

# Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 23. Juli 1904.

[Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 59.]

No. 18. 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).

## 2. Anorganische Chemie.

### Stickstoffwasserstoffsäure und die anorganischen Trinitrade.

Von L. M. Dennis und A. W. Browne.

Die Arbeit enthält I. eine kurze historische Übersicht über die bis jetzt veröffentlichten Arbeiten über Stickstoffwasserstoffsäure und die anorganischen Trinitrade, II. eine Experimentaluntersuchung, und zwar A. über die Methode von Wislicenus zur Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure, B. über die Zusammensetzung einiger anorganischer Trinitrade, C. über eine Methode zum Nachweise der Stickstoffwasserstoffsäure und der anorganischen Trinitrade und D. über die Reaktion zwischen Stickstoffwasserstoffsäure und Kaliumpermanganat in Gegenwart von Schwefelsäure. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 40, 68.)  $\delta$

### Saure Nitrade.

Von E. Groschuff.

Die Untersuchungen des Verf. lassen diesen zu folgender Zusammenfassung gelangen: 1. Das Ammoniumnitrat bildet mit wasserfreier Salpetersäure zwei saure Salze: ein stabiles Trinitrat  $\text{NO}_3\text{NH}_4 \cdot 2\text{NO}_3\text{H}$  (Schmelzpunkt  $29-30^\circ$ ) und ein labiles Dinitrat  $\text{NO}_3\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3\text{H}$  (Schmp.  $12^\circ$ ). Letzteres geht bei  $11-12^\circ$  in neutrales Salz über. Außerdem existiert eine stabile eutektische Mischung aus Trinitrat und neutralem Salz (Schmp.  $16^\circ$ ) von fast der gleichen Zusammensetzung wie das Dinitrat. 2. Das Kaliumnitrat bildet die sauren Salze  $\text{NO}_3\text{K} \cdot 2\text{NO}_3\text{H}$  und  $\text{NO}_3\text{K} \cdot \text{NO}_3\text{H}$ . Ersteres ist bis zu seinem Schmelzpunkt ( $22^\circ$ ) stabil, letzteres zwischen seinem eutektischen Punkte mit dem Trinitrat (bei  $21-22^\circ$ ) und seinem Umwandlungspunkte in neutrales Salz (bei  $28-29^\circ$ ). Das Trinitrat und das neutrale Kaliumnitrat vermögen eine labile eutektische Mischung (Schmp.  $21^\circ$ ) zu bilden. 3. Löslichkeit in Salpetersäure. Die Ammoniumnitrade sind in Salpetersäure mit Ausnahme des Trinitrates löslicher als die entsprechenden Kaliumsalze. Von den beiden Trinitraten und dem Ammoniumnitrat existieren gesättigte Lösungen, welche ärmer an Salpetersäure sind als die zugehörigen Bodenkörper („Lösungen in neutralem Salz“). 4. Verhalten gegen Wasser. Die Dinitrate werden durch Wasser zersetzt. Das Ammoniumtrinitrat löst sich ohne Zersetzung. Das Kaliumtrinitrat wird bei isothermer Wasserzufuhr zwischen etwa  $-1^\circ$  und  $22^\circ$  zunächst unzersetzt gelöst, dann scheidet sich neutrales Salz aus, bis schließlich auch dieses wieder gelöst wird. Als Bodenkörper einer wässrigen Lösung befindet es sich unterhalb etwa  $-1^\circ$  in seinem „Umwandlungsintervall“. 5. Verhalten gesättigter wässriger Kaliumnitratlösungen gegen Salpetersäure. Die Angabe Engels, daß die Löslichkeit des Kaliummononitrates in Wasser auf Zusatz von Salpetersäure erst fällt, dann steigt, konnte bestätigt werden. Die Abscheidung von Trinitrat erfolgt bei um so geringeren Salpetersäurezusätzen, je niedriger die Temperatur ist. 6. Kalium- und Ammoniumnitrat lösen sich in Salpetersäure unter Wärmeentwicklung auf, auch ohne daß Abscheidung von saurem Salz erfolgt. 7. Freiwillige Kristallisation und Kristallisationsgeschwindigkeit des Kaliumnitrates aus übersättigter Lösung sind nicht in analoger Weise von der Konzentration der Lösung abhängig. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 40, 1.)  $\delta$

### Das Verhalten typischer wasserhaltiger Chloride beim Erhitzen in Chlorwasserstoffsäure.

Von F. A. Gooch und F. M. Mc Clenahan.

Für die Versuche mit Baryumchlorid wurde ein gut kristallisiertes Präparat verwendet, das nach der Analyse den normalen Chlorgehalt zeigte. Während der Entwässerung bei Temperaturen bis zu  $100^\circ$ , bei denen alles Wasser abgegeben wurde, zeigte sich kein Verlust an Chlor, und der Verlauf der Entwässerung scheint durchaus nicht durch die Gegenwart von Chlorwasserstoff beeinflusst zu werden, wie auch a priori anzunehmen war. — Ähnliche Versuche wurden mit wasserhaltigem Magnesiumchlorid angestellt, das im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet war und fast die theoretische Zusammensetzung besaß. Aus den angeführten Resultaten scheint hervorzugehen, daß der Chlorverlust während der Entwässerung des wasserhaltigen Magnesiumchlorides bis ungefähr gegen  $200^\circ$  nur gering ist; daß bei Temperaturen zwischen  $100^\circ$  und  $130^\circ$  Chlorwasserstoff im allgemeinen die Entwässerung einschränkt, während oberhalb dieser Temperatur der Wasserverlust in

Gegenwart von Chlorwasserstoff beschleunigt wird. Chlorwasserstoff scheint nicht in merklicher und regelmäßiger Weise den Verlust des ersten Drittels von Wasser zu beeinflussen. — Reines wasserhaltiges Aluminiumchlorid  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wurde hergestellt durch Auflösen des wasserhaltigen Handelsproduktes in möglichst wenig Salzsäure, Filtrieren der Lösung durch Asbest und Sättigen dieser mit gasförmiger Salzsäure. Das so erhaltene kristallisierte Chlorid wurde auf Asbest in einem perforierten Konus abgesaugt, mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure gewaschen und so weit wie möglich trocken gesaugt. Sodann wurde es 72 Std. in einen Exsikkator mit Kalk gelegt, welcher den freien Chlorwasserstoff absorbieren sollte, während die Schwefelsäure das Wasser aufnahm. Aus den Ergebnissen der mit diesem Präparat angestellten Versuche geht hervor, daß die Verhinderung der Entwässerung von wasserhaltigem Aluminiumchlorid durch eine Atmosphäre von Chlorwasserstoff sehr deutlich bei niederen Temperaturen hervortritt. Während das Salz beim Erhitzen in Luft merklich Wasser bei  $101^\circ$  verliert, wird in Chlorwasserstoff der Verlust erst bei  $130^\circ$  beträchtlich. In beiden Fällen ist jedoch der Gewichtsverlust von Hydrolyse begleitet. Anfangs wird für jede Grammolekel Wasser, welche entweicht, ungefähr 1 g-Mol. Chlorwasserstoff eliminiert; später nimmt das Verhältnis des Wassers zum Chlorwasserstoff zu, zweifellos deswegen, weil das zuerst gebildete Aluminiumhydroxyd Wasser verliert. Wie es scheint, findet die Entwässerung wasserhaltiger Chloride, sowohl in der Atmosphäre von Chlorwasserstoff, wie auch beim Erhitzen in Luft, einen plausiblen Ausdruck durch die Hypothese der wechselnden Stellung des Wassers im Molekelkomplex, wie sie von Cushman unter der Annahme von 4-wertigem Sauerstoff vorgeschlagen wurde<sup>1)</sup>. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 40, 24.)  $\delta$

### Die Einwirkung des pikrinsauren Natriums auf Natriumcarbonatlösung.

Von C. Reichard.

Nach den Versuchen des Verf., welcher das Verhalten des Natriumpikrates gegen Natriumhydroxyd, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, sowie gegen Natriumsulfat und -phosphat prüfte, ist nur das Natriumcarbonat imstande, pikrinsaures Natrium aus seinen Lösungen auszufällen, und zwar tritt eine Trübung noch bei Verwendung von nur 1-proz. Lösungen ein, während 10-proz. Natriumpikratlösungen gallertartig erstarren. Da die Ausscheidungen des Natriumpikrates durch Natriumcarbonat auch in Lösungen erfolgen, welche andere Natriumsalze enthalten, so dürfte sich das pikrinsaure Natrium als Reagens zum Nachweise des Natriumcarbonates eignen; zugleich läßt sich die Reaktion aber auch als Identitätsreaktion für die Anwesenheit von Natriumpikrat verwenden. (Ztschr. anal. Chem. 1904. 43, 269.)  $st$

### Über die Reaktionsfähigkeit des Calciumsulfates in kolloidalen Medien.

Von Paul Rohland.

In seiner Abhandlung über die Darstellungsarten anorganischer Stoffe<sup>2)</sup> hatte Verf. bemerkt, daß viele anorganische unlösliche Stoffe, welche sich daher in Wasser leicht abcheiden, es in Gelatinelösung nicht tun, weil das kolloidale Medium die Reaktionsgeschwindigkeit so stark verzögert, daß binnen kürzerer Zeit wenigstens nicht sichtbare Niederschläge gebildet werden. In welcher Weise die Reaktionsfähigkeit eines anorganischen Stoffes durch das kolloidale Medium beeinflusst wird, zeigt in charakteristischer Weise das Verhalten des Hemihydrates des Calciumsulfates (Stuckgipses) in Gelatinelösung. Wenn es sich hierbei auch nicht um die Entstehung eines Niederschlages im gewöhnlichen Sinne des Wortes handelt, so kann doch die Bildung des Dihydrates und seine Abscheidung nach Überschreitung des Löslichkeitsproduktes als analoger Vorgang aufgefaßt werden. Dieser gliedert sich in zwei Teile, in die Hydratation und die Erhärtung. Der Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit ist in der Gelatinelösung viel kleiner als in reinem Wasser; er realisiert sich aber nur unterhalb des Umwandlungspunktes des Dihydrates in das Hemihydrat  $107,3^\circ$ , der Vorgang entspricht dem Schema:  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dagegen bleibt der Erhärtungsvorgang aus. Dieses Verhalten weist darauf hin, daß seine Ursache

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. 1901. 26, 505.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1903. 27, 1022.

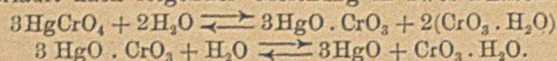


nicht nur in der „Verfilzung“ der Kristalle des Dihydrates zu suchen ist. Die wahrscheinlichste Deutung ist die, daß der Erhärtungsvorgang der Bildung einer verdünnten festen Lösung des Kristallisations-, Konstitutions- oder diluten Wassers mit dem Calciumsulfate zuzuschreiben ist. Eines der Argumente für diese Behauptung liegt darin, daß der Erhärtungsvorgang des Dihydrates in Gelatinelösung ausbleibt, weil in diesem kolloidalen Medium die gegenseitige molekulare Durchdringung der Komponenten, wie sie den festen Lösungen eigentümlich ist, nicht stattfinden kann. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 40, 182.)  $\delta$

#### Über basische Quecksilbersalze.

Von Alvin J. Cox.

Wie Verf. bewiesen hat, besteht nur ein basisches Salz  $3\text{HgO} \cdot \text{CrO}_3$ , und die Hydrolyse des Neutralsalzes  $\text{HgCrO}_4$  unter dem Einfluß von Wasser verläuft nach folgender Gleichung in zwei Phasen:



In der Literatur ist bisher eine größere Anzahl basischer Salze angeführt, welche jedoch höchst unwahrscheinlich sind. Um die existierenden basischen Salze unter Benützung der Phasenregel festzustellen, hat Verf. Versuche mit  $\text{HgCrO}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{HgF}_2$ ,  $\text{HgNO}_3$ ,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  ausgeführt. Die basischen Salze des Quecksilbers sind im allgemeinen amorph und unlöslich; allein die Möglichkeit, sie durch Waschen mit Wasser zu reinigen, ist besonders wegen der Hydrolyse ausgeschlossen. Die vom Verf. erhaltenen Resultate stellt er folgendermaßen zusammen: 1. Die Hydrolyse der Quecksilbersalze  $\text{HgCrO}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{HgNO}_3$ ,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  führt zuerst zu basischen Salzen, dann zum Oxyd;  $\text{HgF}_2$  wird direkt in  $\text{HgO} + \text{H}_2\text{F}_2$  hydrolysiert, es bildet kein basisches Salz. 2. Die einzelnen Salze erfordern im Einklange mit der Phasenregel für ihren Bestand eine Minimalkonzentration der hydrolytisch abgespaltenen Säure, deren Kenntnis die Reindarstellung der Individuen ermöglicht. Es wurden die Säureminimalkonzentrationen in Äquivalent-Normalität ermittelt. Alle untersuchten basischen Salze erfordern zu ihrer Bildung und Existenz saure Lösungen. 3. Die phasentheoretische Untersuchung hat gezeigt, daß lediglich die untersuchten basischen Salze zwischen Neutralsalz und Oxyd bestehen, und daß die in der Literatur angeführten weiteren Salze nur Gemische zweier Individuen in undefiniertem Verhältnis sind. 4. Die Hydrolyse der Mercurisalze ist erheblich größer als die der Mercurosalze, wie es auch mit der Elektroaffinitätsdifferenz der beiden Kationen übereinstimmt. Die Hydrolyse des Mercurinitrates verläuft komplizierter als die des Mercurinitrates. 5. Das vollständige Gleichgewicht zweier benachbarter Hydrolysenstufen kann zur Erzeugung konstanter, nur von der Temperatur abhängiger Säurekonzentrationen benutzt werden. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 40, 146.)  $\delta$

#### Über Indium.

Von Carl Renz.

Bezugnehmend auf eine Mittheilung von L. M. Dennis und W. C. Geer<sup>3)</sup> weist Verf. darauf hin, daß die dort erwähnten Methoden zur Reinigung von Indium zum Teil schon früher von ihm angegeben worden sind. Verschiedene der früheren Beobachtungen wurden bestätigt, und neue werden mitgeteilt. Indiumhydroxyd ist bei Gegenwart von etwas Chlorhydrat in Äthylamin unlöslich; der Niederschlag setzt sich sehr gut ab. Das Ausschütteln der Hydroxyde mit Äthylamin kann infolgedessen dazu benutzt werden, das Indium vom Aluminium zu trennen. In Ammoniak dagegen scheint Indiumhydroxyd unter gewissen Bedingungen in geringem Grade löslich zu sein; daher ist die vom Verf. früher erwähnte<sup>4)</sup> dritte Modifikation zu streichen. — Wird Indiumoxyd in einer Schale aus starkem Iridiumblech längere Zeit zur vollsten Weißglut erhitzt, so kann es, ohne daß ein vorhergehendes Schmelzen beobachtet werden konnte, in erheblichem Maße sublimiert werden. Nach dem Erkalten bleibt ein bläuliches bis grauweißes Pulver zurück, worin sich massenhaft stark glänzende, kleine Kristalle befinden. Ferner konnte festgestellt werden, daß auch das amorph aussehende, früher vom Verf. als besondere Modifikation ausgeschiedene Indiumoxyd kristallinisch ist. Infolgedessen sind nur zwei Modifikationen des Indiumoxyds zu unterscheiden: 1. Gelbes, amorphes Indiumoxyd, löslich in Säuren, 2. kristallisiertes Indiumoxyd, unlöslich in Säuren. Das sehr harte, kristallisierte Indiumoxyd bleibt beim Auskochen mit konzentrierter Schwefelsäure ungelöst und kann so leicht von der amorphen Modifikation getrennt werden. Metallisches Indium verbindet sich mit Selen und Tellur zu Selen- bzw. Tellur-Indium, spröden, schwarzen, metallisch glänzenden Körpern. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2110.)  $\beta$

#### Die Löslichkeit des Goldes in gewissen Oxydationsmitteln.

Von Victor Lenher.

Auf der Tatsache fußend, daß bei der gleichen Temperatur, bei welcher Selensäure oder eine Lösung von Tellursäure in Schwefelsäure oder Phosphorsäure das Gold angreift, die Säuren selbst in die Dioxyde und Sauerstoff gespalten werden, hielt es Verf. für wahrscheinlich, daß in diesen Fällen die lösende Wirkung der Entstehung von Sauerstoff

bei der Reaktion zukam. Hiernach mußte Gold in Säuren löslich sein, sobald ein Oxydationsmittel zugegen war. Die Einwirkung einer großen Anzahl von Substanzen, wie Oxyden verschiedener Typen, Sulfaten usw., wurde auf Gold in Gegenwart von Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arsensäure geprüft, und nur solche Substanzen, welche Sauerstoff in Gegenwart der Säuren abgeben, wirken auf Gold ein. In den meisten Fällen liegt die einzige notwendige Vorsicht, um die lösende Wirkung zu zeigen, darin, die Säuren in einem hohen Konzentrationsgrade anzuwenden. So verursacht ein Gemisch aus Mangandioxyd und konzentrierter Schwefelsäure, wenn es ein paar Minuten mit Gold erhitzt wird, daß das Metall in Lösung geht; auch in der Kälte schon geht die Reaktion vor sich. Wenn man ein Gemisch aus Mangandioxyd und Schwefelsäure mit Blattgold 12 Std. bei 0° in Berührung läßt, so löst sich Gold in hinreichender Menge, um beim Verdünnen des Gemisches und Behandeln mit Ferrosulfat einen nennenswerten Niederschlag zu geben. Die höheren Manganoxyde wirken in ganz gleicher Weise. Nimmt man anstatt Schwefelsäure Phosphorsäure oder Arsensäure, so wird die Reaktion sehr abgeschwächt. Bleidioxyd, Bleisesquioxid und Mennige bewirken bei Anwesenheit von Schwefelsäure, daß Gold in Lösung geht, leichter in der Wärme als in der Kälte. Bei den höheren Bleioxyden kann auch Phosphorsäure an Stelle der Schwefelsäure verwendet werden. Mit Chromtrioxyd, Chromtetroxyd und Nickeloxyd wird in Gegenwart von Schwefelsäure oder Phosphorsäure die Lösung von Gold bewirkt. — Die Einwirkung von Sauerstoffgas auf Blattgold, das in Schwefelsäure aufgehängt wurde, prüfte Verf. ebenfalls, aber weder Sauerstoff, noch Ozon bewirkten eine Lösung des Goldes. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 26, 550.)  $\gamma$

Studien über Metallhydroxyde I. Von H. W. Fischer. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 40, 39.)

### 3. Organische Chemie.

#### Die Darstellung von Alkylsulfinsäuren.

Von Arthur Rosenheim und Ludwig Singer.

Leitet man in die ätherische Lösung von Alkylmagnesiumhalogenverbindungen trockenes Schwefeldioxyd ein, so wird das Gas unter starker Wärmeentwicklung absorbiert. Nach der Sättigung mit schwefliger Säure erhält man weiße, kristallinische Massen, die, aus Wasser umkristallisiert, sofort die reinen Magnesiumsalze der betreffenden Sulfinsäuren ergeben. Die Ausbeuten schwankten zwischen 50 und 60 Proz. Nach diesem Verfahren lassen sich aus allen denjenigen Alkylhalogeniden Sulfinsäuren darstellen, die nach der Grignardschen Reaktion Magnesiumalkylhalogenide bilden. Es wurden folgende Verbindungen dargestellt: Äthyl-, Propyl-, Benzol-, *o*-Toluol- und Naphthalin- $\alpha$ -sulfinsäure. Durch Einwirkung von Jodalkyl auf die Silbersalze der Sulfinsäuren erhält man in quantitativer Ausbeute die Ester. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2152.)  $\beta$

#### Verwandlung der Sorbinsäure in Aminosäuren.

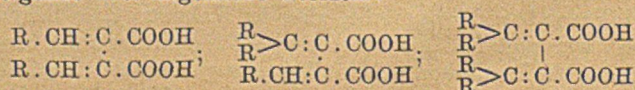
Von Emil Fischer und Fritz Schlotterbeck.

Bekanntlich lassen sich (nach Engel) die ungesättigten Säuren mit Ammoniak zu Aminosäuren kombinieren. Um nun eine neue Methode für die Synthese der Diaminosäuren zu erlangen, haben die Verf. das Verhalten der doppelt ungesättigten Säuren gegen Ammoniak geprüft. Die mit der Sorbinsäure erhaltenen Resultate sprechen in der Tat dafür, daß man diesen Weg in mehreren Fällen mit Vorteil gehen kann. Wird diese Säure nämlich mit einem großen Überschuß von konzentriertem wässrigem Ammoniak längere Zeit auf 150° erhitzt, so verschwindet sie vollständig, und als Hauptprodukt entsteht ein Körper, der zwar nicht kristallisiert erhalten wurde, der aber alle die gewöhnlichen Merkmale der Diaminosäuren besitzt, und dem nach der Analyse des Pikrates die Formel  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$  zukommen dürfte. Es würde also eine Diaminocaprinsäure sein, doch ist sie verschieden von der bisher bekannten  $\alpha,\delta$ -Verbindung (inaktivem Lysin). Wird die sirupöse Substanz längere Zeit auf 150° erhitzt oder unter stark vermindertem Drucke destilliert, so geht sie unter gleichzeitiger Entwicklung von Ammoniak teilweise in ein kristallinisches Produkt  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$  über. Letzteres läßt sich betrachten als das Anhydrid einer ungesättigten Aminosäure  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$ , die die Verf. für ein Derivat der normalen Caprinsäure halten und deshalb vorläufig Aminohexensäure nennen. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2357.)  $\beta$

#### Butadiëdicarbonsäuren.

Von Hans Stobbe.

Seit sieben Jahren beschäftigt sich Verf. mit einer eingehenden Untersuchung aller derjenigen Butadiëdicarbonsäuren, deren Konstitution durch folgende drei allgemeine Formeln:



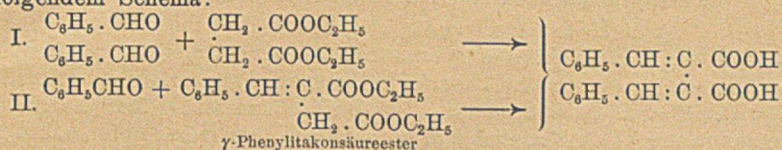
veranschaulicht wird (R = Alkyl oder Aryl). Die Säuren der ersten Kategorie, die disubstituierten, entstehen bei der Einwirkung von Aldehyden auf die Ester der Bernsteinsäure oder der  $\gamma$ -monosubstituierten

<sup>3)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 961; Chem.-Ztg. Repert. 1904. 28, 114.

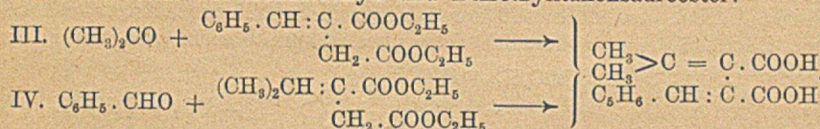
<sup>4)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1849; Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 171.



