Physikalischen Institute der Universität Petersburg, wo diese Versuche angestellt wurden, ist niemals über Helium gearbeitet worden. Damit ist die Vermutung Schencks, daß das von Ramsay beobachtete Helium aus der Luft des Laboratoriums stammt, widerlegt. (Physikal. Ztschr. 1904. 5, 214.) *n*

Die Emanation des Radiums.

Von Mc Clelland.

Verf. untersucht, ob die Radiumemanation elektrische Ladungen mit sich führt, und findet, daß sie nicht geladen ist. Daraus geht hervor, daß die Emanation weder mit den — positiv geladenen — α -Strahlen identisch ist, noch auch vom Radium abgegeben wird, nachdem die positiven Teilchen fortgeschleudert sind. Denn dann müßte sie negativ geladen sein. (Philos. Magaz. 1904. 6. Ser. 7, 362.) *n*

Thermochemische Studien. Von Daniel Lagerlöf. (Journ. prakt. Chem. 1904. 69, 273.)

Bibliographie der Kolloide. Von Arthur Müller. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 39, 121.)

Die Löslichkeit einiger Salze der niederen Fettsäuren. Von H. Stanley. (Chem. News 1904. 89, 193.)

Beobachtungen über einige kontinuierliche intramolekulare und zuerst umkehrbare Umlagerungen, welche sich über längere Zeitperioden erstrecken. Von R. J. Friswell. (Chem. News 1904. 89, 196.)

Der magnetische Dichroismus. Von Francis Marre. (Rev. générale de Chim. pure et appliq. 1904. 7, 189.)

Über die Verdampfungswärme von Sauerstoff und Schwefeldioxyd. Von T. Estreicher. (Anz. Akad. Wissensch. Krakau 1904, 183.)

Ein elektrischer Thermostat. Von Horace Darwin. (Philos. Mag. 1904. 6. Ser. 7, 408.)

2. Anorganische Chemie.

Über die Einwirkung von Jod auf Silbernitrit.

Von W. Neelmeier.

Um zu einem Dintryl zu gelangen, welches mit dem gewöhnlichen Stickstofftetroxyd isomer sein könnte: ließ Verf. Jod auf Silbernitrit einwirken. Es ergab sich, daß das Jod quantitativ mit dem Silbernitrit reagiert: $J_2 + 2 AgNO_2 = 2 AgJ + N_2O_4$ (bezw. Dintryl $2NO_2$) unter Bildung von Stickstofftetroxyd. Ein isomeres, gegen Natronlauge beständiges Dintryl entstand jedoch bei der Reaktion nicht. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1386.) *\beta*

Über einige Doppelverbindungen des Rubidiums und des zweiwertigen Quecksilbers.

Von Hermann Grossmann.

Die nach der Theorie der Doppelsalzbildung von Ephraim als Maximaltypus erwartete Verbindung $HgJ_2 \cdot 3RbJ$ konnte nicht isoliert werden, dagegen wurden dargestellt $HgJ_2 \cdot 2RbJ$ (große, gelbe, vierseitige Tafeln, die an der Luft bald matt und undurchsichtig werden) und $HgJ_2 \cdot RbJ$ (schöne, blaßgelbe, prismatische Nadeln des rhombischen Systems). Weiter wurden folgende Doppelsalze neu dargestellt: Rubidiummercurittrirhodanid, $Hg(SCN)_2 \cdot Rb(SCN)$, lange, farblose, prismatische Nadeln, und $Hg(SCN)_2 \cdot 2Rb(SCN) \cdot \frac{1}{2}H_2O$, große, farblose, monokline Tafeln. In ihrem chemischen Verhalten zeigen die Rubidiummercurijodide und -rhodanide alle Reaktionen der übrigen Alkalisalze, deren Komplexität sicher nachgewiesen ist. Gleiches gilt von dem neu dargestellten Rubidiumrhodanocyanid, $Hg(CN)_2 \cdot Rb(SCN)$. — Den Alkali-

salzen ganz ähnlich verhalten sich die Pyridiniumsalze. Dies zeigt auch das neu erhaltene Pyridiniumrhodanocyanid, $Hg(CN)_2 \cdot C_5H_5N \cdot SCN$, welches in bezug auf Bildung, Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung sich den Alkalisalzen direkt anschließt. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1258.) *\beta*

Ein neues Verfahren zur Darstellung von venetianischem Rot.

Von John Geddes McIntosh.

Wenn Bleisuperoxyd, das als Abfall billig zu erhalten ist, in molekularem Verhältnis mit entwässertem Ferrosulfat zusammen im Ofen geschmolzen wird, nachdem man beide Substanzen innig miteinander gemischt hat, so findet eine Reaktion nach folgender Gleichung statt: $2FeSO_4 + 2PbO_2 = 2PbSO_4 + 7Fe_2O_3 + O$, was 278 T. reinem $FeSO_4$, $7H_2O$ zu 239 T. Bleisuperoxyd entspricht. Statt Bleisuperoxyd lassen sich Mennige und Bleiglätte und auch Mangansuperoxyd verwenden. Bei diesem neuen Schmelzverfahren werden keine schädlichen Dämpfe entwickelt. (Chem. News 1904. 26, 197.) *r*

Über die Einwirkung von Kaliumsulfocyanid auf Metalloxyde bei höherer Temperatur.

Von J. Milbauer.

Verf. hat chemisch reines Kaliumsulfocyanid (Schmelzp. $171-172^{\circ}$) mit verschiedenen Metalloxyden bei Temperaturen zwischen 200° und 1200° geschmolzen und dabei folgende Resultate erhalten:

Angewandetes Oxyd	Entstehende Verbindung
Bleioxyd:	Kristallinisches Bleisulfid.
Kupferoxyd:	Kristallinisches Kupferoxydul und $K_2Cu_2S_8$.
Wismutoxyd:	Wismutsulfid und $K_2Bi_2S_4$.
Cadmiumoxyd:	Amorphes Schwefelcadmium, daneben perlmutterglänz. Schüppchen, höchstwahrscheinlich $K_2Cd_3S_4$.
Zinnoxid:	Schwefelzinn und sulfözinnsaures Kalium.
Molybdänoxyd:	Molybdändisulfid, schwefelmolybdänsaures Kalium.
Manganoxyduloxyd:	Amorphes, grünes Mangansulfid. Einmal bei sehr starkem Feuer bekam man fleischfarbiges Mangankaliumsulfid, $K_2Mn_3S_4$.
Chromoxyd:	Ein Gemisch von Cr_2S_3 und $K_2Cr_2S_4$ (beide kristallisiert).
Eisenoxyd:	Ein Gemisch von FeS und $K_2Fe_2S_4$ (beide kristallisiert).
Nickeloxyd:	$K_2Ni_{11}S_{16}$.
Kobaltoxyd:	$K_2Co_{11}S_{16}$.
Uranoxyd:	Uranoxysulfid.

(Listy chemické 1904. 5, 113.) *jc*

Zur Darstellung von Kaliumplatinchlorür.

Von Peter Klason.

In der Technik wird das Kaliumplatinchlorür gewöhnlich (nach Heraeus) folgendermaßen dargestellt: Kristallisiertes Wasserstoffplatinchlorid wird in dem doppelten Gewichte Wasser gelöst. In die erhitzte Lösung wird schweflige Säure eingeleitet, bis herausgenommene Proben mit Chlorkalium keinen Platinsalmiak mehr absetzen. Es wird nun eine heiße Lösung von fast der doppelten berechneten Menge Chlorkalium in seinem doppelten Gewichte Wasser zugesetzt. Das dabei ausgeschiedene Kaliumplatinchlorür wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur unter Lichtabschluß getrocknet; Ausbeute 93 Proz. der berechneten. — Weiter hat Vèzes gefunden, daß Kaliumplatinchlorid durch Kochen mit Kaliumoxalat, zu äquimolekularen Mengen, in Kaliumplatinchlorür übergeführt werden kann. Verf. zeigt nun, daß diese Reaktion eine katalytische ist und sich überhaupt nicht in reinen Platinlösungen vollzieht; der Katalysator ist Iridium. Bei Anwesenheit von erheblichen Mengen Iridium wird die Kohlensäureentwicklung sogar stürmisch. Die ganze Reaktion darf als einer der schönsten Versuche zur Vorführung der katalytischen Wirkungen angesehen werden. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1360.) *\beta*

Über einige Komplexsalze des vierwertigen Zinns.

Von Arthur Rosenheim und Hans Aron.

1. Zinnjodidjodwasserstoffsäure. Es gelingt leicht, einige Salze der noch unbekannteren Zinnjodidjodwasserstoffsäure durch Arbeiten in alkoholischen Lösungen zu erhalten. Löst man Zinntetrajodid unter vorsichtigem Erwärmen in frisch bereiteter alkoholischer Jodwasserstoffsäure, so erhält man eine tiefbraune Lösung, aus der nach Zusatz einer alkoholischen Lösung von Pyridinjodhydrat sich nach einigem Stehen in der Kälte blaue Nadeln abscheiden. Diese wurden aus etwas alkoholischer Jodwasserstoffsäure umkristallisiert, waren luftbeständig, zersetzten sich jedoch nach einiger Zeit unter Abscheidung von Jod. Die Analyse ergab, daß das Pyridinsalz der Zinnjodidjodwasserstoffsäure vorlag: $(C_5H_5N)_2 \cdot H_2SnJ_6$. In ganz derselben Weise wurde unter Anwendung von Chinolinjodhydrat das Chinolinsalz der Zinnjodidjodwasserstoffsäure erhalten. Es besteht ebenfalls aus schwarzen Nadeln, die in trockenem Zustande allmählich Jod abgeben: $(C_9H_7N)_2 \cdot H_2SnJ_6$. Ein Ammoniumsalz oder Salze anderer anorganischer Kationen zu erhalten, gelang bisher nicht. 2. Stannialkalitratrate. Die einzige Angabe über die Darstellung derartiger Verbindungen rührt von Henderson, Orr und Whithead³⁾ her. Sie lösten frisch gefälltes Stannijodhydrat in siedenden Lösungen von Alkalihydroxiden und erhielten aus den eingeengten Lösungen, nachdem der Überschuß der Hydroxide austritt, auskristallisiert war, farblose kleine Prismen von folgender

³⁾ Journ. Chem. Soc. 1899. 75, 554.

Zusammensetzung: $\text{SnO}:(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnO}:(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{SnO}:(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{NH}_4)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Tatsächlich werden durch siedende wässrige Lösungen saurer weinsaurer Alkalien größere Mengen von frisch gefälltem Zindioxydhydrat aufgenommen; beim Einengen dieser Lösungen kristallisieren jedoch die Bitartrate unverändert aus, und die gelöste Zinnsäure scheidet sich allmählich ab. Mehrfache Wiederholungen dieser Versuche unter wechselnden Temperatur- und Konzentrationsverhältnissen ergaben stets dasselbe Resultat, so daß nur die Annahme übrig bleibt, den obengenannten Autoren haben in ihren vermeintlichen Salzen Gemische zur Untersuchung vorgelegen. Trotzdem war es wahrscheinlich, daß komplexe Verbindungen des vierwertigen Zinns mit Weinsäure existieren müßten. Um die Existenz eines komplexen Zinnweinsäure-Ions in wässrigen Lösungen von Weinsäure und Salzen des vierwertigen Zinns zu konstatieren, wurde zunächst ermittelt, ob das spezifische Drehungsvermögen der Weinsäure durch Zusatz von Zinnsalzen verändert werde. Tatsächlich verursacht ein Zusatz von Stannichlorid zu der Weinsäurelösung bei Anwesenheit von Ätzkali eine zwar geringe, doch deutliche Zunahme des Drehungsvermögens. Aus den Versuchen ergibt sich, daß 1 Atom vierwertigen Zinns mit 1 Mol. Weinsäure zu einem komplexen Anion sich verbindet. Die Verf. haben auch aus einer Lösung von 1 g-Mol. Weinsäure, 1 g-Mol. Stannijodid und 6 g-Mol. Kaliumhydroxyd das komplexe Kaliumstannitartrat $\text{K}_2(\text{SnO})\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ erhalten und in analoger Weise das Natriumsalz. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 39, 170.) δ

Über Ferriacetoverbindungen.

Von Arthur Rosenheim und Paul Müller.

Durch Einwirkung von Eisessig auf Ferrihydrat entsteht kristallisiertes Diferripentaacetohydrat $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_5\text{OH}$. Dieses wird in wässriger Lösung bei längerem Stehen oder beim Erwärmen quantitativ zu kolloidalem Ferrihydrat und Essigsäure hydrolysiert. Der Verlauf der Hydrolyse wurde durch Bestimmung der Gefrierpunktsdepression und der Leitfähigkeit messend verfolgt. Aus Lösungen von Ferrichlorid und -bromid in Eisessig kristallisieren Ferridiacetosalze $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{R}$. Diese Verbindungen sind Salze eines Ferridiacetokations, das in wässriger Lösung allmählich teilweise hydrolytisch gespalten wird. Durch qualitative Beobachtungen, sowie durch Messung der Gefrierpunktsdepression und Leitfähigkeit der Lösungen konnten diese Vorgänge verfolgt werden. Ebenso wie die Ferriacetohalogenverbindungen verhalten sich komplizierter zusammengesetzte Ferriacetone und auch, wie qualitativ festgestellt wurde, das Ferridiformylchlorid $\text{Fe}(\text{HCO}_2)_2\text{Cl} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß auch die Ferriameisensäureverbindungen als Salze von komplexen Ferriformylkationen zu betrachten sind. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 39, 175.) δ

Über einige

Verbindungen des Pyridins mit Nitraten zweiwertiger Metalle.

Von Hermann Grossmann.

Im Vergleich zu der großen Zahl von Verbindungen des Pyridins mit Haloidsalzen sind nur wenige Additionsprodukte dieser Base an Nitraten bekannt. Verf. hat neu dargestellt: Kupfernitrats-Pyridin, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, pleochroitische Pyramiden; weiter Additionsprodukte von Pyridin an die Nitraten des Cadmiums, Zinks und Mangans, die der Reihe $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Pyr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — nach Werner ($\text{M} < \frac{2\text{Pyr}}{2\text{H}_2\text{O}}$) $(\text{NO}_3)_2$ — entsprechen, nämlich $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, von denen die ersten beiden sehr schön in etwas hygroskopischen, farblosen, kurzprismatischen, monoklinen Tafeln, das Mangansalz in rosa gefärbten Tafeln kristallisiert. Das entsprechende Kupfersalz $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hat Pfeiffer bereits erhalten. Ein konstant zusammengesetztes Kobaltnitratpyridin konnte nicht erhalten werden. — Bei der Einwirkung von Pyridin auf Kobaltbromid wurde statt der erwarteten Hexapyridin- die Tetrapyridinverbindung $\text{CoBr}_2 \cdot 4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ erhalten, hellrosa gefärbte, rhombische, mikroskopische Täfelchen. Beim Erwärmen des trockenen Salzes entweicht Pyridin, und es bildet sich eine blaue, bisher noch nicht analysieren erhaltene Dipyridinverbindung. Weiter wird noch beschrieben ein Pyridiniumkobaltbromid $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2 \cdot \text{CoBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, blaugrüne, 6-seitige, etwas hygroskopische Platten, in Wasser unzersetzt löslich. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1253.) β

Beiträge zur Konstitution der Platinbasen. Von Peter Klason. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1349.)

3. Organische Chemie.

Über die Konstitution

der Isonitrosnitrosoamino-Verbindungen und deren Derivate.

Von Hans und Astrid Euler.

In einer früheren Arbeit*) haben die Verf. mitgeteilt, daß bei der Einwirkung von Amylnitrit auf β -Aminokrotonsäureester in ätherischer Lösung sich das Ammoniumsalz einer Nitrosoisonitrosoverbindung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$ bildet. Die Verf. haben nun gezeigt, daß das Ammoniumsalz $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$

mit salpetriger Säure einen Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_4$ bildet. Die Identität dieses Körpers mit dem von V. Meyer dargestellten Isonitrosoacetessigester steht schon mit den früheren Beobachtungen durchaus in Übereinstimmung. Dieser Körper schmilzt bei etwa 50° . Er wird durch Alkalien mit gelber Farbe gelöst, und die Lösung wird beim Ansäuern sofort wieder entfärbt, und zwar ohne Gas zu entwickeln. Läßt man in alkoholischer Lösung eine Molekel der Isonitrosoverbindung auf 1 Mol. Phenylhydrazinchlorhydrat auf dem Wasserbade einwirken, so wird eine Lösung erhalten, welche nach dem Auskristallisieren unveränderten Phenylhydrazinsalzes bei weiterem Einengen gelbe Nadeln abscheidet. Aus heißem Wasser umkristallisiert, zeigen diese den Schmp. 150° und sind demnach als das 4-Isonitroso-3-methyl-1-phenylpyrazolon anzusprechen. Indem sich also die Isonitrosoverbindung der Verf. als α -Isonitrosoacetessigester erweist, läßt sie in bezug auf die Konstitution der anderen Derivate folgende Entscheidung zu: Dem

Ammoniumsalz $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$ kommt die Formel $\text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ zu, $\text{ON} \cdot \text{N} \quad \text{ONNH}_2$

und demgemäß ist dieses als Ammoniumsalz des α -Isonitroso- β -nitrosoaminobuttersäureesters zu bezeichnen. Aus dieser Verbindung haben die Verf. mit Bromwasserstoffsäure einen Körper $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ dargestellt, der als Furazonderivat betrachtet werden muß. Wenn Aminokrotonsäureester mit Brom behandelt wird, entstehen primäre bromreiche Additionsprodukte, welche mit Wasser unter Zersetzung und Verlust von Bromammonium die aus Acetessigester unter den gleichen Umständen direkt sich bildenden Verbindungen liefern. Es hat sich ergeben, daß sich β -Aminokrotonsäureester gegen Brom auch in ätherischer Lösung so verhält, als ob er eine Äthylenbindung enthielt. Der Vergleich mit der Reaktion des Aminokrotonsäureesters mit Amylnitrit, ebenfalls in ätherischer Lösung, zeigt, daß dieser Ester in der Art tautomerer Verbindungen zu reagieren vermag. Der Umstand, daß auch der Acetessigester in ätherischer Lösung augenblicklich mit Brom reagiert, wird hiergegen nicht eingewendet werden können. Im Gegenteil vermag die Analyse im Verhalten der beiden Ester auch das Verhalten des Acetessigesters gegen Brom zu beleuchten. Auch der Acetessigester wird primär das Brom in der Enolform addieren, worauf sekundär die Abspaltung von Bromwasserstoffsäure erfolgt. Die Spaltung tritt beim Acetessigester noch leichter ein als beim Aminokrotonsäureester. Man gelangt hiermit zu einer guten Bestätigung der Ausführungen von Nef. (Arch. Kemi, Mineralogi og Geologi 1904. 1, 159.) h

Neue Untersuchungen über Diazofettsäureester.

Von Th. Curtius und E. Müller.

Die Verf. haben es unternommen, eine Reihe der neuerdings leichter zugänglich gewordenen Aminosäuren genauer auf ihre Fähigkeit, Diazofettsäureester zu liefern, zu prüfen, besonders auch festzustellen, welche Diazofettsäureester sich rein oder wenigstens sehr annähernd rein gewinnen lassen. Dabei ergab sich als Regel, daß nur α -Aminosäureester in Diazofettsäureester übergeführt werden können. β - wie γ -Aminosäuren liefern keine isolierbaren Diazoverbindungen; α,β -Diaminopropionsäureester giebt dementsprechend beim Diazotieren α -Diazofettsäureester. Weiter ergab sich: α -Diazofettsäureester können nicht durch fraktionierte Destillation aus den beim Diazotieren erhaltenen rohen Estern rein gewonnen werden. Destilliert man sie dagegen (nach dem schon 1883 von Curtius angewandten Verfahren) im Wasserdampfstrom eventuell mehrmals mit überschüssigem Baryhydrat, so wird bei den meisten untersuchten Estern zwar weitaus die größte Menge der Diazoverbindung zerstört; was übergeht, ist aber reiner oder annähernd reiner Diazoester. — Wie aus den Ausführungen der Verf. hervorgeht, kann man als allgemeine Regel aufstellen, daß nur diejenigen Aminoverbindungen mit einer Aminogruppe an einem fetten Kohlenwasserstoffrest durch Einwirkung von salpetriger Säure Abkömmlinge des Diazomethans liefern können, welche an demselben Kohlenstoffatom noch ein Carbonyl besitzen. Ein freies Hydroxyl darf dagegen an dem Carbonylkohlenstoffatom nicht mehr enthalten sein. Ferner muß an demselben Kohlenstoffatom, an welchem sich die Aminogruppe befindet, mindestens ein Wasserstoffatom vorhanden sein, um der salpetrigen Säure die Bildung des Azomethanringes unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser zu ermöglichen. Die schönsten und beständigsten Azomethanderivate liefern aber diejenigen Aminoverbindungen, welche wie Diazoessigester aus der Gruppe $(\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)$ durch Diazotieren hervorgehen. Diese Diazoverbindungen enthalten am Kohlenstoffatom des Azomethanringes selbst noch ein Wasserstoffatom. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1261.) β

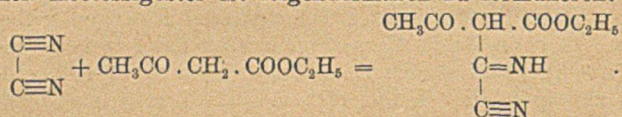
Über das Verhalten des Dicyans zu Methylenverbindungen.