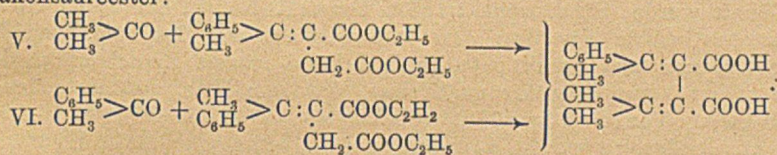
Itakonsäuren, z. B. die  $\alpha, \delta$ -Diphenylbutadien- $\beta, \gamma$ -dicarbonsäure nach folgendem Schema:



Die Verbindungen der zweiten Kategorie, die trisubstituierten Butadiëdicarbonsäuren, erhält man ebenfalls auf zweierlei Weise: 1. durch Einwirkung von Ketonen auf die Ester einer monosubstituierten Itakonsäure, 2. durch Kondensation von Aldehyden mit disubstituierten Itakonsäureestern, die ihrerseits leicht (nach Stobbe) aus gewissen Ketonen und Bernsteinsäureester bereitet werden können; z. B. die  $\alpha$ -Phenyl- $\delta, \delta$ -dimethylbutadiëdicarbonsäure aus Aceton und Phenylitakonsäureester oder aus Benzaldehyd und Dimethylitakonsäureester:



Die tetrasubstituierten Säuren endlich werden bei der Einwirkung von Ketonen auf  $\gamma$ -disubstituierte Itakonsäureester gewonnen, z. B. die  $\alpha, \alpha, \delta$ -Trimethyl- $\delta$ -phenylbutadiëdicarbonsäure aus Aceton und Methylphenylitakonsäureester oder umgekehrt aus Acetophenon und Dimethylitakonsäureester:



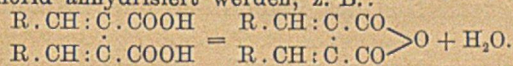
Diese doppelt ungesättigten Verbindungen sind in größter Mannigfaltigkeit zu erhalten durch abwechselnde Verwendung der verschiedensten Aldehyde, Ketone und Ester. Verf. verfügt zurzeit über vierzig solcher Säuren, über welche näheres in Einzelabhandlungen veröffentlicht werden soll. — Die Butadiëdicarbonsäuren sind schwer löslich in Wasser und in den meisten anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Sie zeigen geringe Azidität, so daß sie sich aus Lösungen ihrer Salze durch geeignete Flüssigkeiten extrahieren lassen. Sie sind teils farblos, teils hellorange bis hellgelb, ebenso ihre Salze und Ester. Ihr Schmelzpunkt liegt in der Regel über 200°; sie zersetzen sich meist stürmisch bei dieser Temperatur unter Bildung ihrer Anhydride. Durch Kaliumpermanganat werden sie verschieden schnell oxydiert. Gegen siedende Alkalilauge sind sie sehr beständig. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entstehen unter Addition von 4 Wasserstoffatomen die entsprechenden Butandicarbonsäuren. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2232.)  $\beta$

Die farbigen

Anhydride der Butadien- $\beta, \gamma$ -dicarbonsäuren; ihr Verhalten gegen Licht und Wärme. (II. Abhandlung über Butadienverbindungen.)

Von Hans Stobbe.

Die in der vorstehenden Abhandlung erwähnten, synthetisch gewonnenen Butadien- $\beta, \gamma$ -dicarbonsäuren können leicht durch Einwirkung von Acetylchlorid anhydriert werden, z. B.:

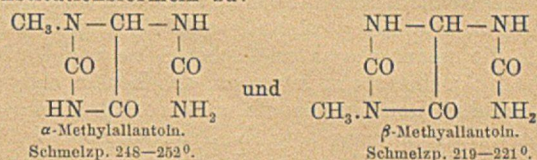


Die Reaktion erfolgt meist sehr glatt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Außer auf diese Weise erfolgt die Anhydrierung beim Schmelzen der Säuren, zuweilen auch beim Kochen ihrer Lösungen oder Suspensionen in Wasser. Die Anhydride sind, soweit sie von arylsubstituierten Säuren stammen, gut kristallisierende, farbige Körper von zuweilen sehr scharf ausgeprägtem Pleochroismus. Bisher wurden rote, orange, gelbe, gelbgrüne, ja sogar kongobraune mit prächtigem Metall- oder Kantharidenglanz dargestellt. Ihre Farben stehen in naher Beziehung zu ihrer Konstitution. Alle Anhydride, deren Verf. etwa 60 bereitet hat, sind verhältnismäßig sehr beständig gegen Wasser und Sodalösung. Durch Alkalilauge werden sie langsam in die normalen, farblosen oder hellfarbigen Salze der Dicarbonsäuren verwandelt. Dieser Übergang erfolgt aber nicht direkt, sondern unter Bildung von sehr unbeständigen, teils dunkelfarbigen Zwischenprodukten, deren Nuancen — gelb, grün, carmoisin, blau bis violett — ebenfalls in einem gewissen Zusammenhange zur Konstitution zu stehen scheinen, und deren Beständigkeit abhängig ist von der dissoziierenden Wirkung des Lösungsmittels. Unter dem Einflusse von Licht und Wärme werden die Anhydride in der mannigfachsten Weise verändert, teils dauernd, teils vorübergehend. Im ersteren Falle handelt es sich also um eine rein chemische Reaktion, im zweiten Falle wahrscheinlich um eine Zustandsänderung physikalischer Art. Welcher dieser Fälle überwiegend eintritt, hängt einerseits von der Dauer der Belichtung oder der Dauer der Temperaturerhöhung, andererseits von dem Zustande des Anhydrides (ob in fester Form oder in Lösung) ab. Verf. bespricht einige typische Fälle näher. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2236.)  $\beta$

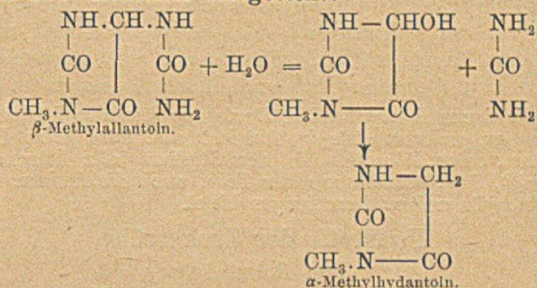
Über die Konstitution des  $\beta$ -Methylallantoin.

Von Ludwig Siemonsen.

Bei der Oxydation der Methylharnsäuren haben E. Fischer und Ach<sup>5)</sup> gefunden, daß die 1- und 7-Methylharnsäure einerseits und die 3- und 9-Methylharnsäure andererseits nur je ein Methylallantoin geben, während man die Entstehung von vier verschiedenen Methylallantoinen hätte erwarten sollen. 1- und 7-Methylharnsäure liefern  $\beta$ -Methylallantoin, das, rasch erhitzt, unter Zersetzung bei 219—221° schmilzt und mit 1 Mol. Wasser kristallisiert. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoff gibt es  $\alpha$ -Methylhydantoin vom Schmelzpunkt 180—181°. Aus 3- und 9-Methylharnsäure wird das isomere  $\alpha$ -Methylallantoin erhalten, das bei raschem Erhitzen bei 248—252° unter Zersetzung schmilzt und bei der Reduktion mit Jodwasserstoff  $\beta$ -Methylhydantoin vom Schmelzpunkt 155—156° liefert. Verf. hat nun die Stellung der Methylene in den beiden Methylallantoinen, wie E. Fischer sie annimmt, durch seine Versuche bewiesen. Den beiden Methylallantoinen kommen folgende Konstitutionsformeln zu:



Dadurch ist weiterhin auch der Verlauf der Reduktion des  $\beta$ -Methylallantoin mit Jodwasserstoff klargelegt:

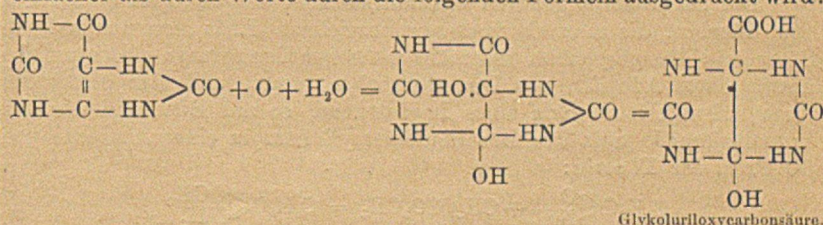


(Lieb. Ann. Chem. 1904. 333, 101.)

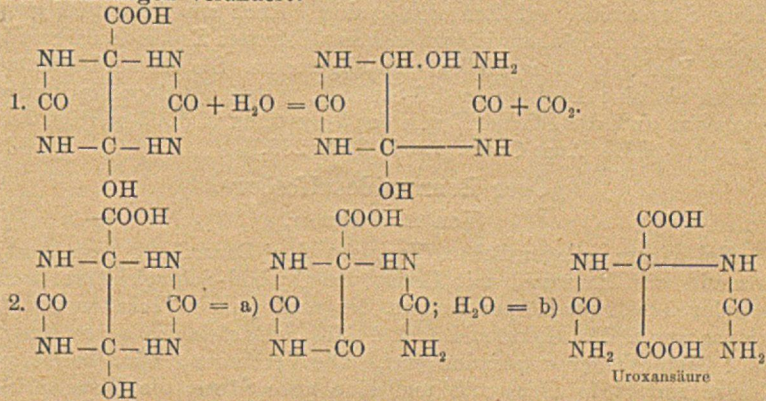
Über die Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung.

Von Robert Behrend.

Die Oxydation der Harnsäure verläuft bekanntlich, wie schon Liebig und Wöhler fanden, verschieden in saurer und alkalischer Lösung. Während im ersteren Falle unter Erhaltung des 6-gliedrigen Ringes Alloxan entsteht, wird bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd oder Kaliumpermanganat dieser Ring aufgespalten und Allantoin gebildet. Letzterer Vorgang ist aber durchaus nicht so einfach, wie es auf den ersten Blick erscheint. Unter Berücksichtigung des gesamten vorliegenden Materials kann man sich von dem Verlaufe der Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung eine Vorstellung machen, welche einfacher als durch Worte durch die folgenden Formeln ausgedrückt wird:



Die zunächst gebildete Glykoloriloxycarbonsäure wird nun weiter nach zwei Richtungen verändert:



Die unter 1 und 2a) formulierten Körper dürften in der Lösung der oxydierten Harnsäure nach dem Abfiltrieren des Braunsteins vorhanden sein; der erstere liefert beim Ansäuern Allantoin, der letztere wird beim Erwärmen mit Kalilauge zu Uroxansäure (2b) aufgespalten. Die Oxydation der Harnsäure wurde vom Verf. stets in der Weise durchgeführt, daß die Säure in Kalilauge gelöst und mit einer 5-proz. Kaliumpermanganat-

<sup>5)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 2745.



lösung (1 Atom Sauerstoff auf 1 Mol. Harnsäure) oxydiert wurde. Zur Gewinnung des Allantoin wurde die vom Braunstein abfiltrierte Lösung mit Essigsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt. Das uroxansäure Kalium wurde durch Eindampfen des Filtrates vom Braunstein bis auf etwa 25 ccm für 5,6 g Harnsäure gewonnen. Es kristallisiert in schönen dünnen, rhombisch begrenzten Blättchen. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 333, 141.)  $\delta$

### Über das Isoleucin.

Von Ehrlich.

Der sehr interessante, wegen seines Umfangs (30 S.) einen ausführlichen Auszug nicht gestattende Aufsatz ist eine erweiterte und genauere Ausarbeitung der früheren Abhandlung des Verf. Hauptkapitel sind: 1. Die verbesserte Darstellung und Gewinnung der Aminosäuren aus den kristallinischen Niederschlägen, die beim Eindampfen konzentrierter zuckerfreier Melassenentzuckerungsschlempen auf 80° Bx. entstehen; 100 T. Trockensubstanz enthalten 1—2 Proz. Rohleucin und ergeben hiervon über  $\frac{3}{4}$  kristallisiert. 2. Die Eigenschaften des Rohleucins, das sich als ein Gemisch von *l*-Leucin, *r*-Leucin und dem neuen Isoleucin erwies. 3. Die Reingewinnung und die Eigenschaften des Isoleucins, sowie die seiner charakteristischen Salze und Derivate. 4. Der Nachweis des Isoleucins als allgemeinen, das Leucin stets begleitenden Zersetzungsproduktes der Eiweißstoffe, z. B. des Blutfibrins, Ovalbumins, Getreideklebers, Fleischfibrins usw. 5. Der Nachweis, daß zwar Leucin (in teilweise racemisierter Form) und Isoleucin in natürlichen Produkten vielfach zusammen vorkommen, daß aber andere Isomere aus solchen bisher nicht dargestellt werden konnten. Alle früher beobachteten Differenzen erklären sich dadurch, daß nicht, wie man meist annahm, ein einheitliches Leucin vorlag, sondern ein wechselndes Gemisch von Leucin, Isoleucin und deren *r*-Formen. (Ztschr. Zuckerind. 1904. 54, 775.)

Verf. stellt eine noch eingehendere Darlegung seiner so höchst merkwürdigen Beobachtungen an anderem Orte in Aussicht und wird seine Untersuchungen weiter fortsetzen; seine Abhandlung ist dem Studium jedes Interessenten zu empfehlen und zeigt, daß, ähnlich wie der Teer, auch die Melasse noch ein uner-schöpfliches Feld für weitere Forschungen bietet.  $\lambda$

### Fettstoffe der Zuckerrübe.

Von Rümpler.

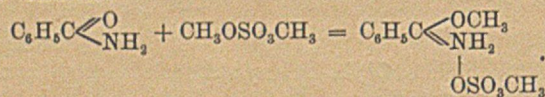
Bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen fand Verf. in den dargestellten Extrakten: 1. Das schon früher von ihm beschriebene Beta-sterin, ein optisch inaktives (nicht racemisches) Cholesterin. 2. Eine große Menge der sogen. Rübenharzsäure von Andriik und Votoček. 3. Ölsäure, Glycerin und Phosphorsäure, die bereits Lippmann als Derivate des Rüben-Lecithins beobachtet hatte. 4. Eine Fettsäure, die vermutlich Laurinsäure ist. (D. Zuckerind. 1904. 29, 1231.)

In den Rüben fand Lippmann zuerst Phytosterin auf, und später isolierte er ein Cholesterin, das nach Schulzes Untersuchung identisch mit dem tierischen war; das Betasterin ist also schon der dritte Körper dieser Klasse, der aus Rübenprodukten dargestellt wurde.  $\lambda$

### Zur Alkylierung der Säureamide.

Von A. Bühner.

Die Säureamide gehören bekanntlich zu einer der großen Klassen von Körpern, die man als tautomer bezeichnet. Läßt man nun auf ein Säureamid Dimethylsulfat bei nicht zu hoher Temperatur einwirken, so findet glatte Addition des Dimethylsulfates statt, und man erhält das methylschwefelsäure Salz eines Imidoäthers, so aus Benzamid das gut kristallisierende Salz des Benzimidomethyläthers in einer Ausbeute von 90 Proz. der Theorie:



Andere Säureamide verhalten sich analog. Auch aus Acetanilid wurde das Salz des Anilidoäthers in reinem kristallisiertem Zustande dargestellt, und die Reaktion ist zweifellos eine allgemeine. Sie ist am besten aufzufassen als eine Addition in 1,3-Stellung, wobei die doppelte Bindung verschoben und der Stickstoff aus der 3-wertigen in die 5-wertige Form übergeht. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 333, 289.)  $\delta$

### Über Benzamidulosulfosäure.

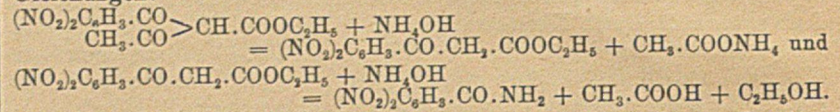
Von A. Bühner.

Bei einem gelegentlichen Versuche der Darstellung von Acetylbenzamid aus Benzamid mit Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure wurde ein schwefelhaltiger Körper isoliert, der nach seinem Verhalten und der Analyse aus 2 Mol. Benzamid und 1 Mol. Schwefelsäure unter Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden war. Die Verbindung wird bereits von Wasser zerlegt in Benzamid und eine neue Säure, die Benzamidulosulfosäure; obiger Körper ist das Benzamid Salz dieser Säure. Letztere konnte wegen ihrer Zersetzlichkeit in freiem Zustande nicht rein dargestellt werden. Dagegen ist sie in ihren Salzen auch in Lösung ganz beständig. Sie zeigt große Neigung zur Bildung basischer Salze. Die Formel ist  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{NHSO}_3\text{H} \end{array}$ . Andere Säureamide bilden analoge Sulfosäuren, wie ein Versuch mit Acetanilid bewies. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 333, 283.)  $\delta$

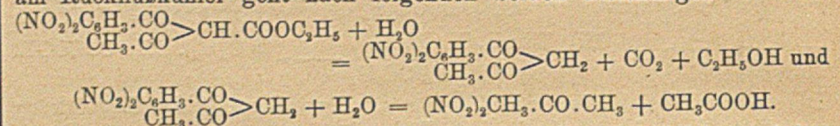
### Über die Spaltungsprodukte des symmetrischen Dinitrobenzoylacessigesters.

Von Ludwig Berend und Fritz Heymann.

Die Verf. erhielten den symmetrischen oder 1,3,5-Dinitrobenzoylacessigesters in einer der Theorie fast entsprechenden Ausbeute durch Einwirkung des Chlorides der 1,3,5-Dinitrobenzoesäure auf Natriumacetessigsäure. Die Säurespaltung des Esters, die mit 10-proz. alkoholischem Ammoniak unter Rühren auf dem Wasserbade unter allmählicher Erwärmung bis auf 40° ausgeführt wurde, vollzieht sich nach folgenden Gleichungen:



Die Ketonspaltung des symmetrischen Dinitrobenzoylacessigesters durch Kochen desselben mit der 4-fachen Menge 25-proz. Schwefelsäure am Rückflußkühler geht nach folgenden beiden Gleichungen vor sich:



Die Untersuchung und Charakterisierung der vier Spaltungsprodukte erstreckte sich auf das Mono- und Diketon und den Säureester, während das Säureamid mit dem bereits von Voit<sup>6)</sup> beschriebenen Körper identifiziert wurde; Schmelzpunkt 183°. Durch Reduktion der beiden Nitrogruppen wurde aus dem *sym*-Dinitroacetophenon das *sym*-Diamidoacetophenon und durch partielle Reduktion mittels Zinnchlorürs, das in alkoholischer Salzsäure gelöst war, das *sym*-Nitroamidoacetophenon erhalten. Von dem *sym*-Dinitrobenzoylaceton und dem *sym*-Dinitrobenzoylessigester wurden Kondensationen mit Phenylhydrazin, Hydrazinhydrat und Hydroxylamin ausgeführt. (Journ. prakt. Chem. 1904. 69, 449.)  $\delta$

### Über die Destillation von Guajakol mit Bleioxyd.

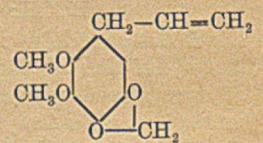
Von R. Pschorr und M. Silberbach.

Während bei der Destillation von Phenol mit Bleioxyd, wie Graebe 1874 gezeigt hat, Diphenylenoxyd entsteht, bildet sich, wenn man die gleiche Reaktion mit Guajakol ausführt, kein Diphenylenoxydderivat, sondern der Dimethyläther des Brenzkatechins, das Veratrol. Diese Methylierung des Guajakols muß auf Kosten eines Teiles des Ausgangsmaterials erfolgen, welches seinerseits in Brenzkatechin umgewandelt wird und als Bleisalz im Rückstande bei der Destillation verkohlt:  $2\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ . Unter Berücksichtigung dieses Umstandes beträgt die Ausbeute etwa 60 Proz. der Theorie. Daß das Bleioxyd nicht als Oxydationsmittel wirkt, sondern nur die intermediäre Bildung eines Bleisalzes bewirkt, ergibt sich daraus, daß auch das Bleisalz des Guajakols, für sich selbst destilliert, zu dem gleichen Ergebnis führte. — Diese Reaktion wurde ferner auch an dem Ester der Vanillinsäure festgestellt, welcher durch Destillation seines Bleisalzes in den Ester der Veratrumsäure übergeht. Auch der Resorcinmonomethyläther liefert bei der trockenen Destillation seines Bleisalzes, wenn auch in geringer Ausbeute, den entsprechenden Dimethyläther. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2149.)  $\beta$

### Konstitution des Petersilien- und Dillapiols.

Von H. Thoms.

Verf. hat vor kurzem gezeigt<sup>7)</sup>, daß das Petersilienapiol ein (1-Allyl-(2,5)-dimethoxy-(3,4)-methylendioxybenzol ist. Er zeigt jetzt, daß das Dillapiol als ein (1-Allyl-(5,6)-dimethoxy-(3,4)-methylendioxybenzol zu betrachten ist. (Arch. Pharm. 1904. 242, 344.)  $s$



### Über das Damascenin.

Von O. Keller.

Verf. fand auch die von Pommerehne angegebene Zusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$ . Salzsäures Damascenin  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  bildet weiße Kristalle, die bei schnellem Erhitzen bei 193—197° schmelzen, aber sich dabei lebhaft zersetzen. Durch tropfenweisen Zusatz einer Lösung von Brom in absolutem Alkohol zu einer konzentrierten Lösung von Damasceninhydrochlorid in absolutem Alkohol und nachheriges Überschichten mit Äther wurde ein Bromderivat der Zusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{NO}_3 \cdot \text{HBr}$  erhalten. — Salzsäures Damascenin, mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler erhitzt, lieferte ein Acetylderivat  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ , welches bei 198—200° schmelzende Kristalle bildet. — Damasceninsäure  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$ , von derselben empirischen Zusammensetzung wie das Damascenin, bildet sich aus diesem durch molekulare Umlagerung beim Erhitzen bzw. beim Erwärmen mit Alkali. Die kryoskopische Bestimmung der Molekulargröße gab Werte, die zu der Formel  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$  passen. Das Silbersalz  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  bildet einen weißen, flockigen, in kaltem Wasser so gut wie unlöslichen Niederschlag. (Arch. Pharm. 1904. 242, 299.)  $s$

<sup>6)</sup> Ann. Chem. Pharm. 1866. 99, 105. <sup>7)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1714.



## Umwandlung von Ephedrin in Pseudoephedrin.

Von F. Floecher.

Verf. zeigt, daß Ephedrin  $C_{10}H_{15}NO$  durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure zu Pseudoephedrin umgelagert wird, und daß letzteres identisch mit dem natürlichen Pseudoephedrin ist. (Arch. Pharm. 1904. 242, 380.) s

Über eine Synthese von Benzolabkömmlingen aus Glutakonsäureester. Von H. v. Pechmann, W. Bauer und J. Obermiller<sup>8)</sup>. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2113.)