Von Wilhelm Traube.

Verf. hat neuerdings gefunden, daß sich Dicyan an die sogenannten Methylenverbindungen, und zwar unter Kohlenstoffsynthese, anlagert. Diese Vereinigung erfolgt aber nur, wenn die Methylenverbindungen in Gestalt ihrer Alkaliverbindungen zur Verwendung gelangen. Leitet man Cyangan in eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäureester, so wird das Gas unter lebhafter Wärmeentwicklung augenblicklich aufgenommen, indem die Flüssigkeit sich rot färbt und alsbald die

*) Arch. Kemi, Mineralogi og Geologi 1903. 1, 111.

Ausscheidung des Reaktionsproduktes als rot gefärbtes, in Alkohol nicht lösliches Natriumsalz erfolgt. Wirkt das Cyan auf die stark gekühlten, ein wenig Natriumäthylat enthaltenden alkoholischen Lösungen der Methylenkörper, so verbindet es sich mit 1 Mol. der letzteren, während es meist zwei bindet, wenn man die Reaktion, ohne die sich stark erhaltenden Flüssigkeiten zu kühlen, vor sich gehen läßt. Die Reaktionsprodukte sind kristallinisch und scheiden sich ab, sofern die Lösungen nicht zu verdünnt genommen wurden. Die Reaktion zwischen Dicyan und 1 Mol. Acetessigester ist folgendermaßen zu formulieren:



Aus dem Dicyanacetessigester, dessen Schmelzpunkt bei 122° liegt, entstehen 2 verschiedene bei 178° bzw. 211° schmelzende Isomere, wenn man jenen mit Säuren bzw. mit sekundären organischen Basen behandelt. Es gelingt, die in Rede stehenden Substanzen überhaupt in Isomere überzuführen. Da diese Substanzen noch eine dem Dicyan entstammende Cyangruppe intakt enthalten, sind sie wie das Cyan selbst imstande, noch mannigfache Additionsreaktionen einzugehen. In einer Reihe von Arbeiten werden folgende Reaktionen beschrieben: Über die Einwirkung des Dicyans auf Malonester, von C. Hoepner; Über die Einwirkung des Dicyans auf Acetessigester und Acetylaceton, von M. Braumann; Über die Einwirkung des Dicyans auf Benzoylessigester, von Felix Heinemann; Über die Einwirkung des Dicyans auf Cyanessigester und Benzoylaceton, von W. Sander. (*Lieb. Ann. Chem.* 1904. 332, 104.) δ

Zur Kenntnis der 1,5-Diketone. II.

Von Paul Rabe.

In der ersten Abhandlung⁵⁾ hat Verf. den Nachweis geführt, daß ein großer Teil der in der Literatur als 1,5-Diketone bezeichneten Verbindungen als zyklische Ketonalkohole aufzufassen ist. Faßt man die bisher erhaltenen Tatsachen zusammen, so ergibt sich aus dem unterschiedlichen Verhalten gegenüber chemischen Agentien (Natriumäthylat, Ammoniak und Ammoniakderivaten), aus der Isolierung struktur- und desmotrop-isomerer Verbindung einer zusammenhängenden Reihe (Methylenbisacetessigester, α - und β -Form des Methylzyklohexanolondicarbonsäureesters), aus der Zerlegung des Kondensationsvorganges in zwei Phasen (Bildung des Methylenbisacetessigesters schon bei Abwesenheit eines Kondensationsmittels, Umlagerung dieses 1,5-Diketons in die zyklische Verbindung nur bei Gegenwart einer basischen Substanz, wie Piperidin) übereinstimmend, daß die 1,5-Diketone und die aus ihnen hervorgehenden zyklischen Ketonalkohole trotz ihrer nahen Verwandtschaft scharf voneinander zu trennen sind. Im experimentellen Teile der Arbeit wird von P. Rabe und F. Rahm über Kondensationsprodukte aus Acetessigester und Formaldehyd berichtet, ferner von P. Rabe und F. Elze über Äthylidenbisacetessigester und Methylenbisacetylaceton. (*Lieb. Ann. Chem.* 1904. 332, 1.) δ

Über Umwandlungsprodukte des Pulegonhydroxylamins.

Von C. Harries und Louis Roy.

Wird Pulegon mit einer wässrigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat gekocht, so wird nicht, wie man erwarten sollte, Pulegonhydroxylamin gebildet, sondern eine andere, ölige basische Verbindung. Besser und reiner erhält man dieselbe Substanz beim Erwärmen von Pulegonhydroxylamin mit 20-proz. Salzsäure auf dem Wasserbade. Durch Kallilauge wird ein dickflüssiges, gelbes, basisch riechendes Öl abgeschieden, welches unter 13 mm Druck bei 102–106° siedet. Dieses Produkt ist aus Pulegonhydroxylamin durch Austritt von Wasser entstanden: $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$. Die Base bildet ein Oxalat und Pikrat und besitzt noch Ketoneigenschaften. (*D. chem. Ges. Ber.* 1904. 37, 1341.) β

Über die Einwirkung von Kalkhydrat auf *l*-Arabinose.

Von H. Kiliani und F. Koehler.

Die Verf. beschreiben zunächst ein Verfahren zur Darstellung reiner *l*-Arabinose aus Kirschgummi, bei dem sie zur Hydrolyse eine 2-proz. Schwefelsäure (also eine weit schwächere Säure, als Hauers und Tollens⁶⁾ benutzt haben) und zur Neutralisation Barytwasser (statt Carbonat) anwandten. Weiter haben sie die Einwirkung von Kalkhydrat auf *l*-Arabinose eingehend untersucht. Aus den Versuchen läßt sich folgendes schließen: Bei der Hauptmenge der Zersetzungsprodukte ist das Verhältnis C:O = 1:1, wie bei den Saccharinsäuren; während an einer Stelle der Molekel Oxydation unter Bildung von Carboxyl erfolgt, erleidet eine zweite Stelle Reduktion zu CH₃, CH₂ oder CH (abgesehen von etwaigen Umwälzungen in der C-Kette). Die früher (von Kiliani) ausgesprochene Hypothese, wonach die Molekel der Zuckerarten unter dem Einflusse des Kalkhydrates wenigstens teilweise zertrümmert und deren Bruchstücke zum synthetischen Aufbau neuer Molekeln (zum Teil mit verzweigter Kohlenstoffkette) verwendet werden, hat jetzt sehr an

Wahrscheinlichkeit gewonnen, da nach den Resultaten der Verf. aus einem Zucker mit C₅ Verbindungen mit C₆ entstehen. Die Gesamtmenge der am Ende der Reaktion vorhandenen Milchsäure kann auch hier (wie beim Milchzucker) nur eine sehr geringe sein. (*D. chem. Ges. Ber.* 1904. 37, 1210.) β

Die Hydrolyse von Maltose und von Dextrin durch verdünnte Säuren und die Bestimmung von Stärke.

Von William A. Noyes, Gilbert Crawford,

Charles H. Jumper, Edgar L. Flory und Robert B. Arnold.

Die Arbeit der Verf. läßt im wesentlichen nachstehende Schlussfolgerungen zu. In keinem der untersuchten Fälle geht die Hydrolyse entgegen ihrer Auffassung als normale Massenreaktion von statten. In jedem Falle befolgt die Reaktion für eine kurze Zeit das Gesetz annäherungsweise, dann wird sie langsamer. Während Glykose selbst in ihrem Reduktionsvermögen durch Erhitzen mit einer 25-proz. Salzsäurelösung kaum angegriffen wird, sind die durch die Hydrolyse von Maltose gebildeten Produkte von solcher Beschaffenheit, daß nach etwa 1 Std. bei 100° oder nach etwa 20 oder 30 Min. bei 111° ein Höchstreduktionsvermögen erreicht wird. Weiteres Erhitzen verursacht eine ganz beträchtliche Abnahme im Reduktionsvermögen. Sein Maximum entspricht einer Hydrolyse von 96–98 Proz. Der Hydrolysebetrag für Dextrin ist etwa halb so groß wie für Maltose. Dextrin zeigt denselben Rückgang in der Reaktion, den man für Maltose bei 100° findet. Die Hydrolyse erreicht 90 Proz. in 1 Std. Das Reduktionsvermögen der durch Einwirkung von Malzextrakt auf Stärke erhaltenen Produkte weist auf eine Zusammensetzung von 74–78 Proz. Maltose und 26–22 Proz. Dextrin hin. Das Maximum der Reduktionswirkung wird praktisch bei 100° in 1 Std. erreicht. Durch direkte Behandlung von Maisstärke mit Salzsäure (2,5-proz.) in einer 0,5-proz. Lösung haben die Verf. eine Hydrolyse von 97 Proz. in 1 Std. und von 98 Proz. in 4 Std. erhalten. In diesem Falle nahm das Reduktionsvermögen nicht ab. — Für die Bestimmung von Stärke empfehlen die Verf., nach dem Filtrieren 10 vol.-proz. Salzsäure (spez. Gew. 1,125) zu der Lösung hinzuzugeben, welche sich bei der Einwirkung von Malzextrakt auf das zu untersuchende Material ergibt. Nach 1-stünd. Erhitzen in einer in ein siedendes Wasserbad eingetauchten Flasche (die für das Heißwerden der Flasche im Wasserbade erforderliche Zeit nicht mit eingerechnet) wird die Lösung abgekühlt, genug Natriumhydroxyd hinzugefügt, um 90 Proz. der verbrauchten Salzsäure abzustumpfen, die Lösung auf ein bestimmtes Volumen gebracht, durch ein trocknes Filter filtriert, falls notwendig, und das Reduktionsvermögen durch Fehlingsche Lösung bestimmt. 100 T. Glykose, auf diese Weise gefunden, entsprechen 93 T. Stärke im Ausgangsmaterial. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 1904. 26, 286.) γ

Zur Kenntnis der Friedel-Craftsschen Reaktion.

Von J. Böseken.

Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzylchlorid konnte auch Verf. nur das bereits beschriebene amorphe Kondensationsprodukt C₇H₆ erhalten. Läßt man auf *p*-Chlor- und Brombenzylchlorid Aluminiumchlorid einwirken, so scheidet sich ein harzartiger Niederschlag ab, welcher bei der Zersetzung mit Wasser ein amorphes hellgelbes Pulver von der Formel (C₇H₅Cl)_n und (C₇H₅Br)_n liefert. Da hiernach auch ein in der *para*-Stellung befindliches Halogenatom eine Verharzung bei der Kondensation nicht zu verhindern vermag, so ist es höchst wahrscheinlich, daß bei der Reaktion die Seitenkette unter Bildung eines Körpers: und nicht der Benzolkern angegriffen wird. Nach der Ansicht des Verf. scheinen Wasserstoff und Halogen, wenn C₆H₅CH sie an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, (C₆H₅CH)_n die Ursache von eintretenden Verharzungen zu sein. Ganz anders als das Benzylchlorid und dessen Halogensubstitutionsprodukte verhält sich *p*-Nitrobenzylchlorid gegen Aluminiumchlorid; denn die Nitroverbindung liefert ein kristallisiertes Additionsprodukt NO₂.C₆H₄CH₂Cl.AlCl₃, welches durch Benzol und dessen Homologe quantitativ in das entsprechende *p*-Nitrodiphenylmethan übergeführt wird: NO₂.C₆H₄CH₂Cl.AlCl₃ + C₆H₆ = NO₂.C₆H₄.CH₂.C₆H₅.AlCl₃ + HCl. Das Chloratom des Radikals CH₂Cl steht demnach unter dem Einflusse des Aluminiumchlorides, obgleich es an einen anderen Teil der Molekel gebunden ist. Auf Grund des Verhaltens des *p*-Nitrobenzylchlorides hält Verf. bei der Friedel-Craftsschen Reaktion die Bildung von Additionsprodukten, wie z. B. C₆H₅COCl.AlCl₃, nur noch für sekundäre Reaktionen, welche mit der katalytischen Wirkung des Aluminiumchlorides nichts zu tun haben. Um das *p*-Nitrodiphenylmethan darzustellen, erhitzt man *p*-Nitrobenzylchlorid und Aluminiumchlorid mit Benzol im Wasserbade, bis die Entwicklung von Chlorwasserstoff beendet ist. Nach dem Erkalten wird die untere der beiden erhaltenen Flüssigkeitsschichten, welche das Additionsprodukt des *p*-Nitrodiphenylmethans mit Aluminiumchlorid enthält, mit Eiswasser zersetzt und das überschüssige Benzol verjagt. Der Körper schmilzt bei 31° und liefert bei der Oxydation mit Chromsäure *p*-Nitrobenzophenon. (*Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique* 1904. 23, 98.) st

⁵⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 198; *Lieb. Ann. Chem.* 1902. 323, 88.

⁶⁾ *D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 3806.

Die Addition von Jod und Kaliumjodid an organische Verbindungen, welche die Carbonylgruppe enthalten.

Von A. M. Clover.

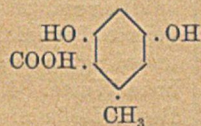
Wenn Jod, Kaliumjodid und Benzophenon in Lösung zusammengebracht werden und man das Lösungsmittel abdampft, so enthält der Rückstand eine kristallinische Substanz mit Goldglanz. Wenn die drei Substanzen zusammen geschmolzen werden und man das Produkt erkalten läßt, so wird ein kristallinischer Rückstand von demselben Aussehen erhalten. Die eben erwähnte Verbindung kann in reinem Zustande gewonnen werden durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus Äther oder Chloroform. Die Verbindung besteht aus Jod, Kaliumjodid und Benzophenon, jedes kann unverändert wiedergewonnen werden. Die Kristalle sind in Essigester, Essigsäure und Aceton sehr löslich, mäßig in Chloroform, Äther und Alkohol, spärlich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. In verdünnter Lösung ist die Substanz in ihre Konstituenten dissoziiert. Die Kristalle schmelzen bei etwa 100°, darüber hinaus entweicht Joddampf. Die Kristalle hatten stets dieselbe Zusammensetzung, welche einzelne Mengen der Bestandteile man auch verwendet hatte. Die Verbindung enthält stets Chloroform oder Äther als Kristallisationsflüssigkeit eingeschlossen: $(C_{13}H_{10}O)_n(KJ)_2J_7$, $CHCl_3$ bzw. $C_4H_{10}O$; es waren hexagonale Prismen, deren Seitenflächen Goldglanz hatten, und deren Grundflächen dunkelblau waren. Benzoesäureanhydrid bildet eine ähnliche Verbindung, ebenso Phthalsäureanhydrid $(C_8H_4O_3)_2KJ, J_4$. Phenyllessigsäureanhydrid liefert die Verbindung $(C_{16}H_{14}O_3)_6(KJ)_3, J_{15}$, Bernsteinsäureanhydrid wahrscheinlich die Verbindung $(C_4H_4O_3)_4, KJ, J_2$. Andere kristallinische Anhydride und Ketone bilden ähnliche Verbindungen, wie es der Glanz der erhaltenen Produkte zeigt. Andere Verbindungen, welche die Carbonylgruppe enthalten, bilden ebenfalls solche Verbindungen, während sie mit Äthern, Alkoholen und Phenolen nicht erhalten werden konnten. (Amer. Chem. Journ. 1904. 31, 256.) γ

Über die Konstitution der Orsellinsäure.

Von Ferd. Henrich.

Der Orsellinsäure kommt, wie Verf. auf rein chemischem Wege (über das Orsellinsäureesterdisazobenzol) nachweist, die Konstitution:

zu. Diese Formel war auch auf Grund physikalisch-chemischer Untersuchungen zu erwarten. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1406.) β



Einige Beobachtungen bei der Bildung von Benzidin.

Von van Loon.

Um das als Ausgangsmaterial verwendete Hydrazobenzol zu reinigen, wird die alkoholische Lösung des Körpers mit etwas Ammoniak versetzt, alsdann zum Kochen erhitzt und mit Zinkstaub behandelt, bis Entfärbung eingetreten ist. Noch leichter rein erhält man den Körper, wenn man vom Azobenzol, d. h. der bei 293—294° siedenden Fraktion desselben, ausgeht. Die Versuche des Verf. über die Umlagerung des Hydrazobenzols in Benzidin bzw. Diphenylin, welche in wässriger, äthyl- und methylalkoholischer Lösung unter Zusatz verschiedener Säuren von wechselnder Konzentration und bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden, zeigen, daß in wässriger Lösung bei Gegenwart einer normalen bis etwa 4-fach normalen Säure bei 18—25° rund 90 Proz. Benzidin entstehen. Erhöht man die Temperatur und die Konzentration der Säure, so ist die Ausbeute an Benzidin geringer. Wird bei 100° gearbeitet, so bilden sich kleine Mengen Azobenzol und Anilin. In methyl- und äthylalkoholischer Lösung entsteht um so weniger Benzidin, je geringer der Wassergehalt des Alkohols ist. In diesem Falle verläuft die Reaktion unter Bildung eines höheren Prozentsatzes von Diphenylin. Bezüglich der Wirkung verschiedener Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Dichloressigsäure, auf Hydrazobenzol macht sich kein großer Unterschied bemerkbar. Verf. hat auch die Reaktionsgeschwindigkeit unter verschiedenen Bedingungen ermittelt und in Tabellen zusammengestellt. Die Vermutung, daß die Umlagerung des Hydrazobenzols durch die Wasserstoffionen hervorgerufen wird, findet in der Wirkung der Dichloressigsäure eine Stütze. Die Bestimmung des gebildeten Benzidins erfolgt in der Weise, daß man die Base in $\frac{1}{10}$ -Salzsäure löst, mit einer Lösung von Magnesiumsulfat (1:4) als Sulfat abscheidet und als solches nach dem Trocknen bei 105° wägt. Da Benzidinsulfat im Wasser nicht vollständig unlöslich ist, so müssen für je 100 ccm Filtrat und Washwasser 5 mg als Korrektur angerechnet werden. Bei der Bestimmung darf jedoch das gesamte Filtrat höchstens 400 ccm betragen. Das gefällte Benzidinsulfat kann man auch in $\frac{1}{10}$ -Kalilauge lösen und den Überschuß der Lauge in der kochend heißen Flüssigkeit titrimetrisch bestimmen. Selbstverständlich muß auch hier das Resultat korrigiert werden. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique 1904. 23, 62.) δ

Über die Konstitution des *o*-Tolidins.

Von G. Schultz, G. Rohde und F. Vicari.

Die Verf. erbringen einen Beweis dafür, daß die allgemein angenommene Konstitution des aus *o*-Nitrotoluol dargestellten Diamido-

ditolyls (*o*-Tolidins) die richtige ist. Sie haben nachgewiesen, daß der aus dem *o*-Tolidin mit Hilfe der Hydrazinver-

bindung erhaltene Kohlenwasserstoff die Formel besitzt, da er mit demjenigen Ditolyl identisch ist, welches durch Behandeln von *m*-Jodtoluol mit Natrium entsteht. Beide Kohlenwasserstoffe sind nicht allein in ihren physikalischen Eigenschaften identisch, sondern geben auch dasselbe, bei 228° schmelzende, in langen, blaßgelben Nadeln kristallisierende Dinitroditolyl. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1401.) β

Polymere Cumarsäuren. (Vorläufige Mitteilung.)

Von Knut P. Ström.

Wird *o*-Cumarsäure im photographischen Kopperahmen in dünner Schicht der Einwirkung des Lichtes 14 Tage ausgesetzt, so entsteht eine bismolekulare Säure von der Formel $(C_9H_6O_3)_2$, Biscumarsäure. Die Säure ist, wie die Analysen der Salze und Ester zeigen, zweibasisch; sie schmilzt noch nicht bei 275°. Bei höherer Temperatur schmilzt sie unter Spaltung in Cumarin und einen in Blättern sublimierenden Körper, der noch untersucht werden soll. Mit Eisessig gekocht, spaltet sie 2 Mol. Wasser ab und geht in ein Biscumarin über. Auch die am Phenylhydroxyl alkylierten Cumarsäuren polymerisieren sich im Licht, und zwar geben beide stereoisomeren Formen dieser Säuren, die als α - und β -Säuren oder als Cumar- und Cumarinsäuren bezeichnet werden, das gleiche Polymerisationsprodukt. So wurden erhalten und analysiert: Bisäthylcumarsäure (Schmp. 273—274°), Bispropylcumarsäure (Schmp. 254°), Bisisopropylcumarsäure (Schmp. 264°), Bisallylcumarsäure (Schmp. 236°). Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist in den stereoisomeren Reihen etwas verschieden. Die α -Propylcumarsäure war im Laufe von 3 Tagen polymerisiert, während die β -Säure unter denselben Bedingungen 14 Tage brauchte. In alkoholischer Lösung findet keine Polymerisierung statt. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1388.) β

Studien in der Carbazolreihe.

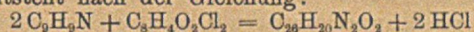
Von Fritz Ullmann.

Verf. hat gefunden, daß die von C. Graebe und ihm ⁷⁾ beobachtete Bildung von Carbazol aus Phenaziminobenzol sich vorzüglich zur Darstellung beliebig substituierter unsymmetrischer Carbazole eignet. Alle bis jetzt untersuchten Phenaziminobenzolderivate zersetzen sich beim Erhitzen unter Stickstoffentwicklung und liefern das entsprechende Carbazolderivat. Neben der Bildung von Carbazolabkömmlingen wurde, bei Verwendung gewisser Phenaziminverbindungen, das Auftreten von Acridinderivaten beobachtet. Diese entstehen immer dann in untergeordneter Menge, wenn ein Derivat des *o*-Tolylaziminobenzols verwendet wird. Die für diese Synthese nötigen Phenazimidoderivate bilden sich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf alkylierte *o*-Diamine. In dem experimentellen Teile sind die folgenden Carbazole beschrieben: a) Carbazol, b) 1-Methylcarbazol, c) 3-Methylcarbazol, d) 1,3-Dimethylcarbazol, e) 3-Chlorcarbazol, f) 2-Chlorcarbazol, g) 3-Aminocarbazol, h) 1,2-Naphthocarbazol, i) 1,2-Naphtho-3-methylcarbazol. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 332, 82.) δ

Über Indophthalon.

Von Carl Renz.

E. Fischer erhielt bei der Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf α -Methylindol eine Ketonensäure von der Zusammensetzung $C_9H_8N.CO.C_6H_4.COOH$, während 1-(*N*-)Methylindol mit Phthalsäureanhydrid ein Phthalylmethylindol lieferte. Verf. konnte mit α -Methylindol unter Salzsäure- bzw. Wasseraustritt rote Farbstoffe von Phthaloncharakter erhalten: 1. durch Einwirkung von Phthalylchlorid auf α -Methylindol, 2. durch Kondensation des α -Methylindols mit Phthalsäureanhydrid bei höherer Temperatur und anderen Mengenverhältnissen (2:1). Bei der Kondensation von Phthalylchlorid mit α -Methylindol (Erhitzen auf 150—160°) entsteht nach der Gleichung:



das Indophthalon $C_{26}H_{20}N_2O_2$, ein ziegelroter Körper vom Schmelzp. 212°, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, etwas schwerer in Äther und Benzol. — Erhitzt man ferner 2 Mol.-Gew. α -Methylindol und 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid mehrere Stunden im Bombenrohr auf 150°, so wird nach der Gleichung: $2C_9H_8N + C_8H_4O_3 = C_{26}H_{20}N_2O_2 + H_2O$ derselbe Körper wie bei der ersten Reaktion erhalten, wenn auch von mehr braunroter Farbe. Ob vom Indophthalon zwei isomere Formen bestehen, konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1221.) β

Über Digitogensäure und ihre Abbauprodukte. Von H. Kiliani und J. Schweisinger. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1215.)

Synthese des Nikotins. Von Amé Pictet und A. Rotschy. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“ ⁸⁾ berichtet worden. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1225.)

⁷⁾ Lieb. Ann. Chem. 1896. 291, 16.

⁸⁾ Chem.-Ztg. 1904. 28, 432.

Das Stammcarbinol des Rosanilins und seine Isomeren. Von A. Bistrzycki und Joseph Gyr. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1245.)

Über Benzoylpentaglycyamidoessigsäure (γ -Säure). Von Th. Curtius und A. Benrath. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1279.)

Über die freiwillige Zersetzung des Glykollästers. Von Th. Curtius. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1284.)

Über Derivate des *m*-Dijodbenzols mit mehrwertigem Jod. Von C. Willgerodt und A. Desaga. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1301.)

Zur Kenntnis der Derivate des *p*-Jodazobenzols und des *m*-Chlorjodbenzols mit mehrwertigem Jod. Von C. Willgerodt und George Mc Phail Smith. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1311.)

Über die Umwandlung der Cinnamylidenbrenztraubensäure in δ -Benzalävlinsäure. Von E. Erlenmeyer jun. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1318.)

Über einige Derivate des α,γ -Dimethylchinolins und des α,γ,α' -Trimethylpyridins. Von Wilhelm Koenigs und Alfred Mengel. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1322.)

Über Chinolyl- γ -acrylsäure und Chinolyl- α -propionsäure. Von Wilhelm Koenigs und Alfred Müller. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1337.)

Über die Einwirkung von Benzol auf Azoxybenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Von E. Bandrowski und Al. Prokopeczko. (Anz. Akad. Wissensch. Krakau 1904, 158.)

Über die Kondensation von α - und γ -Benzylpyridinen mit Formaldehyd. Von A. E. Tschitschibabin. (Journ. prakt. Chem. 1904. 69, 310.)

Beiträge zur Aufklärung der Tautomerieerscheinungen. Von Paul Rabe. (2. Abhandlung.) Über desmotrop-isomere zyklische β -Ketonsäureester. Von P. Rabe und A. Billmann. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 332, 22.)

Über symmetrische Biphenyl-derivate. Von Fritz Ullmann, unter Mitwirkung von Gustav M. Meyer, Oscar Loewenthal und Emilio Gilli⁹⁾. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 332, 38.)

Über molekulare Umlagerungen acylierter Amidoxyverbindungen. Von K. Auwers. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 332, 159.)

Über die Spaltung von Phenolestern durch organische Basen. Von K. Auwers. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 332, 214.)

Zur Kenntnis der Chloralaminverbindungen. Von S. Gärtner. Erste Abhandlung. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 332, 226.)

4. Analytische Chemie.

Elektroanalyse von Gold.

Von F. M. Perkins und W. C. Prebble.

Die Verf. suchten nach einer elektrolytischen Goldbestimmungsmethode, welche genau genug ist und schneller verläuft als die übliche Zerlegung von Doppelcyaniden. Sie versuchten Lösungen von Natriumthiosulfat, Cyankalium, Natriumsulfid, Kalium- und Ammoniumthiocyanat. Die Thiosulfatlösung erwies sich als unbrauchbar. Die besten Resultate gab die Ammoniumthiocyanatlösung. Mit 0,2 A. auf 1 qdm wurde 0,05 bis 0,08 g Gold in 5—6 Std., mit 0,4—0,5 A. in 1,5—2 Std. vollständig ausgefällt. Die Gegenwart von etwas Persulfat setzt die Spannung bedeutend herunter. Weitere Versuche betrafen die Auffindung der besten Methode zur Entfernung des Goldes von der Platinelektrode. Chlor- oder Bromwasser wirken zu langsam. Am geeignetsten erwies sich eine 2-proz. Kaliumcyanidlösung, die mit etwas Wasserstoffsuperoxyd oder etwas Persulfat versetzt war. 1—2 Minuten genügen zur Entfernung des Goldes. (Eng. and Mining Journ. 1904. 68, 553.) *u*

Schwefelbestimmung in Calciumcarbid.

Von Hj. Lidholm.

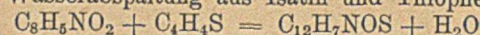
Verf. schmilzt das gepulverte Carbid mit der 5-fachen Menge vollkommen entwässertem, chemisch reinem Kalium-Natriumcarbonat und 2 T. entwässertem, absolut schwefelfreiem Chlorammonium; die Reaktionsmasse wird hierbei sehr leichtflüssig, und das Carbid wird unter Kohlenstoffabscheidung zersetzt. Der Schwefel, welcher im Carbid ausschließlich als Sulfidschwefel vorkommt, wird dabei nicht oxydiert, und wenn ein kleiner Teil durch den Luftsauerstoff oxydiert werden sollte, so bewirkt der ausgeschiedene, sehr fein verteilte Kohlenstoff seine Reduktion bis zum Sulfid. Aus dieser Schmelze kann nun der Schwefel durch Säuren als Schwefelwasserstoff ausgetrieben werden. Dieser wird dann entweder durch Bromsalzsäure oder Wasserstoffsuperoxyd zu Schwefelsäure oxydiert und als Baryumsulfat bestimmt, oder — nach Verf. der Zeitersparnis wegen vorzieht — nach Schulte als Cadmiumsulfid gefällt und als Kupferoxyd gewogen. Verf. beschreibt des näheren die Ausführung der Methode, sowie einen Apparat, den er dabei verwendet. (Ztschr. angew. Chem. 1904. 17, 558.) *\beta*

Zur Kenntnis der Indopheninreaktion.

Von F. W. Bauer.

Die Indopheninreaktion wird immer in der Weise beschrieben, daß beim Schütteln von thiophenhaltigem Benzol mit konzentrierter Schwefelsäure und Isatin eine Blaufärbung der Schwefelsäure entstehe. Verf. hat nun gelegentlich der Untersuchung von Benzol beobachtet, daß dies bei Verwendung der gewöhnlichen technischen konzentrierten Schwefelsäure wohl der Fall ist, aber bei Anwendung von „chemisch reiner“

Schwefelsäure erst nach Zusatz gewisser Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid oder Salpetersäure, eintritt. Sonst trat bei Verwendung „chemisch reiner“ Schwefelsäure nur eine schwach gelblich grüne, später grün werdende Färbung der betreffenden Schwefelsäure ein. Danach scheint zu der Bildung des blauen Farbstoffs die Anwesenheit eines Oxydationsmittels (Eisenchlorid, Salpetersäure, Luftsauerstoff) erforderlich zu sein, was allerdings mit der bisherigen Erklärung der Entstehung des Indophenins durch Wasserabspaltung aus Isatin und Thiophen:



nicht glatt vereinbar ist. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1244.) *\beta*

Bestimmung

von Rohrzucker und Raffinose neben Glykose und Invertzucker.

Von Fogelberg.

Verf. hat das Verfahren von Grzybowski entsprechend abgeändert und gibt an, zu sehr guten Resultaten gelangt zu sein, indem er die reduzierenden Zucker durch gemäßigtes Kochen mit Barythydrat zerstörte und die Entfärbung mit einem von ihm neu aufgefundenen Reagens, dem Chlorwasser, vornahm. (D. Zuckerind. 1904. 29, 761.)

Chlorwasser ist zu gleichem Zwecke schon vor einer Reihe von Jahren von Zamaron und von Pellet vorgeschlagen und benutzt worden (s. Lippmann, „Chemie der Zuckerarten“, 3. Auflage, 1904, S. 1391.) *\lambda*

Beitrag zur Untersuchung des Leinöls.

Von G. Fendler.

Bei einem Gutachten über die Frage, ob ein reines oder verfälschtes Leinöl vorlag, handelte es sich um die Beantwortung der Fragen: 1. Ob durch Autoxydation der Gehalt des Leinöls an Unverseifbarem erhöht wird; 2. ob ein Leinöl, welches über 2 Proz. unverseifbare Bestandteile enthält, noch als unverfälscht angesehen werden kann; 3. ob extrahiertes Leinöl einen niedrigeren Gehalt an Unverseifbarem besitzt als gepreßtes, und 4. ob es möglich ist, kleine Mengen Mineralöl im Leinöl einwandfrei nachzuweisen. Die sehr eingehende Untersuchung des Verf. führte zu folgenden Feststellungen: 1. Durch Autoxydation oder durch Blasen oder durch Kochen des Leinöls zu Firnis wird sein Gehalt an Unverseifbarem nicht erhöht. 2. Der Gehalt des Leinöls an Unverseifbarem beträgt normalerweise nicht über 2 Proz. 3. Für die genaue Bestimmung des Unverseifbaren ist eine zweimalige Verseifung unbedingt notwendig. Eine einmalige Verseifung liefert beträchtlich zu hohe Werte. 4. Gepreßtes Leinöl enthält nicht mehr unverseifbare Bestandteile als extrahiertes. 5. Für den Nachweis kleiner Mengen Mineralöl im Leinöl ist die Jodzahl der unverseifbaren Bestandteile, sowie die Konsistenz und die Löslichkeit derselben in warmem 90-proz. Weingeist ausschlaggebend. Mineralöl als Bestandteil des Unverseifbaren vermag kein Jod aufzunehmen. Da ferner die unverseifbaren Bestandteile des Leinöls gewöhnlich feste Konsistenz besitzen und in warmem 90-proz. Weingeist löslich sind, während Mineralöl flüssig und in solchem Weingeist nur wenig löslich ist, so wird die Konsistenz und die Alkohollöslichkeit des Unverseifbaren durch Mineralölzusatz beeinflusst. (D. pharm. Ges. Ber. 1904. 14, 149.) *s*

Die Bestimmung des gesamten Kohlenstoffs in Kohlen und Böden. Von S. W. Parr. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 26, 294.)

5. Nahrungsmittelchemie.

Die Bestimmung

des Gliadins in Weizenmehl mittels des Polariskopes.

Von Harry Snyder.

Das Gliadin läßt sich durch Extraktion einer abgewogenen Menge Mehl mit verdünntem Alkohol bestimmen. Verf. hat gefunden, daß folgende Methode, die zum großen Teil auf der Arbeit von Osborne und Vorhees beruht, befriedigende Resultate gibt: 5 g Mehl werden in ein Kölbchen gewogen und mit 250 ccm 70-proz. Alkohols versetzt. Das Kölbchen wird während 3 Std. alle $\frac{1}{2}$ Std. geschüttelt. Nach 12—18 Std. wird der Alkohol abfiltriert, und zu 100 ccm des Filtrates in einem Kjeldahlschen Digerierkolben werden etwa 3 ccm Schwefelsäure hinzugegeben. Der Kolben wird in ein Wasserbad gestellt und der Alkohol abgedampft. Der Rest der Säure wird dann hinzugegeben und die Bestimmung des Stickstoffs in gewöhnlicher Weise beendet. Wenn diese Methode auch genaue Resultate liefert, so ist sie für die Technik zu umständlich. Hierfür empfiehlt nun Verf. die Bestimmung des Gliadins mit Hilfe des Polariskopes. Gliadin dreht stark links: $[\alpha]_D = -92^\circ$. Man verfährt folgendermaßen: Man wägt 15,97 g Mehl in ein Kölbchen und gibt 100 ccm 70-proz. Alkohol hinzu. Man schüttelt mäßig 2 oder 3 Std. hindurch alle $\frac{1}{2}$ Std. und läßt den Alkohol mit dem Mehle weiter 12—18 Std. bei einer Temperatur von 20° C. zusammen. Man filtriert die alkoholische Lösung und polarisiert, indem man ein 220 mm-Rohr benutzt. Die Ablesung an der Zuckerskala des Polariskopes gibt mit 0,2 multipliziert angenähert den Prozentgehalt an Gliadinstickstoff. Die Extraktionszeit mit Alkohol läßt sich durch die Verwendung einer Schüttelmaschine und Klären der Lösung durch Zentrifugieren abkürzen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 26, 263.) *\gamma*

⁹⁾ Vergl. Chem.-Ztg. 1902. 26, 503.

Über die Gerinnung der Milch.

Von A. S. Loevenhart.

Nachdem Hammarsten die Wirkung der Kalksalze auf die Labgerinnung der Milch untersucht hatte, hat Verf. festgestellt, daß die beschriebene Wirkung der Calciumsalze auf Milch in ähnlicher Weise auch die Salze von Lithium, Beryllium, Magnesium, Strontium, Baryum, sowie die Oxydsalze von Eisen, Kobalt, Nickel und Mangan ausüben. Nach diesen Untersuchungen lassen sich in bezug auf die Wirkung ihrer Salze auf Casein und Paracasein die Metalle in 3 Gruppen fassen. Die Salze der ersten Gruppe fallen weder Casein, noch Paracasein; die der zweiten fallen das Paracasein rasch aus seinen Lösungen bei Zimmer-temperatur, das Casein nur nach längerem Stehen bei 40° oder bei höherem Erhitzen; die der dritten koagulieren beide Körper prompt bei Zimmertemperatur. Zur ersten Gruppe gehören die stärksten Metalle, Natrium, Kalium und auch Ammonium. Zweifellos würden auch Rubidium und Cäsium in diese Gruppe fallen. Die Glieder der zweiten Gruppe sind Lithium, Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum, Mangan-, Ferro-, Kobalto- und Nickelo-Salze. Der dritten Gruppe fallen alle die anderen Schwermetalle mit Einschluß von Ferri-Eisen zu. Mit dem Fortschreiten von den stärkeren zu den schwächeren Metallen macht sich eine Steigerung der fallenden Wirkung ihrer Salze auf Casein und in genau derselben Weise auf Paracasein geltend. Die Fällung des Paracaseins durch alle Fällungsmittel kolloidaler Substanzen, wie Säuren, Salze und Alkohol, vollzieht sich mit größerer Leichtigkeit als die des Caseins. Hieraus wird geschlossen, daß das Paracasein in seinen Lösungen in größeren Lösungsaggregaten existiert als das Casein. Es ist kein Beweis vorhanden, daß Paracasein und Casein verschiedene Körper sind, da alle gefundenen Unterschiede zwischen beiden physikalischer Natur sind, die leicht mittels der Hypothese erklärt werden könnten, daß sie beide Modifikationen einer und derselben Substanz sind. Es wurde gezeigt, daß gründlich dekalzifizierte Milch durch Salze der folgenden Metalle gefällt wird: Calcium, Strontium, Baryum, sowie Mangan-, Ferro-, Kobalto- und Nickelo-Salze. Diese Tatsachen scheinen für die Theorie zu sprechen, nach der die Gerinnung der Milch zum großen Teil von einer Änderung in der Anordnung ihrer mineralischen Bestandteile abhängt, ohne daß jedoch diese Theorie imstande wäre, den Prozeß der Gerinnung vollständig zu erklären. Die Gerinnung abgestandener Milch beim Erhitzen ist indirekt verursacht durch die in solcher Milch produzierte Säure; die direkte Ursache der Gerinnung ist in den Calciumsalzen zu suchen. Die Erscheinung kann vollständig nachgeahmt werden, wenn man Milch mit zur Fällung des Caseins nicht ausreichenden Mengen Essigsäure versetzt. Zusatz von Ammoniumoxalat verhindert die Gerinnung in beiden Fällen. Diese Versuche deuten darauf hin, daß die in der Milch vorhandenen Calciumsalze sich nicht in einer zur Fällung des Caseins oder Paracaseins geeigneten Form befinden. Daraus folgt dann, daß die Calciumsalze während der Labwirkung für die Fällung verfügbar gemacht werden müssen. Die Metacaseinreaktion Roberts wurde in Erwägung gezogen und ihre direkte Abhängigkeit von der Anwesenheit der Calciumsalze nachgewiesen. Drei allgemeine Methoden führen zur Metacaseinsäurereaktion: 1. Die Verwendung sehr kleiner Labmengen; 2. partielle Entfernung der Calciumsalze durch Kochen der Milch oder durch Zusatz von calciumfallenden Substanzen; 3. Verdünnung der Milch und damit Verdünnung ihrer Calciumsalze. Es wurde gezeigt, daß während der Labwirkung die Calciumsalze sehr allmählich für die Fällung verfügbar werden. Weiterhin wurde nachgewiesen, daß die Metacaseinreaktion ein Stadium darstellt, das bei jeder Labgerinnung der Milch vorkommt, und daß die Zeit, die zwischen dem Auftreten der Metacaseinreaktion und dem Eintritt der Gerinnung verläuft, im umgekehrten Verhältnis zu der verwendeten Labmenge steht. Die Untersuchung der Labwirkung auf unverdünnte und verdünnte Milch zeigte, daß die Umwandlung von Casein in Paracasein etwas schneller vor sich geht als die Befreiung der Calciumsalze, und daß sich diese Umwandlung mit dem Eintritt der Metacaseinreaktion vollzogen hat. Die Zeit, die zwischen dem Auftreten der Metacaseinreaktion und dem Eintritt der Gerinnung verläuft, wird dazu benutzt, die Calciumsalze verfügbar zu machen. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 41, 177.) ^w

Koscym.

Von Aufrecht.

Unter obigem Namen bringt die Malzfabrik Küstrin ein Malzpräparat, vorzugsweise gegen „katarrhalische Affektion“, in den Handel. Die Untersuchung ergab folgende Zusammensetzung: Wasser 25,72, Protein-substanz 3,85, Maltose 56,14, Dextrin 10,80, freie Säure (Milchsäure) 0,92, stickstofffreie Stoffe 1,51, Mineralstoffe 1,06, Phosphorsäure 0,42 Proz. Koscym unterscheidet sich demnach von gewöhnlichem Malzextrakt in der Hauptsache nur durch den hohen Gehalt an Dextrin. (Pharm. Ztg. 1904. 49, 356.) ^s

Phosphatine Fallière.

Von Aufrecht.

Das unter obigem Namen von Paris in den Handel gebrachte Nährpräparat erwies sich bei der Untersuchung als ein Gemisch von entöltem Kakao, Stärke, Zucker und Calciumphosphat. Der Phosphorsäuregehalt betrug 1,20 Proz. (Pharm. Ztg. 1904. 46, 356.) ^s

Ist im Pfeffer ein flüchtiges Alkaloid vorhanden?

Von R. Kayser.

W. Johnstone¹⁰⁾ hatte angeblich im Pfeffer ein mit Wasserdampf flüchtiges Alkaloid aufgefunden, für dessen Platinsalz er die Zusammensetzung $2(C_5H_{11}N.HCl)PtCl_4$ angab; er glaubte, das Vorkommen von Piperidin im Pfeffer nachgewiesen zu haben. Verf. hat nun die Angaben Johnstones nachgeprüft, kann sie aber nicht bestätigen; er konnte weder aus Pfeffer für sich, noch nach Zusatz von Magnesiumoxyd ein flüchtiges Alkaloid erhalten. Die Frage nach dem Vorkommen eines solchen Alkaloids (Piperidin) muß danach noch als eine offene angesehen werden. (Ztschr. öffentl. Chem. 1904. 10, 137.) ^β

Russischer Tschakwa-Tee.

Von J. J. Kijanizyn.