Über die optisch isomeren Benzylmalonamidsäuren. Von O. Lutz. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2133.)

Abkömmlinge der Chinolinsäure. — Abkömmlinge der Cinchomeronsäure. Von Bruno Fels. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2129, 2137.)

Untersuchungen in der Camphorgruppe I. und II. Von J. W. Brühl. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2156, 2163.)

Die Einwirkung von Hydrazin auf Diacetopropionsäureester. — Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diacetopropionsäureester. — Synthese des Methylesters der 2,5-Dimethylpyrrol-3-monocarbonsäure. Von G. Korschun. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2183, 2192, 2196.)

Beitrag zur Kenntnis des Benzoylbrenztraubensäureesters und seiner Derivate. Von Carl Bülow. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2198.)

Über das 1-*o*-Tolyl-3-methyl-5-chlorpyrazol und die 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-*Bz-o*-carbonsäure. Von A. Michaelis und C. Eisenschmidt. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2228.)

Die Dibenzalbersteinsäure. (III. Abhandlung über Butadienverbindungen.) Von Hans Stobbe und Phokion Naoum. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2240.)

Zur Kenntnis des *o*-Amidobenzylalkohols und des  $\mu$ -Methylphenylpentoxazols. Von K. Auwers. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2249.)

Über Jodoso-, Jodo- und Jodiniumverbindungen des 1-Methyl-3-äthyl-4-jodobenzols. Von C. Willgerodt und Louis Brandt. (Journ. prakt. Chem. 1904. 69, 493.)

Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterozyklische Verbindungen. Von R. Stollé. VIII.—XIV. Abhandlung. (Journ. prakt. Chem. 1904. 69, 474, 481, 486, 497, 503, 506, 509.)

Über  $\alpha$ -Ketonsäuren und ihre Umwandlungen. Von E. Erlenmeyer jun. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 333, 160, 228, 238, 254, 268, 276.)

Über Dinitrophenylpyridiniumchlorid und dessen Umwandlungsprodukte. Von Th. Zincke. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 333, 296.)

Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf einige gebromte Phenole. Von G. Dahmer. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 333, 346.)

Über die Sauerstoffäther von Harnstoffen. Von W. M. Bruce. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 26, 449.)

*m*-Aminobenzonitril und einige seiner Derivate. Von M. T. Bogert und H. T. Beans. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 26, 464.)

Über das Isokreatinin. Von G. Korndörfer. (Arch. Pharm. 1904. 242, 373.)

## 4. Analytische Chemie.

## Ammoniakbestimmung.

Von Sellier.

Verf. berichtet in ausführlicher Weise über seine weiteren Versuche zur Bestimmung des Ammoniaks in Pflanzenstoffen, sowie besonders in der Rübe und in den Erzeugnissen der Zucker- und Spiritus-Industrie. (Bull. Ass. Chim. 1904. 21, 1115.)  $\lambda$

## Die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat.

Von K. Järvinen.

Wie die Versuche des Verf. zeigen, wirken schon kleine Mengen von Ammoniumsalzen ganz erheblich auf das Resultat bei der Fällung der Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat ein. Zuverlässige Resultate sollen unter Einhaltung nachstehender Bedingungen erhalten werden: Der phosphorsäurehaltigen Lösung setzt man nur so viel Ammoniak hinzu, daß diese deutlich nach Ammoniak riecht. Ein Überschuß von 2 ccm 2,5-proz. Ammoniak auf 0,2 g Phosphorsäure schadet hierbei nichts. Unter Umrühren wird die schwach ammoniakalische Phosphorsäurelösung in eine neutrale Mischung von Magnesium- und Ammoniumchlorid eingegossen, welche in 1 l 102 g Magnesiumchlorid und 53 g Ammoniumchlorid enthält. Nach der Fällung darf die Flüssigkeit nicht mehr nach Ammoniak riechen, andernfalls kann das Resultat infolge des dem Niederschlag beigemengten tertiären Magnesiumphosphates zu hoch ausfallen. Jetzt gibt man zur Flüssigkeit unter Umrühren langsam 0,5-proz. Ammoniak, bis die Mischung stark danach riecht, und schließlich  $\frac{1}{3}$  des Gesamtvolumens 10-proz. Ammoniak hinzu. Die weitere Behandlung des Niederschlages ist bekannt. (Ztschr. anal. Chem. 1904. 43, 279.)  $st$

## Die Einwirkung des Natriumnitroprussides auf Alkalien, Carbonate, Bicarbonate und Ammoniak.

Von C. Reichard.

Einige Tropfen einer 20-proz. Nitroprussidnatriumlösung rufen noch in einer ganz verdünnten Kali- oder Natronlauge eine deutliche gelbe

Färbung hervor, während Lösungen von Alkalicarbonaten und -bicarbonaten durch genanntes Reagens absolut nicht verändert werden. Merkwürdigerweise wird eine ätzkalihaltige, durch Natriumnitroprussid gelb gefärbte Flüssigkeit auf Zusatz von überschüssigem Kaliumbicarbonat nicht entfärbt, obgleich sich doch neutrales Carbonat, das auf Nitroprussidnatrium ohne jede Wirkung ist, bilden muß. Führt man diesen Versuch mit einer verdünnten Natronlauge aus, so tritt auf Zusatz von überschüssigem Natriumbicarbonat langsam eine Entfärbung der Flüssigkeit ein. Wird eine konzentrierte Natriumcarbonatlösung mit einigen Tropfen einer konzentrierten Natronlauge versetzt, so tritt auf Zusatz von Nitroprussidnatrium keine Gelbfärbung ein; fügt man zu einer durch Natriumnitroprussid gelb gefärbten verdünnten Natronlauge gepulvertes Natriumcarbonat hinzu und schüttelt um, so entfärbt sich die Flüssigkeit allmählich vollständig; die gelbe Färbung erscheint jedoch sofort wieder, wenn der farblosen Lösung ein Überschuß von Natronlauge hinzugesetzt wird. Nach diesen Versuchen muß es bezüglich des Verhaltens des Natriumhydroxydes gegen das Natriumcarbonat einen Punkt geben, bei welchem die eine Lösung die Reaktion der anderen aufzuheben vermag. Wird eine Natriumcarbonatlösung, welcher man einige Tropfen konzentrierte Natronlauge und Nitroprussidnatriumlösung hinzugesetzt hat, vorsichtig mit Salzsäure neutralisiert, so tritt keine Gelbfärbung ein; es kann sich demnach bei der Einwirkung von Natronlauge auf Natriumnitroprussid keine Verbindung der beiden Körper vollziehen, andernfalls würde das Natriumhydroxyd an der Neutralisation mit Salzsäure nicht teilnehmen. Was das Verhalten von Ammoniak gegen 20-proz. Nitroprussidnatriumlösung anbelangt, so hängt das Eintreten einer Reaktion von der Konzentration des Ammoniaks ab: 1 ccm 14-proz. Ammoniaks gibt noch nach Verdünnen mit 5 ccm Wasser auf Zusatz von 1 Tropfen des Reagens eine Gelbfärbung. Wird 1 ccm Ammoniak jedoch mit 10 ccm Wasser versetzt, so erhält man mit Nitroprussidnatrium keine Gelbfärbung mehr; diese tritt aber sofort ein, wenn der Lösung nur etwa 0,02 g Natriumhydroxyd hinzugegeben werden. Hiernach ist man mittels Natriumnitroprussides imstande, in 1,5–2-proz. Ammoniaklösungen noch geringe Mengen Natriumhydroxyd nachzuweisen. (Ztschr. anal. Chem. 1904. 43, 275.)  $st$

## Die Bestimmung des Palladiums und dessen Trennung von anderen Metallen durch Hydrazin. (III. Mitteil.)

Von P. Jannasch und W. Bettges.

Da die Reduktionswirkung des Hydrazins im allgemeinen in ammoniakalischer oder ätzalkalischer Lösung erfolgt, so unternahmen die Verf. die Palladiumfällungen zuerst in derartigen Lösungen. Gleichzeitig stellten sie auch die Einwirkung von Hydrazinsalzen in saurer Lösung fest. Beide Fällungsarten führten zu positiven Ergebnissen. — Wird die schwach saure Palladiumlösung fast bis zum Sieden erhitzt und dann mit etwas Hydrazinsulfat in wässriger Lösung versetzt, so tritt sofort unter lebhafter Stickstoffentwicklung die Reduktion und Abscheidung des Palladiums ein. Der Niederschlag wird, nachdem er sich gut abgesetzt hat, in ein Asbestglühröhrchen gebracht (dessen obere Öffnung der besseren Handhabung halber trichterförmig erweitert ist), mit heißem Wasser ausgewaschen, im Trockenschranke bei 120–130° getrocknet und dann im Wasserstoffstrom geblüht. Das so erhaltene metallische Palladium, das sich beim Glühen zu einer mattsilbergrauen lockeren Masse zusammengezogen hat, wird gewogen. — Die Verf. beschreiben weiter ihre Versuche zur Trennung des Palladiums von Kalium, von Natrium, von Magnesium, von Zink und von Eisen, wobei das Palladium aus saurer, fast bis zum Sieden erhitzter Lösung mittels Hydrazinsulfates ausgefällt wird. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2210.)  $\beta$

## Über die Trennung des Quecksilbers von Molybdän und Wolfram durch Hydrazin und die Bestimmung der letzteren beiden Metalle.

## (IV. Mitteilung.)

Von P. Jannasch und W. Bettges.

1. Die Trennung des Quecksilbers von Molybdän erfolgt derart, daß ersteres in heißer ammoniakalischer Lösung durch Hydrazinsulfat als Metall gefällt wird, nachdem eine Ausfällung des Molybdäns durch Zusatz von Weinsäure oder Zitronensäure verhindert ist; die Fällung des Molybdäns geschieht nach Jannasch (mittels Schwefelammoniums) als Molybdäntrisulfid, auf welches das in der Flüssigkeit vorhandene Hydrazin nicht störend wirkt. 2. Trennung von Quecksilber und Wolfram. Quecksilber wird, wie vorstehend, aus ammoniakalischer Lösung durch Hydrazinsulfat gefällt, wobei ein Zusatz von Wein- oder Zitronensäure nicht erforderlich ist; im Filtrate wird das überschüssige Hydrazinsulfat durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure zerstört, wonach das Wolfram sich als feiner, gelber Niederschlag von Wolframsäure abscheidet. — Im Anschlusse hieran haben die Verf. noch eine Methode der quantitativen Bestimmung von Wolfram ausgearbeitet, die auf der Fällung von Wolframsäureanhydrid  $WO_3$  durch Hydrazinchlorhydrat in salzsaurer Lösung beruht. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2219.)  $\beta$

<sup>8)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1898. 31, 2393; 1904. 37, 1980; Chem.-Ztg. Repert. 1898. 22, 310; 1904. 28, 170.

<sup>8)</sup> Vergl. hierzu Chem.-Ztg. 1902. 26, 221.



**Nickelprobe.**

Von Donald Clark.

Auf der Hütte zu Dapto (Smelting and Refining Co. of Australia) wurden zur Bestimmung des Nickels mehrere Methoden näher studiert. Am besten bewährte sich nach Ansicht des Verf. eine Modifikation von Moores Titration einer ammoniakalischen Nickellösung mit Cyankalium. Es bildet sich das Cyandoppelsalz. Als Indikator setzt man etwas Jodsilber zu, welches in der Lösung suspendiert bleibt, es ist in Ammoniak unlöslich und geht erst mit einem Überschusse von Cyankalium in Lösung. Das Klarwerden der Lösung zeigt also den Endpunkt der Titration an. Um nun den Betrag an Cyankalium zu bestimmen, der zur Klärung der Lösung erforderlich ist, setzt man aus einer anderen Bürette eingestellte Silbernitratlösung zu, bis wieder Trübung eintritt. Das Verfahren wird noch einfacher, wenn man der Cyankaliumlösung ein wenig Silbercyanid zusetzt und diese Lösung in die ammoniakalische, mit Kaliumjodid versetzte Nickellösung einfließen läßt. Bei der Titration wird die Lösung immer trüber, bis alles Nickel in Kalium-Nickelcyanid umgewandelt ist, dann klärt sich die Lösung wieder. Man stellt erst die Cyankaliumlösung auf reines Nickelsalz und Silbernitrat ein. Die Methode gibt bei neukaledonischen Erzen gute Resultate, jedoch nicht, wenn viel Eisen zugegen ist. Für die Bestimmung von Kupfer oder Zink in ammoniakalischer Lösung ist die Methode nicht anwendbar. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 1004.)  $\pi$

**Beitrag zur Zinneranalyse.**

Von J. S. C. Wells.

Die umständliche Art der Aufschließung von Zinnstein ersetzt der Verf. durch eine Reduktion des Zinnsteins mit naszierendem Wasserstoff. Einige Erze lassen sich schon reduzieren, wenn man sie in fein verteiltem Zustande mit Zink und verdünnter Salzsäure zusammenbringt, bei anderen ist man genötigt, noch ein Stück Platinblech hinzuzufügen und die Reaktion durch Erwärmen zu unterstützen. Die Gegenwart von Platin erleichtert auch das nachfolgende Lösen des reduzierten Zinns in Salzsäure. Man benutzt am besten starke Säure zur Reduktion, eine Erwärmung wird dann überflüssig. Durch öfteres Umschütteln bringt man Erz und Zink-Platin in besseren Kontakt. Nach beendeter Reduktion löst man das übrig gebliebene Zink und das Zinn in Salzsäure, filtriert vom Rückstande ab und behandelt den letzteren nochmals mit frischer Säure, Zink und Platin. Das Zinn in der erhaltenen Zinnchloridlösung kann in beliebiger Weise bestimmt werden. Anstatt das reduzierte Zinn in Salzsäure zu lösen, kann man es, nach Entfernung des Zinkes, auch mit Ferrichloridlösung in Lösung bringen und volumetrisch den Gehalt feststellen. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 957.)  $\pi$

**Die Analyse von Röstprodukten.**

Von John P. Walker.

Es handelt sich darum, eine Methode zu finden, welche gestattet, nachzuweisen, wieviel nach dem Rösten im Dougall-Ofen Eisen als Oxydul, als Oxyd und als  $\text{FeS}_2$ , und ebenso Kupfer als  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{Cu}_2\text{S}$  vorhanden ist. Zur Bestimmung des Eisenoxyduls erwies es sich am zweckmäßigsten, 4,5 g Röstgut mit 0,2-proz. Schwefelsäure 15 Min. lang zu kochen und mit Permanganat zu titrieren. Von der auf diese Weise ermittelten Menge ist noch ein Abzug zu machen, weil etwas Eisenoxydul nach folgender Gleichung entsteht:



63,5 T. Kupfer reduzieren also 56 T. Eisen durch Überführung aus dem 3-wertigen in den 2-wertigen Zustand. Es wurde festgestellt (durch Behandeln mit Essigsäure), daß das Kupfer nur als  $\text{Cu}_2\text{O}$  im Röstgut auftritt, während es ursprünglich als  $\text{Cu}_2\text{S}$  vorhanden war. Hat man sich überzeugt, daß kein Kupfer beim Laugen mit Wasser in Lösung geht, so zieht man das Röstgut mit 20-proz. Schwefelsäure aus. Nimmt man die Formel der zu röstenden Konzentrate zu  $\text{Cu}_2\text{S} \cdot 6\text{FeS}_2$  an, und hat man folgende Mengen bereits bestimmt: Gesamt-Kupfer 12 Proz.,  $\text{SiO}_2$  23,6 Proz., Gesamt-Eisen 35 Proz.,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  7,6 Proz. und Gesamt-Schwefel 9,7 Proz., so läßt sich die Zusammensetzung, wie folgt, berechnen: Vom Gesamt-Kupfer sind 6,8 Proz. löslich in Schwefelsäure, die verbleibenden 5,2 Proz. entsprechen 6,5 Proz.  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Vom Schwefel braucht letztere Verbindung 1,3 Proz., 0,4 Proz. sind löslich in Wasser (1 Proz.  $\text{SO}_3$ ), es bleiben somit 8 Proz. zur Bildung von  $\text{FeS}_2$ , entsprechend 15 Proz.  $\text{FeS}_2$ . Durch Titration wurden 16 Proz. Eisen in Oxydulform ermittelt, nach Abzug der 6 Proz., die durch Reduktion mit  $\text{Cu}_2\text{O}$  entstanden waren; 7 Proz. braucht das  $\text{FeS}_2$ , mithin bleiben 12 Proz. Fe zur Bildung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Die ganze Analyse gab in Proz.: 29,0 Unlösliches, 23,6  $\text{SiO}_2$ , 7,6  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,0  $\text{SO}_3$ , 7,7  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 6,5  $\text{Cu}_2\text{S}$ , 20,6  $\text{FeO}$ , 17,0  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 15,0  $\text{FeS}_2$ . (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 922.)  $\pi$

**Bestimmung****von freier Schwefelsäure in Gerbflüssigkeiten oder Extrakten.**

Von J. Gordon Parker und E. E. Munroe Payne.

Die Methode beruht auf der Unlöslichkeit der Sulfate in 80-proz. Alkohol. 10 g flüssiges oder 5 g festes Extrakt werden in einem 100 ccm-Schüttelzylinder mit 90 ccm absolutem Alkohol geschüttelt,

die Lösung abfiltriert, das Unlösliche mit 90-proz. Alkohol nachgewaschen, Filtrat und Waschkohol mit etwas konzentrierter Salzsäure und Chlorbaryumlösung versetzt, im Wasserbade erwärmt und der Niederschlag, wie üblich, weiter behandelt. (Ledermarkt, Collegium 1904, 95.)  $\pi$

**Bestimmung des Chromoxydes in Chromledern und Trennung des Chromoxydes von der Tonerde bei Gegenwart von Tonerdesalzen.**

Von W. Appelius.

1–2 g Chromleder werden im Platintiegel schwach verascht, mit 2–3 g eines Gemenges von 60 T. Soda, 20 T. Pottasche und 4 T. Kaliumchlorat zunächst schwach, dann 10–15 Min. vor dem Gebläse geglüht, eventuell unter Zugabe einer kleinen Menge des Gemisches. Man löst die Schmelze in Wasser, titriert mit Thiosulfat und berechnet auf Chromoxyd. Zur quantitativen Bestimmung von Chromoxyd und Aluminiumoxyd nebeneinander wird die Lösung der wie vorstehend erhaltenen Schmelze mit Salzsäure und Alkohol reduziert, das Chrom und Aluminium mit Ammoniak abgeschieden und zusammen gewogen. Von diesem Gewichte wird das besonders oder in dem Gemenge durch nochmaliges Aufschließen und Titrieren mit Thiosulfat bestimmte Chromoxyd subtrahiert, um den Tonerdegehalt zu finden. (D. Gerber-Ztg. 1904. 27, No. 28, 29, 30.)  $\pi$

**Beitrag zur Gerbstoffbestimmung.****Über die Filtration der Lösungen kalt und klar löslicher Extrakte.**

Von Carl Schorlemmer.

Beim Filtrieren von ganz oder fast klaren Lösungen von Extrakten werden vom Filtrierpapier erhebliche Mengen Substanz aufgenommen; einmal filtriert, ist dies bei einer neuen Filtration nicht mehr der Fall. Die Faltenfilter No. 605 extrahiert von Schleicher & Schüll zeigen ein sehr ungleiches Verhalten. Die Bestimmung des Korrekturkoeffizienten bei der Gerbstoffanalyse ist demnach entbehrlich, weil schon einmal filtrierte Gerbstofflösungen zum Filtrierpapiere doch ein anderes Verhalten zeigten als eine unfiltrierte Lösung, und weil die Ungleichmäßigkeit der Filter die Ungenauigkeit dieser Bestimmung noch weiter vergrößert. (Ledermarkt, Collegium 1904, 137.)  $\pi$

**Über den Gebrauch des Natrium-superoxydes zur qualitativen Analyse organischer Substanzen.**

Von Hans H. Pringsheim.

Verf. hat vor kurzem ein Schnellverfahren zur quantitativen Bestimmung von Chlor, Brom, Jod, Phosphor und Arsen in organischen Substanzen<sup>10)</sup> mit Benutzung der oxydierenden Wirkung von Natrium-superoxyd beschrieben. Auch für die qualitative Ermittlung dieser Elemente, sowie des Schwefels läßt sich diese Art der Verbrennung mit Vorteil verwenden. Diese Methode des Nachweises ist unbedingt zuverlässig, dasselbe Verbrennungsprodukt kann für alle 6 Elemente verwendet werden, die Verbrennung vollzieht sich innerhalb einer Minute. Man verfährt bequem auf folgende Weise: Zu einer abgewogenen Menge Natrium-superoxyd fügt man den 25. Teil ihres Gewichtes einer Substanz, die viel Kohlenstoff und Wasserstoff enthält und nicht hygroskopisch ist, wie z. B. Naphthalin, Zimtsäure usw. Die Mischung verwahrt man zur gelegentlichen Benutzung in einer gut verschlossenen Flasche. Eine kleine Menge des Oxydationsgemisches bringt man in eine Eiseneprövette, mischt zu diesem einige Körnchen einer festen oder ein paar Tropfen einer flüssigen Substanz und erhitzt das Rohr im Bunsenbrenner. Nachdem die Reaktion eingetreten ist, kühlt man die Eprövette und löst das Reaktionsprodukt in etwas Wasser. Darauf teilt man die Lösung in zwei Teile, den einen säuert man mit Salpeter-, den anderen mit Salzsäure an. Einen Teil der salpetersauren Lösung verwendet man zum Nachweise von Halogen durch Fällen mit Silbernitrat, einen anderen zur Phosphorbestimmung mit Ammoniummolybdat. In einem Teile der salzsauren Lösung fällt man Baryumsulfat, in einem anderen Schwefelarsen oder arsensaure Ammoniakmagnesia in der bekannten Weise usw. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2155.)  $\beta$

**Die rasche Bestimmung von Fett mittels Kohlenstofftetrachlorides.**

Von A. P. Bryant.