Die Teeanpflanzungen in der Umgegend von Batum vergrößern sich bedeutend, nachdem greifbare Erfolge erzielt worden sind. In Tschakwa, einem Domänenbesitze, wurden im Jahre 1902 von 55 Deßjätinen Anpflanzungen geerntet: in der ersten Ernte im April und Mai 76325 Pfd. frische Blätter, in der zweiten Ernte im Juni 62420 Pfd. und in der dritten Ernte im September 37412 Pfd., so daß im ganzen 176157 Pfd. frische Blätter geerntet wurden, welche gegen 40000 Pfd. verkäuflichen Tee ergeben; $4\frac{1}{2}$ Pfd. frische Blätter geben etwa 1 Pfd. Tee. Auf privaten Anpflanzungen wurden 6829 Pfd. frische Blätter geerntet. Der Preis des Tschakwa-Tees beträgt am Orte 60 Kop. für 1 Pfd. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Tschakwa	Chinesischer Tee (nach König)
Thein (Coffein)	1,05	1,35
Gerbsäure	10,33	12,36
Atherisches Teeöl	0,59	0,67
Wasserlösliches Extrakt	34,00	33,00
Wasser	9,80	11,49
Asche	5,79	5,11

Aus den Analysenzahlen geht hervor, daß sich der russische Tee aus Tschakwa in seiner Zusammensetzung dem chinesischen sehr nähert und sich von dem Ceylon-Tee wesentlich unterscheidet. Beim Kochen und nachfolgendem Abkühlen des Tschakwa-Tees wird eine nur unbedeutende Trübung erhalten, während Ceylon-Tee einen Niederschlag gibt. (Wojenno-medizinski journal 1904. 82, I, 154.) ^a

Die chemische Zusammensetzung gekochter vegetabilischer Nahrungsmittel. Von K. J. Williams. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 26, 244.)

Untersuchungen der Faser und Kohlenhydrate genannten Körper in Futtermitteln nebst einer Probebestimmung der Komponenten eines jeden. Von P. Schweitzer. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 26, 252.)

6. Agrikulturchemie.

Ein weiterer Beitrag

zur Kenntnis der intramolekularen Atmung der Pflanzen.

Von E. Godlewski.

Im Anschluß an eine frühere Arbeit¹¹⁾ hat Verf. einige Versuche über die intramolekulare Atmung der Lupinensamen ausgeführt, wobei auch der Umsatz der Eiweißstoffe während der intramolekularen Atmung untersucht wurde. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen sind kurz folgende: 1. Die Lupinensamen, in reines Wasser unter Sauerstoffabschluß gebracht, entwickeln nur eine sehr schwache intramolekulare Atmung, dagegen wird diese Atmung ziemlich stark, wenn den Samen eine geeignete Zuckerart geboten wird. Diese intramolekulare Atmung dauert 6—8 Wochen. 2. Die intramolekulare Atmung der Lupinensamen in Zuckerlösungen beruht auf der alkoholischen Gärung. 3. Traubenzucker wird von den Lupinensamen viel leichter als Fruchtzucker vergoren, Rohrzucker wird von ihnen invertiert und erst dann vergoren, er ist deshalb leichter als Fruchtzucker, aber schwerer als Traubenzucker den Lupinensamen zugänglich. 4. Die intramolekulare Atmung, welche sich in den Lupinensamen auf Kosten der ihnen dargebotenen Zuckerarten entwickelt, erleichtert die Hydrolysierung der Reservekohlenhydrate der Lupinensamen und ihre Verwendung zur intramolekularen Atmung, so daß die Lupinensamen, welche in Zuckerlösungen verweilen, mehr von ihren eigenen Kohlenhydraten vergären, als wenn sie in reinem Wasser liegen. 5. In Fruchtzuckerlösung und weniger leicht auch in Rohrzuckerlösung vermögen Lupinensamen auch ohne Sauerstoffzutritt teilweise zu keimen. Die Wurzeln der so gekeimten Samen erreichen eine Länge von 3—6 mm, worauf sie langsam absterben. 6. Während der intramolekularen Atmung der Lupinensamen in Zuckerlösungen erliegt auch ein bedeutender Teil ihrer Eiweißstoffe tiefgreifenden Zersetzungen. 7. Bis die Lupinensamen in sauerstofffreien Zuckerlösungen aus Mangel an Sauerstoff durch Erstickung absterben (was sich durch das Aufhören der Kohlensäurebildung kundgibt) werden ungefähr 30 Proz. (28—31 Proz.) ihrer Eiweißstoffe zersetzt. 8. Der Stickstoff der zersetzten Eiweißstoffe (über 75 Proz.) tritt ganz vorwiegend in der Form von Aminosäuren auf. Asparagin tritt dabei in ganz zurücktretender Menge auf, sein Stickstoff macht kaum 9 bis 10 Proz. des Gesamtstickstoffs der zersetzten Eiweißstoffe aus. Auch

¹⁰⁾ Chem. News 1888. 58, 235.¹¹⁾ Anz. Akad. Wissensch. Krakau, April 1901.

die organischen Basen werden nicht reichlicher als Asparagin gebildet. 9. Das Resultat 8, mit der Schulzeschen Theorie der Asparaginbildung in der Pflanze in Zusammenhang gebracht, läßt schließen, daß ohne Sauerstoffzutritt nur Dissimilationsprozesse der Eiweißstoffe, nicht aber eine synthetische Asparaginbildung als Anfang der Eiweißregeneration bei den höheren Pflanzen möglich sind. (Anz. Akad. Wissensch. Krakau 1904, 117.) β

Düngung der Rübe mit Chilisalpeter.

Von Schmoeger.

Verf. bespricht die einschlägigen Ansichten und deren Wandlungen, und schließt aus den in neuerer Zeit gesammelten Erfahrungen, daß selbst bei den jetzigen Preisverhältnissen eine vorsichtige Kopfdüngung gut angebracht ist, wenigstens für normale Böden. (D. Zuckerind. 1904. 29, 752.) λ

Anbau zuckerärmerer Rübensorten.

Von Aulard.

Auf Grund vorjähriger Erfahrungen in Belgien empfiehlt Verf. unter den jetzigen Verhältnissen den Anbau von Rübensorten, die ein großes Erntegewicht, jedoch geringeren Zuckergehalt besitzen, wobei die Hektare Land eine weit größere Menge Zucker produzieren als bisher. (Bull. Ass. Chim. 1904. 21, 964.)

Sämtliche anderen Redner bezeichnen die Angaben Aulards als völlig irrtümlich, mindestens aber als einseitig und sehr übereilt und warnen vor der Rückkehr zu einem solchen, längst veralteten und überholten Prinzip. λ

Rübenblätter-Trocknung.

Von Briem.

Verf. betont gleichfalls die Bedeutung dieses Gegenstandes, hält aber alle bisherigen Rechnungen für unzutreffend, weil sie die Zufuhrkosten der großen Mengen Grünkrautes außer acht lassen, die inmitten der Erntezeit, die ohnehin alle Gespanne voll beschäftigt, hoch genug ausfallen dürften. (Zentralbl. Zuckerind. 1904. 12, 730.) λ

Die Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs. Von M. Gerlach. (Ill. Landwirtsch. Ztg. 1904, 24.)

Über Rübenbau. (Bl. Rübenbau 1904. 11, 97.)

7. Pharmazie. Pharmakognosie.

Ein neues Quecksilbersalz

zur Heilung der Syphilis — Hydrargyrum anilanicum.

Von N. P. Fedtschenko.

Verf. berichtet über die Anwendung von Hydrargyrum anilanicum bei der Behandlung syphilitischer Wunden alter Stadien. Das Präparat ist in dem Laboratorium von W. K. Ferrein in Moskau vom Magister Leonardson dargestellt worden (*über die Darstellungsmethode wird nichts berichtet*). Es ist ein lockeres, weißes, in Wasser unlösliches, geruch- und geschmackloses Pulver, besteht aus mikroskopisch feinen Nadeln, hat die Formel $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$, enthält 52,1 Proz. Quecksilber, ist somit höherprozentig als das Hydrargyrum benzoicum oxydatum. Die Anwendung geschah in verschiedener Form: mit Vaselineöl verrieben zu Injektionen in die Muskeln, mit Salbenkörpern zu 30–35 Proz. vereinigt als Einreibung oder auch als schwache Salbe zu $\frac{1}{2}$ –2–3 Proz. zum Auflegen auf Wunden und Schorfe, als Pflaster an Stelle des gewöhnlichen Merkurialpflasters, endlich innerlich zu etwa $\frac{1}{4}$ Gran 3–4 mal täglich in Form von Pillen. Für die Dispensierung werden Rezepte angegeben. Die erzielten Resultate waren sehr befriedigend, besonders die intermuskulären Injektionen und die innerliche Anwendung. (Russki Wratsch 1904. 3, 445.) α

Über die Bereitung des trockenen Antirinderpestserums.

Von E. Dschunkowsky und J. Kupziz.

Ein haltbares Trockenpräparat läßt sich gewinnen, wenn man das flüssige Serum unter Zusatz von $\frac{1}{5}$ Proz. Natriumhydroxyd in dünnen Schichten auf Glasplatten austrocknen läßt. Die Ausbeute beträgt ungefähr 10,5 Proz. Das so erhaltene Präparat löst sich bis auf einen unbedeutenden Teil rasch in Wasser auf. Bei intensiverer Wasserentziehung vermehrt sich der unlösliche Teil, doch wird die Löslichkeit selbst durch längeres Verweilen bei 100° nicht ganz vernichtet. (Zentralbl. Bakteriol. 1904. [I] 36, 91.) sp

Das flüchtige Öl von Monarda Citriodora.

Von J. W. Brandel.

Obleich das gelieferte Kraut (50 Pfd.) äußerst trocken war, gab es nur 200 g eines rötlichen Öles, entsprechend etwa 1 Proz. Ausbeute. Das spez. Gewicht des Öles wurde zu 0,9437 bei 20° gefunden. Das Öl der Monarda Citriodora (aus Texas) enthält Carvacrol und dessen Oxydationsprodukt Hydrothymochinon. Die rote Farbe des Öles zeigt auch die Gegenwart von Thymochinon an, mit welchem es wenigstens zum Teil als Thymochinhydrat verbunden ist. Ob Cymol vorhanden ist, oder ob der Hauptbestandteil der Fraktion 170–175° etwas anderes ist, bleibt noch zu bestimmen. (Pharm. Review 1904. 22, 153.) γ

Gynocardiaöl.

Von J. Schindelmeiser.

Das Gynocardiaöl, welches aus Ostindien stammt, wird therapeutisch gegen Lepra und verschiedene andere Hautkrankheiten angewendet und neuerdings auch innerlich gegen Tuberkulose empfohlen. Das durch kaltes Auspressen der Samen gewonnene Öl ist fest, von gelblicher Farbe und schmilzt bei 26°. In Alkohol gelöst zeigt es saure Reaktion; Säurezahl 25,04; Jodzahl 92,45; Verseifungszahl 232,42. Bei der Verseifung wurden Palmitin-, Hypogäa- und Coccinsäure abgespalten und eine bei 29° schmelzende Säure der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$, die Gynocardiasäure $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_2$. Verf. wird demnächst weiter berichten. (D. pharm. Ges. Ber. 1904. 14, 164.) s

Über chinesisches Talgsamenöl.

Von L. Middelton Nash.

Chinesisches Talgsamenöl wird erhalten aus den Samen von Sapium sebiferum (syn. Stillingia sebifera), einem Baum aus der Ordnung der Euphorbiaceen. Dieser Baum, welcher in China und auf den angrenzenden Inseln einheimisch ist, ist bekannt unter dem Namen „Talgbaum“. Die Frucht ist etwa $\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser und enthält 3 Samenkörner, die dick mit einer Fettsubstanz überzogen sind, welche den „Talg“ liefert. Der den Eingeborenen als „pi-yu“ bekannte Pflanzentalg wird nach folgender Methode allgemein gewonnen: Nachdem die Kerne von der harten Außenschale befreit worden sind, werden sie in eine große Holztrommel gebracht, die mit einer Anzahl von Löchern versehen ist. Ein Dampfstrom wird durch die Trommel geleitet, wobei der geschmolzene Talg ausläuft, in ein darunter stehendes Gefäß hinein. Nachdem der Talg fest geworden ist, wird er nochmals geschmolzen, filtriert und in Tafeln geschnitten, deren jede etwa 1 Cwt. wiegt, in welcher Form er nach Europa ausgeführt wird. „Tsé-iéou“ oder „ting-yu“ wird das aus den Kernen nach eben beschriebener Behandlung ausgepreßte Öl genannt. Es ist ein trocknendes flüssiges Öl. Die Ausbeute an Öl beträgt etwa 59,5 Proz. Es wird als Beleuchtungsmittel und bei der Herstellung von Firnis verwendet. „Mou-iéou“ ist ein Gemisch aus „pi-yu“ und „ting-yu“. Das vom Verf. untersuchte Talgsamenöl war von brauner Farbe und hatte einen ähnlichen Geruch wie Holzöl. Seine Viskosität bei 15,5° C. beträgt etwa $\frac{3}{5}$ derjenigen des Rüböles. Folgende Ergebnisse wurden erhalten: Spez. Gewicht $\frac{15,5^\circ}{15,5^\circ} = 0,9395$, freie Fettsäuren (als Ölsäure) 3,1 Proz., unverseifbare Substanz 0,44 Proz., Verseifungszahl 277, Jodzahl 160,7, Jodabsorption der Fettsäuren 165, Hehnersche Zahl 94,4, unlösliche Fettsäuren 93,96 Proz., Verbindungsgewicht der Fettsäuren 272, Drehungsvermögen (im 100 mm-Rohr) etwa $\alpha_D = -4^\circ$, Zeißsche Butyrometerzahl bei 20° C. 89,1, Brechungsindex n_D bei 20° = 1,4835. (The Analyst 1904. 29, 110.) γ

Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens.

Von Th. Peckolt.

Cucurbitaceen. Es sind 30 Gattungen mit 138 Arten vorhanden, von welchen etwa 70 benutzt werden. Mehrere liefern wohlschmeckende Nahrungsmittel, therapeutische Versuche fehlen gänzlich. Wertvollere sind: *Sechium edule*, in allen tropischen Staaten kultiviert, eine kletternde, auf jedem Boden gedeihende Pflanze. Die birnförmigen, hellgrünen Früchte sind bei vielen Familien ein fast tägliches Nahrungsmittel. *Cucumis sativus* und *C. Melo* gedeihen in allen Staaten Brasiliens gut; dasselbe gilt von *Cucurbita*, den Kürbis-Arten. *Luffa aegyptiaca*, vor Jahrhunderten von den Portugiesen eingeführt, wird überall angebaut; eine weitkletternde monöcische Schlingpflanze mit gelben, in Trauben stehenden männlichen und gelbgrünlichen, einzeln stehenden weiblichen Blüten. Das Innere der großen Früchte ist gefüllt mit einem dichten, verworrenen Gewebe, feinen, bindfadendicken, elastischen Fasern, die die bekannte Verwendung finden. Entsprechend werden *L. acutangula* und *operculata* verwendet. Die Frucht der letztgenannten Art dient dem Volke als Abführmittel. (D. pharm. Ges. Ber. 1904. 14, 168.) s

Die Anwendung des Wasserdruckes im Laboratorium. Von W. Bruns. (Pharm. Ztg. 1904. 49, 363.)

Darstellung steriler Gelatinelösungen. Von B. Merk. (Pharm. Ztg. 1904. 49, 364.)

Ein neues salinisch-vitriolisches Mineralwasser Mährens. Von A. Gawalowski. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1904. 42, 425.)

Die charakteristischen Eigenschaften einiger Mandel- und verwandter Öle. Von J. Lewkowsch. (The Analyst 1904. 29, 105.)

Damiana (der mexikanische Tee), *Turnera aphrodisiaca*. Von J. U. Lloyd. (Pharm. Review 1904. 22, 126.)

Ein amerikanisches Fichtenteeröl. Von Edward Kremers. (Pharm. Review 1904. 22, 150.)

8. Physiologische, medizinische Chemie.

Über das Vorkommen von Amide spaltenden Enzymen bei Pilzen.

Von K. Shibata.

Aus *Aspergillus niger* dargestellte zellfreie Extrakte bewirken Abspaltung von Ammoniak aus Harnstoff, Biuret, Acetamid und Oxamid, nur in geringem Grade aus Urethan und Asparagin, gar nicht aus Guanidin, Allantoin, Harnsäure und Benzamid. Hippursäure wird in ihre Komponenten, Glykokoll und Benzoesäure, gespalten. Von den Aminosäuren werden Glykokoll, Leucin und Asparagin nicht angegriffen, während aus Alanin und Tyrosin ein wenig Ammoniak gebildet wird. Wieweit das Enzym oder die Enzyme des *Aspergillus*, welche die Ammoniakabspaltung bewirken, und die Verf. als Amidasen bezeichnet, mit Urease identisch oder verwandt sind, soll noch festgestellt werden. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1904. 5, 384.) *sp*

Wirkung der Radiumstrahlen auf Chymosin.

Von Sigval Schmidt-Nielsen.

Bei Anwendung sehr wirksamer Radiumpräparate wurde eine sichere, aber nur sehr schwache Abnahme der Enzymwirkung beobachtet. Diese Abschwächung beruht wahrscheinlich auf sekundärer Wirkung durch ultraviolette Strahlen, welche in der Glaswand unter dem Einflusse der Radiumstrahlung entstehen. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1904. 5, 398.) *sp*

Über die Labwirkung des Blutersums.

Von Ivar Bang.

Der im Pferdeblutserum enthaltene labende Körper ist wahres Chymosin. Die scheinbare Verschiedenheit der Fällungsgrenzen beruht nur darauf, daß das Chymosin vom Euglobulin bei dessen Fällung mitgerissen wird. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1904. 5, 395.) *sp*

Die Zersetzung von Cellulose durch aerobe Mikroorganismen.

Von C. van Iterson jr.

Bei ungenügendem Luftzutritt kann Cellulose durch denitrifizierende, nicht sporenbildende Bakterien in Lösung gebracht werden. Nitrifikation wird durch sie, im Gegensatz zu anderen organischen Substanzen, bei genügendem Luftzutritt nicht beeinträchtigt. Die kombinierte Wirkung von Denitrifikation und Nitrifikation dürfte eine bedeutende Rolle bei der Selbstreinigung der Gewässer und des Bodens, sowie bei der biologischen Reinigung der Abwässer spielen. Auch bei vollem Luftzutritt kann Cellulose zersetzt werden, und zwar durch allgemein verbreitete, aerobe, nicht sporenbildende Bakterien, unter denen eine braune Pigmentbakterie (*B. ferrugineus*) am häufigsten auftritt. Diese Zersetzung wird besonders intensiv durch Symbiose mit einem an sich wirkungslosen gelben Mikrokokkus. Die Cellulose scheint wesentlich für die Verbreitung von Spirillen, da besonders reichliche Kulturen von solchen sich in Nährlösungen finden, in denen nach Infektion mit Grabenmoder oder Gartenerde die Cellulose durch aerobe Bakterien zersetzt wird. Die Eigenschaft der Pilze, Cellulose anzugreifen, ist sehr verbreitet und durch ein besonderes Enzym, Cellulase, bedingt. Bei der Einwirkung der Bakterien und Pilze findet eine Bildung von Pigmenten aus der Cellulose statt, welche eine Ursache der Entstehung von Humusfarbstoffen ist. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [II] 11, 689.) *sp*

Beiträge zur spontanen Gerinnung der Milch.

Von Utz.

In Übereinstimmung mit Kozai stellt Verf. fest, daß die in spontan geronnener Milch gebildete Säure entweder nur *d*-Milchsäure oder inaktive Säure oder ein Gemisch beider ist. Die Natur der Säure ist nach Zeit und Ort verschieden, einen Anhalt für die Gründe dieser Erscheinung brachten die Versuche nicht. Die Temperatur übt jedenfalls hierauf keinen entscheidenden Einfluß, beeinflusst aber die Gerinnungsdauer. Als Erreger kommen vorwiegend *Bact. acidi lactici* (am häufigsten) und *Bac. acidi laevolactici* in Betracht. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [II] 11, 600, 733.) *sp*

Die Oxydation

und Reduktion im tierischen Organismus und die toxische Wirkung kräftiger oxydierender und reduzierender Substanzen.

Von J. H. Kastle und Elias Elvove.

Die Verf. haben zunächst das Schicksal von Hyponitriten, Nitriten und Nitraten im Organismus von Kaninchen studiert. Nach den betreffenden Versuchen wird die untersalpetrige Säure im tierischen Organismus zu Salpetersäure oxydiert. Der Umstand, daß untersalpetrig-saures Natrium unter gleichen Bedingungen der Oxydation entgeht, läßt sich wahrscheinlich dadurch erklären, daß dieses Salz in wässriger Lösung sich leicht in Ätznatron und Stickstoffoxydul zersetzt. Salpetrige Säure und Nitrite werden teilweise zu Nitraten im Körper der höheren Tiere oxydiert, und Salpetersäure und Nitrate werden auch teilweise zu Nitriten reduziert. Die Tatsache, daß das höhere Tier ein Nitrit oxydieren und auch ein Nitrat reduzieren kann, dürfte darauf hinweisen, daß Oxydations- und Reduktionsvorgänge im Organismus die Entstehung und Aufrechterhaltung eines chemischen Gleichgewichtes erstreben. Dies zeigt sich bei dem Verhalten von Aldehyden usw. im Organismus.