Die Verwendung von Kohlenstofftetrachlorid als Lösungsmittel bei der Bestimmung von Fetten in Nahrungs- und Futtermitteln gibt recht befriedigende Resultate und weist mehrere Punkte auf, die seine Anwendung besonders wünschenswert machen. Zur vollständigen Extraktion genügen zwei Stunden in allen Fällen. Da Kohlenstofftetrachlorid sich nicht entzündet, so ist die Explosionsgefahr sehr gering; außerdem ist diese Extraktionsmethode nicht kostspielig. Verf. verfährt folgendermaßen: Er benutzt einen Knorrnschen Apparat. Die Fettkölbchen besitzen 2,5 Zoll Durchmesser und etwa dieselbe Höhe. 3 g Substanz werden in jedem Falle angewendet, ausgenommen bei einem sehr großen Prozentgehalte an Fett, wo dann nur 1 oder 2 g genommen werden. Die Kölbchen werden in Löcher auf das Dampfbad gestellt, wobei die Lochränder mit Tuch bedeckt werden, damit die Kölbchen nicht direkt auf dem Metall aufstehen. Es wird lebhaft Dampf eingeleitet, damit

<sup>10)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1904. 28, 86.



das Lösungsmittel siedet. Um die Kondensation des Kohlenstofftetrachlorides im unteren Teile des Apparates zu verhüten, werden um die Kölbchen je zwei halbe kegelförmige Mäntel aus Kupfer herumgestellt, die bis über den Hals des Kölbchens reichen. Auf dem Kölbchen sitzt ein Kühler mit 4 Kugeln auf. Nach zwei Stunden unterbricht man die Dampfzuleitung, läßt das Extraktionsrohr abtropfen und destilliert ab. Für jede Extraktion werden etwa 30 ccm gebraucht. Schließlich werden die letzten Spuren des Kohlenstofftetrachlorides im Heißluft- oder Vakuumofen bei 100° ausgetrieben, zu allerletzt auf kurze Zeit bei 120°. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 26, 568.) *r*

### Eine titrimetrische Zuckerbestimmung.

Von L. Rosenthaler.

Das Verfahren des Verf. gründet sich darauf, daß die reduzierenden Zuckerarten bei der Oxydation mit alkalischer Kupfersulfatlösung in Säuren übergeführt werden, welche letztere einen Teil des Alkalis der Kupferlösung neutralisieren. Die Alkalinität der verwendeten Kupfersulfatlösung wird daher nach der Reduktion durch Zucker geringer als ursprünglich sein, und aus der Abnahme der Alkalinität wird sich der Zucker berechnen lassen. Wie die Versuche zeigten, entstehen aus 1 Mol. Dextrose oder Fructose 8 Äquivalente Säure, und die Abnahme der Alkalinität der Kupfersulfatlösung um 1 ccm  $\frac{n}{4}$ -Kalilauge entspricht 0,0225 g wasserfreier Dextrose oder Fructose. Die benutzte alkalische Kupferlösung enthielt in 1 l 17,5 g kristallisiertes Kupfersulfat, 75 g Glycerin, 125 g zitronensaures Natrium und 100 g 15-proz. Natronlauge. Die sich aus dieser Lösung abscheidende geringe Menge Kupferoxydul wird nach 3—4-tägigem Stehen mittels Asbestes abfiltriert. Um den Titer der alkalischen Kupferlösung zu ermitteln, werden 30—40 ccm durch einen Goochtiiegel filtriert, mit 150 ccm Wasser nachgewaschen und unter Verwendung von Phenolphthaleïn als Indikator mit einem kleinen Überschuß von  $\frac{n}{4}$ -Schwefelsäure versetzt; alsdann kocht man die Flüssigkeit 10 Min. lang und titriert schließlich mit  $\frac{n}{4}$ -Kalilauge zurück. Bei der Ausführung einer Zuckerbestimmung sollen etwa 0,05 g Zucker, d. h. 5 ccm einer 1-proz. Lösung, verwendet werden, welche man mit 20 ccm Wasser und 30 ccm alkalischer Kupfersulfatlösung vermischt. Die Lösung wird 5 Min. im Sieden erhalten, das abgeschiedene Kupferoxydul durch einen Goochtiiegel filtriert und mit 150 ccm Wasser ausgewaschen. Im Filtrate titriert man das Alkali, wie oben beschrieben ist. Die auf diese Weise ermittelten Zahlen stimmen befriedigend mit den berechneten überein; für Untersuchung von Harn ist die Methode jedoch nicht anwendbar. (Ztschr. anal. Chem. 1904. 43, 282.) *st*

### Raffinosebestimmung und -darstellung.

Von Woelm.

Verf. hat die üblichen analytischen Methoden bei gefärbten, an Nichtzucker reichen Produkten nicht nach Wunsch bewährt gefunden, arbeitete aber bei dieser Gelegenheit eine verbesserte Methode zur Darstellung reiner Raffinose aus Restmelassen aus, die ihm gute Ergebnisse lieferte, auf deren Einzelheiten indessen verwiesen werden muß. (D. Zuckerind. 1904. 24, 1101.) *l*

### Über die Webersche Methode zur direkten Bestimmung von Kautschuk in Kautschukwaren und Rohkautschuk.

Von Paul Alexander.

Die Nachprüfung der Weberschen Methode<sup>11)</sup> ließ folgende Abänderungen als empfehlenswert erscheinen: 1. Es ist vorteilhafter, die Entwicklung des Stickstoffdioxides aus Bleinitrat in eisernen Gasrohren vorzunehmen, weil gläserne Röhre während oder nach dem Erhitzen springen. 2. Als Suspensionsflüssigkeit für die mit Stickstoffdioxid zu behandelnde Probe ist alkoholfreies Chloroform geeigneter als wasserfreies Benzol. 3. Statt 25 g Bleinitrat ist die doppelte Menge zu verwenden. 4. Die Acetonlösung des Stickstoffdioxid-Additionsproduktes wird vorteilhaft erst auf 20 ccm eingedampft und dann erst in 10-proz. Chlorammoniumlösung eingegossen. Auch wenn hierbei das Dinitroprodukt ölig ausfällt, was um so eher geschieht, je höher der Vulkanisationskoeffizient ist, kann es durch Stehenlassen der Flüssigkeit über Nacht zum Erstarren gebracht werden. Verf. fand, daß bei Bestimmung der Mineralbestandteile nach Weber regelmäßig wesentlich zu niedrige Zahlen gefunden werden, woraus er folgert, daß bei der Behandlung der Proben mit Stickstoffdioxid ein nicht unbeträchtlicher Anteil der mineralischen Bestandteile in aceton- und wasserlöslicher Form übergeführt werde. Der Faktisgehalt kann nicht genau nach der Weberschen Methode, bei welcher vor der Extraktion mit alkoholischer Natronlauge mit Aceton extrahiert wird, erhalten werden, weil Aceton bereits gewisse Faktisbestandteile löst. An Stelle der von W. Esch als falsch gekennzeichneten früheren Zusammenstellung von Analysen regenerierten Kautschuks teilt Verf. die von den früheren Angaben wesentlich abweichenden Resultate von Analysen mit, welche an den nämlichen Proben nach der Weberschen Methode ausgeführt wurden. Zum Schluß polemisiert Verf. gegen W. Esch wegen dessen Bemerkungen zur Schwefelbestimmung nach Carius in Kautschukwaren. (Gummi-Ztg. 1904. 18, 789.) *ch*

<sup>11)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 300; 1904. 28, 96.

### Rechenfehler bei Gummianalysen.

Von W. Esch.

Auf die Polemik von P. Alexander (*s. vorstehendes Referat*) erwidert Verf., daß schon vor einer Reihe von Jahren Henriques<sup>12)</sup> ausdrücklich erwähnt habe, daß man auch mit der Carius'schen Methode richtige Schwefelbestimmungen in Kautschukmustern erhalten könne. Er habe lediglich darauf aufmerksam machen wollen, daß sehr leicht bei der Weiterverarbeitung der nach Carius behandelten Proben unvermutete Fehler begangen werden können, die in früheren Diskussionen nicht erwähnt waren. In Alexanders früherer Tabelle ist sogar in einem Falle der Gesamt-Schwefelgehalt erheblich niedriger als der Gehalt an sogen. gebundenem Schwefel gefunden worden. Da Alexander die Unterlassung von Aschenschwefelbestimmungen als „Rechenfehler“ bezeichnet und gewissermaßen Henriques dafür verantwortlich macht, weil dieser „versehentlich“ einen Hinweis auf den Aschenschwefel in seinen bekannten Berechnungsformeln unterlassen habe, weist Verf. nach, daß Henriques verschiedentlich auf die Notwendigkeit der Aschenschwefelbestimmung Bezug genommen und erklärt hat, daß er Verwechslungen wie die von Alexander begangenen „bei einiger Vorsicht für ausgeschlossen“ gehalten hat. (Gummi-Ztg. 1904. 18, 810.) *ch*

Einige neuere Methoden der technischen Wasseranalyse. Von H. R. Procter. (Ledermarkt, Collegium 1904, 33, 41.)

Die gewichtsanalytische Gerbstoffbestimmung in Gerbmaterien und Gerbextrakten nach den auf den Konferenzen des „I. V. L. I. C.“ gefaßten Beschlüssen. Von Johannes Paessler. (Ledermarkt, Collegium 1904, 81, 90.)

Über die Analyse der Kohlen. Von Pellet. (Bull. Ass. Chim. 1904. 21, 1203.)

Ammoniakbestimmung in zuckerhaltigen Stoffen. Von Sellier. (Bull. Ass. Chim. 1904. 21, 1223.)

Über Inversionsanalyse. Von Buisson. (Bull. Ass. Chim. 1904. 21, 1233.)

Bromkalium als Kupferindikator bei der Arbeit mit Fehlingscher Lösung. Von Berti. (Bull. Ass. Chim. 1904. 21, 1235.)

Spezifische Gewichtsbestimmungen bei industriellen Analysen. Von Démichel. (Bull. Ass. Chim. 1904. 21, 1237.)

### 5. Nahrungsmittelchemie.

#### Über die im Malze vorgebildeten Zucker.

Von A. R. Ling und T. Rendle.

Die Bestimmung der löslichen Kohlenhydrate des Malzes durch Extraktion des Malzschrotes mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gibt zu hohe Resultate, weil sich während der Extraktion durch die Einwirkung der Diastase auf die Stärke Maltose bildet. Dieser Übelstand wird jedoch beseitigt durch Extraktion des Malzes mit einer 0,02-proz. Alkalilösung, welche die diastatische Wirkung vollständig hemmt. In dieser alkalischen Lösung kann die gesamtlösliche organische Substanz direkt bestimmt werden, während der reduzierende Zucker und der Rohrzucker direkt und indirekt durch das Kupferreduktionsvermögen bestimmt werden können. Die reduzierenden Zucker können als Invertzucker berechnet werden, solange wir diese Zucker noch nicht genauer kennen. Der Gehalt an löslichen Kohlenhydraten ist unter sonst gleichen Bedingungen in einem forcierten Malze größer als in einem nichtforcierten; die Ergebnisse stimmen jedoch bei den verschiedenen Malzen nicht überein, so daß bis jetzt keine Grenze festzustellen ist derart, daß ein Malz, dessen Gehalt an löslichen Kohlenhydraten diese Grenze überschreitet, sicher als forciert angesprochen werden kann. „Forcieren“ ist nicht der einzige Faktor, der den Gehalt des Malzes an löslichen Kohlenhydraten beeinflusst. Ebenso wie es a priori Gründe gibt, warum ein forciertes Malz einen hohen Prozentsatz an diesen Stoffen aufweisen sollte, so liegen auch ähnliche Gründe dafür vor, daß der Gehalt an löslichen Kohlenhydraten sich verringert durch Atmung, aerobe und anaerobe. Pneumatische Malze scheinen etwas weniger lösliche Kohlenhydrate zu enthalten, besonders weniger Nicht-Rohr- und Invertzucker, als Tennenmalze. Der Gehalt an löslichen Kohlenhydraten schwankt auch mit der Art und Beschaffenheit der Gerste. (Journ. Inst. Brew. 1904. 10, 238.) *o*

#### Zur Kenntnis verschiedener Arten von Zimt.

Von J. Hanuš.

Bei der Beurteilung eines Zimtes zieht Verf. den wichtigsten Bestandteil der Rinde, den Zimtaldehyd, heran, welcher durch Destillation im Wasserdampfstrom gewonnen, mit Äther ausgeschüttelt und nach der Abscheidung mit Semioxamazid als Azon<sup>13)</sup> gewogen wird. Nach einem Versuche, bei welchem bei vorheriger Behandlung des Zimtpulvers mit verdünnter Schwefelsäure nicht mehr Aldehyd als bei direkter Destillation erhalten wurde, scheint der Aldehyd in der Zimtrinde nicht als Glykosid, sondern im freien Zustande vorzukommen. Unter den verschiedenen Zimtsorten enthält die Zimt-Cassia am meisten Zimtaldehyd, d. h. 2,08—3,81 Proz., während der Aldehydgehalt des Ceylon-Zimtes 1,74—2,19 Proz., derjenige der Blüte der Cassia 3,70—6,0 Proz. und

<sup>12)</sup> Chem.-Ztg. 1892. 16, 1623.

<sup>13)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 282.



der Aldehydgehalt der Zimtabfälle 1,23—1,42 Proz. beträgt. In der Rinde von *Cinnamomum Tamata* wurden 1,80 Proz., in dem wilden Ceylon-Kanehl von Colombo 0,12—1,31 Proz. und in der Rinde des Nelkenzimtes 1,51 Proz. Aldehyd gefunden. Dagegen konnte in dem Destillate des Massoy-Zimtes von Java sowohl aus der Blüte, als auch aus der Rinde mit Semioxamazid kein Niederschlag, in dem Destillate von *Cinnamomum Ceylan.* Nees nur ein geringer Niederschlag erhalten werden. Nach diesen Resultaten soll ein guter gemahlener Zimt wenigstens 1,5 Proz. Zimtaldehyd enthalten. Nach dem Verf. wäre es physiologisch von großem Wert, wenn eingehende Untersuchungen über die Entstehung des Zimtaldehydes in den Organen des Zimtbaumes angestellt würden. (*Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm.* 1904. 7, 669.) *st*

## 6. Agrikulturchemie.

### Über die Absorption verdünnter Kupferlösungen im Erdboden.

Von Ch. Yokote.

Im Anschlusse an Verunreinigungen, welche der japanische Fluß Watarase und durch ihn die umliegenden Ländereien durch die Abwässer eines Kupferbergwerkes erfahren, hat Verf. einige Bodenarten auf ihr Absorptionsvermögen gegenüber Kupfersulfatlösung geprüft. Es zeigte sich, daß bei der Filtration durch Erdboden eine erhebliche oder selbst vollständige Zerlegung der Kupfersalze unter Ausscheidung von Kupferoxydhydrat erfolgt, falls die Lösungen nicht sauer reagieren. Diese Zerlegung und Abscheidung findet sogar in ganz reinem Quarzsande statt und steigt erheblich an, sobald die Oberfläche der Körnchen einmal mit Kupferoxyd überzogen ist. 1 cbm solchen Quarzsandes vermag gegen 40 kg Kupfer zu absorbieren. Bei Gegenwart von Erdcarbonaten ist das Absorptionsvermögen von Anfang an erheblich größer. Eine Verunreinigung von Brunnen durch Kupfer mittels des Grundwassers ist daher kaum zu befürchten, andererseits erklärt sich die ungenügende Wirkung von kupferhaltigem Wasser, wenn Felder damit wiederholt bewässert werden. Die Filtration durch Quarzsand bei Gegenwart von Carbonaten dürfte das zweckmäßigste Verfahren zur Entkupferung der Abwässer sein. (*Arch. Hyg.* 1904. 50, 193.) *sp*

### Reihendüngung der Rübe.

Von S.

Nach russischen Erfahrungen ermöglicht Reihendüngung mit kombinierten Säemaschinen, bei unmittelbarer Aufstreuung der stickstoff-, besonders aber phosphorsäurehaltigen Düngemittel unter das Saatgut, eine sichere Steigerung der Erträge, namentlich in trockenen Jahren. (*Zentralbl. Zuckerind.* 1904. 12, 1049.) *λ*

### Über Rübensamen.

Von Plahn.

Verf. spricht sich gegen verschiedene, zum Teil mit großer Reklame angepriesene Neuerungen aus. Zu diesen gehört u. a.: 1. Das Schälen des Samens, das ihn künstlich schwächt und verschiedenen Gefahren preisgibt; 2. das Präparieren, Kandieren, Beizen, Einquellen usw., das allenfalls für den Nachbau, und auch da nur ausnahmsweise, bei sorgfältigster Kontrolle in der eigenen Wirtschaft in Frage kommen kann; 3. die Zucht oder Zerteilung von Rübensaat in Knäueln mit nur einem einzigen Samenkorn. Diese sehr bedenkliche Idee soll von Amerika aus gefördert werden, weil man hofft, so die zeitraubende und schwierige Arbeit des Vereinzeln der Rübe zu ersparen. (*Zentralbl. Zuckerind.* 1904. 12, 1000.) *λ*

### Wertbestimmung des Rübensamens.

Von Briem.

Verf. beschreibt einen ganz besonders großknäuligen, kräftigsten entwickelten Rübensamen, der für den Anbau große Vorteile bietet, und macht darauf aufmerksam, daß nach den sogen. „revidierten“ Normen, die den Begriff „groß- und kleinknäulig“ fallen gelassen haben, dieser Samen nicht lieferfähig wäre, weil 1 kg statt 70 000 nur 56 769 Keime (in 12 Tagen) gibt! Ebenso findet man nach diesen Normen eine hohe Verunreinigung (4,28 Proz.), weil als solche auch die Deck- und Perigonblätter gelten, obwohl diese nicht nur ein Kriterium frischen Samens neuer Ernte bilden, sondern auch durch ihre Hygroskopizität den normalen Aufgang der Saat außerordentlich fördern. (*Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind.* 1904. 33, 351.) *λ*

### Nährstoffverbrauch und Wasseraufnahme der Zuckerrübe.

Von Wilfarth.

Erhöht man bei den Rüben-Topfkulturen einen Nährstoff (N, K, P) staffelweise, so nimmt entsprechend auch die verdunstete Wassermenge zu, und diese kann an heißen Sommertagen für jede Rübe täglich bis 2 l betragen. Von Mai bis Oktober verdunstet ein Morgen Rübenfeld etwa 9000 dz Wasser, also den gesamten, in dieser Zeit durchschnittlich fallenden Regen und noch mehr. Überschuß an Nährstoffen erzeugt größere Ernten, verlangt aber, um voll ausgenutzt zu werden, auch mehr Wasser; umgekehrt wird starke Bodenfeuchtigkeit eine Mehraufnahme an Nährstoffen bewirken, die z. B. bei Kali bis 5 dz Kainit für 1 ha entsprechen kann. Durch Kulturversuche und Analysen der

Ernteprodukte zusammen (nicht einzeln!) läßt sich die Bedarfsgrenze an Nährstoffen feststellen; es gelingt z. B., völlig normale Rüben von 480 g Gewicht zu erhalten, die bei 18,6 Proz. Zuckergehalt 92,8 Saftreinheit und 1,7 Proz. Nichtzucker im Saft zeigten; das Kraut enthielt 11,3 Proz. Reinasche, die trockene Rübe 1,32 Proz., wovon nur 0,52 Proz.  $K_2O$  und 0,15 Proz.  $P_2O_5$ . Um demnach auf 1 ha 360 dz frische Rüben (= 90 dz Trockensubstanz) zu erzeugen, müssen so viel lösliche Stoffe im Boden vorhanden sein, daß die Rüben 120 kg Kali ( $K_2O$ ), 14,4 kg Stickstoff (N) und 56 kg  $P_2O_5$  aufnehmen können; es wird so eine ideale, d. h. bei genügendem Gewichte zuckerreiche, aschenarme Rübe zu gewinnen sein. (*Zentralbl. Zuckerind.* 1904. 12, 1024.) *λ*

### Früh- und spätreifende Rübensorten.

Von Franck.

Eine Reihe 1903 eingeleiteter Versuche ergab unter den herrschenden Umständen kein entschiedenes Resultat; es ist daher weiter auszuprobieren, wann ein Nutzen zu erwarten ist, und wie groß er ausfallen kann. (*Blätt. f. Rübenbau* 1904. 11, 169.) *λ*

### Anbau zuckerärmerer Rüben.

Von Saillard.

Wie Sachs vom belgischen, so spricht sich Saillard auch vom französischen Standpunkte energisch gegen die Vorschläge Aulards aus, die auf Irrtümern, Mißverständnissen und unzulässigen Verallgemeinerungen beruhen. (*Circul. hebdom. du Syndicat* 1904. 16, 2.) *λ*

### Vernichtung der sogen. Drahtwürmer.

Von Briem.

Statt der von Hollrung und Stift zum Einfangen und Vernichten eingegrabenen Kartoffelstücke kann man, wo von der Samenzucht her im Frühjahr Rüben zur Verfügung stehen, mit großem Vorteile Rübenstücke benutzen, die die Drahtwürmer namentlich dann massenhaft aufsuchen, wenn man zugleich der Rübensaat eine Kopfdüngung von Chilisalpeter gibt (nach Rosam). (*Österr.-ung. Ztschr. Zuckerind.* 1904. 33, 357.) *λ*

### Die Runkelrübenfliege (*Anthomyia conformis*).

Von Hollrung.

Da in diesem Jahre zahlreiche mit den Maden dieser Fliege belegte Pflänzchen zu beobachten sind, so ist Bekämpfung dringend anzuraten; sie erfolgt am besten, indem man recht frühzeitig verzieht und die verzogenen Pflänzchen sofort tief unterhackt; sie aufzusammeln und unter dicker Erdschicht zu kompostieren oder (bei sehr heißer und trockener Witterung!) rasch ausdörren zu lassen, ist unsicherer. (*Blätt. f. Rübenbau* 1904. 11, 161.) *λ*

## 7. Pharmazie. Pharmakognosie.

### Über die Reinheit des Chloroforms und über gewisse Ursachen, welche seine Veränderung hervorrufen können.

Von A. Trillat.

Es kommt nicht auf die Darstellungsart des Chloroforms an, da man durch sorgfältige Rektifikation nach Behandlung mit Schwefelsäure und Alkali stets zu einem reinen Präparate gelangen kann. Alle in Betracht kommenden Verunreinigungen (Chlor, Kohlenstoffoxychlorid, Chloracetale) unterscheiden sich im Siedepunkte so beträchtlich vom Chloroform, daß dieses leicht von ihnen befreit werden kann. Was die Zersetzung des Chloroforms betrifft, so ist der Einfluß von Licht und Luft bekannt. Es gibt aber noch einige weniger bekannte katalytische Agentien. Von Bedeutung ist die Art des Glases, in welchem das Präparat verwahrt wird; stark alkalische Gläser sind am besten. Kleine Korkteilchen fördern die Zersetzung, es sollten deshalb Korkverschlüsse ganz vermieden werden. Es ergab sich ferner, daß schon beim Verdunsten von porösen Oberflächen oder bei Berührung mit Schleimhäuten reines Chloroform unter Bildung von Kohlenstoffoxychlorid zersetzt werden kann. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, daß vom Operateur angewandtes reinstes Chloroform verunreinigt in den Organismus des Operierten gelangt. (*Bull. gén. de Thérap.* 1904. 147, 921.) *sp*

### Ein Gallensteinmittel.

Von F. Zernik.

Das Mittel stammt von der Adler-Apotheke H. Sch. in A.-E. Die weiße runde Flasche von 200 ccm enthält rund 50 g Sesamöl, 10 g Magnesiumsulfat und 1 g Zitronensäure, letztere beiden Stoffe gelöst in etwa 120 g eines nicht näher definierbaren Auszuges vegetabilischer Natur. Alkaloide oder Bitterstoffe konnten nicht nachgewiesen werden. (*Apoth.-Ztg.* 1904. 19, 521.) *s*

### Polveri antigottose delle R. R. Madri Benedictine di Pistoia.

Von F. Zernik.

Dieses italienische Geheimmittel gegen Gicht, Rheumatismus, Griesabgang usw. wird von der Apotheke der Benediktinerinnen zu Pistoia vertrieben. Es erwies sich als ein Pulvergemisch aus Colombowurzeln und Patschulibläthern. (*Apoth.-Ztg.* 1904. 19, 521.) *s*



## Über die Wurzel von *Heteropteris pauciflora*, eine neue Verfälschung der *Ipecacuanha*.

Von C. Mannich und W. Brandt.

Diese neuerdings als Verfälschung der *Ipecacuanha* auftretende Wurzel ist als Ersatzmittel der *Ipecacuanha*, der sie äußerlich sehr ähnlich ist, völlig wertlos. Die Wurzel enthält weder Emetin, noch irgend ein anderes Alkaloid; sie enthält kleine Mengen eines sich mit Eisenchlorid grün färbenden Gerbstoffs und beträchtliche Mengen eines im Äußeren der Stärke oder dem Dextrin ähnlichen, aber optisch linksdrehenden Kohlenhydrates, welches bei der Hydrolyse nur Lävulose liefert. Die in der echten *Ipecacuanha* reichlich vertretene Stärke fehlt der *Heteropteris* gänzlich. (D. pharm. Ges. Ber. 1904. 14, 297.) s

### Hochmolekulares

#### Kohlenhydrat aus der Wurzel von *Heteropteris pauciflora*.

Von C. Mannich.

Die Wurzel der *Heteropteris pauciflora*, einer Malpighiacee, enthält anstatt Stärke einen anderen Reservestoff aus der Gruppe der Kohlenhydrate, welcher bei 100° getrocknet der empirischen Formel  $C_6H_{10}O_5 + \frac{1}{6}H_2O$  entspricht; das Molekulargewicht ist bestimmt ein Vielfaches dieses Wertes. Das Kohlenhydrat in unveränderter Form ist nicht gärungsfähig, bei der Behandlung mit verdünnten Säuren liefert es jedoch gärungsfähige Lävulose. Ähnliche Kohlenhydrate sind das Triticin aus der Wurzel von *Triticum repens*, das Sinistrin aus der Meerzwiebel, das Irisin aus *Iris Pseud-Acorus* u. a., jedoch stimmt keines derselben in seinen Eigenschaften völlig mit dem Heteropterin überein. (D. pharm. Ges. Ber. 1904. 14, 302.) s

### Über Maticoöl.

Von H. Thoms.

Das ätherische Öl der Blätter von *Piper angustifolium* hat als Maticoöl im Arzneischatz eine Zeitlang eine nicht unbedeutende Rolle gespielt. Das vom Verf. untersuchte Öl. *Matico foliorum* wurde von Schimmel & Co. geliefert. Er konnte darin vier verschiedene Körper nachweisen, einen bei 121—130° unter 13 mm Druck siedenden und bei -18° erstarrenden Kohlenwasserstoff, in kleiner Menge einen Phenoläther von noch unbekannter Zusammensetzung, ferner als Hauptbestandteil des Maticoöles  $Apiol C_{12}H_{14}O_4$  und zwar in weitaus größter Menge Dillapiol



Die in Maticoölen, welche vor etwa 20 Jahren in den Handel kamen, beobachteten Körper Maticocamphor und Asaron konnten nicht aufgefunden werden. (Arch. Pharm. 1904. 242, 328.) s

### Über das fette Öl des Samens von *Melia Azedarach*.

Von G. Fendler.

Die Früchte von *Melia Azedarach* aus Deutsch-Ostafrika waren braungelb bis rotbraun, länglich rund; die Länge betrug 10—12, der Durchmesser 8—10 mm. Das Fruchtfleisch umschließt ein äußerst hartes Kerngehäuse mit 5—6 Samen. Die Samen enthalten etwa 38 Proz. Öl, was auf die ganzen Früchte berechnet jedoch nur 4,62 Proz. ausmacht. Das Öl ist von hellgrünlich gelber Farbe, eigenartigem Geruch und scharfem, unangenehmem Geschmack. Es zeigte spez. Gewicht bei 15° 0,925, Schmelzp. -3°, Erstarrungspunkt gegen -12°, Säurezahl 2,42, Verseifungszahl 191,5, Reichert-Meißelsche Zahl 0,77, Jodzahl (v. Hübl) 135,6; Elaidinprobe trat nicht ein. Es wäre für technische Zwecke, speziell als Firnisöl brauchbar, jedoch dürfte seine Gewinnung nicht lohnend sein. (Apoth.-Ztg. 1904. 19, 521.) s

### Über Colophonia-Elemi.

Von A. Tschirch und O. Saal.

Das von *Colophonia Mauritiana* von der Insel Mauritius gelieferte Elemiharz besteht aus ungefähr  $\alpha$ -Isocolelemisäure 10, Colelemisäure 2,  $\beta$ -Isocolelemisäure 8, Colamyrin 25—30, Coleleresen 30—35, ätherischem Öl 3 Proz., Bryoidin und Bitterstoff in geringen Mengen, pflanzlichen Rückständen und Verunreinigungen etwa 10 Proz.  $\alpha$ -Isocolelemisäure  $C_{37}H_{56}O_4$  ist optisch inaktiv, ebenso die  $\beta$ -Säure; beide sind amorph. Die Colelemisäure  $C_{39}H_{56}O_4$  bildet bei 215° schmelzende, optisch inaktive Kristalle. Das Colamyrin  $C_{30}H_{50}O$  ließ sich mit Hilfe der Benzoate in eine  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung spalten, die beide optisch inaktiv waren. Das ätherische Öl bildete in der Hauptmenge eine bei 170—175° destillierende farblose Flüssigkeit mit eigenartigem, an Dill-, Fenchel- und Zitronenöl erinnerndem Geruch. (Arch. Pharm. 1904. 242, 348.) s

### Über Tacamahaca-Elemi.

Von A. Tschirch und O. Saal.

Aus dem Tacamahaca-Elemi wurden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isotacacemisäure, Tacacemisäure, Amyrin, ätherisches Öl, Resen dargestellt. Alle zeigten dieselbe empirische Zusammensetzung, wie die in der vorstehenden Arbeit behandelten entsprechenden Stoffe. (Arch. Pharm. 1904. 242, 352.) s

## Über das Gummi von *Mangifera indica* L.

Von P. Lemeland.

Der Mangobaum, *Mangifera indica* L. oder *Mangifera domestica* (Gaertner) ist ein in Ostindien einheimischer, 12—15 m hoher Baum. Er gehört zur Familie der Terebinthaceen. Die Hindus sehen das Fruchtfleisch der kultivierten Mangofrucht als sehr nahrhaft an und essen deren gerösteten oder gekochten Mandelkern. Die Früchte (Fruchtfleisch und Mandelkern) stellen ein im Heimatlande in gutem Rufe stehendes adstringierendes Mittel dar. Das Gummi des Mangobaumes findet sich ziemlich oft auf den Hindumärkten vor. Es führt dort verschiedene Namen. Das Gummi bildet dann dunkel gefärbte Stücken, von bernsteinfarben bis rötlich gelb, die durchscheinend, fast durchsichtig sind, mindestens so groß wie eine Nuss, meistens so groß wie ein kleines Hühnerei. Diese Stücke sind im ganzen genommen abgerundet, zeigen hier und da aber tiefe Furchen. Die Bruchfläche ist glänzend muschelartig. Das Gummi enthält nach der Untersuchung des Verf. 16,570 Proz. Feuchtigkeit. Wenn man es mit Wasser behandelt, so löst sich ein Teil, der unlösliche Teil quillt zu einem dicken, zähen Schleim auf, der nicht durch das Filter hindurchgeht. Von 100 g trockenem Gummi lösen sich 39,36 g; die Lösung zeigt  $\alpha_D = -25,33^\circ$ . An 90-grad. Alkohol gibt das Gummi nichts ab. Es enthält ein direktes oxydierendes Ferment. Bei der Veraschung bleiben 3,357 Proz. Asche zurück. In der Asche ließ sich Kali in kleiner Menge, Kalk reichlich nachweisen. Der organische Teil des Gummis besteht aus Kohlenhydraten, welche bei der Hydrolyse Zucker liefern, unter denen Verf. Galaktose und Arabinose bestimmt hat. (Journ. Pharm. Chim. 1904. 6. Sér. 19, 584.) 7

### Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens.

Von Th. Peckolt.

Cucurbitaceen. Die Früchte verschiedener Melothriarten dienen als drastisches Abführmittel, so von *Melothria cucumis*, *M. fluminensis*, *M. punctatissima*. Es sind kletternde, monözische Schlingpflanzen. — *Anguria Warminggiana*, eine diözische Schlingpflanze der Staaten Minas, S. Paulo, Rio de Janeiro. Das Dekokt der kleinen rübenartigen Wurzel dient gegen Harnbeschwerden. — *Cayaponia Cabocla*, eine zierliche Schlingpflanze der Staaten Minas, Parana, S. Paulo, Rio de Janeiro, deren Wurzel als Antisyphilitikum arzneilich verwendet wird. Eine ganze Anzahl anderer *Cayaponia*arten wird in derselben Weise arzneilich angewandt. — *Trianosperma Martiana* in den Staaten vom 13—30° südlicher Breite ist eine weit kletternde Schlingpflanze mit rübenartigen, mehrere Meter langen ausdauernden Rhizomen. Die Wurzeln finden als Tinktur, Wein, Dekokt vielfache Verwendung bei Skrophulose, sekundärer Syphilis usw. Die Wurzeln enthalten einen weißgelblichen Bitterstoff, nach dem Volksnamen *Tayuya* als *Tayuyin* bezeichnet, und eine kristallisierte Substanz, das *Trianospermin*, welche beide noch näherer Untersuchung bedürfen. — *Perianthopodus Espelina* ist eine kriechende, vielästige, monözische Schlingpflanze der Steppengebiete der Staaten Alagoas, Matto Grosso, Minas. Die ausdauernden Wurzeln der Pflanze sind ein geschätztes Heilmittel als Tonikum und Drastikum, besonders bei Hysterie, Hysteralgie und anderen spastischen Affektionen. Verf. erhielt aus der Wurzel ein farbloses, kristallinisches Produkt, das *Perianthopodin*, von anhaltend bitterem Geschmacke. — *Sicyos polyacantha*, *Martii* und *quinquelobatus* sind von allen Cucurbitaceen Brasiliens die einzigen, deren Früchte, welche von gurkenähnlichem Geschmacke sind, genossen werden. (D. pharm. Ges. Ber. 1904. 14, 308.) s

Über Hefeseifen. Von Dreuw. (D. med. Wochenschr. 1904. 30, 991.)

Allgemeine Betrachtungen über die Harze der Elemigruppe. Von A. Tschirch und O. Saal. (Arch. Pharm. 1904. 242, 366.)

Über das echte Tacamahac des Handels. Von A. Tschirch und O. Saal. (Arch. Pharm. 1904. 242, 395.)

Über Gelatine und Gelatineserum. Von M. v. Waldheim. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1904. 42, 645.)

## 8. Physiologische, medizinische Chemie.

### Über die Isolierung gärungserregender Enzyme aus Kuh- und Frauenmilch.

Von Julius Stoklasa, F. Černý, Johann Jelinek, Eugen Šimaček und Eugen Vitek.

Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich nur mit der Kuhmilch, während die bei Frauenmilch erzielten Resultate einer späteren vorbehalten werden. Die Milch wurde mit Alkohol und Äther versetzt. Über die erforderlichen Verhältnisse lassen sich allgemeingültige Angaben nicht machen, da sie von der Qualität der Milch abhängen. Sie müssen wahrscheinlich so gewählt werden, daß der Niederschlag sich sofort in großen, rasch zu Boden sinkenden Stücken abscheidet. Dieser wesentlich aus Casein bestehende Niederschlag bildet das Rohenzym, das steril getrocknet wird. Es kann damit Lactose in Gegenwart von Desinfizienten, wie Thymol oder Toluol, vergoren werden, während die bakteriologische Untersuchung Keimfreiheit ergibt. Bei der Gärung



entstehen Kohlendioxyd, Alkohol, Milchsäure, geringe Mengen Essigsäure und Buttersäure. Die Intensität der Gärung leidet allerdings darunter, daß auch die Enzymwirkung durch die Desinfizientien erheblich geschwächt wird. (Arch. Hyg. 1904. 50, 164.) *sp*

### Die Endprodukte der Selbstverdauung tierischer Organe.

Von P. A. Levene.

Die Methoden von Kossel und Fischer haben es ermöglicht, die Spaltungsprodukte der Eiweißkörper zu trennen und zu identifizieren, so daß das Studium der chemischen Vorgänge bei der Autolyse überlebender Organe erleichtert worden ist. Eine vergleichende Untersuchung der Endprodukte der Selbstverdauung verschiedener Organe konnte dazu dienen, um die Abhängigkeit der Funktion vom Stoffwechsel zu erklären. Die Produkte der Pankreasautolyse sind sehr eingehend, besonders von Kutscher, untersucht und die folgenden Substanzen sicher identifiziert worden: Guanin, Adenin, Xanthin, Hypoxanthin, Histidin, Arginin, Lysin, Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure, Glutaminsäure und Ammoniak. Verf. hat das Vorkommen von Uracil, Alanin, Aminovaleriansäure und Phenylalanin nachgewiesen. Weshalb bei der Hydrolyse der Pankreasnucleinsäure durch Schwefelsäure hauptsächlich Thymin, bei der Selbstverdauung der Drüse hingegen Uracil in überwiegender Menge gebildet wird, konnte gegenwärtig nicht befriedigend aufgeklärt werden. Eine von den wichtigen Funktionen der Leber ist die synthetische Bindung des Glykokolls an die Gallensäuren, weshalb es von Interesse war, den Ursprung des Glykokolls aufzuklären. Wie bei der Pankreasdrüse bestand die erste Fraktion (65° C.) hauptsächlich aus Alanin und Aminovaleriansäure, die zweite (90—100° C.) aus Leucin, und es gelang nicht, die Bildung von  $\alpha$ -Pyrrolidincarbonensäure bei der Leberautolyse zu beweisen. In den weiteren Fraktionen wurde Asparaginsäure, Glutaminsäure, Tyrosin und Uracil nachgewiesen; von den Hexonbasen wurde nur Lysin mit Sicherheit konstatiert. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 41, 393.) *w*

### Über die Serumhüllen der Milchkügelchen.

Von W. Völtz.

Im Laufe der Zeit sind eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht und Theorien über das Wesen der Serumhüllen aufgestellt worden, ohne daß unsere heutigen Kenntnisse über die Natur derselben als zufriedenstellend bezeichnet werden könnten. Verf. hat daher die Frage nach der Entstehung, dem Bau und der chemischen Zusammensetzung der die Milchkügelchen umgebenden Hüllen einer erneuten Untersuchung unterzogen, aus welchen Untersuchungen sich folgendes ergibt: Die Fettkügelchen der Milch besitzen Hüllen mit festen Substanzen, wahrscheinlich wirklich feste Membranen. Bei dem Aufbau der die Milchkügelchen umgebenden Hüllen beteiligen sich A) organische Verbindungen, und zwar  $\alpha$ ) stickstoffhaltige und  $\beta$ ) stickstofffreie Körper und B) anorganische Substanzen, in erster Linie Kalk; demnächst in meist geringeren Mengen Phosphorsäure, Magnesia und Schwefelsäure, welche letztere zum größten Teile organisch gebundenem Schwefel entstammen dürfte. Das Verhältnis dieser Substanzen zueinander, wie die Stärke der Hüllen ist bei der Milch verschiedener Tiere derselben Art außerordentlichen Schwankungen unterworfen. Diese Schwankungen in der Zusammensetzung der Serumhüllen sind wahrscheinlich auf das wechselnde Verhältnis der in den verschiedenen Milcharten vorhandenen, zum Aufbau der Hüllen dienenden Substanzen zueinander zurückzuführen. Aber auch die Hüllen der früher oder später aufsteigenden Milchkügelchen besitzen eine sehr abweichende chemische Zusammensetzung. Die Auffassung des Verf. über die Entstehung der Serumhüllen geht dahin, daß durch die an den Grenzflächen zwischen Fetttropfchen und den umgebenden Flüssigkeiten wirksamen Molekularkräfte die Bedingungen für die Ausfällung von organischen Substanzen einerseits und Aschenbestandteilen andererseits vorhanden sind. Ein Analogon zu diesem Prozesse bieten viele chemische Reaktionen in ihrem ersten Verlaufe. Es ist nämlich eine bekannte Tatsache, daß bei gewissen Fällungsmethoden die Niederschläge an den Wandungen der Gefäße und an den Glasstäben auftreten, bevor das im Innern der Flüssigkeiten geschieht (Kontaktwirkung). Es gewinnt an Wahrscheinlichkeit, daß sich die Hüllen der Fettkügelchen bei ihrer Entstehung entsprechend der dann noch nicht fertigen Milch oben in anderer Weise bilden müssen als die Serumhüllen der in der fertigen Milch emulgierten Fetteile. Darin liegt auch wohl ein Moment, daß später durch die Einwirkung des veränderten umgebenden Mediums sich auch die natürlichen Serumhüllen mit der Zeit in ihrer Zusammensetzung verändern. Durch die Untersuchungen des Verf. ist nicht nur bewiesen, daß die Hüllen großen Schwankungen in ihrer chemischen Zusammensetzung unterworfen sind, sondern es ist auch bewiesen, daß die Hüllen der Milchkügelchen sehr labile, sich vielfach verändernde Gebilde sind. Verf. wendet sich schließlich gegen die Bezeichnung „Serumhüllen“ und schlägt vor, die von Ascherson eingeführte Bezeichnung „Haptogenmembran“ für die Hüllen der Milchkügelchen wieder anzunehmen, da diese sowohl im Hinblick auf die Entstehung der Hüllen und ihre physikalische Beschaffenheit, als auch in Anbetracht der außerordentlich schwankenden Zusammensetzung derselben sehr viel treffender zu sein scheint. (Arch. Physiol. 1904. 102, 373.) *w*

### Zur Frage der Fettbildung aus Kohlenhydraten.

Von M. Fischer.

Nachdem Verf. bereits früher Versuche ausgeführt hat, die einen Anhalt dafür boten, daß zur Abspaltung von Fett aus Kohlenhydraten die Mitwirkung von Proteinstoffen erforderlich erscheint, und daß dieser Vorgang im wesentlichen als ein Reduktionsprozeß anzunehmen sei, bei dem Spaltungsreste der Proteinstoffe die reduzierende Wirkung auf die Kohlenhydrate ausüben, hat er weitere Versuche angestellt, um den Prozeß der Fettbildung aus Kohlenhydraten klarer zum Ausdruck zu bringen. Durch diese Untersuchungen glaubt Verf., auf zwei Wegen, experimentell und hypothetisch formelmäßig, hinreichend sicher folgende Sätze nachgewiesen zu haben: 1. Die Abspaltung und damit der Ansatz von Fett aus Kohlenhydraten kann nicht unabhängig erfolgen. Es ist also nicht mit einer einseitigen Verstärkung der Ration über den sonst erforderlichen Bedarf an leicht verdaulichen Kohlenhydraten dafür abgetan. 2. Die Abspaltung und damit der Ansatz von Fett aus Kohlenhydraten ist an die Mitwirkung bestimmter Mindestmengen noch mitvorhandener Proteinstoffe gebunden. Es muß also eine entsprechende gleichzeitige Verstärkung der Ration auch an Proteinstoffen erfolgen, wenn nicht auch für diese Zwecke noch überschüssige und hinreichende Mengen solcher in der Ration bereits mitvorhanden sind. Es ist dies ein Mehrbedarf, der über den hinausgeht, der zur Verdauung größerer Mengen von Kohlenhydraten nötig ist. 3. Das Nährstoffverhältnis ist demgemäß auch noch innerhalb der überhaupt verarbeitbaren Nährstoffmengen an bestimmte Grenzen gebunden, welche durch dasjenige für Erhaltungsfutter und dasjenige für den jeweiligen Produktionszweck, so auch für den Fettansatz aus Kohlenhydraten, im besonderen festgelegt worden sind. 4. Die Abspaltung von Fett aus Kohlenhydraten verläuft sicherlich in der Weise, daß Spaltungsreste der Proteinstoffe in letzter Instanz eine reduzierende Wirkung auf die Kohlenhydrate ausüben, zu welcher sie vom tätigen Gewebeprotoplasma bei diesem Prozeß mit herangezogen werden, welchem solche in entsprechenden Mengen dafür überschüssig zur Verfügung stehen müssen. 5. Aller Wahrscheinlichkeit nach vollzieht sich das Zusammenwirken von Proteinstoffen und Kohlenhydraten zur Abspaltung von Fett aus letzteren in der Weise, daß auf je 4—5 T. überschüssige Kohlenhydrate mindestens 1 T. überschüssige Proteinstoffe in der Ration dafür noch vorhanden sein muß. 6. Bei diesem Prozeß resultiert eine Abspaltung von Fett sowohl aus Kohlenhydraten, wie aus Proteinstoffen in dem Umfange, daß bei dem angegebenen Verhältnis etwa 40—50 Proz. der Gesamtmenge beider Nährstoffgruppen als Fett abgespalten werden. 7. Im günstigsten Falle scheinen aber nicht mehr als 40 Proz. von der Summe beider im angegebenen Verhältnis zusammenwirkender Nährstoffgruppen als Fett wirklich zum Ansatz zu kommen (also etwa 80 bis 90 Proz. des neugebildeten Fettes). Dies scheint nur unter der energischen Lebenstätigkeit des jüngeren Organismus gesichert zu sein. Bei ausgewachsenen Tieren mag der tatsächliche Fettansatz bis auf einige 20 Proz. (Kellner) der abspaltenden Nährstoffgruppen (also bis auf etwa 50 Proz. des neugebildeten Fettes) herabgehen, ähnlich, wie denn wohl auch der prozentische Fettansatz aus resorbiertem Futterfett bis auf etwa 50 Proz. sinken kann, soweit letzteres überhaupt überschüssig dafür verfügbar bleibt. (Fühlings landw. Ztg. 1904. 53, 368.) *w*

### Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und hypnotischer Wirkung. Eine neue Reihe von Schlafmitteln.

Von G. Fuchs und Ernst Schultze.