Inbezug auf die Giftwirkung kräftiger oxydierender und reduzierender Substanzen ist von zwei Reduktionsmitteln (Natriumnitrit und Hydroxylaminhydrochlorid) dasjenige giftiger, welches die größere Aufnahme für Sauerstoff besitzt. Um zum Nitrat oxydiert zu werden, erfordert das Hydroxylamin 3 mal so viel Sauerstoff wie Natriumnitrit. So liegt die letale Gabe für Natriumnitrit nicht weit von 3 ccm $\frac{1}{2}$ -Lösung für 1 kg Körpergewicht, für Hydroxylamin scheinen 3 ccm $\frac{1}{2}$ -Lösung die kleinste letale Dose auf 1 kg Körpergewicht für das Kaninchen darzustellen. Viele Tatsachen scheinen darauf hinzuweisen, daß Sauerstoffmangel für die Erzeugung giftiger Verbindungen durch den Organismus günstig ist, und daß wahrscheinlich die Toxine selbst zur Klasse der reduzierenden Gifte gehören. (Amer. Chem. Journ. 1904. 31, 195.) *γ*

Über das Schicksal

zyklischer Terpene und Camphor im tierischen Organismus. V. Mitteilung: Über das Verhalten des Sabinols im Tierkörper.

Von Emil Fromm.

Nachdem Verf. aus dem Harne von mit Sabinol vergifteten Kaninchen das Baryumsalz einer gepaarten Glykuronsäure und die gepaarte Glykuronsäure selbst isoliert hatte und die Analysen dieser Verbindungen stets Zahlen lieferten, welche in keiner Weise mit der normalen Sabinolglykuronsäure übereinstimmten, hat Verf. die gepaarte Glykuronsäure gespalten, um zu untersuchen, ob die abgespaltene Glykuronsäure oder deren Lacton identisch mit der gewöhnlichen Glykuronsäure sei oder nicht. Alle mit kristallisierten und daher zuverlässigen reinen Stoffen gewonnenen Resultate, Schmelzpunkt, Drehung und Analyse des Lactons, sowie die Analyse der Semicarbazidverbindung sprechen für die Identität der am Sabinol gepaarten Glykuronsäure mit der gewöhnlichen Glykuronsäure. Gegen diese Identität sprach einzig und allein die Differenz in den einerseits von Giemsa und andererseits vom Verf. beobachteten Schmelzpunkten. Verf. hat daher die von Giemsa erhaltenen und ihm zur Verfügung gestellten Präparate untersucht und gefunden, daß auch die Semicarbazidverbindung von Giemsa nicht bei 188°, sondern wie die des Verf. bei 202—206° schmilzt und sich zersetzt, und daß auch ein Gemenge der beiden Präparate absolut den gleichen Schmelz- und Zersetzungspunkt zeigt. Die Angabe von Giemsa über den Schmelzpunkt ist daher leider falsch. Somit ist also die am Sabinol gepaarte Glykuronsäure die gewöhnliche Glykuronsäure und keine neue, und die Semicarbazidverbindung des Glykuronsäurelactons schmilzt unter Zersetzung bei 202—206°, je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens, und nicht, wie Giemsa angegeben hat, bei 188°. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 41, 243.) *ω*

Über Desamidierung im Tierkörper.

Von S. Lang.

Der Titel ist nicht ganz richtig, denn die Untersuchungen erstrecken sich auf das Verhalten der Organe außerhalb des Körpers, und zwar unter Zusatz von Toluol, das jedenfalls die Zelltätigkeit behindert und selbst die Enzymwirkung beeinträchtigen kann. Die Desamidierung wurde nur in Form der Ammoniakabspaltung verfolgt. Es zeigte sich, daß dieser Vorgang weit verbreitet ist. Bei Glykokoll findet die Spaltung nicht statt durch Milz und Lymphdrüsen, in mäßigem Umfange durch Niere, Leber, Nebenniere und Hoden, erheblich durch Darm und Pankreas. Tyrosin scheint von der Leber nur schwer angegriffen zu werden, durch Nebenniere findet Spaltung statt. Phenylalanin wird durch Leber nicht gespalten, Leucin dagegen erheblich. Cystin wurde durch Lymphdrüsen nicht, durch Leber nur gelegentlich gespalten. Aus Asparagin und Glutamin wurde durch alle Organe der gesamte Amidstickstoff abgespalten. Viel geringere Spaltung erleidet Acetamid durch Niere und Leber, noch geringere durch Pankreas. Harnstoff wird durch Leber wenig, durch Pankreas erheblich zersetzt. Der Ammoniakrest des Glykosamins war für alle untersuchten Organe, mit Ausnahme des Pankreas, mehr oder weniger angreifbar. Dies steht im Gegensatz zu den vorliegenden Erfahrungen über sein Verhalten im lebenden Organismus. Auch Harnsäure wurde durch Leber, Niere, Milz und in geringem Grade durch Muskelsubstanz unter Ammoniakbildung zersetzt. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1904. 5, 321.) *sp*

Chemische Untersuchung der lymphatischen Organe. IV. Mitteilung.

Von Ivar Bang.

1. Thymusnucleinsäuren. Die Existenz von 2 verschiedenen Nucleinsäuren, deren eine 1 Mol. Adenin + 1 Mol. Guanin, deren andere nur 2 Mol. Adenin enthält, und die vom Verf. früher angenommene Verteilung beider Säuren auf das eigentliche nucleinsäure Histon und das Parahiston wird bestätigt durch Bestimmung der Purinbasen in jenem. Hierbei ergaben sich nämlich als Spaltungsprodukte je 1 Mol. Adenin und Guanin. In Anbetracht des früher festgestellten Verhältnisses 2 Adenin : 1 Guanin im nativen Nucleinat und des ebenfalls früher festgestellten 2 nucleinsäures Histon : 1 nucleinsäurem Parahiston in demselben ergibt sich die Existenz der Adenylsäure in dem letztgenannten Komplex. — 2. Die Histonverbindung der Gänseblutkörperchen. Das Histonnucleinat dieser Blutkörperchen besteht nur aus Histon und Nucleinsäure. Es läßt sich durch Essigsäure fällen und durch Salzsäure spalten. Gegen Ammoniumsulfat hat es dieselben Fällungsgrenzen wie

Thymusnucleinat. Durch Kochsalz wird es aber schon in minimaler Menge niedergeschlagen, wodurch sich die eigentümlichen Löslichkeitsverhältnisse der Gänseblutkörperchen erklären. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1904. 5, 317.) *sp*

Beiträge zur

Kenntnis der Stoffwechselprodukte des *Bac. lactis aërogenes*.

Von Max Schroeder.

Durch Chloroform abgetötete, dann pulverisierte und getrocknete Kulturen bringen Milch, die mit 0,6 Proz. Phenol versetzt ist, erst nach 3—5 Tagen zur Gerinnung. Zusatz von Calciumchlorid befördert die Gerinnung nicht, 20 Min. langes Erhitzen auf 100° verhindert sie nicht, wohl aber Zusatz von gesättigter Ammoniumoxalatlösung. Auch nach Filtration durch Chamberlandkerzen besitzen die Kulturen noch, wenn auch abgeschwächt, das Vermögen, die Milch zur Koagulation zu bringen. Fermente, welche Rohr-, Milch- und Traubenzucker vergären, konnten in den vorsichtig abgetöteten Kulturen nicht nachgewiesen werden. Die giftigen Stoffwechselprodukte sind an die Bakterienleiber gebunden. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [II] 11, 732.) *sp*

Über die immunisierende Wirkung

des aus dem Milzbrandbazillus extrahierten Nucleoproteids.

Von N. Tiberti.

Das Nucleoprotein wurde nach einer Modifikation des von Lustig-Galeotti beim Pestbazillus benutzten Verfahrens isoliert. Bei den gegen Milzbrand sehr empfindlichen Meerschweinchen blieb es wirkungslos. Bei Kaninchen konnte aber in den meisten Fällen eine aktive Immunität erreicht werden. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 36, 62.) *sp*

Zur Kenntnis

des Roggen-Pollens und des darin enthaltenen Heufiebergiftes.

Von Kammann.

Der lufttrockene Pollen enthält Wasser 10,18, organische Substanz 86,4, Asche 3,4 Proz. Von der organischen Substanz sind 3 Proz. fett- und ölartige Körper. Ferner finden sich Enzyme, und zwar proteolytische, diastatische und zuckerspaltende, 25 Proz. Kohlenhydrate, vorwiegend Stärke, 18 Proz. stickstoffhaltige Substanzen nicht eiweißartiger Natur und 40 Proz. Eiweißkörper. Diese werden am zweckmäßigsten durch 10-stünd. Einwirkung einer 5-proz. Kochsalzlösung bei 37° extrahiert. An ihnen haftet das Toxin, und zwar speziell an den Albuminsubstanzen. Das Toxalbumin, als welches sich danach das Heufiebertoxin charakterisiert, ist gegen höhere Temperatur recht beständig. Bis zu 70° wird es kaum geschädigt, bei 90—100° tritt eine Abschwächung der Giftwirkung um etwa $\frac{1}{4}$ ein, und selbst stundenlanges Erhitzen auf 120° zerstört sie nicht völlig, es bedarf dazu vielmehr längerer Erhitzung auf 150°. Auch gegen Säuren ist das Toxalbumin sehr beständig, empfindlicher gegen Alkalien. Enzyme (Pepsin, Trypsin) bedingen wohl eine Abschwächung, vermögen aber nicht es vollständig zu zerstören. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1904. 5, 346.) *sp*

Über eine Reaktion im Harn bei der Behandlung mit Resorcin.

Von Rud. Adler und Osc. Adler.

Bei Gelegenheit von Versuchen, im Harn von Diabetikern Fruchtzucker nachzuweisen, machten die Verf. die Beobachtung, daß eine nicht unbeträchtliche Anzahl von Harnen bei der Seliwanoffschen Probe eine Rotfärbung ergab, wie sie für den positiven Ausfall der Probe angegeben wird. Da aber keine Lävulose nachgewiesen werden konnte, so war es klar, daß ein anderer mit der Lävulose nicht identischer Körper einen positiven Ausfall der Seliwanoffschen Probe vortäuschte. Weitere eingehende Untersuchungen von diabetischen und normalen Harnen ergaben, daß im frisch entleerten Harn die Rotfärbung beim Kochen mit Resorcin und Salzsäure nicht auftritt, während derselbe Harn nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur bei der gleichen Behandlung eine intensive Rotfärbung gab. Hieraus folgt, daß ein bei der Zersetzung des Harns erst entstehender Körper das Auftreten der Rotfärbung bewirkt. Durch eingehende Versuche hat sich ergeben, daß es salpetrige Säure ist, welche im Harn beim Kochen mit Resorcin und Salzsäure die Rotfärbung hervorruft. Was die Resorcinreaktion anbelangt, so führen die Verf. diese in folgender Weise aus: Etwa 10 ccm Harn werden mit einer Messerspitze Resorcin und etwa 3 ccm verdünnter Salzsäure versetzt. Hierauf wird bis zum Kochen erwärmt, worauf bei Gegenwart von Nitrit im Harn Rotfärbung auftritt. Durch darauf folgendes Abkühlen wird die Färbung deutlicher. Mitunter verschwindet die Färbung bald nach ihrem Auftreten. Selbst durch minimale Spuren von Nitrit wird die Rotfärbung hervorgerufen. Der bei der Reaktion auftretende Farbstoff läßt sich leicht in Äther ausschütteln; zur besseren Abscheidung des Äthers empfiehlt sich hiernach der Zusatz von einigen Tropfen Alkohol. Fügt man dem über der Flüssigkeit stehenden Äther einige Tropfen Ammoniak hinzu, so geht das Rot in rotviolett über. Durch einen Überschuß von Ammoniak wird der Äther entfärbt. Sobald die salpetrige Säure aus dem Harn wieder verschwunden ist, bleibt auch die Rotfärbung bei der Resorcinreaktion aus. Auch das kann zu Täuschungen führen, indem ein Harn, der bei der Behandlung mit

Resorcin und Salzsäure eine Rotfärbung gibt, nach etwa angestellten Vergärungsversuchen die Rotfärbung nicht mehr oder in vermindertem Maße aufweist, wenn das Nitrat während der Zeit der Vergärung ganz oder teilweise aus dem Harn verschwunden ist. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 41, 206.) *w*

Zur Kenntnis des biologischen Arsennachweises.

Von Walther Hausmann.

Die Eigenschaft, aus sehr verdünnten Arsenlösungen Verbindungen von knoblauchartigem Geruche zu bilden, kommt auch der Aktinie *Aiptasia diaphana* Rapp. bezw. den in Symbiose mit ihr lebenden gelben Algenzellen zu. Auch das Verhalten gegen Tellur- und Selenverbindungen entspricht ganz dem von *Penicillium brevicaula*. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1904. 5, 397.) *sp*

Über Veronal.

Von Emil Fischer und J. v. Mering.

Aus dem Harn läßt sich Veronal annähernd quantitativ gewinnen, wenn man ihn unter 20—30 mm Druck auf $\frac{1}{15}$ des ursprünglichen Volumens konzentriert, dann wiederholt mit Äther ausschüttelt und den stark gefärbten Verdunstungsrückstand der Ätherextrakte aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Mit Hilfe dieser Methode wurde festgestellt, daß Veronal vom menschlichen Organismus zum größeren Teile unverändert durch den Harn ausgeschieden wird. Die Ausscheidung dauert mehrere Tage. Für die praktische Anwendung wird die Verabreichung in Lösung, am besten in Tee, befürwortet. (Therapie d. Gegenw. 1904. 6, 145.) *sp*

Zur Würdigung des Theocins (Theophyllins).

Von G. Klemperer.

Auf Grund vielfacher ärztlicher Zuschriften, von denen die von L. Loewenmeyer und Max Hackl als charakteristisch wiedergegeben werden, gelangt Verf. zu dem abschließenden Urteil, „daß das Theocin ein äußerst wirksames Diuretikum darstellt, welches aber um seiner oft unangenehmen Nebenwirkungen erst Anwendung verdient, wenn die anderen Diuretika zu versagen beginnen.“ (Therapie d. Gegenw. 1904. 6, 190.) *sp*

Klinische Erfahrungen über die Digitalis-Dialysate.

Von A. Doebert.

Die Golazschen Dialysate zeigten überall, wo eine Digitaliswirkung zu erwarten war, diese schnell und sicher ohne Nebenwirkungen. Sie sind besonders da zu empfehlen, wo der Arzt sich auf die gute Beschaffenheit der bisher üblichen Präparate nicht verlassen kann. (Therapie d. Gegenw. 1904. 6, 149.) *sp*

Untersuchungen über die gallensauren Alkalien der Rindergalle. Von Stefan Tengström. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 41, 210.)

Die therapeutische Verwendung der subkutanen Jodipinjektionen bei rheumatoiden Gelenkentzündungen. Von Schuster. (Therapie d. Gegenw. 1904. 6, 160.)

Beobachtungen über das Vorkommen von Ätherschwefelsäuren, von Taurin und Glycin bei niederen Tieren. Von Agnes Kelly. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1904. 5, 377.)

Beiträge zum Studium der natürlichen Immunität. Von R. Turró. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 36, 103.)

Ein Beitrag zur Kenntnis von der Dauer des Bestehens der Widalschen Reaktion nach überstandenen Typhus. Von Paul Krause. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 36, 121.)

Die Bestimmung kleinster Mengen Diphtherieantitoxin. Von E. Marx. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 36, 141.)

Das Verhalten der Harnsäure im Harn und die Wirkung von Alkalien auf die Löslichkeit der Harnsäure im Harn. Von Francis H. McCrudden. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 26, 280.)

Die Keimung der Gerste. Von Arvid Nilson. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“ berichtet worden¹²⁾. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 26, 289.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Eine Studie über die desinfizierende Wirkung von unterchloriger Säure nebst Bemerkungen über ihre praktische Anwendung.

Von F. W. Andrews und K. J. P. Orton.

Lösungen der freien Säure wurden bereitet durch Einleiten von Kohlensäure in Chlorkalklösung, Dekantieren und Destillieren der Lösung bei 40—50° C. unter 60 mm Druck im Kohlensäurestrom. Es wurden so Lösungen mit 0,7 Proz. und mehr freier unterchloriger Säure erhalten. Diese erwiesen sich als sehr wirksam. Milzbrandsporen wurden in destilliertem Wasser schon durch eine 0,01-proz. Lösung, bei feiner Verteilung in 30 Sek., an Granaten angetrocknet in 1 Min., abgetötet und auf sporenfreie Bakterien ist die Wirkung noch schneller. Bei Anwesenheit organischer Substanzen (Bouillon) wird sie aber erheblich geschwächt. Es wurden dann, da die freie Säure als solche praktisch

¹²⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1904. 28, 69.

nicht verwendet werden kann, Lösungen geprüft, in denen ihre Anwesenheit vorausgesetzt werden darf: Chlorwasser, Chlorkalklösung, Mischungen von Salzsäure mit Kaliumchlorat und Kaliumpermanganat. Die letzte, von Paul und Krönig empfohlene Mischung, wirkte am besten, hat aber den Nachteil, Flecke zu hinterlassen. Die Verf. fanden nun ebenso gute, in Gegenwart organischer Substanzen sogar noch bessere Wirkung bei Mischung von Salzsäure mit Ammoniumsulfat, wenn diese einige Tage gestanden hat. Sie ist dann auch beständiger als das Permanganatgemisch. (Zentralbl. Bakteriol. 1904. [I] 35, 645, 811.) *sp*

Weitere Untersuchungen über die bakterizide Wirkung der Seifen.

Von Daniel Konradi.

Die Arbeit bringt durch zahlreiche Untersuchungen verschiedener, teils dem Handel entnommener, teils für diese Untersuchungen eigens hergestellter Seifen neue Belege für die schon früher vom Verf. ausgesprochene Ansicht, daß die desinfizierende Wirkung der Seifen durch ihre odorisierenden Zusätze bedingt sei. Auf Grund dieser Untersuchungen wurde von der Heinrichschen Seifenfabrik in Koloszvar eine neue „Szent-Laszlo“-Seife hergestellt, die in 10-proz. Lösung ebenso wirksam sein soll wie 1-prom. Sublimatlösung. (Zentralbl. Bakteriol. 1904. [I] 36, 151.) *sp*

Über das Bakterienwachstum auf wasserarmen Nährböden.

Ein Beitrag zur Frage der natürlichen Immunität.

Von Richard Weigert.

Verf. arbeitete mit *Staphylococcus pyogenes aureus* und *albus*, *Bac. pyocyaneus*, *Bac. typhi*, *Bac. coli communis* und *Proteus vulgaris*. Die Versuche wurden so geleitet, daß bei möglichster Verhinderung im Wassergehalte der Oberfläche besonders darauf geachtet wurde, ob eine Entwicklung auch in allen Schichten des Nährbodens stattfände. Es ergab sich gleichmäßig für alle Arten Gedeihen noch bei einem Wassergehalte von etwa 68 Proz., nicht mehr bei etwa 65 Proz. Zwischen diesen Werten liegt nach den zuverlässigsten Untersuchungen der Wassergehalt des normalen erwachsenen Menschen, während der von Neugeborenen höher ist. (Zentralbl. Bakteriol. 1904. [I] 36, 112.) *sp*

Über den Erreger der Buttersäuregärung (unbeweglicher Buttersäurebazillus), beschrieben von Schattenfroh und Graßberger.

Von L. Jacqué.

Der Bazillus kann bequemer als mit der von den genannten Autoren beschriebenen Methode mit Hilfe von Stülerschen Platten, deren Herstellung beschrieben wird, isoliert werden. Die Sporenbildung wird begünstigt durch Phenolphthaleinneutralität des Nährbodens, durch die Temperatur von 37° und durch die Überschichtungsmethode. Die Stülerplatten leisten auch hier unter Anwendung von Stärkegelose besonders gute Dienste. Die gelegentliche Pathogenität des Bazillus tritt am deutlichsten bei Injektion in die Milchdrüse während der Periode der Ausscheidungstätigkeit hervor. (Zentralbl. Bakteriol. 1904. [I] 36, 28.) *sp*

Einige Bemerkungen zu dem Aufsatz von Dr. Ed. v. Freudenreich: Über das Vorkommen der streng anaeroben Buttersäurebazillen und über andere Anaerobenarten bei Hartkäsen.

Von A. Rodella.

Verf. sieht die Hauptursache für die von den seinigen abweichenden Resultate v. Freudenreichs darin, daß dieser nicht mit streng anaeroben Kulturen arbeitete. Die Notwendigkeit einer Anreicherung ergibt sich aus dem vom Verf. nicht bestrittenen Nebeneinander verschiedener Gärungen bei der Käseifeung. (Zentralbl. Bakteriol. 1904. [II] 11, 744.) *sp*

Die Erzeugung von Acetylmethylcarbinol durch Bakterien aus der Gruppe des *B. mesentericus*.

Von Henri Desmots.