Die Untersuchungen gingen zunächst von den Ketonen aus. Die Ketone der Methyl- bis Propylreihe zeigten sich in Gaben von je 2 g beim Hunde hypnotisch unwirksam. Besser wirken die Ketoxime, und hier zeigt sich, wie in anderen Gruppen, der Einfluß der Alkyle, indem die Dauer des Schlafes mit Ersatz der Methylgruppe durch Äthyl oder Propyl ständig steigt. Sehr wirksam ist das Äthylpropylketoxim, doch erzeugt es Krämpfe und, ebenso wie das Dipropylketoxim, starke Reizungen der Schleimhäute. Diese Gruppe ist also für praktische Verwendung nicht geeignet. Die Verf. untersuchten alsdann Substitutionsprodukte des Acetamides. Diäthylacetamid fanden sie in Übereinstimmung mit Fischer und v. Mering<sup>14)</sup> wenig wirksam, Dipropylacetamid nur wenig besser. Weitere Alkylierung (am Stickstoff) hatte Krampfwirkung zur Folge. Es wurde nun der Einfluß der Substitution durch Halogen auf die Dialkylacetamide untersucht. Am Stickstoff ist diese Substitution wirkungslos; findet sie aber an dem letzten Wasserstoff der Acetylgruppe statt, so hat sie den gewünschten Erfolg; Diäthyl-, Äthylpropyl-

und Dipropyl-Bromacetamid von der allgemeinen Formel: 
$$\begin{array}{c} \text{Br} \\ | \\ \text{R} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{R} \end{array}$$
 sind sehr wirksame Schlafmittel. Am vorzüglichsten scheint das Bromdiäthylacetamid zu sein, das unter der Bezeichnung *Neuronal* von der Firma Kalle & Co. in den Handel gebracht wird. Es ist eine kristallinische, bei 66—67° schmelzende Substanz, in Wasser ziemlich schwer, in organischen Solventien leicht löslich. Beim Menschen erwiesen sich in leichteren Fällen 0,5 g, bei schwerer Schlaflosigkeit 1,5—2 g wirksam. Unangenehme Nebenwirkungen wurden bisher nicht beobachtet. Ob,

<sup>14)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 88.



wie bei dem Bromgehalte möglich erscheint, das Mittel zugleich bei Epilepsie verwendbar ist, soll noch durch weitere Versuche festgestellt werden. (Münchener med. Wochenschr. 1904. 51, 1102.) *sp*

### Unsere bisherigen, an Phthisikern gemachten Erfahrungen mit dem neuen Antipyretikum Maretin.

Von Walther Kaupe.

Die Wirkung trat nach 0,5 g stets mit Sicherheit innerhalb 3—4 Std., zuweilen schon nach 2 Std. ein; die Herabminderung der Temperatur war oft eine ganz enorme. Mit anderen Fiebermitteln, z. B. Pyramidon, konnten bei denselben Patienten keine ebenso prompten Wirkungen erzielt werden. Schädliche Nebenwirkungen des Maretins waren nicht nachzuweisen, nur gaben einige Patienten stärkeres Auftreten von Schweiß an, Angaben, welche Verf. übrigens anzweifelt. (D. med. Wochenschr. 1904. 30, 983.) *sp*

Über insensible Luftströmungen. Von Max Rubner. (Arch. Hyg. 1904. 50, 296.)

Über Bedingungen und Grenzen der Wirksamkeit schwerlöslicher Hypnotika (Trional und Veronal) mit besonderer Berücksichtigung der arteriosklerotischen Schlafstörungen. Von August Homburger. (Therapie d. Gegenw. 1904. 6, 299.)

Intravenöse Kollargolinjektionen bei septischen und infektiösen Erkrankungen. Von A. Ritterhaus. (Therapie d. Gegenw. 1904. 6, 305.)

Über Lysolvergiftung. Von Arthur Lange. (Therapie d. Gegenw. 1904. 6, 309.)

Über den Gegensatz von Atropin und Morphin. Von B. Raaf. (Therapie d. Gegenw. 1904. 6, 330.)

Über die Behandlung des Keuchsterns mit Aristochin. Von Arnold Bargebuhr. (D. med. Wochenschr. 1904. 30, 993.)

Untersuchungen über die Art der Ausnutzung von ternärem Kohlenstoff durch Pflanzen und Mikroben. Von P. Mazé. IV. Mitteilung. (Ann. de l'Institut Pasteur 1904. 18, 277.)

Die Zurückhaltung von Harnstoff im kranken Organismus. Von Ch. Achard und G. Pisseau. (La semaine médicale 1904. 24, 209.)

Über die Verwendung von chemisch reinem Wasserstoffsuperoxyd, besonders bei Haut- und Geschlechtskrankheiten. Von Paul Richter. (Therap. Monatsh. 1904, Mai.)

Dionin Merck. Von A. Rahn. (Therap. Monatsh. 1904, Mai.)

Das Wasserstoffsuperoxyd in der Stomatologie. Von Versluysen. („Anvers-médical“ 1904, No. 3.)

Therapeutische Mitteilungen über die Verwendbarkeit des Wasserstoffsuperoxydes. Von Edm. Nacht. (Ärztl. Zentral-Ztg. 1904. 16, No. 21—22.)

Einige Mitteilungen über Jodipin. Von M. Fränkl. (Wiener klin.-therap. Wochenschr. 1904, No. 15.)

Weitere Beobachtungen über Veronal als Schlafmittel. Von Pfeiffer. (D. medicin. Wochenschr. 1904, No. 20.)

Über Veronal. Von Herm. von Husen. (Psychiatr.-Neurolog. Wochenschr. 1904. 5, No. 6.)

Die therapeutischen Eigenschaften der Eucalyptusöle. Von E. M. Holmes. (Pharmac. Journ. 1904. 73, 80.)

Über die Sekretionsgeschwindigkeit des Pepsins beim Hunde. Von R. O. Herzog. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 41, 425.)

## 9. Hygiene. Bakteriologie.

### Hygienische Untersuchungen über Mehl und Brot.

#### XIII. Einige Beiträge zur Kenntnis der Mehl-, Teig- u. Brotsäuren.

Von Dombrowsky.

Die Azidität des Mehles ergab sich durch direkte Titration der mit Wasser angemischten Probe etwas höher als bei Titration des wässrigen Auszuges, nämlich zu 0,36—0,52 Proz. für Roggenmehl, 0,23—0,4 Proz. für Weizenmehl; mit Phenolphthalein als Indikator titriert, auf Trockensubstanz und als Milchsäure berechnet. Die Steigerung der Azidität bei Bereitung des Teiges ist nicht nur von der Dauer der Gärung und der Temperatur, sondern auch von der Menge des zugesetzten Wassers abhängig. Um Art und Menge der hierbei gebildeten Säuren festzustellen, mußte ein wässriger Auszug des Teiges hergestellt werden. Dies gelingt am vollständigsten durch Auskneten unter Wasser und Absetzenlassen der Stärke unter Eiskühlung. Von flüchtigen Säuren wurde nur Essigsäure (50,8 Proz. der Gesamtsäure), keine Ameisensäure nachgewiesen. Aus dem Rückstand gingen in Äther über 25,3 Proz. der Säuren, als Milchsäure berechnet, während der Rest den sauren Phosphaten zugeschrieben wird. Um den Einfluß der Mikroben zu untersuchen, mußte das Mehl sterilisiert werden. Hierbei versagte die Äther-Methode von Wollny wegen Anwesenheit sehr resistenter Sporen. Es wurde völlige Sterilisation durch Erhitzen im Autoklaven bis 139° (während 3 Min.) erreicht. In mit dem sterilen Mehl angemachtem Teige riefen die Säurebildner der Coligruppe aus Sauerteig und der Bazillus, dessen Sporen oben erwähnt wurden, in ziemlich ähnlicher Weise nur schwache Säurebildung hervor. Eine Steigerung der Azidität bewirkte Hefe mit oder ohne jene Bakterien. Von der Gesamtsäure des Teiges

gehen beim Backen in das Brot über bei Roggenbrot etwa 75 Proz., Graubrot etwa 70 Proz., Weizenbrot etwa 58,5 Proz. (Arch. Hyg. 1904. 50, 97.) *sp*

### Einige Händedesinfektionsversuche mit Sublamin-Acetonlösungen.

Von E. Thesing.

Die von Engels empfohlene alkoholische Lösung hat den Nachteil, daß das Sublamin darin nur teilweise gelöst ist und sich bei längerem Stehen vollständig abscheidet. Es zeigte sich, daß mit Aceton, dem 30 Proz. Wasser zugesetzt sind, eine klare Lösung erhalten werden kann, und Verf. stellte einige Versuche an, ob diese Lösung ebenso wie die alkoholische der wässrigen an Desinfektionswert überlegen sei. Diese Frage muß nach den Versuchsergebnissen verneint werden. (Arch. Hyg. 1904. 50, 267.) *sp*

### Beiträge zur Pathogenität der tuberkelbazillenähnlichen säurefesten Stäbchen.

Von Aladar Aujeszy.

Der Butterpilz von Rabinowitsch ist nicht nur für Meerschweinchen pathogen, sondern auch für graue Mäuse, Frösche, in geringem Grade anscheinend auch für Tauben. Der Thimotheebazillus Möllers ist auch ohne Butter pathogen, aber der Grad der Virulenz kann sehr verschieden sein und von verschiedenen Umständen abhängen. Noch weniger pathogen ist der Möllersche Mistbazillus, bezüglich dessen die Angaben von Lubarsch durchaus bestätigt werden. Der Grasbazillus II verursachte nach intraperitonealer Einverleibung typische Pseudotuberkulose, nach subkutaner nur einen lokalen Abszeß. Ein Teil der erkrankten Tiere gesundet wieder, ebenso wie nach Infektion mit dem Pseudoperlsuchtbazillus und dem Möllerschen Milchbazillus. Der Smegmabazillus desselben Autors ist für sich nicht pathogen, kann es aber werden, wenn er im Gemenge mit Butter oder Öl einverleibt wird. Für Korn Bac. friburgensis und Mycobacterium lacticola frib.  $\delta$  wurden die Angaben des Entdeckers im wesentlichen bestätigt. Ein von Marpmann aus Harn isolierter (wahrscheinlich aus dem Smegma stammender) säurefester Bazillus ist pathogen für Meerschweinchen und Frösche, wenig für Tauben, nicht für Kaninchen, bei denen er, selbst im Gemenge mit Öl intraperitoneal injiziert, nur Abmagerung hervorruft. Karlinskis säurefester Bazillus aus Nasenschleim ist, wie jener angab, für Meerschweinchen pathogen, im Gemenge mit Butter oder Öl kann er es auch für Kaninchen und Mäuse, gelegentlich auch für Tauben werden. Ein von Preis aus dem Nasenschleim einer perlsuchtverdächtigen Kuh isolierter säurefester Bazillus zeigte sich sehr wenig pathogen; er verursachte nur bei subkutaner Injektion zuweilen Abszesse. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 36, 415.) *sp*

Über die Identität des Loefflerschen Mäusetypusbazillus mit dem Paratyphusbazillus des Typus B. Von H. Bonhoff. (Arch. Hyg. 1904. 50, 222.)

Ein Beitrag zur Frage nach der ätiologischen Bedeutung gewisser Pflanzenpollenkörner für das Heufieber. Von H. Liefmann. (Ztschr. Hygiene 1904. 47, 153.)

Über die Behandlung von 300 von wütenden Wölfen gebissenen Personen im Bukarester pathologisch-bakteriologischen Institute. Von V. Babes. (Ztschr. Hygiene 1904. 47, 179.)

## II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

### Leuchtende Zinkblende.

Von A. S. Eakle und W. J. Sharwood.

Gewisse Mineralien zeigen beim Reiben oder Kratzen ein phosphoreszierendes Leuchten. Diese Eigenschaft war auch an der Zinkblende von Kapnik (Ungarn) bekannt. Über die Ursache jedoch weiß man bisher nichts. Nun wurde kürzlich in Mariposa County, Kalifornien, ein etwa 2 $\frac{1}{2}$  m starker Gang von Zinkblende gefunden, die beim Ritzen mit dem Messer einen leuchtenden Streifen hinterläßt. Die Erscheinung ist auch bei Tageslicht sichtbar und tritt schon beim Ritzen mit dem Fingernagel ein. Das Aussehen der Blende gleicht einem dunkelgrauen Schiefer. Das Erz ist ein Gemisch von Baryt, Zinkblende, mit etwas Bleiglanz und dunklen metallischen Körnern von Tetrahydrit. Als leuchtende Substanz wurde die Zinkblende ermittelt, denn die dunklen Körner lösen sich leichter als Blende, und der Rückstand leuchtete beim Reiben immer noch, dagegen zeigte nach völligem Lösen der Barytrückstand diese Eigenschaft nicht mehr. Manche Blendepartikelchen leuchten selbst unter Wasser, durch Rosten verliert jedoch die Blende diese Eigenschaft. Das Leuchten scheint an einige kristallinische Teilchen gebunden zu sein, denn auch Pulver davon leuchtet. Die Analyse ergab im unlöslichen Teile: 0,36 Wasser, 46,07 Baryt, 5,20 Tonerde, 5,30 Kieselsäure; im löslichen Teile: 31,60 ZnS, 4,08 FeS, 3,02 PbS, 2,00 Cu<sub>2</sub>S, 0,28 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und 0,54 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Cadmium und Mangan sind in Spuren, Calcium und Magnesium nicht vorhanden. In einigen Proben fanden sich Gold, Silber und Spuren von Tellur. Pyrit ist nicht vorhanden. Das spez. Gewicht ist 4,1. Uran und Radium konnten nicht gefunden werden. Ein anderes Muster leuchtender Blende von Eureka



(Nevada) bestand ebenfalls aus Blende, Bleiglanz und Baryt; diese Blende ist hellgelb. Eine andere Probe von der Ute-Grube bei Rico (Colorado) zeigte Teilchen leuchtender Blende in Gesellschaft von Bleiglanz und Manganerzen. Ein Anhalt für das Leuchten konnte nicht ermittelt werden. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 1000.) *u*

### Nochmals das Kohlenbecken der Campine.

Von B. Schulz-Briesen.

Die Anschlußarbeiten sind zwar noch nicht ganz zum Abschluß gekommen, immerhin ist aber ein gewisser Stillstand eingetreten. Lucien Denoël hat die Ergebnisse gesammelt, gruppiert und eingehend behandelt, die vom Verf. besprochen werden. Einige Profile zeigen den Zusammenhang der Campine-Ablagerung mit derjenigen in Holländisch-Limburg, sowie dem preussischen linksrheinischen Gebiete. Das Aufschlußgebiet bildet eine Zone von 80 km Länge und 12—20 km Breite und verläuft in nordöstlicher Richtung zwischen Antwerpen und Maastricht. Es sind Bohrungen bis zu 1000 und 1200 m Tiefe niedergebracht und haben reiche Kohlenflötze aufgeschlossen. Gegen Ost und West, an der Maas und bei Antwerpen, wird das Campine-Becken durch einen Devonrücken abgeschnitten. Denoël scheidet die Kohlenaufschlüsse in 5 Gruppen nach ihrem Gehalte an flüchtigen Bestandteilen (von 12 bis 40 Proz.), er schätzt die Mächtigkeit der Karbonschichten auf 2500 m, die des produktiven Teils auf 1800 m. Die Zahl der bauwürdigen Flötze gibt er zu 46 mit einer Gesamtmächtigkeit von 36 m an. (Im rheinisch-westfälischen Bezirke sind 76, im Becken von Mons 112 Flötze bekannt.) Interessant ist folgender Vergleich der Flötzhorizonte in Westfalen und der Campine:

#### A. Rheinisch-westfälischer Bezirk.

	Mächtigkeit der Schicht m	Zahl der Flötze	Verhältnis zwischen Kohle und Gestein in Proz.
I. Flammkohle . . . . .	880 . . . . .	20 . . . . .	3,0
II. Gaskohle . . . . .	300 . . . . .	10 . . . . .	3,6
III. Fett- und Eßkohle . . . . .	600 . . . . .	31 . . . . .	3,2
IV. Magerkohle } . . . . .	1050 . . . . .	15 . . . . .	1,0
V. " " } . . . . .	2780 . . . . .		

#### B. Campine-Becken.

	wahrscheinlich	bekannt		
I. Flammkohle . . . . .	620	500 . . . . .	10 . . . . .	1,6
II. Gaskohle . . . . .			12 . . . . .	3,2
III. Fett- und Eßkohle } . . . . .	680	680 . . . . .	18 . . . . .	3,5
IV. Magerkohle . . . . .				
V. " " . . . . .	790	700 . . . . .	7 . . . . .	1,0
(Glückauf 1904. 40, 722.)	2090			

## 12. Technologie.

### Die für Zementmörtel erforderliche Qualität des Sandes.

Die Bestimmungen für die Herstellung von Zement und Mörtel verlangen scharfen, reinen Sand, was einen Gehalt des Sandes an erdigen lehmigen und tonigen Beimengungen ausschließt. Andere Bestimmungen lassen bis zu 5 Proz. Verunreinigungen zu. C. E. Sherman beweist nun durch Untersuchungen, daß ein geringer Gehalt von Lehm und Ton keineswegs schädlich, sondern sogar vorteilhaft wirkt. Zu den Versuchen wurden Seesand, Grubensand und zerkleinerter Quarz benutzt, und zwar in Mischungen mit Zement im Verhältnis 3:1; diesen Proben wurden in wechselnden Mengen Lehm und Ton zugesetzt. Dabei ergab sich, daß die Mischung mit 15 Proz. Lehm und Ton am Ende eines Jahres die größte Festigkeit (in 10 von 12 Fällen) aufwies. Bei Mörtel, der sofort unter Wasser kommt, wirkt jedoch ein Zusatz von mehr als 8 Proz. nachteilig, da die Erhärtung zu lange dauert. Ganz ähnlich berichtet E. C. Clarke, daß ein Gehalt von 10 Proz. Lehm die Festigkeit nicht beeinträchtigt und ebenso der Wetterbeständigkeit innerhalb 2½ Jahre nicht geschadet habe. Sherman ist daher der Ansicht, daß häufig das Waschen des Sandes für Zementkonstruktionen unnütze Kosten mache; er führt als Beispiel die Golden Gate-Brücke im Yellowstone Park an. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 968.) *u*

### Über sodahaltiges Kesselspeisewasser und die Bildung von Ätznatron aus Soda im Dampfkessel.

Von J. Brand.

Das zur Verwendung kommende Kesselspeisewasser aus einem Tiefbrunnen (201 m) enthielt in 100 000 T.: Rückstand, bei 120° C. getrocknet, 28,0, Kalk 0,20, Magnesia 0,29, Schwefelsäure 0,92, kohlen-saures Natrium 23,5 T. Härte in deutschen Graden: 0,6. Nach 14-tägigem Speisen des Kessels mit diesem Wasser traten an den Armaturen des Kessels Krustenbildungen auf, die sich nach kurzer Zeit in bedenklicher Weise mehrten. Die weißlich graue Masse hatte folgende Zusammensetzung: 84,80 Proz. kohlen-saures Natrium, 1,60 Proz. Natriumhydroxyd, 5,48 Proz. schwefelsaures Natrium, 7,36 Proz. Wasser. Nachdem der Kessel 45 Tage mit diesem Wasser gespeist worden war, wurde das Wasser nicht mehr für sich allein verwendet, sondern zu gleichen Teilen mit einem Wasser von 16° Härte (die Erdalkalien waren in letzterem

Wasser an Kohlensäure gebunden) gemischt. Nach 8 Tagen wurde das Kesselwasser, das sich seit 53 Tagen im Kessel konzentriert hatte, untersucht. Das Wasser war durch einen suspendierten Niederschlag weißlich gefärbt. Nach kurzem Stehenlassen setzte sich ein weißer Absatz zu Boden, der aus kohlen-saurem Kalk und kohlen-saurer Magnesia bestand, das überstehende Wasser war klar und farblos. Das klare Wasser enthielt in 100 000 T.: Rückstand 1667 T., kohlen-saures Natrium 1176 T., Natriumhydroxyd 362 T. und schwefelsaures Natrium 100 T. Hieraus ergibt sich die auffallende Tatsache, daß durch die mehrwöchentliche Erhitzung des Wassers im Dampfkessel bei 7½ at, wobei es sich etwa 72-fach konzentriert hatte, ein großer Teil der Soda in Ätznatron umgewandelt worden war. Der bei 120° C. getrocknete Rückstand des Kesselwassers enthielt 21,7 Proz. Ätznatron. Den Grund des Undichtwerdens führt Verf. in erster Linie auf den Mangel an Kesselsteinbildnern zurück. Die Kesselwandung, wie überhaupt Eisenteile, zeigten sich nicht angegriffen. Der Vorgang der Ätznatronbildung ließe sich vielleicht so erklären, daß die im Wasser vorhandene kohlen-saure Magnesia eine vermittelnde Rolle hierbei spielt. Diese verliert bei dem hohen Drucke und den Temperaturen, welche im Dampfkessel herrschen, ihre Kohlensäure und verwandelt sich in Magnesiumhydroxyd. Dieses setzt sich mit dem kohlen-sauren Natrium um unter Bildung von Ätznatron und kohlen-saurer Magnesia. Letztere wird sich nun von neuem spalten und wird imstande sein, neue Mengen von Soda zu zerlegen. Verf. weist weiter auf die einschlägigen Arbeiten von Leighton<sup>15)</sup>, sowie Küster und Grüters<sup>16)</sup> hin. (Ztschr. ges. Brauw. 1904. 27, 456.) *q*

### Das Bitumen der Braunkohle.

Von Scheithauer.

Alle Braunkohlen enthalten Bitumen, Feuerkohlen durchschnittlich 2—3 Proz., Schmelzkohlen bis 30 Proz. und darüber, die bitumenreichste Schmelzkohle, der Pyropissit enthielt 40 Proz. und mehr, wird aber wegen Erschöpfung der Lager nicht mehr gewonnen. Die Entstehung des Bitumens ist noch nicht aufgeklärt; während es die einen vom Harz der Bäume der Tertiärzeit ableiten, erklären es andere, unter ihnen Krämer und Spilker, für ein Produkt wachsbildender Algen. Das aus der Kohle durch Extraktion mittels Benzols gewonnene Bitumen stellt eine gelb bis dunkelbraun gefärbte, in der Regel spröde Masse dar, die zwischen 70 und 80° schmilzt. Es ist ein Gemisch zahlreicher Körper, unter denen hochmolekulare einsäurige Ester vorwalten, daneben kommen noch freie Säuren und schwefelhaltige Verbindungen vor; bei der trockenen Destillation liefert es einen äußerst paraffinreichen Braunkohlenteer, und auf diesem Verhalten hat sich die ganze Schwelindustrie aufgebaut. Ramdohr suchte die Zersetzung des Bitumens durch Einleiten von Wasserdampf in die Schwelöfen zu verhüten, den gleichen Zweck erreicht von Boyen durch Destillation der grubenfeuchten Kohle mit überhitztem Wasserdampfe oder durch Extraktion der getrockneten mit Benzin. Das gereinigte Bitumen kommt unter dem Namen Montanwachs in den Handel und dient hauptsächlich als Ersatz für das immer seltener werdende Ceresin; leider sind bitumenreiche, extraktionswürdige Kohlen jetzt sehr selten. Für die Brikettierfähigkeit von Kohlen ist ein gewisser Bitumengehalt von großem Einfluß, dergestalt, daß sich weder sehr bitumenreiche Kohlen, noch bitumenfreie für die Brikettierung eignen; im Brikett dient das Bitumen als Bindemittel der Kohle, deren Sprödigkeit, Wassergehalt und Körnung allerdings auch von Einfluß sind. Durch Brikettierungsversuche mit verschiedenen Materialien, bitumenhaltigen wie bitumenfreien, sucht Verf. seine Anschauungen zu belegen und erörtert schließlich noch die Brikettierfähigkeit verschiedener Brennstoffe. (Braunkohle 1904. 3, 97.) *g*

### Über die Preßdiffusion.

Von Hýroš.

Verf. macht einige nähere Angaben über das genannte, seit 4 Jahren ausgearbeitete Verfahren, das eine geringe Menge sehr dichten Saftes und völlig erschöpfte Schnitte von hoher Trockensubstanz liefert, nur wenig Betriebswasser verlangt und kein Abfallwasser ergibt. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1904. 28, 461.) *λ*

### Kontinuierliche Preßdiffusion.

Von Hýroš und Rak.

Zur Ausführung ihres schon früher beschriebenen, auf einer Kombination von Diffusion und Pressung beruhenden Verfahrens haben die Erfinder in der Zuckerfabrik Böhmischbrod einen Probeapparat aufgestellt, der mittels 7 Gefäße binnen 24 Std. 3600 kg Rüben verarbeitet. Man erhält binnen 40 Min. einen Saft von der Konzentration des Rübensaftes und von höherer als der bisher erzielten Reinheit und 30 Proz. Schnitte von 22 Proz. Trockensubstanz mit nur 1 Proz. Zucker; die Verarbeitung solcher Säfte und die Trocknung solcher Schnitte vollzieht sich rasch, leicht und billig, ferner fallen die Abgangswässer völlig fort, und es sind daher erhebliche Ersparnisse zu erwarten. Für die

<sup>15)</sup> Chem. News 1903. 87, 64.

<sup>16)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 106.



kommende Kampagne wird mit einer Batterie im großen gearbeitet werden. (Österr. Ztschr. Zuckerind. 1904. 33, 360.)

Falls die jahrelangen Bemühungen der Erfinder tatsächlich zu diesem Erfolge führen, wäre der Fortschritt ein sehr beträchtlicher, und das Resultat ginge weit über das von Steffen angekündigte hinaus, da dieser bekanntlich einen sehr großen Teil des Zuckers der Rübe verloren gehen läßt, bzw. nur in Form der sogen. Zuckerschnitte gewinnt, für die, um eine Rentabilität zu ermöglichen, ein hoher, nach den meisten Fachleuten für die Dauer unhaltbarer Wert in die Berechnung eingesetzt wird.

### Sättigungsverhältnisse unreiner Zuckerlösungen.

Von Schnell.

Da die Sättigungskoeffizienten bei 55—20° C. für konstanten Wassergehalt gleich befunden wurden und die Nichtzuckermengen vom Dicksaft bis zur Melasse die nämlichen bleiben, so dürfte die Temperatur nicht die zuckerlösenden Eigenschaften des Nichtzuckers als solchen beeinflussen, sondern nur die des Wassers. Auf Grund dieser Voraussetzung wurden Tabellen berechnet, die sich beim praktischen Gebrauche gut bewährten, jedoch der Nachprüfung empfohlen werden. (Zentralbl. Zuckerind. 1904. 12, 1050.)

### Das Kalken der Rübensäfte.

Von Prangey und Grobert.

Die Verf. können Aulards Ansichten durchaus nicht teilen und halten ihre früheren Angaben aufrecht, denen gemäß die heißen Säfte an geeigneter Stelle des Betriebes entsprechend mit Kalk zu behandeln sind. (Bull. Ass. Chim. 1904. 21, 1241.)

### Verdampfapparate für Zuckerfabriken.

Von Aulard.

Verf. empfiehlt die Einführung des bekannten, in der Alkali-Industrie vortrefflich bewährten Apparates von Kestner in Lille, dessen Prinzipien und Ausführungsformen er in ausführlicher Weise schildert. (Sucr. Belge 1904. 32, 501.)

### Mechanische Behelfe bei Verdampfung und Verkoehung.

Von Gröger.

In diesem Abschnitte bespricht Verf. die Konstruktionen von Vakuum, Kondensator und Saftfänger und gibt eine große Anzahl zugehöriger Abbildungen. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1904. 33, 376.)

### Wärmeverluste in Zuckerfabriken.

Von Claassen.

Für einen bestimmten Fall wurde folgende, im ganzen genügend zutreffende Berechnung aufgestellt: Auf 100 kg Rüben wurden aus Speisewasser von 95° 63 kg Dampf erzeugt; es werden hiervon kg Dampf von gleichfalls 560 Kalorien (bezw. Proz. der eingeführten Dampfwärme) aufgewandt: für Arbeitsleistung in den Maschinen 2,0 (3,2); für Abkühlung in Rohrleitungen und Zylindern 4,0 (6,3); Verlust im Fallwasser 29,0 (46,0); Verlust im überschüssigen Brüdenwasser 8,0 (12,7); Verlust in Füllmassen und Zuckern 1,0 (1,6); Verlust in ausgelaugten Schnitten und Diffusionsabwässern 5,0 (8,0); Verlust im Filterpreßschlamm 1,0 (1,6); für Abkühlung der Säfte in Leitungen, Pfannen usw. 8,0 (12,7); unbestimmte Verluste durch Undichtigkeiten, Ausdämpfen usw. 5,0 (7,9). Die Frage nach der Art der Verbesserungen und ihrer Rentabilität kann nur von Fall zu Fall gelöst werden. (Zentralbl. Zuckerind. 1904. 12, 1002.)

### Füllmassenarbeit nach Krasnokoutski.

Von Claassen.

Die Angaben des genannten Technikers sind im wesentlichen unrichtig und fehlerhaft und können nur Verwirrung anrichten und irreleiten. (D. Zuckerind. 1904. 29, 1233.)

### Verarbeitung der Grünsirupe.

Von Krasnokoutski.

Verf. beschreibt die von ihm (in Rußland) befolgte, wie er glaubt, auf den Löslichkeitstabellen Herzfelds fußende Arbeitsweise, die bei gutem Kochen und genügend langem Rühren die Erzielung eines guten Nachproduktes und völlig ausgearbeiteter Melasse gestatten soll. (D. Zuckerind. 1904. 29, 1191.)

### Über Grünsirup-Verarbeitung.

Von Černý.

Verf. bespricht einige der in Österreich üblichen (ihrem Wesen nach schon bekannten) Arbeits- und Kochmethoden, u. a. die von Witkowicz, Maranz-Müller, Kohn und Berounsky, die sämtlich aus Grünsirupen von richtiger Reinheit und Alkalität, bei 24—40 Std. Koch- und 5—10 Tagen Rührdauer, ein gutes Nachprodukt von 87—88 Rd. und Melasse von 61—62 Reinheit ergeben. Der Grünsirup darf aber, falls dieses Ziel erreicht werden soll, nicht über 78 Reinheit haben, was man am besten erreicht, indem man die erste Füllmasse nur kurz abschleudert. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1904. 28, 479.)

Daß man, um gutes Nachprodukt und gute Melasse zu erhalten, „mehr, wenn auch schlechteres Erstprodukt machen soll“ (S. 485), ist eine Forderung, die man füglich als Verirrung bezeichnen darf! — Wenn übrigens, wie vorausgesetzt, die gegebenen Beschreibungen zutreffen, so stehen die erwähnten Verfahren dem Claassenschen ganz bedeutend nach.

### Über Leuconostoc.

Von Winter.

Verf. erinnert daran, daß die Hauptmasse der Leuconostoc-Gallerte nicht aus Dextran besteht (das sich vielmehr erst unter dem Einflusse des Kalkes bildet), sondern aus einer zwischen Dextran und Cellulose stehenden, am besten als „Cellulan“ zu bezeichnenden Masse. Wie Zopf nachwies, tritt Leuconostoc primär in nackter, sodann erst in einer mit Gallerthülle versehenen Form auf; unter geeigneten Umständen, zu denen besonders auch Erschütterungen gehören, ballen sich die Zoogloen rasch zu größeren schleimigen Gallertmassen zusammen, und in der Praxis ist es tatsächlich vorgekommen, daß 1000 l Saft in 10 Min., 5000 l verdünnte Melasse in 12 Std. zu einer breiigen Gallertmasse erstarrten. In analytischer Hinsicht glaubt Verf. nicht, daß das Auftreten des Leuconostoc im allgemeinen merkliche Störungen bewirke. (Zentralbl. Zuckerind. 1904. 12, 979.)

### Über Raffinationsbetrieb.

Von Gröger.

Verf. kommt, unter Berücksichtigung der von Molenda gemachten Einwände, auf seine Berechnung hinsichtlich des Einflusses der Rendementhöhe auf die Rentabilität zurück und gibt berichtigte Tabellen der Werte. Er bespricht sodann den technischen Wert des sog. Rendements, zeigt, daß dieses bei vielen Zuckern (1,2 Proz. Verlust an Polarisationszucker vorausgesetzt) nicht ausbringbar ist, und macht auf die Notwendigkeit der Kontrolle des Raffineriebetriebes durch die Inversionsmethode aufmerksam. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1904. 33, 390.)

Auf die völlige technische Wertlosigkeit des sog. „Rendement-Begriffes“ hat Ref. seit langen Jahren immer wieder hingewiesen; desgl. nimmt er seit 15 Jahren die Kontrolle mittels der Inversionsanalyse vor, worin ihm, in Deutschland wenigstens, einige Fabriken nachgefolgt sind.

### Über Strontiansaccharate.

Von Woelm.

Verf. bespricht die Darstellungs- und Kristallisationsverhältnisse des Mono- und Bisaccharates, zieht einige Folgerungen betreffs Analyse der Glühmassen und erwähnt, daß sich heißes Bisaccharat (in größeren Mengen) nach mehrstündigem allmählichem Auskühlen wieder stark erhitzt (bis 90°), wobei unter Gasentwicklung Ameisen-, Essig- und Milchsäure, sowie sehr viel Oxalsäure entstehen. (D. Zuckerind. 1904. 29, 1264.)

### Zinn in Demerara-Zucker.

Von Lubbock.

Verf. findet den von Pitsch ermittelten Zinngehalt von 0,01 Proz. bedeutungslos, erklärt es aber für auffällig, daß er in dunklen und hellen Kristallen gleich hoch war, obwohl nur letztere mit Zinnsalzen gebleicht werden. (Internat. Sugar Journ. 1904. 6, 356.)

### Rüben- und Rohrzucker.

Der (anonyme) Verfasser bespricht zunächst wieder die „vielfach praktisch bewährte“ Tatsache, daß die Bienen nur Rohrzucker genießen sollen, Rübenzucker aber nicht berühren; nicht durch zinnhaltigen Demerara-Zucker werden sie getötet, wohl aber durch „vermutlich“ mit Anilinfarben gefärbten Rübenzucker (obwohl sie ihn nicht berühren?! D. Ref.). Es ist überhaupt nicht bewiesen, und von Pitsch gar nicht ausdrücklich behauptet worden, daß Zucker giftig sind, wenn sie reine Zinnsalze enthalten; wendet man unreine an, dann ist die Möglichkeit allerdings ebenso vorhanden wie bei dem Bier, das mit unreinem, nämlich arsenhaltigem Stärkezucker gebraut worden war; auch enthalten fast alle Büchsenkonserven Zinn, ohne deshalb giftig zu sein. Rüben- und Rohrzucker sind ebensowenig identisch wie Alkohol aus Kartoffeln und Korn, wengleich die Chemiker, „die nur für Formeln Interesse haben“, bisher die chemische Differenz nicht finden konnten, und es ist entweder Unwissenheit oder absichtliche Irreleitung, wenn behauptet wird, irgend ein kontinentaler Zucker enthalte z. B. 99 Proz. „Rohrzucker“; Rübenzucker besitzt auch stets einen großen Gehalt an kohlen-saurem Alkali, der seine Süßigkeit und sein Aroma bedeutend minderwertig macht. (Internat. Sugar Journ. 1904. 6, 312.)

Nichts ist trauriger zu sehen, als wenn die Wissenschaft zu geschäftlichen Zwecken mißbraucht wird! Nicht nur der Dichter, sondern auch der Forscher „soll auf einer höh'eren Warte stehen als auf der Zinne der Partei“.

### Zuckerrohr-Stroh.

Von Villiers.

Villiers in Réunion hat Apparate und Verfahren erfunden, um aus der Bagasse „Stroh“ darzustellen, d. h. ein Material, daß man so wie Stroh mit Erfolg zu Hüten und anderen Geflechten verarbeiten kann. (Journ. fabr. sucre 1904. 45, 27.)

### Die Zusammensetzung der aus verschiedenen Gerbmaterien und Gerbextrakten hergestellten Brühen von gleicher Konzentration.

Von Johannes Paessler.

Bei der Beurteilung und Bewertung von Gerbebrühen nach dem spez. Gewichte ist zu berücksichtigen, daß die Dichte nicht nur durch den Gerbstoff, sondern auch durch die löslichen Nichtgerbstoffe bedingt wird:



100 ccm einer Brühe von 2° Bé. = 1,014 spez. Gew. = 14° Barkometer enthalten:	Gerbende Substanz	Nicht- gerbstoffe	100 ccm einer Brühe von 2° Bé. = 1,014 spez. Gew. = 14° Barkometer enthalten:	Gerbende Substanz	Nicht- gerbstoffe
Myrobalanenextrakt . . .	1,8 . . .	1,2	Kastanienholzextrakt . . .	2,5 . . .	1,2
Sumach . . . . .	1,9 . . .	1,4	Knoppere . . . . .	2,5 . . .	0,8
Fichtenrinde . . . . .	2,1 . . .	1,7	Würfel-Gambir . . . . .	2,6 . . .	1,0
Dividivi . . . . .	2,2 . . .	1,1	Mimosarinde . . . . .	2,9 . . .	0,6
Eichenrinde . . . . .	2,2 . . .	1,2	Quebrachoextrakt, kalt- löslich . . . . .	3,1 . . .	0,6
Eichenholzextrakt . . . . .	2,3 . . .	1,4	Mangroverinde . . . . .	3,4 . . .	0,5
Myrobalanen . . . . .	2,3 . . .	1,0	Quebrachoextrakt, regul. . . . .	3,8 . . .	0,3
Valonea . . . . .	2,5 . . .	0,9	Quebrachoholz . . . . .	3,9 . . .	0,3
Trillo . . . . .	2,5 . . .	0,8			

Bei gebrauchten Brühen tritt natürlich eine Verschiebung in dem Verhältnis zwischen Gerbstoff und Nichtgerbstoff ein. (D. Gerber-Ztg. 1904. 27, No. 21, 22, 23.)  $\pi$

### Verfälschung von Gerbmateriale. Valonea und Sumach.

Von J. Gordon Parker.

In Smyrna werden als Fälschungsmittel für Valonea Sand, kleine Kieselsteine, gemahlene Valonea-Eicheln und -Zweige offen verkauft; eine Fabrik in der Nähe von Smyrna produziert davon über 2500 t im Jahre. Unverfälschte Valonea und Schuppen sollten nicht mehr als 1 Proz. Mineralstoffe enthalten; vier analysierte Proben zeigten aber 3,2 Proz., 5,8 Proz., 7,4 Proz. und 12 Proz. Mineralstoffe. Sumach, welcher fast immer in gemahlenem Zustande bezogen wird, kann leicht mit gemahlenen Stengeln oder durch Regen beschädigten Blättern der Sumachpflanze oder mit gerbstoffarmen Blättern ähnlicher Pflanzen (*Pistacia Lentiscus* und *Tamarix Africana*) oder auch mit feinem Sande verfälscht sein. Reiner Sumach sollte nicht mehr als 2 Proz. Asche enthalten, sein Gerbstoffgehalt beträgt bis etwa 28 Proz. (Ledermarkt, Collegium 1904, 174, 177.)  $\pi$

### Zur Gerbmaterialeverfälschung.

Von Johannes Paessler.

Die starke Verfälschung, welche Valonea jetzt in Smyrna erleiden soll, machte sich in den von der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie in der letzten Zeit untersuchten Proben nicht bemerkbar. (D. Gerber-Ztg. 1904. 47, No. 56, 57.)  $\pi$

### Über die Veränderlichkeit der Gerbstoffgehalte der aus verschiedenen

### Gerbmateriale und Gerbextrakten hergestellten Brühen.

Von Johannes Paessler.

Aus Versuchen mit Auszügen und Lösungen von 2° Bé. der verschiedenen Gerbmateriale und Extrakte ergibt sich ein sehr verschiedenes Verhalten der Brühen beim Stehenlassen an der Luft hinsichtlich des Gerbstoffgehaltes. Mimosenrinde, Mangroverrinde, Sumach, Quebrachoholz und dessen Extrakte, sowie Gambir zeigen in Brühen von 2° Bé. selbst nach 60-tägigem Stehen keine oder keine merkliche Abnahme des Gerbstoffgehaltes; Eichenrinde, Fichtenrinde, Knoppere und wahrscheinlich auch Eichenholz- und Kastanienholzextrakt zeigen eine mittlere Abnahme des Gerbstoffgehaltes (um 8—16 Proz.), während die Brühen von Trillo, Myrobalanen, Valonea und Dividivi nach 60 Tagen unter Abscheidung unlöslicher Ellagsäure und dergl. 23—29 Proz. des Gerbstoffgehaltes verlieren. (D. Gerberztg. 1904. 47, No. 60—64.)  $\pi$

### Das Kühlen der Gerbstoffbrühen nach der Extraktion.

Die bei heißer Extraktion mit in Lösung gehenden Farbstoffe, harzartige Körper und andere Nichtgerbstoffe, fallen zum Teil in der Kälte wieder aus und schlagen sich an der Oberfläche der Häute nieder, wodurch mißfarbige Leder mit rauher, brüchiger Narbe entstehen und die Gerbung verlangsamt wird. Deswegen ist eine Abkühlung der Brühen nötig, zu welcher verschiedene näher beschriebene Methoden dienen können. Luftkühlung bewirkt Infektion mit Luftkeimen, welche rasche Gärung und Säuerung der Brühen verursachen. (Gerber 1904. 30, 50.)  $\pi$

### Die Fabrikation des Palmetto-Extraktes.

Von B. Kohnstein.

Die Halbgerbstoffe, eine Gattung von Gerbmateriale, die bei einem verhältnismäßig hohen Prozentsatze von analytischem Gerbstoff und Nichtgerbstoffen geringes Gerbvormögen zeigen, haben seit dem Aufschwunge der Chromgerbung an Bedeutung gewonnen, indem sie mit letzterer Gerbungsort in Kombination sehr gute Resultate ergaben. Hierher gehört auch das Palmetto-Extrakt, erzeugt aus den Wurzeln einer Fächerpalme (*Sabac serrulapa*), welche in Georgia und Florida kolossale Flächen bedeckt. Die bis 1½ m langen und 10—12 cm dicken Wurzelstöcke des auf dem Boden schleichenden Strauches liefern außer dem Gerbextrakt in den Wurzelgefäßbündeln Material zur Bürstenfabrikation, die restlichen Holzbestandteile Feuerungsmaterial, die silicat- und phosphorsäurereiche Asche Dünger, die Blätter Seegrassersatz als Polstermaterial, die Früchte und ihr Öl geschätzte Medikamente. Zur Gewinnung des Palmetto-Extraktes werden die Wurzelstöcke in der Nähe des Fundortes in alten Rohrzuckerpressen unter hohem Druck gepreßt und der abfließende Saft sofort im Vakuum eingedampft. (Gerber 1904. 30, 112.)  $\pi$

### Verbesserte Methode des Einsalzens.

Von Alfred Seymour-Jones.

Ameisensäure in 0,25-proz. Lösung, sowie weiße Holzessigsäure in 0,10—0,20-proz. Lösung konservieren gekalkte und gewässerte Häute, wenn diese nachdem noch mit einer gesättigten Lösung von Kochsalz behandelt werden, ohne die Haut sonst irgendwie schädlich zu beeinflussen. (Ledermarkt, Collegium 1904, 186.)  $\pi$

### Milchsäure als Beizmittel in der Gerberei.

Von H. T. Aumack jun.

Milchsäure kann nicht die Kot- und Kleienbeize in ihren bakteriologischen und chemischen Wirkungen ersetzen, ist aber besonders für diejenigen Lederarten, bei denen bei gleichmäßigem Gefüge und fester Narbe möglichst hohes Gewicht und hohe Zugfestigkeit verlangt werden, das beste chemische Entkalkungsmittel. Um ein Leder mit weicheren Narben und elastischer Faser herzustellen, läßt man der Milchsäurebehandlung eine solche mit Borax (60—120 g in 100 l) folgen. Milchsäure entkalkt nur die Haut, läßt sie aber nicht verfallen, hierzu ist eine nachträgliche Kotbeize nötig. (D. Gerber-Ztg. 1904. 47, No. 54, 55.)  $\pi$

### Das Ausschlagen der Chromleder.

Von W. Eitner.

Bei den verschiedenen Arten von Chromleder tritt oft ein starker weißer Belag oder auch nur eine leichte Auswitterung ein, wodurch die Narbe einen grauen Schleier erhält und matt erscheint. Dieser Ausschlag rührt von Fett her und besteht aus Kristalloiden fester Fettsäuren, zumeist Palmitinsäure; er kann hervorgerufen werden durch das natürliche eingewachsene Fett (bei Schaf- und Zickelmateriale), aber natürliches an der Fleischseite anhängendes Fett, am häufigsten aber durch die bei der Gerbung und Appretur verwendeten Fett- und Ölarten. Am meisten zur Ausscheidung des Palmitins und der Palmitinsäure neigen Knochenöl und Klauenöl, welche deswegen vor der Verwendung von dem sich bei niedrigerer Temperatur abscheidenden Stearin und Palmitin befreit werden müssen. Durch Zusatz von leichtem Mineralöl verliert das Knochenöl die Fähigkeit zum Ausschlagen, wird aber auch in seiner Fettungswirkung beeinträchtigt. Als Imitation wird das aus Schweinefett abgepreßte Lardöl verkauft; auch der Handelsdegras kann infolge seines Gehaltes an Manipulationsfetten zum Ausschlagen Veranlassung geben. Am sichersten läßt sich das Ausschlagen durch Verwendung der Lickerseife von Goldbergs Eidam-Jungbunzlau vermeiden, welche sich mit reinem Moëllon als Fettstoff mit jedem Quantum Wasser zu einer braunen, klaren Flüssigkeit verdünnen läßt. Für die Anwendung dieses Moëllonlickers werden Vorschriften für die verschiedenen Lederarten gegeben. (Gerber 1904. 30, 65.)  $\pi$

Die Formen, in denen der Schwefel in Kohlen vorkommt, ihre Heizwerte und ihre Wirkungen auf die Genauigkeit der Heizkraft, berechnet nach Dulongs Formel. Von E. E. Sommermeier. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 26, 555.)