Verf. hat die Erzeugung des Acetylmethylcarbinols bei der Einwirkung einer Reihe von Bakterien, die der Gruppe des *B. mesentericus* angehören, auf Kohlenhydrate festgestellt. Die Untersuchungen erstreckten sich auf folgende Arten: *B. mesentericus vulgatus* Binot, *fuscus* Flügge, *flavus* Baumgarten, *niger* Beijerinck und *ruber* Migula. Diese Bazillen greifen in Medien, die mit 2 Proz. Pepton und Calciumcarbonat versetzt sind, Glycerin, Mannit, Glykose, Saccharose mit Inversion, Dextrin, Inulin, Stärke, Kartoffeln an. Die Einwirkung ist langsam, sie vollzieht sich ohne merkliche Gasentwicklung, und der auf der Oberfläche gebildete Schleier bleibt monatelang bestehen; jedoch verschwindet der Zucker nicht gänzlich. In den gebildeten Produkten hat Verf. beständig die Anwesenheit von Essigsäure und Valeriansäure festgestellt, sowie kleine Mengen Äthylalkohol. Alle Varietäten des *B. mesentericus* haben mit den obigen Medien Acetylmethylcarbinol gegeben, und zwar 0,25—1 g. Gleichzeitig läßt sich feststellen, daß seine Menge bis zu einem Maximum steigt und danach abnimmt. Schließlich geben andere, dem *B. mesentericus* verwandte Bakterien, besonders *B. subtilis* und *Tyrophthrix tenuis*, ebenfalls Acetylmethylcarbinol in merklichen Mengen. (Journ. Pharm. Chim. 1904. 6. Sér. 19, 381.)

Über einige chromogene Bakterien, isoliert aus einem Quellwasser.

Von Louis Gaucher.

Aus dem Wasser einer im Gebirge, 700—800 m hoch, gelegenen Quelle wurden mehrere nicht pathogene Bakterien isoliert, die auf den verschiedenen Nährböden zunächst farblose Kolonien, mit zunehmendem Alter der Kultur aber gelben Farbstoff bildeten, der bei der einen Art zu der Zeit, wo zum mindesten das Vermehrungsvermögen aufgehört hatte, rot wurde. Es handelt sich um Mikrokokken, welche die Anordnung des *Staphylococcus* zeigen. (Zentralbl. Bakteriol. 1904. [II] 11, 721.) *sp*

Untersuchungen über die Anaerobiosis.

Von Claudio Fermi und E. Bassu.

Es ist eine biologisch wichtige Frage, ob es Bakterien gibt, die sich bei vollständiger Abwesenheit von freiem Sauerstoff entwickeln. Die bisherigen Methoden der anaeroben Züchtung geben hierauf keine befriedigende Antwort. Denn die Verf. konnten zeigen, daß bei allen in Vorschlag gebrachten Methoden noch geringe Mengen von freiem Sauerstoff in der Kulturatmosphäre oder im Nährboden verbleiben. Am aussichtsreichsten wäre noch die Verdrängung durch andere Gase, aber diese können ihrerseits direkt schädigende Einwirkung auf die Mikroorganismen ausüben. Es wurden schließlich zwei neue Methoden zur anaeroben Züchtung versucht: 1. Auskochen des Nährbodens und Bedecken mit einer für Sauerstoff undurchlässigen Schicht. Als geeignetster Nährboden erwies sich Gelatine, als bestes Bedeckungsmaterial Paraffin, besonders, wenn über dieses nach dem Erstarren noch eine Lösung von pyrogallussaurem Kalium und dann wieder Paraffin geschichtet wurde. Bei dieser Anordnung war das Wachstum anaerober Mikroben nur spärlich, und da andererseits im Nährboden durch alkalische Pyrogallollösung immerhin noch eine geringe Schwärzung hervorgerufen wurde, konnte es auf verbliebene Sauerstoffspuren zurückgeführt werden. 2. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, wurde dem Nährboden unter Paraffinbedeckung direkt pyrogallussaures Kalium zugefügt, nachdem Vorversuche ergeben hatten, daß dieses bei Anwesenheit genügender Mengen Alkali noch bei 2,5 Prom. die Entwicklung nicht hindert. Auch hier trat eine sehr geringe Entwicklung gegenüber sehr guter in Kontrollversuchen nach dem gewöhnlichen Verfahren ein. (Zentralbl. Bakteriol. 1904. [I] 35, 563, 714.) *sp*

Beiträge zur Kenntnis der Papilionaceen bewohnenden Uromyces-Arten. Von Ernst Jordi. (Zentralbl. Bakteriol. 1904. [II] 11, 763.)

Ein Apparat zum Erhalten von Wasserstoffgas auf elektrolytischem Wege mit automatischer Regulierung des Druckes des ausströmenden Gases. Von S. S. Mereshkowsky. (Zentralbl. Bakteriol. 1904. [II] 11, 796.)

Über Beziehungen zwischen Virulenzmodifikationen des Wutvirus und Veränderungen der Negrischen Körperchen. Von E. Bertarelli. (Zentralbl. Bakteriol. 1904. [I] 36, 42.)

Zur bakteriologischen Diagnose bei pestkranken Ratten. Von Dunbar und J. Kister. (Zentralbl. Bakteriol. 1904. [I] 36, 127.)

Bemerkungen über feste Nährböden zum Zwecke der Choleradiagnose. Von Hirschbruch und Schwer. (Zentralbl. Bakteriol. 1904. [I] 36, 144.)

12. Technologie.

Eine neue Anlage zur Holzverkohlung in Retorten.

Von E. A. Sjöstedt.

Die Holzverkohlung in Retorten wird in Europa nur selten ausgeführt. Jetzt hat die Algoma Steel Company in Sault-Ste. Marie, Kanada, in Verbindung mit der Hochofenanlage eine große Holzverkohlungsanlage mit Nebenproduktgewinnung eingerichtet. Die Retorten sind horizontale Kanaldarren, 14 m lang, 1,90 m breit und 2,43 m hoch, an beiden Enden mit Doppeltüren abgeschlossen. Das Holz wird auf Rollwagen, von denen jeder 7,2 cbm Holz faßt, und die auf einem Geleise laufen, eingeführt. 4 Wagen haben in einer Retorte Platz, 20 Retorten sind wie Dampfkessel eingemauert und werden an jedem Ende durch eine Feuerung geheizt. Das Feuern dauert 18—20 Std., die Destillationsprodukte werden in Kupferröhren kondensiert (Holzessig), das nicht kondensierte Gas geht zu den Dampfkesseln. Alle 24 Std. werden die Rollwagen in einen Kühlraum gezogen und neue in die Retorten gefahren. Der Vorteil des Systems liegt in den großen Abmessungen und dem geringen Arbeitsaufwande. Es wird aus 1 cbm Holz ausgebracht in

	Holzkohle	Holzgeist (82 Proz.)	Essigs. Kalk (80 Proz.)	Teer
Öfen mit Nebenproduktgewinnung	4,4 hl	2,4 l	9,4 kg	3,1 l
obigen Retorten	5,1 hl	10,5 l	22,0 kg	5,3 l
oder aus 100 kg Holz erhält man				
in obigen Retorten	29 kg	2,6 l	5,5 kg	1,3 l
Retorten in Lohe (Siegen)	23 kg	48 kg	5 kg	4 kg
		Produkte Essigsäure		

Zeichnungen erläutern die Anlage. Das verflüssigte Produkt läuft aus dem Kondensator in einen Tiefbehälter, wird von da in den Rohbehälter gepumpt, setzt dort Teer ab und fließt nach dem Destillierapparat, wo Essigsäure und Holzgeist abgetrieben werden. Die Essigsäure wird durch Kalk gebunden, Alkohol mit 8—10 Proz. davon abdestilliert und

später auf 82 Proz. gebracht. Die Lösung von essigsäurem Kalk wird in Pfannen mit doppeltem Boden mit Wasserdampf eingedampft und schließlich über den Retorten getrocknet. Zwei Anlagen mit je 20 Retorten verarbeiten in 24 Std. etwa 1100 cbm Holz. (*Iron Age 1904. 4, 16; Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1904. 52, 211.*) u

Zur Frage der Steinkohlenverkokung.

Von Oskar Simmersbach.

Die Ansichten über Koksbildung und Verkokungsfähigkeit gehen weit auseinander. Inbetriff der Schmelzbarkeit nehmen Muck und andere an, daß die Steinkohle nicht partiell, sondern als Ganzes schmilzt, wie z. B. Zucker, unter Bildung flüchtiger Dämpfe und Gase und Hinterlassung eines kohlenstoffreichen geschmolzenen Rückstandes. Wedding andererseits behauptet, von einer Schmelzbarkeit des Kohlenstoffs sei keine Rede; bei höherer Temperatur scheiden die Kohlenwasserstoffe Kohlenstoff in Form feiner Haarröhrchen ab, die dann zusammenwachsen. Verf. wendet sich gegen letztere Anschauung. Im Gegensatz zu dieser Ansicht steht namentlich auch der Verlauf des Verkokungsprozesses. Die zur Abscheidung von Kohlenstoff aus Kohlenwasserstoffen nötige Temperatur wird nämlich in der Mitte des Kokskuchens erst gegen Ende der Entgasung erreicht, inzwischen hat aber schon die Umbildung der Kohlenmasse in feste Kokssubstanz stattgefunden. Verf. führt als Beweis die Hilgenstochsches Untersuchungen der Temperaturverhältnisse im Kokskuchen genauer an, welche die Kohlenstoffabscheidungstheorie unhaltbar machen. Verf. wendet sich dann gegen mehrere andere Erklärungen der Schmelzbarkeit der Kohle; hierbei führt er die Versuche von Donath und Ditz über Umwandlung von Braunkohle in Steinkohle und von Maiorana über Umwandlung von Koks in Graphit an. Verf. schließt sich der Ansicht Donaths an, daß eine Verschiedenartigkeit der Molekel der Kohlenstoffsubstanzen die Verschiedenheit des Verhaltens der Kohlenarten beim Verkokung bedinge. Nach Ansicht des Verf. sind in der Steinkohle zwei Spielarten von Kohlenstoff vorhanden; so ist in der Backkohle eine andere Molekel als in der nichtbackenden Sandkohle vorhanden. Beide können nebeneinander bestehen und auch ineinander übergehen. Weitere Untersuchungen sind nötig. (*Stahl u. Eisen 1904. 24, 446.*) u

Die Benutzung von Anthracitstaub für Kraftgas.

Von Gardner Sanderson.

Verf. führt aus, daß eine Gaskraftanlage nur $\frac{1}{5}$ von dem einer Dampfkesselanlage koste, und daß auch die Kosten, abgesehen von der Ersparnis an Brennstoff, für Arbeit, Reparatur usw. wesentlich niedriger seien. Die verschiedenen Anlagen geben mit Anthracit verschiedene Gase. Verf. führt an: I. Gas aus welschem Anthracit in einer Dawson-Anlage, II. pennsylvanischer Anthracit in einer Taylor-Anlage, III. Anthracitstaub in einer Sanderson-Anlage. Die Gaszusammensetzung war folgende:

	I.	II.	III.
Wasserstoff	18,78	4,51	19,85
Methan	0,62	1,79	0,66
Kohlenoxyd	25,07	25,38	28,80
Kohlensäure	6,57	4,02	3,80
Stickstoff	48,98	64,04	46,49

Bei einem Vergleich der Kosten zwischen Sanderson-Gaskraftanlage, betrieben mit Anthracitstaub (zu 1 M für 1 t), und einer Dampfkesselanlage würde die Pferdekraft im Jahre im ersten Falle 28,64 M, im andern 88,88 M kosten. (*Eng. and Mining Journ. 1904. 68, 563.*) u

Neuere Fortschritte in der Ausnutzung von Pech und Lignit.

Von H. H. Wotherspoon.

Verf. weist darauf hin, daß in Europa viel Braunkohle in der Form von Briketten verbraucht werde, und zwar nicht nur für den Haushalt, sondern auch in Brauereien und anderen industriellen Anlagen. In Deutschland sind es namentlich 2 Bezirke, welche sich mit der Lignitausbeutung befassen, die Lausitz und eine Gegend bei Köln; beide Bezirke umfassen über 280 Fabriken mit 680 Pressen. Die Brikettproduktion belief sich 1902 auf 12 $\frac{1}{2}$ Mill. t. Die Riebeck'schen Montanwerke erzeugen in 15 Anlagen mit 50 Pressen täglich 3000 t Brikette, die „Eintracht“ in 6 Anlagen mit 31 Pressen 1860 t, „Ilse“ mit 4 Anlagen 1620 t. Der Brikettierprozeß besteht darin, daß man die bituminöse Substanz im Lignit durch Wärme nutzbar macht, indem man die Massen in kräftigen Rohr-Pressen, die täglich 60 t leisten, komprimiert. Der Verkaufspreis in deutschen Städten beträgt 8,40—9 M. Braunkohle von Alabama ließ sich auch sehr gut brikettieren, Lignite aus Nord-Dacota dagegen lieferten brüchige Brikette. Verf. erkennt den deutschen Vorsprung auf diesem Gebiete an und weist auf die Wichtigkeit des Brikett-Problems auch für amerikanische Verhältnisse hin. (*Eng. and Mining Journ. 1904. 68, 562.*) u

Eiweißarme Gersten geben kälteempfindliche Biere.

Von R. Wahl.

Die Abhandlung bildet die Fortsetzung der vom Verf. aufgeworfenen Frage, ob es zweckmäßig sei, die amerikanischen Braugersten zu ver-

edeln¹³⁾. In keinem anderen Lande werden so weitgehende Ansprüche an die Kälteunempfindlichkeit der Biere gestellt wie in Amerika. Die Biere müssen ein Abkühlen selbst bis auf den Gefrierpunkt aushalten, ohne einen Schleier zu zeigen. Die Ursache, welche bei kälteempfindlichen Bieren beim Abkühlen die Trübung veranlaßt, sind Eiweißkörper, welche aus dem Malze stammen. Durch monatelanges Lagern der Biere bei niedrigeren Temperaturen hängen sich die Eiweißpartikelchen nach und nach aneinander, setzen sich zu Boden und das Bier wird klar. Nicht bei allen Bieren gelingt es jedoch, die Eiweißpartikelchen durch die Kälte und das Lagern zum Absitzen zu bringen. Die Ursachen hierfür sind in 4 Faktoren zu suchen: 1. In einer eiweißarmen Gerste, 2. in einem kurz gewachsenen Malz, 3. in hohen Einmaischtemperaturen und 4. in hohen Kellertemperaturen und zu kurzem Lagern. Je kürzer das Malz gewachsen ist und je höher über 45° das Einmaischen geschah, desto schlechter ist die Maische peptonisiert, desto kälteempfindlicher wird das betreffende Bier ausfallen. Verf. wendet sich nun gegen die Ausführungen von Windisch, welcher den Anregungen Haases folgend gerade die Verwendung eiweißarmer Gersten empfiehlt, sowie kurzes Wachstum des Malzes und hohe Einmaischtemperaturen anrät. Nach Windisch seien die bei Kurzmalschverfahren beobachteten Trübungen keine Kälte-trübung, sondern auf Metalleiweiß-trübungen, hervorgerufen durch Berührung des Bieres mit neuem Filtermetall, zurückzuführen. Auch in England, wo trotz gut gewachsener Malze die Biere sehr kälteempfindlich sind, wird dies auf hohe Einmaischtemperaturen zurückgeführt. In einer weiteren Mitteilung bespricht Verf. die amerikanische Gerste aus verschiedenen Gegenden. Die Analysenergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt. Alle untersuchten sechszeiligen Gersten haben einen Eiweißgehalt von über 10 Proz. Die Minnesota-Gersten haben alle über 13 Proz. Eiweiß, während die Gersten Wisconsins niedrigere Eiweißgehalte haben. In einem Fragebogen kommen die Ansichten hervorragender Brauer Amerikas über den wünschenswerten Proteingehalt der Gersten, sowie über empfehlenswerte Gerstensorten für Brauzwecke zur Mitteilung. (*Sep.-Abdr. aus d. Amer. Brew. Rev. 1904, 1. April.*) o

Ist eine Bestimmung des Zuckergehaltes in Stärkesirupen durch Polarisation möglich?

Von E. Preuß.

Vor kurzem¹⁴⁾ hat L. Günther eine Methode veröffentlicht, welche gestatten soll, im Stärkesirup mittels Polarisation das Verhältnis von Dextrin zu Zucker auf eine für die Praxis genügend genaue Weise zu bestimmen. Gegen diese Ausführungen wendet sich Verf. auf Grund der von ihm in dieser Richtung ausgeführten Untersuchungen. Eine Reihe von Stärkesirupen von gleicher Provenienz von verschiedenem Zuckergehalte, der nach Soxhlet's Titrierverfahren ermittelt war, wurden in der von Günther angegebenen Weise mittels Polarisation mit einem Halbschattenapparate mit Ventzkescher Skala untersucht. Aus sämtlichen Bestimmungen geht hervor, daß Zuckergehalt und Rechtsdrehung nicht proportional sind. Wenn trotz dieses Mangels und der Notwendigkeit einer Aufstellung von Tabellen für jeden Betrieb auch die optische Beobachtung einen gewissen Anhalt böte, so kommt doch ein Moment hinzu, welches für sich schon die Anwendung dieses Verfahrens illusorisch macht. Das Drehungsvermögen des Stärkezuckers und Dextrins wird nämlich in hohem Maße durch Erhitzen beeinflusst um so stärker, je länger die Dauer des Erhitzens und der angewendete Druck ist. Nun verläuft bekanntlich der Kochprozeß im Konverter unter völlig gleichen Bedingungen von Druck und Menge der Säure usw. nicht immer gleichmäßig, sondern ist vielmehr auch abhängig von der Natur der zu verarbeitenden Stärke, so daß die Kochdauer zuweilen über das Doppelte an Zeit verlängert wird. In solchen Fällen würden die empirisch nur für bestimmte Bedingungen aufgestellten Tabellen natürlich völlig im Stiche lassen, und man würde durch Polarisation einen viel zu hohen Zuckergehalt ermitteln. Wie groß der Einfluß des längeren oder kürzeren Erhitzens ist, wird durch einen Versuch bewiesen. (*Ztschr. Spiritusind. 1904. 27, 137.*) p

Anfänge der Rübenzucker-Fabrikation in Belgien.

Von Ernotte.

J. J. Piret (1758—1838) soll 1812 die erste belgische Zuckerfabrik in Lüttich errichtet haben; gleichzeitig entstanden, mit der Verpflichtung belastet, jährlich mindestens 100 dz Rohzucker zu erzeugen, in Lüttich und Umgebung noch 10 andere Fabriken, doch gingen sie nach Aufhebung der Kontinentalsperre alle wieder ein, und nur die Pirets bestand bis 1814 und wurde dann in eine Raffinerie umgewandelt, die jährlich 600 dz Rohzucker verarbeitete. Der Rübenzucker Pirets soll einer der wenigen ziemlich brauchbaren gewesen sein. (*Sucr. Belge 1904. 32, 391.*)

Verf. beklagt das völlige Fehlen von Dokumenten über Schicksale und Erfolge der zahlreichen, auf Napoleons Befehl entstandenen Rübenzuckerfabriken; er wird solche, ein wahrhaft typisches Beispiel vor Augen führend, finden in der vortrefflichen Schrift von Dr. C. Bittmann: „J. C. Schmelzer und die Achardsche Departements-Zuckerfabrik im St. Agneten-Kloster in Trier 1811 bis 1814“. (*Trier 1901; Sonderabdruck aus dem „Trierschen Archiv“.*) l

¹³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1904. 28, 110. ¹⁴⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1904. 28, 120.

Der Steffensche Überzucker.

Von Weisberg.

Aus den Zahlen von 36 Fabriken, die an der „gegenseitigen chemischen Kontrolle“ teilnahmen, beweist Verf., daß keine Spur der von Steffen behaupteten und durch die Annahme des Überzuckers erklärten Verluste und Differenzen vorhanden ist. (Journ. fabr. sucre 1904. 45, 16.) λ

Kautschukähnliche Gummisorten.

Trotz der vielversprechenden Zeitungsnachrichten über manche kautschukähnliche Gummisorten ist bis jetzt noch gar kein Produkt dieser Art im Handel erschienen. Auf den Kautschuk der Wolfsmilch (*Asclepias Cornuti*) sind nur kanadische Gelehrte hereingefallen. Der mexikanische Guayule, der von Zeit zu Zeit von sich reden machte, ist, trotz der bedeutenden für ihn geschaffenen Anlagen, noch gar nicht zu bekommen. Mit dem neu angekündigten Colorado-Gummi von *Picradenia floribunda utilis* dürfte es sich wohl ebenso um ein Trugbild handeln. (India Rubber World 1904. 30, 222.) ch

Ein neues Gesetz der Vulkanisation.

Aus längerer Praxis erhielt der Verf. die Grundlagen dafür, daß „der Vulkanisationseffekt einer bestimmten Vulkanisationstemperatur das genaue Komplement des Vulkanisationseffekts jeder anderen Vulkanisationstemperatur bzw. Kombination von Temperaturen ist.“ Es ist demnach für das Endergebnis gleichgültig, ob in kurzer Zeit mit hohen Temperaturen oder in längerer Zeit mit entsprechend erniedrigten Temperaturen vulkanisiert wird. Als Beleg werden die beiden gebräuchlichsten Vulkanisations-Anweisungen für Gummischuhe unter Benutzung des Heißluftprozesses gegeben. Die eine dieser Anweisungen widerlegt die einst verbreitete Anschauung, daß unterhalb des Schmelzpunktes des prismatischen Schwefels keine Vulkanisation stattfindet. (India Rubber World 1904. 30, 231.) ch

Die Gipsindustrie von Kansas. Von W. R. Crane. (Eng. and Mining Journ. 1904. 68, 442.)

Über Sulfo-Carbonatation. Von Weisberg. (Bull. Ass. Chim. 1904. 21, 972.)

Diffusion unter kontinuierlicher Zirkulation. Von Naudet. (Bull. Ass. Chim. 1904. 21, 989.)

13. Farben- und Färberei-Technik.**Über die Farbbasen der Triphenylmethanfarbstoffe.**

Von Adolf Baeyer und Victor Villiger.

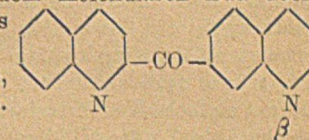
Kürzlich haben die Verf. gezeigt¹⁵⁾, daß die Farbsalze des Monoaminotriphenylcarbinols und seines phenylierten Abkömmlinges sich gegen Alkalien genau so verhalten, wie die chinoiden Theorie es verlangt. Wenn man die Bildung eines Carbinols durch Addition von Wasser vermeidet, liefern sie die von der Theorie geforderten chinoiden Farbbasen. Wie zu erwarten war, ist das Verhalten des Fuchsin und des Anilinblaus ein ganz analoges. Das Anilinblau, welches dem Triphenylpararosanilin entspricht, liefert bei der Behandlung mit Alkalien nicht, wie man bisher annahm, das farblose Carbinol, sondern das schwarze Phenylimid, $C_{37}H_{29}N_3$, welches in seinem Verhalten ganz dem Phenylimid des Monoaminoderivates entspricht. Ebenso liefert das Parafuchsin beim Verreiben mit Natronlauge unmittelbar und, wie es scheint, fast quantitativ ein Polymerisationsprodukt des Imids, welches aus Xylol in nur wenig gefärbten Nadelchen kristallisiert erhalten werden kann, mit Säuren wieder Fuchsin gibt und sich vom Carbinol wesentlich durch seine außerordentliche Schwerlöslichkeit und sein geringes Kristallisationsvermögen unterscheidet. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist $C_{19}H_{17}N_3$; es ist daher wohl kaum zu bezweifeln, daß er der Anhydroverbindung des einfach amidierten Carbinols entspricht und ein Polymeres des dem Pararosanilin entsprechenden Chinonimids darstellt. Dieser Zusammenhang zwischen den farblosen Polymeren und den einfachen, gefärbten Chinonimiden, die der Theorie nach als primäres Reaktionsprodukt auftreten müssen, tritt besonders deutlich beim Neufuchsin zutage, wo ein großer Teil der Farbbase offenbar als gefärbtes, einfach molekulares Chinonimid auftritt. Das ist die Farbbase von Homolka. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1183.) β

Über eine neue Klasse**von Farbstoffen aus Chinolin- α -carbonsäuren.**

Von E. Besthorn und J. Ibele.

Erhitzt man Chinaldinsäure mit Essigsäureanhydrid im Ölbad auf 140°, so färbt sich unter Entwicklung von Kohlensäure die Lösung allmählich dunkelrot. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Std. ist die Reaktion beendet, und beim Erkalten erstarrt die Reaktionsmasse zu einem dicken Brei von rotbraunen Kristallnadelchen. Diese stellen einen neuen Farbstoff von höchst merkwürdigen Eigenschaften dar. Besonders bemerkenswert ist die starke Fluoreszenz und die außerordentlich große Lichtempfindlichkeit der Farbstofflösungen. Die neue Verbindung hat nur sehr schwache

basische Eigenschaften; sie gibt mit Mineralsäuren (mit Ausnahme von Salpetersäure) gelb gefärbte Salze, die schon auf Zusatz von wenig Wasser dissoziieren und die rote Farbe des Farbstoffs wieder annehmen. Die Färbeeigenschaften des Körpers sind nur geringe. Seide wird in einer alkoholischen Lösung des Farbstoffs in salmrotem Tone angefärbt, wobei eine schwache, grünlich gelbe Fluoreszenz bemerkbar ist; im Sonnenlichte verbleicht die Farbe aber schon sehr bald. Nach der Elementaranalyse hat der Farbstoff die Zusammensetzung $C_{19}H_{17}N_3O$; man kann ihn danach entstanden denken aus 2 Mol. Chinaldinsäure durch Austritt von 1 Mol. CO_2 und 1 Mol. H_2O . Das Essigsäureanhydrid nimmt an der Bildung der Farbstoffmolekel keinen Teil; dies geht schon daraus hervor, daß die Verf. denselben Farbstoff auch aus Benzoesäureanhydrid und Chinaldinsäure darstellen konnten. — Was die Konstitution des Farbstoffs anbetrifft, so scheinen in dem molekularen Bau doch andere Bindungsverhältnisse als die eines einfachen Dichinolyketons vorzuliegen, und es ist sehr wahrscheinlich, daß der Stickstoff dabei beteiligt ist. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1236.)

**Neue Farbstoffe.**

Salzfarben für Baumwolle: Solaminblau FF (Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation), Dianiltiefschwarz FF konz., TV konz., BR extra konz. (Farbwerke vormals Meister Lucius & Brüning), Eboliblaue 4B, 2B und 3R (Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co.), Oxydiamingelb TZ für direkte Färbungen und Oxydiaminogen ED, EF für Diazotierung und Entwicklung (Leopold Cassella & Co.).

Sulfinfarben für Baumwolle: Immedialbrillantschwarz B, Immedialbordeaux G konz., Immedialolive 3G (Leopold Cassella & Co.), Katigenrotbraun R (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.), Schwefelkorinth B (Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation).

Saure Farbstoffe für Wolle: Anthrachinongrün GX, Säureviolett BN und 4RN (Badische Anilin- und Soda-Fabrik), Anthracyanin DL, BL, FL (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.), Hutschwarz MC, FC (Leopold Cassella & Co.).

Nachchromierungsfarbstoffe für Wolle: Domingochromschwarz FF, Domingoalizerbordeaux, Walkgelb R (Farbwerk Mühlheim vormals A. Leonhardt & Co.), Anthracenchromblau G, BB (Leopold Cassella & Co.).

Basische Farbstoffe für Baumwolle: Rhodaminscharlach G, Neumethylenblau FR (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.).

Indanthren CD (Badische Anilin- und Soda-Fabrik) ist eine neue chlorechtere Indanthrenmarke für Baumwolldruck. \times

Über einige Verbindungen des Titans und deren Anwendung.

Von Howard Spence.

Verf. gibt eine Übersicht der für die Textilindustrie und Lederfärberei in Vorschlag gebrachten Verbindungen des Titans und deren Anwendung zum Beizen und Färben von Baumwolle, Wolle, Seide und Leder, zum Abziehen von Farben durch Reduktion und zum Imprägnieren von Geweben gegen Feuersgefahr (Flammenschutz). (Journ. Soc. Dyers and Colour. 1904. 20, 62.) \times

Basizität,**Basizitätszahl und ihre Rolle bei der primären Metallbeizung.**

Von P. Heermann.

Verf. bezeichnet als Basizitätszahl einer Beize den Quotienten aus absolutem Säuregehalt und absolutem Metallgehalt, d. h. den relativen Säuregehalt bezogen auf die Einheit des Metallgehaltes, und findet als Resultat einer großen Zahl von Versuchsreihen, daß die Basizität bei den verschiedenen Beizen und Fasern von verschiedenster Wirkung ist. Untersucht wurden Zinnchlorid, basisch-schwefelsaures Eisenoxyd, basisches Chromchlorid und essigsäure Tonerde in ihrem Verhalten gegen rohe und abgekochte Seide. (Färber-Ztg. 1904. 15, 76, 85, 108.) \times

Über die Wasch- und**Kochechtheit der heute im Handel befindlichen Schwefelfarben.**

Von F. Erban.

Mit außerordentlicher Gründlichkeit sind die heute im Handel befindlichen Schwefelfarben bezüglich ihrer Waschechtheit und Kochechtheit (Echtheit gegen 1-stündiges Kochen mit Seife und Soda) ziffernmäßig beurteilt. Es dürfte kaum eine wichtige Marke übersehen sein, und, soweit sich nach einigen Stichproben beurteilen läßt, ist die Klassifizierung im großen und ganzen richtig. (Österr. Wollen- und Leinen-Industrie 1904. 24, 304.) \times

Einige weitere Bemerkungen über die Einwirkung von Salpetersäure auf Cellulose. Von E. Knecht. Hierüber ist schon in der „Chemiker-Zeitung“¹⁶⁾ berichtet worden. (Journ. Soc. Dyers and Colour. 1904. 20, 68.)

Zur Kenntnis einiger Benzimidazole und deren Farbstoffderivate. Von O. Kym. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1070.)

¹⁵⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1904. 28, 92; D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 549.

¹⁶⁾ D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 597.

14. Berg- und Hüttenwesen.

Stahlerzeugung ohne Verwendung von Alteisen und Erz.

Von R. M. Daelen.

Verf. wendet sich gegen den Vorschlag Goldsteins¹⁷⁾, welcher aus einer Kombination von Konverter und Herdofen einen Universalofen konstruieren will. Für die Zweckmäßigkeit der einzelnen Herdofenverfahren sind vor allen Dingen die örtlichen Verhältnisse maßgebend. Der Goldsteinsche Ofen würde viel höhere Anlagekosten erfordern, und die Kombination von Konverter und Herdofen würde weder die Vorzüge des einen, noch des anderen Apparates zur Geltung kommen lassen. Der Konverter leistet das Fünffache wie ein Martinofen, bedarf aber fast täglicher Futtererneuerung, während das Herdofenfutter viele Monate hält; außerdem kann man nicht willkürlich Gestalt und Abmessungen des Herdofens ändern. Die unmittelbare Vereinigung erscheint also unzweckmäßig. Wo ein Vorfrischen durch Gebläseluft nötig ist, würde man am besten diese vom Hochofengebläse entnehmen, eine höchst einfache Konverterform wählen und im Herdofen fertig machen. Eine solche Anlage wäre billig und zweckmäßig. (Stahl u. Eisen 1904. 24, 402.) "

Der Mertonofen.

Von G. Kroupa.

Der Ofen von Merton ist ein Flammofen mit 4 übereinander liegenden Herden, in welchem das Durchrühren und Fortschaufeln des Röstgutes maschinell besorgt wird. Der Ofen ist rechteckig und hat 6×2 m Herdfläche und erhält eine Panzerung aus Gußeisen und Stahlplatten. Auf jedem der 3 obersten Herde befinden sich auf vertikalen Wellen 4 Krähler, die durch Kegelräder oder Schnecken bewegt werden und durch ihre Bewegung das Röstgut durchrühren und weiterschieben, bis es schließlich auf dem tiefsten Herde ankommt, wo es tot geröstet wird. Dieser Herd erhält seine Hitze durch eine besondere Feuerung, Krähler und Welle sind mit Wasser gekühlt. Die Betriebskraft ist 1—2 P. S. Die Hitze im Ofen läßt sich durch Türen regulieren, die zur Oxydation nötige Luft wird an beliebigen Stellen durch Düsen eingeblasen. Soll aus den Röstgasen Schwefelsäure gewonnen werden, so werden durch entsprechende Schieberstellung die reichen Röstgase der oberen 2 Herde abgetrennt, während die mit Feuergasen vermischten Röstgase der 2 unteren Herde zur Esse ziehen. Bei stark schwefelhaltigen Erzen funktioniert der Ofen als Selbstbrenner, bei Gold-Tellurerzen mit 5—8 Proz. Schwefel sind auf 1 t Röstgut 54,5 kg Kohle nötig. Der Grad der Abröstung wechselt mit der Art des Erzes. Goldtelluride von Kalgoorlie wurden bis auf 0,05 Proz. Schwefel abgeröstet; Blei-Zink-Mischerze mit 33 Proz. Zink, 19 Proz. Blei und 21 Proz. Schwefel bis auf 1,8 Proz., wobei 0,4 Proz. Zink und 0,5 Proz. Blei verloren gingen. Ein Ofen mit 39 qm Herdfläche setzt mit 1—2 P. S. in 24 Std. 33 t Kupferze, 20—25 t Goldtelluride oder 10—15 t Eisenkiese durch. Kupfererze von Neu-Südwaales mit 31 Proz. Schwefel wurden auf 6 Proz. Schwefel abgeröstet, wobei die Gesamtrostkosten (Arbeit, Kraft, Kohle usw.) nur 85 Pf betragen. In Tasmanien und Viktoria belaufen sich die Röstkosten auf 1 M. Auch zur Röstung von Zinn- und Antimonerzen soll der Mertonofen in Australien in Anwendung stehen. In Australien haben die Mertonöfen große Verbreitung gefunden. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1904. 52, 187.) "

Kupferkonverter.

Von C. H. Glasser.

Die neueren Konvertertypen sind fast alle (horizontal) liegende Konverter. Der Hauptgrund für die Wahl dieser Art scheint in der Möglichkeit der Variation des Winddruckes und der Vermehrung der Windmenge zu suchen zu sein. Die größere Badfläche wirkt verkürzend auf die Blasezeit, ein Nachteil gegenüber den vertikalen Konvertern ist aber die Schwierigkeit, die Ausfütterung festzuhalten. Verf. beschäftigt sich dann mit der Frage der Anzahl der Konverter. Der größte Teil der Arbeit betrifft die hydraulische Bewegung der Konverter. (Eng. and Mining Journ. 1904. 68, 437.) "

Verfahren zur Verarbeitung schwefel-, arsen- und antimonhaltiger Kupfererze, sowie Fahlerze ohne Brennstoffzusatz.

Von Ant. Torkar.

Das Verfahren beruht auf der Ausnutzung der beim Bessemern von Kupfersteinen erzeugten Wärme zum Schmelzen von Erzen. Die Zustellung des Ofens, in welchem das Verfahren ausgeführt werden soll, besteht aus hochbasischem Material, oder man benutzt gekühlte Metallwände. Es ist ja bekannt, daß das Bessemern auch im basischen Konverter gelingt, wenn man zur Verschlackung des Eisenoxyduls Quarzsand einbläst. Beim Erzschnmelzen ist das aber nicht angängig, denn die mit Quarzsand vermengte Schlacke trennt sich nicht gut vom Stein und ist nicht so kupferarm, daß sie abgesetzt werden könnte. Bei vorliegendem Verfahren soll die Verschlackung des Eisenoxyduls durch die

beim Schmelzen erzeugte Schlacke erfolgen, die ihrerseits wieder die Kieselsäure aus der Beschickung bezieht. Daß das Bessemern in basischer Zustellung, ohne Einblasen von Quarzsand, mit sauren Zuschlägen nicht gelungen sei, erklärt Verf. dadurch, daß die Höhe des Steinbades über den Düsen zu groß gewesen sei und die sauren Zuschläge nicht vor die Formen gekommen seien. Diese Absicht wird erreicht, wenn man über dem Steinbade eine starke Schlackendecke hält und der Preßwind knapp unter dieser in den flüssigen Stein eingeleitet wird. Die über dem Bade herrschende Hitze soll dann zum raschen Einschmelzen der kontinuierlich zugeführten kleinen Mengen von Beschickung ausreichen. Um gleichen Ofengang zu erzielen, müssen das Auslaufen der Robschlacke und der Abfluß des durch Verblasen angereicherten Steines in einem Vorherd selbstständig erfolgen. Verf. bringt zu diesem Zwecke einen Flammofen in Vorschlag, der aus einem kreisförmigen Teile mit einem stark verlängerten Vorherde besteht, der Wind tritt in den kreisförmigen Ofen ein, an der entgegengesetzten Seite des Vorherdes befindet sich der Steinabstich. Die heißen Gase treten durch einen rotierenden Transportzylinder in eine Flugstaubkammer. Das Erz gelangt umgekehrt ohne Vorröstung durch den Transportzylinder in den kreisförmigen Flammofen. Die vom Verf. angestellten mutmaßlichen Ergebnisse brauchen hier nicht angeführt zu werden. Das Verfahren wird sogar für so arme Erze empfohlen, die nicht einmal die Aufbereitungskosten tragen. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1904. 52, 175.) "

Das Schlamm-Problem.

Von Lane Carter.

Die Schlämme von der Cyanidlaugerei in Transvaal wurden früher aufgespeichert. Will man diese alten Schlämme jetzt allein verarbeiten, so bietet die Verarbeitung ziemlich große Schwierigkeiten, mischt man sie aber mit rund $\frac{9}{10}$ frischen Schlämmen, so erzielt man eine sehr gute Extraktion. Die alten Schlämme halten 6,5—7 dwt Gold, das größtenteils in dem beigemischtem Sande steckt. Man trennt deshalb Sand und Schlamm, ersterer wird nochmals verpocht oder geht in die Sandbottiche. Zur Feststellung des Goldgehaltes in den Schlämmen schmilzt man zweimal 4 Probiertonnen Schlämme im Tiegel ein und vereinigt die beiden Bleikönige; man nimmt 4 T. Schlamm, 10 T. Glätte, 4 T. Soda und 4 T. Borax als Decke. Zur Neutralisation der sauren Bestandteile sind rund $\frac{3}{4}$ Pfd. Kalk auf 1 t Schlamm nötig. In Transvaal ist die Extraktion noch mit Vorteil bei 1—2 dwt Gold in den Schlämmen möglich. Von Verbesserungen beim Laugeprozeß ist zu erwähnen der Ersatz der flachen Böden der Laugebottiche durch konische. Verf. bespricht dann die Vorteile bei Verwendung von Rührern oder Zentrifugalpumpen, bei Spitzkästen oder 40 Fuß-Bottichen. Die Schlämme dürfen in den Sandbottichen nicht absetzen, da die Perkolation gestört wird und goldreiche Rückstände entstehen. Kalküberschuß stört bei der Goldfällung in den Zinkkästen; die besten Resultate gaben bei der Fällung Cyanidlösungen von folgender Alkalinität: starke mit 0,0045, mittlere mit 0,035, schwache mit 0,025 Proz. Die Stärke der Cyanidlösungen auf Schlammanlagen ist 0,01—0,02 Proz. Die Goldlaugen werden mit Zink ausgefällt. Verf. beschreibt die Einrichtungen einer großen Anlage. Nach seiner Meinung hat die Dekantationsmethode am Rand festen Fuß gefaßt und kann nur noch in Nebendingen verändert werden. Sie liefert eine Extraktion von 80 Proz. mit Kosten von etwa 2 M. Filterpressenbehandlung hat sich nicht bewährt. (Eng. and Mining Journ. 1904. 68, 435.) "

Bestimmung des verfügbaren Cyanids.

Von J. E. Glennell.

Die Wirksamkeit einer Cyanidlösung hängt außer vom Gehalt an einfachen Cyaniden noch von einer Reihe anderer Faktoren ab. Die Menge des zu lösenden Metalles hängt ab: von der Zeit der Einwirkung, Menge der Lösung, Temperatur, physikalischen Beschaffenheit des Metalles, der Gegenwart cyanidzerstörender Substanzen und anderer Salze, der Menge gelösten Sauerstoffs, der Größe der Laugegefäße und der Art der Laugerei. Kaliumzinkcyanid ist bis zu gewissem Grade auch als Lösungsmittel für Gold zu betrachten, auch Ferro- und Ferricyanide können von Einfluß sein. Für manche praktische Fälle ist es nun erwünscht, die Menge des verfügbaren Cyanides, d. h. die Wirksamkeit oder lösende Fähigkeit der Lauge zu kennen. Durch Eintauchen gewogener Gold- und Silberfolie erhält man nur ungenaue Resultate. Verf. schlägt folgendes Verfahren vor, welches 6 oder mehr Versuche in einer Stunde auszuführen gestattet. Man stellt sich eine Goldchloridlösung her mit 0,5 mg Gold in 1 ccm. In mehrere gleich große Flaschen bringt man je 10 ccm der Lösung, setzt etwas Lösung von schwefeliger Säure in Wasser zu, kocht, bis der Geruch nach schwefeliger Säure verschwunden ist, und setzt, nachdem alles Gold ausgefallen ist, einige ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge hinzu, so daß die Lösung schwach alkalisch reagiert. Nach dem Abkühlen wird zu dem Flascheninhalte ein gleiches Volumen der zu prüfenden Lösung gegeben, 15 Minuten geschüttelt, der Goldrückstand auf Filtern gesammelt, gewaschen, getrocknet, in Bleifolie gewickelt und abgetrieben. Aus dem Gewichte der Goldkörner ergibt sich die lösende Wirksamkeit der Lauge. (Eng. and Mining Journ. 1904. 68, 513.) "

¹⁷⁾ Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1904. 28, 112.

Gesichtspunkte beim Bau moderner Hochöfen. Von E. Lamoureux. (Stahl u. Eisen 1904. 24, 387.)

Die Kugeldruck-Prüfung. Von Albert Ohnstein. (Stahl u. Eisen 1904. 24, 399.)

Behandlung von Grubenfeuern mit Kalkmilch. Von W. Kummer. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1904. 52, 183.)

Die linksrheinischen Kohlen- und Kalisalz-Aufschlüsse und das Minettelager der Bohrung Bislich. Von B. Schulz-Briesen. (Glückauf 1904. 40, 361.)

Elektrische Behandlung komplexer Sulfide. Von A. Beadle. Besprechung der Vorschläge zur Verarbeitung der Broken Hill-Mischerze durch Elektrolyse wässriger oder geschmolzener Auszüge. (Eng. and Mining Journ. 1904. 68, 479.)

Bergbau in Cornwall. Von Collins. (Eng. and Mining Journ. 1904. 68, 553.)

Goldbergbau in Korea. Von H. C. Perkins. (Eng. and Mining Journ. 1904. 68, 554.)

Ausrüstungen für Berg- und Hüttenlaboratorien. Von Henry S. Munroe. (Eng. and Mining Journ. 1904. 68, 555.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Galvanisches Element für elektrolytische Zwecke.

Von K. Heintz.

Das „Nitron-Element“ ist ein verbessertes Bunsensches Element, das anstatt der Salpetersäure als Depolarisator ein Gemenge sauerstoffreicher Verbindungen von nicht angegebener Zusammensetzung, dem der Erfinder den Namen „Nitron“ beigelegt hat, enthält. Die elektromotorische Kraft des Elements beträgt anfangs 1,9–1,8 V. und fällt allmählich auf 1,7 V. Mit Hilfe einer zweiten Mischung, dem „Nitron-Regenerator“, die gegen etwa $\frac{1}{8}$ des Nitrons ausgewechselt wird, wird das Element wieder auf den Anfangszustand gebracht. (Elektrochem. Ztschr. 1904. 11, 5.)

Ein neuer Ozon-Apparat.

Von W. Elworthy.

Atmosphärische Luft wird durch Glasröhren gepreßt, in welchen die Elektroden bildenden Aluminiumspiralen sich befinden, die mit transformiertem Wechselstrom von 11 000–12 000 V. Spannung gespeist werden. Indem aber jedesmal je zwei Röhren konzentrisch angeordnet sind, muß die in dem äußeren Rohr ozonisierte Luft durch das innere zurückgehen. Die Geschwindigkeit des Luftstromes kann dadurch so groß genommen werden, daß Wasserkühlung nur für höhere Ozonisierung nötig ist, wenn die Luft mehrere solcher Apparate hintereinander durchziehen soll. Der Apparat von je 10 Doppelpipetten liefert für die Kilowattstunde 60–70 g Ozon, und die Konzentration des Gemisches von Luft und Ozon stellt sich auf 0,4–0,5 g Ozon auf 1 cbm. (Elektrochem. Ztschr. 1904. 11, 1.)

Über die elektrolytische Oxydation der schwefligsauren Salze und über die elektrochemische Bildung von Dithionat.

Von A. Friessner.

Die Elektrolyse der schwefligsauren Salze ist bis jetzt noch nicht zum Gegenstande eingehender wissenschaftlicher Untersuchungen gemacht worden. Die Versuche, die Verf. deshalb über das elektrochemische Verhalten dieser Salze anstellte, ergaben, daß die Vorgänge bei Anwendung des neutralen Sulfites an der Kathode sehr einfach verliefen, während die anodischen Oxydationsvorgänge zusammengesetzterer Natur waren. Auf diese richtete er besonders seine Aufmerksamkeit. Er fand, daß bei der Elektrolyse des neutralen und alkalischen Alkalisulfites an der Kathode keine Reduktion, an der Anode bei mittlerer Stromdichte aber auch keine Oxydation eintrat, da der Sauerstoff zur Oxydation des Sulfites zu Sulfat diente. Unter geeigneten Bedingungen konnte aber nach der Gleichung: $2\text{SO}_3'' + 2\text{OH}' + 2\text{H} + 2(+)=\text{S}_2\text{O}_6'' + 2\text{H}_2\text{O}$ auch Dithionat entstehen, so daß das zugleich mit dem an der Anode entstehenden Dithionat an der Kathode auftretende Alkali im Elektrolyten verbleiben muß. In saurer, also Bisulfitlösung konnte unter keinen Bedingungen Dithionat erhalten werden, es entstand anodisch ausschließlich Sulfat. Bei der Elektrolyse von Bisulfit ohne Diaphragma entsteht an der Anode Sulfat, an der Kathode aber Hydrosulfit und wahrscheinlich auch Thiosulfat. Die elektrolytische Dithionatbildung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur bei einem Anodenpotential, welches über dem zur Sulfatbildung erforderlichen liegt. Das zur Dithionatbildung erforderliche Potential kann am sichersten durch anodische Vorpolarisierung platinierter Anoden in Natronlauge erzielt werden und wird während der Sulfitelktrolyse schon durch mäßige Stromdichte aufrecht erhalten, während sehr hohe Stromdichten infolge von Säurebildung an der Anode die Dithionatausbeute bis auf Null herabsetzen. Je höher das durch Vorpolarisierung erreichte Anodenpotential ist, desto günstiger ist die Dithionatausbeute. An glatter, auch ausgeglühter Anode findet immer Dithionatbildung statt, während an platinierter nach kathodischer oder chemischer Depolarisierung bei ge-

wöhnlicher Temperatur kein Dithionat gebildet wird. Sein Auftreten wird durch Temperaturerhöhung unter Bedingungen begünstigt, unter denen bei Zimmertemperatur nur Sulfat entsteht. Es kann an glatter Platinanode auch noch bei Temperaturen unter 0° sich bilden. Seine Bildung ist vergleichbar mit der Persulfat- und Carbonatbildung, seine Ausbeute im wesentlichen unabhängig von der Sulfitkonzentration. Die Tatsache, daß nur aus alkalischer Sulfitlösung anodisch Dithionat entsteht, kann dahin gedeutet werden, daß nur SO_3'' -Ionen Dithionat bilden. Damit stehen auch die rein chemischen Bildungsweisen dieser Salze, soweit sie bekannt sind, in Einklang. Reine Lösungen von Dithionat oder dessen freier Säure werden an der Kathode unter keinen Bedingungen verändert, an der Anode findet eine Oxydation zu Sulfat bis höchstens 3 Proz. statt. (Ztschr. Elektrochem. 1904. 10, 265.)

Die elektrolytische Oxydation von Natriumthiosulfat und ihr Mechanismus.

Von C. J. Thatcher.

Mittels platinierter Platinelektroden läßt sich Thiosulfat elektrolytisch zu Tetrathionat oxydieren, das seinerseits nicht weiter oxydierbar ist. Thiosulfatlösungen reagieren infolge hydrolytischer Spaltung schwach alkalisch, und daher findet, solange dieser geringe Grad von Alkalität erhalten bleibt, die Oxydation nach dem Schema: $2\text{S}_2\text{O}_3'' + 2(+)=\text{S}_2\text{O}_6''$ quantitativ statt, während in saurer oder stärker alkalischer Lösung Nebenreaktionen eintreten, die zur Bildung von Schwefel, Sulfit und Sulfat führen. Durch Potentialmessungen, wie durch die Beobachtung des Reststromes mittels der Lutherschen Schichtenelektrode, deren Anordnung und Verwendung in der Arbeit ausführlich beschrieben ist, ließ sich zeigen, daß das Potential von Platinelektroden in Thiosulfatlösungen von einer Sauerstoffbeladung herrührt. Daher muß man annehmen, daß die Oxydation von Thiosulfat zu Tetrathionat nicht direkt erfolgt, sondern in einer sekundären chemischen Oxydation vielleicht durch den elektrolytisch entwickelten Sauerstoff besteht, und daß das Elektrodenmaterial dabei katalytisch mitwirkt. Dieser Schluß wurde durch die Beobachtung bestätigt, daß ein Zusatz geringer Mengen von nichtdissoziierten „Giften“, z. B. Quecksilbercyanid, das Potential von Thiosulfatlösungen ändert. Es wird also wegen der verhältnismäßig geringen Geschwindigkeit der Einwirkung von Sauerstoff auf Thiosulfat die Größe der Gasbeladung und damit die Höhe des Potentials von Thiosulfatlösungen durch katalytische Wirkungen und durch die Geschwindigkeit, mit welcher Sauerstoff aus der Luft durch die Lösung zur Elektrode hineindiffundiert, stark beeinflusst. (Ztschr. physikal. Chem. 1904. 47, 641.)

Das Verfahren Héroult der Stahlfabrikation.

Von H. Becker.

Bei dem von der Elektrometallurgischen Gesellschaft in La Praz angewendeten Verfahren wird ein Gemisch von gleichen Teilen Graphitpulver und mit Teer angerührtem Eisenfeilicht zu Briketten geformt, zusammengepreßt und gebrannt und dann der Hitze eines besonderen elektrischen Ofens, des Convertisseurs, ausgesetzt. Der so erzeugte Stahl enthält noch 0,007 Proz. Schwefel, 0,003 Proz. Phosphor, 0,15 Proz. Mangan, 0,003 Proz. Silicium und 0,60–1,80 Proz. Kohle. Auch soll man in La Praz mit Erfolg versucht haben, Natrium zur Affinierung des Stahles zu verwenden. Die Werke in La Praz liefern täglich 6 bis 7 t Stahl, doch steht das Verfahren auch in Schweden in Verwendung. (L'Ind. électro-chim. 1904. 8, 25.)

Die elektrolytische Darstellung von Jodoform aus Aceton.

Von J. E. Teeple.

Als Elektrolysezelle benutzte Verf. eine ziemlich tiefe Kristallisierschale. Ein Stück Platinfolie von 4 qdm Oberfläche lag auf dem Boden der Schale als Anode. Ein Stück Platindraht als Kathode tauchte gerade unter die Oberfläche der Flüssigkeit ein. Ein durch einen kleinen Motor getriebener Rührer erhielt die Lösung in lebhafter Bewegung. Die Zelle stand in einem Bade, und die Temperatur wurde gewöhnlich auf etwa 25° oder niedriger gehalten. Die Lösung bestand aus 25–30 g Kaliumjodid, 200–250 ccm Wasser und 2 ccm Aceton. Die Stromdichte an der Anode betrug 1–6 A. auf 1 qdm, die Stromspannung 3–12 V. je nach der Konzentration und Temperatur der Lösung, der Stromdichte und der Entfernung zwischen den Anoden. Ein Kupfervoltmeter und ein Ammeter waren in den Stromkreis eingeschaltet. Damit man nun gute Ausbeute erhält, muß das frei werdende Ätzalkali neutralisiert werden, sobald es sich bildet. Verf. benutzte zur Neutralisation Kohlendioxyd, Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und Jod. Letzteres eignet sich am besten dazu. Für die elektrolytische Darstellung von Jodoform aus Aceton sind folgende Faktoren von großer Bedeutung: Vermeidung eines Alkaliüberschusses; die Temperatur darf nicht so hoch steigen, daß viel Kaliumjodat entsteht; beständiges Umrühren, so daß die an der Anode entstandene verdünnte Jodlösung stets mit einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumhydroxyd, das an der Kathode entsteht, reagieren kann; eine verhältnismäßig niedrige Stromdichte an der Anode,

um die Bildung von Jodat zu verhindern, und eine hohe Stromdichte an der Kathode, um die Reduktion des bereits gebildeten Hypojodites zu verhindern. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 1904. 26, 170.) *r*

Notiz über die Elektrolyse des Tetraäthylammoniumjodids.

Von E. Goecke.

Unterwirft man eine Lösung von 10 g Tetraäthylammoniumjodid in 100 ccm Wasser zwischen Platinelektroden ohne Diaphragma bei gewöhnlicher Temperatur der Elektrolyse, so bedecken sich die Anode und der Boden des Gefäßes mit einem rotbraunen Körper, während zugleich Jodoform auftritt, dessen Menge mit Erhöhung der Stromstärke und Temperatur wächst. Die vom Verf. beschriebene Untersuchung des rotbraunen Körpers ließ diesen als ein Additionsprodukt erkennen, das bei direkter Einwirkung von Jod auf eine wässrige Lösung von Tetraäthylammoniumjodid sich bildet und wesentlich als aus Trijodid bestehend angesehen werden muß. Das Jodoform verdankt seine Entstehung der Einwirkung von Jod auf Anteile des Ausgangsproduktes, welche durch Oxydation zerstört worden sind. (*Ztschr. Elektrochem.* 1904. 10, 249.) *d*

Die elektrolytische Darstellung von Azofarbstoffen.

Von W. Löb.

Die Azofarbstoffe werden im allgemeinen so dargestellt, daß das Amin in saurer Lösung oder Suspension bei niedriger Temperatur diazotiert und sodann die diazotierte Lösung mit der meist alkalischen Lösung einer Kuppelungskomponente zusammengebracht wird. Das nämliche läßt sich elektrochemisch erreichen, wenn man Amin, Nitrit und Kuppelungskomponenten gleichzeitig in einem neutralen oder bisweilen alkalischen Elektrolyten der anodischen Stromwirkung an einer unangreifbaren Elektrode aussetzt. Bei der großen Zersetzlichkeit des Diazokörpers muß man dem Elektrolyten schon vor Beginn der Elektrolyse Komponenten zusetzen, welche so schnell mit ihm reagieren, daß er den anderen zerstörenden Einflüssen entzogen wird und das entstehende Produkt beständig ist. Als solche Komponenten sind namentlich Phenole geeignet. Man stellt also die Versuche am besten so an, daß man unter Anwendung eines Diaphragmas eine wässrige Lösung oder Suspension von Amin, Kuppelungskomponente und Nitrit in molekularen Verhältnissen, die für einzelne Beispiele angegeben werden, in den Anodenraum bringt, eine geeignete Stromstärke, die zwischen 50 bis 600 A./qm wechseln kann, anwendet und für eine gute Rührung der Anodenflüssigkeit Sorge trägt. Erniedrigung der Temperatur ist nicht notwendig. (*Ztschr. Elektrochem.* 1904. 10, 237.) *d*

Der Verbrauch einiger Staaten an Calciumcarbid.

In Deutschland wurden 1902 im ganzen 11287 t Calciumcarbid eingeführt, bei einer Ausfuhr von nur 126 t. In dem nämlichen Jahre betrug die Einfuhr in Norwegen 2150 t, in Österreich 2170 t, in der Schweiz 5120 t, in Schweden 660 t und in Nordamerika 913 t. (*L'Électricien* 1904. 27, 240.) *d*

Die Anwendung der Elektrizität zur magnetischen Separation der Erze. Von H. Becker. (*L'Ind. électro-chim.* 1904. 11, 17, 26.)

Fabrikation der Soda in den Werken der „Castner Electrolytic Alkali Company.“ (*L'Ind. électro-chim.* 1904. 11, 28.)

Wiedergewinnung des Zinns. Von A. J. (*L'Électricien* 1904. 27, 240.)

16. Photochemie. Photographie.

Zur Oxydation des Natriumthiosulfates.

Von E. Sedlaczek.

Verf. fand, daß Kaliumpermanganat auch in alkalischer (Soda-) Lösung unterschwefligsaures Natrium zu polythionsauren Salzen oxydiert; dabei wird sowohl in saurer, wie auch in neutraler und in alkalischer Lösung stets dieselbe Menge des Oxydationsmittels verbraucht; die Natur der entstehenden Endprodukte ist von der Zeit abhängig, in welcher diese mit dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd in Berührung bleiben. Bei der Oxydation von Natriumsilberthiosulfat ($\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) durch neutrale Kaliumpermanganatlösung wird weder Schwefelsilber, noch Silbersulfat gebildet: die Oxydation des Natriumsilberthiosulfates geht über die Bildung von Schwefelsilber hinaus; bei der Oxydation mit saurer Kaliumpermanganatlösung wird glatt ohne Abscheidung von Schwefelsilber bis zum Silbersulfat oxydiert. (*Phot. Korr.* 1904. 41, 158.) *f*

Über die Einwirkung des Lichtes auf das mittels Quecksilberchlorides gebleichte Silberbild und über die Entfernung des Quecksilbers aus der Gelatineschicht.

Von A. Haddon.

Gewisse Quecksilbersalze vereinigen sich ähnlich wie Alaun mit der Gelatine und können durch Auswaschen aus den Negativen nicht entfernt werden; so enthielt eine Gelatinehaut, die $\frac{1}{2}$ Stunde der Einwirkung von konzentriertem Quecksilberchlorid ausgesetzt war, nach 24-stündigem Wässern noch ebenso viel Quecksilber wie nach nur 4-stünd. Wässern. Auch in kochendem Wasser trat keine Lösung ein, sondern erst nach

Zusatz einiger Tropfen Salzsäure. Die vermutliche Quecksilbergelatineverbindung bildete sich auch dann, wenn der konzentrierten Quecksilberchloridlösung 2 Proz. konzentrierte Salzsäure zugesetzt wurden; erst nachdem außer 2 Proz. Salzsäure noch 3 Proz. Salpetersäure zugesetzt worden waren, war das Quecksilber nach 24-stünd. Wässern aus der Schicht vollständig entfernt. Bei den beiden letzten Versuchen färbte sich die Gelatine weiß, wurde aber nach kurzem Wässern wieder klar. Auch Zusatz von Ammoniumchlorid verhindert dieses Zustandekommen der Quecksilbergelatineverbindung nicht, sondern färbt die Gelatine milchig weiß und macht sie klebrig. Um in der Praxis das überschüssige Quecksilberchlorid vollständig aus dem Negativ zu entfernen, empfiehlt Verf. — da Mineralsäuren nicht anwendbar sind —, das zu verstärkende Negativ in gesättigter Sublimatlösung, der 1 Proz. Salzsäure zugesetzt ist, zu bleichen und 15 Minuten lang zu waschen. Durch mehrmaliges Behandeln mit Zitronensäure und wiederholtes Wässern kann man jede Spur von Quecksilber entfernen und dadurch etwaige Veränderungen im Lichte verhindern. Verf. fand auch, daß Negative, welche mit Quecksilberchlorid gebleicht und dann mit verdünnter Salzsäure behandelt worden waren, beim nachherigen Waschen sich schwärzten, während sonst Chlorsilber bei Gegenwart von Quecksilbersalzen am Lichte weiß bleibt. Alkohol wirkt auf die Quecksilbergelatineverbindung nicht ein. (*Photography* 1904, 229.) *f*

Über Gold- und Platintonbäder.

Von R. Namias.

Verf. hält das Vorhandensein von Chloriden, z. B. Natriumchlorid, in Gold- und Platintonbädern für sehr wesentlich, da sonst das in den Chlorsilberpapieren enthaltene zitronensaure Silber mittels des Goldchlorides in Silberchlorid übergeführt wird, während das Gold in das Citrat sich verwandelt. Letzteres Salz ist aber außerordentlich unbeständig, so daß das im Tonbad enthaltene Goldchlorid schnell zersetzt wird und metallisches Gold aus dem Bade ausfällt, statt sich nur auf dem Bilde niederzuschlagen. (*Phot. Mitteil.* 1904. 41, 97.) *f*

Neue Untersuchungen zur Theorie der photographischen Vorgänge. 35. Zur Reduktionstheorie der Reifung. 36. Weitere Untersuchungen über Farbschleier. Von Lüppe-Cramer. (*Phot. Korr.* 1904. 41, 164.)

Einrichtung für Dreifarbenprojektion. Von J. Precht. (*Ztschr. wiss. Photographie usw.* 1904. 2, 61.)

17. Gewerbliche Mitteilungen.

Tränkung von Gipsabgüssen zur Konservierung.

Von Friedr. Rathgen und R. Borrmann.

Von den vielen Mitteln zur Tränkung von Gipsabgüssen hat außer der Darstellung der sogen. Elfenbeinmasse wohl nur das v. Dechendsche Härtingsverfahren, die Tränkung mit Kaliumborat und Barythydrat, größere Verbreitung gefunden. Es unterliegt keinem Zweifel, daß durch dieses Verfahren die Härte und damit die Widerstandsfähigkeit des Gipses gegen vorsichtiges Abspülen und selbst Abwaschen mit weichen Bürsten erhöht wird; aber wie fast alle auch sonst noch empfohlenen Tränkungsmittel hat die Methode den Nachteil, wässrige Lösungen anzuwenden. Die Verf. haben nun die Behandlung der Gipsabgüsse mit Zapon eingehender studiert, einer Auflösung von Celluloid in Amylacetat. Wenn die Gegenstände völlig trocken sind, werden sie, wenn es sich um kleinere Stücke handelt, nur kurze Zeit in eine 4-proz. Lösung eingetaucht, während man größere Sachen mit einem weichen Pinsel, von oben nach unten gehend, anstreicht. Im Freien aufgestellte, der Witterung ausgesetzte Objekte werden nicht durch Zaponierung geschützt. Mit 1 l Zapon, das etwa 3 M kostet, kann man ungefähr 10 qm bestreichen. Als ein Hauptvorteil des Zaponierens kann die Möglichkeit angesehen werden, daß die Gipse sich leicht durch Wasser abwaschen und reinigen lassen. (Nach einges. Sonderabdr. aus der *Ztschr. f. Ethnologie* 1904, 163.) *c*

Eternitschiefer (Asbest-Zementschiefer).

Der Eternitschiefer ist ein neues Eindeckungsmaterial. Ähnlich wie das Eisen in den Monierkonstruktionen liegen hier Asbestfasern in Zementbrei. Nach Untersuchungen des österreichischen Technologischen Gewerbemuseums wurden folgende Eigenschaften an dem Materiale festgestellt: Zugfestigkeit 4,20 kg/qmm (Dachschiefer 3,46—4,09), Biegezugfestigkeit 6,40 kg (Dachschiefer 4,43—4,69), Dehnung 0,000242. Eternit ist für Wasser undurchlässig, die Wasseraufnahme ist ebenso groß wie bei Naturschiefer, 6,25 Proz. (Dachziegel 18 Proz.), das Produkt verbrennt nicht und erwies sich bei einer Brandprobe feuersicherer als Dachschiefer, da Sprungbildungen nicht eintreten. Eternit ist frost- und wetterbeständig, das Gewicht von 1 qm beträgt 10 kg (Schiefer und Ziegel 35—40). Nächste Kork besitzt das neue Produkt die geringste Wärmedurchlässigkeit. Es handelt sich also um ein vorzügliches Dachdeckungsmaterial. Die Fabrikation ist in Händen der Österreichisch-Ungarischen Asbestwarenfabrik L. Hatschek in Vöcklabruck. (*Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw.* 1904. 52, 215.) *u*