Lehmkuhls Verfahren in Culmsee. Von Lehmkuhl. (D. Zuckerind. 1904. 29, 1196.)

Heizversuche und Heizwertbestimmungen. Von Heinze. (Zentralbl. Zuckerind. 1904. 12, 1003.)

Zentral-Zuckerfabriken in Queensland. (Internat. Sugar Journ. 1904. 6, 329.)

Die Verkocher der Zuckerfabriken. Von Daude. (Ztschr. Zuckerind. 1904. 54, 803.)

Neue Rohzucker-Zentrifuge. Von Hampl. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1904. 28, 472.)

Fabrikation von echtem Känguruhleder und Känguruhimitation. Von B. Kohnstein. (Gerber 1904. 30, 98, 112, 145.)

Kumulatives Vorkommnis in der Sohlledergerberei. Von W. Eitner. (Gerber 1904. 30, 159.)

Kittfähigkeit von Treibriemenleder. Von W. Eitner. (Gerber 1904. 30, 81.)

Narbenbruch und mürbes Leder. (Gerber 1904. 30, 17.)

### 14. Berg- und Hüttenwesen.

#### Plan einer neuen Methode zur Verhüttung von Zinkerzen.

Von F. Kellermann.

Der neue Hüttenprozeß wird anstatt in Muffeln in einem Schacht-ofen ausgeführt, der Betrieb soll kontinuierlich sein und größere Produktionen ermöglichen. Erz, Reduktionsmittel und Fluß werden von oben gegichtet, die Zinkdämpfe und Gase sollen oben in einem Gasfange gesammelt werden, Zink soll sich in Vorlagen kondensieren, die Gase durch diese entweichen. Hauptbedingung ist die Erzielung einer flüssigen Schlacke durch passende Zuschläge, die unten am Ofen kontinuierlich abfließen soll. Man gibt in den Ofen einen Kohlenstoffüberschuß und führt die zum Schmelzen nötige Hitze dem Ofenschachte von außen durch Feuerzüge zu. Verf. gibt eine Beschreibung und Zeichnung, wie er sich die Ausführung des Schmelzofens denkt, und führt eine Be-



rechnung für die Beschickung durch. Als Flußmittel soll Flußspat dienen, jede Gicht soll nur 5 Stunden im Feuer bleiben, der Zinkverlust wird zu 20 Proz. angesetzt. Theoretisch wird ein Steinkohlenverbrauch von 323 kg für 100 kg Zink berechnet, wobei jedoch die zum Rösten der Zinkblende nötige Kohlenmenge nicht eingeschlossen ist. Ein Ofen soll täglich 842 kg Zink liefern. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. 1904. 63, 369.)

Der praktische Versuch dürfte obige Annahmen nicht bestätigen! u

**Pyritschmelzen. II.**

Von Edward D. Peters.

Diesmal behandelt Verf. die Frage der Anwendung heißen Windes. An Orten, wo Eisensulfide im Überfluß zur Verfügung stehen, durch deren Oxydation große Hitze erzeugt wird, fallen natürlich die Vorteile des Warmwindes nicht so in die Augen wie dort, wo die Charge erdig und kieselig ist, wenig Pyrit enthält und ein hoher Grad der Anreicherung verlangt wird. Im ersten Falle wird der große Wärmeüberschuß auch kalten Wind leicht auf die Temperatur der Schmelzzone erhitzen; je stärker man bläst, desto mehr Hitze wird erzeugt, der Pyrit brennt schnell ab, und die Anreicherung ist nur noch von der Kieselsäurezugabe abhängig. Im anderen Falle liefert der wenige Pyrit aber nicht genügend Hitze für die Schmelzung, auch die 3—4 Proz. Koks, welche das Wärmedefizit ausgleichen sollen, dürfen nicht vermehrt werden, oder es geht Schwefeleisen, ohne oxydiert zu werden, in den Kupferstein, die Anreicherung bleibt gering, die Schlacke wird zu kieselsäurereich, da ihr das Eisenoxydul fehlt, welches als Sulfür in den Stein ging. Man schwankt zwischen zwei Übeln: setzt man keinen Koks nach, so friert der Ofen aus Wärmemangel ein, setzt man Koks nach, so erzeugt man armen Stein, und der Ofen friert wegen zu kieselsäurereicher Schlacke ein. In solchem Falle ist der heiße Wind nicht nur vorteilhaft, sondern unerlässlich. Man kann 2—6 Proz. Koks im Ofen brauchen und doch noch so viel Luft einblasen, um eine genügend oxydierende Atmosphäre zu haben, um alles zu verschlacken. Wenn die Charge aber in die Schmelzzone kommt, so fehlt es an Hitze, denn die oxydierbaren Substanzen sind bereits oxydiert, die Kieselsäure braucht aber mehr Wärme, um sich mit dem gebildeten Eisenoxyd zu verbinden, als die wenigen noch vorhandenen Sulfide liefern können. Da nun der Pyritofen nicht in ähnlicher Weise Wärme nachliefern kann wie die Wände eines heißen Konverters, so muß heißer Wind die fehlenden Kalorien einführen, sonst friert die Charge ein. Hiervon hängt allein das Resultat des Schmelzprozesses ab. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 959.) u

**Der Monell-Prozeß.**

Mitgeteilt von Leo.

Auf den Homestead-Stahlwerken wird der Monell-Prozeß, eine Art des Martinverfahrens, in folgender Weise ausgeführt: Auf dem aus Magnesit hergestellten Herdboden werden zuerst 3 T. Kalkstein und 1—1,2 T. Eisenerze eingesetzt. Nach 1 1/2 Stunden, wenn das Erz dem Schmelzen nahe ist, setzt man 40 T. flüssiges Roheisen, welches direkt dem Hochofen entnommen ist, hinzu, es tritt eine sehr lebhaft Reaktion ein, Phosphor, Silicium und Mangan gehen schnell in die Schlacke (etwa 2 Std.), dann wird die Schlacke durch einen Stich an der Rückseite des Ofens fast ganz abgelassen. Jetzt hat der Stahl nachfolgende Zusammensetzung:

	Roheisen Proz.	Erz Proz.	Stahl A Proz.	Stahl B Proz.
C . . . . .	3,90	—	2,0—2,5	0,25—0,30
Si . . . . .	0,5—0,9	3,0	Spur	—
Mn . . . . .	0,8—0,9	0,1	0,1—0,15	0,38—0,40
P . . . . .	0,5—0,8	0,1	0,04	0,015—0,016
S . . . . .	0,04—0,07	—	0,04	0,024
Fe . . . . .	—	64,0	—	—

Durch weiteres Erhitzen des fast schlackenfreien Metallbades (A) wird die Entkohlung bis zum gewünschten Grade betrieben (B). Anfänglich setzte man noch zur Entkohlung 140—180 kg Erz zu. Die Schlacke enthält 20 Proz. Kieselsäure, 20—25 Proz. Eisen, 3—5 Proz. Phosphorsäure, 20—25 Proz. Kalk. Die Chargendauer beträgt 7 1/2—8 1/2 Std., man erhält auf Roheisen bezogen 100—102 Proz. Ausbringen und macht wöchentlich in 16—18 Hitzen 650—700 t Blöcke. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1904. 52, 355.) u

**Relative Entfernung**

**von Verunreinigungen beim Bessemern von Kupferstein.**

Von Allan Gibb.

Verf. wendet sich gegen die Ausführungen von R. van Liew über denselben Gegenstand. Jener habe die Gewichtsabnahme des Konverterinhaltes übersehen, die prozentische Zusammensetzung des Steines sei kein direktes Maß für die Entfernung der Verunreinigungen. Verf. rechnet dementsprechend die Resultate von Liew um, wonach sich eine Verschiebung der Wärmequellen in den einzelnen Stadien ergibt. Verf. vergleicht dann die Behandlung von Kupferstein im Bessemer-Konverter mit der im Flammofen. Seine Beobachtungen erstrecken sich auf sieben Zwischenstufen beim Flammofenprozeß. Ein Vergleich der graphischen Aufzeichnungen des Verlaufes der Entfernung der Fremdkörper bei beiden Prozessen zeigt eine außerordentlich große Ähnlichkeit der Kurven. Er

gibt inbezug auf den Verbleib, bezw. die Entfernung von Arsen, Antimon und Wismut bei beiden Prozessen folgende Übersicht:

	Arsen		Antimon		Wismut	
	Konverter Proz.	Flammofen Proz.	Konverter Proz.	Flammofen Proz.	Konverter Proz.	Flammofen Proz.
Im Kupfer . . . . .	16,0	34,0	27,0	30,0	4,0	7,0
In der Schlacke . . . . .	11,0	54,2	23,0	54,0	1,0	7,6
Verflüchtigt . . . . .	73,0	11,8	50,0	16,0	95,0	85,4
	84,0	66,0	73,0	70,0	96,0	93,0

Während Wismut bei beiden Verfahren durch Verflüchtigung weggeht, wird Antimon im Bessemerprozeß in der Hauptsache durch Verflüchtigung, im Flammofen durch Verschlackung beseitigt. Die verschiedene Wirkung beider Apparate beruht nach Ansicht des Verf. weniger auf der Art der Oxydation als auf der Art der Verschlackung. Konverterschlacke enthält nur wenig Kupfer (1—2,5 Proz.), Flammofenschlacke anfangs 6 Proz., am Schluß 40 Proz. Die starke Verschlackung beim Flammofenprozeß hängt zweifellos mit der langen Dauer der Operation zusammen. Beim Selecteur David gehen 70 Proz. vom Arsen und 72 Proz. vom Antimon in die Kupferböden. (Transact. Amer. Inst. of Min. Eng.) u

Aufbereitung der Mesabi-Eisenerze. Von D. E. Woodbridge. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 960.)

Die neuen Martin-Musteröfen der Carnegie Steel Co. bei Duquesne. Von C. W. Tideströms. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1904. 52, 340.)

Edlunds doppeltschließende Gichtvorrichtung. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1904. 52, 335.)

Der internationale Wettbewerb in Eisen und Stahl. Von Jüngst. (Glückauf 1904. 40, 716.)

Über die Bekämpfung von Grubenbränden. Von E. Loegel. (Glückauf 1904. 40, 724.)

**15. Elektrochemie. Elektrotechnik.**

**Zeitgrößen der Komplexbildung, Komplexkonstanten und atomistische Dimension.**

Von F. Haber.

Messungen der elektromotorischen Kraft einer Silber-<sub>10</sub>-Cyankalium-<sub>10</sub>-Silbernitrat-Silber-Kette hatten Ostwald entweder auf Unterschreitung der atomistischen Großdimensionen oder auf Zeitvorgänge von beispielloser Geschwindigkeit geführt. Verf. zeigt nun zunächst, daß sich die Dissoziationskonstante des Komplexes als das Verhältnis der Bildungszeit zur Zerfallzeit desselben bei Einheitswerten der bezüglichen Konzentrationen auffassen läßt, und kommt sodann zu dem Ergebnis, daß die Realität der winzigen Konzentrationen, die man aus elektromotorischen Kräften in Komplexlösungen berechnet, nicht ohne Willkür behauptet werden kann, und daß man sich nach atomistischer Vorstellungsart mit der Alkalität von Konzentrationen, die kleiner als die OH'-Konzentration in 1-ionennormaler Schwefelsäure sind, nicht ohne weiteres, mit Konzentrationen, die gleich oder kleiner sind als jene des Silbers in Cyansilberkalium, garnicht mehr abfinden kann. (Ztschr. Elektrochem. 1904. 10, 433.) d

**Fehlerquellen bei**

**Bestimmung des elektrischen Widerstandes von Bleisuperoxyd.**

Von Fr. Streintz.

Verf. macht darauf aufmerksam, daß bei den von Ferchland<sup>17)</sup> angestellten Versuchen zur Ermittlung des Widerstandes von Bleisuperoxyd in festen zusammengedrückten Zylindern eine Fehlerquelle in der Menge in ihnen auftretender Risse und Sprünge, die den Widerstand erhöhen, vorhanden sein müsse. Sodann zeigt er, daß an der Grenzfläche von Metall und Verbindung ein beträchtlicher Übergangswiderstand eintreten muß, und gibt an, wie er ihn zurzeit mit Hilfe zweier mittlerer Elektroden bestimmt hat, die er den zwei übrigen zufügte. Endlich tadelt er die Anwendung von Bleizuleitungen und findet es schließlich als nicht ausgeschlossen, daß die von ihm gefundene Zahl von 2,23 Ω erst eine obere Grenze des Widerstandes von Bleisuperoxyd darstellt. (Ztschr. Elektrochem. 1904. 10, 414.) d

**Elektrolytische Darstellung von Bromoform.**

Von E. Müller und R. Loebe.

Die Versuche wurden angestellt, um zu prüfen, ob die Darstellung des Bromoforms durch Elektrolyse einer Lösung von Bromkalium bei Gegenwart von Aceton, die Coughlin<sup>18)</sup> unter Anwendung eines Diaphragmas gelungen war, auch ohne ein solches möglich sei. Dies war der Fall, wenn zur Unschädlichmachung des auftretenden freien Alkalis ein Strom von Kohlensäure durch den Elektrolyten geleitet wurde. Da aber die Verf. bei ihren Versuchen einen Verlust von Stromarbeit von meist über 30 Proz. beobachteten, so suchten sie weiter deren Ursache zu ergründen. Eine sichere Entscheidung darüber haben sie aber nicht erbringen können. Nur so viel glauben sie festgestellt zu haben, daß die Stromverluste in einer neben der Bromoformbildung einhergehenden Erzeugung von Bromat begründet sind, wie man von vornherein annehmen konnte. (Ztschr. Elektrochem. 1904. 10, 409.) d

<sup>17)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 235.

<sup>18)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 48.



**Über die Zusammensetzung einiger Bäder für die Galvanostegie.**

Von R. Namias.

Vernickelung. Für diese empfiehlt Verf. folgendes von ihm erprobtes Bad: 40 g kristallisiertes Nickelsulfat, 25 g Ammoniumchlorid, 10 g Borsäure, 10 g Zitronensäure werden in Wasser gelöst und auf 1 l Flüssigkeit aufgefüllt. In diesem Bade übt die Borsäure eine sehr günstige Wirkung aus. — Versilberung. Verf. setzt dem allgemein verwendeten Bade, das durch Auflösen von frisch gefälltem Silbercyanid in einer Kaliumcyanidlösung bereitet wird, von Zeit zu Zeit etwas Kaliumcyanid und etwas einbasisches Kaliumcitrat als Pulver zu. — Verkupferung. Nach dem Verf. arbeiten die Bäder am besten und sind für alle Metalle verwendbar, welche Cyanid enthalten. Dessen Menge darf nicht einen zu großen Überschuss bilden. Der Zusatz eines Sulfites ist sehr vorteilhaft. Es ist von Vorteil, wenn das Endbad einen Überschuss von Alkali enthält, aber nur als Ammoniak oder Ammoniumcarbonat. Als Kupfersalz ist das Acetat vorzuziehen. Verf. bereitet hiernach die Lösung A in der Wärme und gibt unter Erhitzen die Lösung B hinzu. Lösung A: 30 g neutrales Kupferacetat, 30 g kristallisiertes Natriumsulfat, 5 g Ammoniumcarbonat, 500 g Wasser; Lösung B: 35 g 98—99-proz. Kaliumcyanid und 500 g Wasser. — Vermessung. Verf. gibt folgende Vorschrift für das Bad: 50 g Kupferacetat, 25 g trockenes Zinkchlorid, 250 g kristallisiertes Natriumsulfat, 35 g Ammoniumcarbonat, 110 g Kaliumcyanid werden auf 3 l Wasser gelöst. — Vergoldung. Das beste Bad wird erhalten, wenn man eine Lösung von reinem braunem Goldchlorid mit Ammoniak fällt und das Knallgold in einer 1-proz. Kaliumcyanidlösung auflöst. Die Lösung bringt man dann zum Sieden. Die Goldmenge muß mindestens 1 g in 1 l sein. Wenn man eine rote Vergoldung wünscht, so setzt man 0,5 g Kupferacetat auf je 1 g Gold hinzu. — Verplatinierung. Den Vorzug für diese verdient das Kaliumchloroplatinat  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ . Man kann das im Handel vorkommende einfach in Wasser gelöste Salz benutzen; mindestens 2 g Platinsalz in 1 l Wasser. Auch läßt sich die vorher lange Zeit mit neutralem Kaliumoxalat erhitzte Platinchloridlösung benutzen. — Verstählung. Man wendet einfach folgendes Bad an: 40 g reines kristallisiertes Ferrosulfat, 100 g Ammoniumchlorid in 1 l Wasser. Vorteilhaft setzt man diesem Bade noch 100 g Ammoniumcitrat zu, um das Ausfallen basischer Eisensalze besonders an der Anode zu verhindern. (*Monit. scient.* 1904. 4. Sér. 18, II, 487.)

**Riesentransformator.**

Während die größten Umformer bisher die waren, welche am Niagara eine Spannung von 2200 V. auf 50 V. herabsetzten, sind sie weitans übertroffen, durch die sechs, welche die Elektrochemische Gesellschaft der Romandie in Livet bei Grenoble aufstellen läßt. Drei davon sollen den auf 3500 V. gespannten Strom der Primärmaschine auf 32500 V. erhöhen, die drei anderen diese hohe Spannung wieder auf 5000 V. herabsetzen. Sie sind nach dem System Brown-Boveri, ein jeder für 2500 K. W.-A., gebaut und befinden sich in einem Ölbade, welches durch Wasser gekühlt wird. (*L'Électricien* 1904. 28, 16.) d

**Die Magnetitlampe.**

Von W. A. Holmes.

Der 7. Versammlung der amerikanischen National Electric Light Association hat Verf. einige Versuchsergebnisse mit der vor kurzem von Steinmetz hergestellten Magnetitlampe<sup>19)</sup> mitgeteilt. Danach soll eine 320 W.-Magnetitbogenlampe etwas mehr Licht geben als eine 340 W.-Lampe mit offenem, eine 460 W.-Lampe mit eingeschlossenem Lichtbogen. Ihr Hauptvorteil soll in der Gleichmäßigkeit der Lichtverteilung bestehen. Die Magnetitstäbe kosten etwa 40 Pf das Stück, und je nach der Dicke war ihre Lebensdauer von 63 bis 182 Stunden. Die mittlere Lebensdauer der kleineren Sorte hat sich zu 100 Stunden ergeben. Sie brennen in einer mit Löchern versehenen kugelförmigen Hülle, da ihre Verbrennungsprodukte müssen entweichen können. Man benutzt sie in Reihenschaltung anstatt der Lampen mit eingeschlossenem Lichtbogen. (*Electrical World and Engin.* 1904. 43, 1035.) d

**Das System Telefunken der Gesellschaft für drahtlose Telegraphie.**

Von Pfitzner.

Nachdem sich die Gesellschaften für Ausnutzung des Slaby-Arcoschen und Braunschen Systems der drahtlosen Telegraphie zu einem Unternehmen vereinigt haben, hat die neue Gesellschaft für drahtlose Telegraphie das System Telefunken ausarbeiten lassen, dessen hervorragendste Neuerung in den von Braun angegebenen Methoden zur Vergrößerung der Senderenergie besteht, im übrigen aber alles Brauchbare beibehalten hat. Die Einzelheiten des neuen Systems schildert die vorliegende Abhandlung. (*Elektrotechn. Ztschr.* 1904. 25, 523.) d

Über die Darstellung von reinem geschmolzenem Zinkchlorid und seine Elektrolyse. Von Siegfried Grünauer. (*Ztschr. anorgan. Chem.* 1904. 39, 389.)

Die elektrolytische Darstellung von Chloroform aus Aceton. Von J. E. Teeple. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 1904. 26, 536.)

<sup>19)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1904. 28, 192.

Elektrolyseur D. Tommasi für die Affinage des Kupfers. Von D. Tommasi. (*L'Électricien* 1904. 27, 401.)

Die anodische Zerstäubung des Kupfers. Von Fr. Fischer. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind nach einer umfangreicheren des Verf. bereits mitgeteilt<sup>20)</sup>. (*Ztschr. Elektrochem.* 1904. 10, 425.)

**16. Photochemie. Photographie.****Weitere Untersuchungen über Farbschleier.**

Von Lüppe-Cramer.

Verf. hat gefunden, daß durch Standentwicklung bei großem Sulfidgehalte und starker Verdünnung dichroitischer Schleier entsteht; dessen Entstehung wird durch besonders hohen Sulfidgehalt verhindert. Bei Standentwicklung mit Metol tritt der dichroitische Schleier nur bei Abwesenheit des Alkalis auf. Verf. schließt aus den Versuchen, daß zum Zustandekommen des dichroitischen Schleiers infolge Auflösung von Bromsilber in Sulfid ein bestimmtes Verhältnis von Reduktionskraft in der Entwicklerlösung gewahrt bleiben muß, welche nicht zu groß und nicht zu klein sein darf. Auch beim Eisenentwickler entsteht bei Zusatz großer Mengen von Thiosulfat ein dichroitischer Schleier, der allerdings nicht durch die Farbe, sondern erst unter dem Mikroskop als solcher erkannt wird. (*Phot. Korr.* 1904. 41, 167.) f

**Eine katalytische Blautönung.**

Von R. Namias.

Durch Einwirkung von Molybdänsäurelösung auf reduzierende Substanzen, wie Entwickler, metallisches Zink, Natriumthiosulfat, erhält man eine schön blau gefärbte Lösung. Verf. benutzt diese Reaktion zur Blautönung von Bromsilberdrucken, indem er sich folgende Lösungen herstellt: 10 g Molybdänsäure werden in 50 ccm verdünntem Ammoniak (1 T. konzentriertes Ammoniak auf 1 T. Wasser) gelöst und in 100 ccm Salpetersäure gegossen (1 T. Säure von 1,4 spez. Gew. und 1 T. Wasser); umgekehrt darf man nicht verfahren, da beim Eingießen der Säure in die Ammoniaklösung die Molybdänsäure ausfallen würde. 50 ccm dieser Molybdänsäurelösung werden kurz vor Gebrauch mit 150 ccm Wasser und 10 g Kaliummetabisulfid versetzt. In diese Lösung wird das vorher mit Wasser angefeuchtete Bild getaucht, bis die gewünschte Blautönung erzielt ist. Verf. glaubt, daß es sich bei dieser Blautönung um eine katalytische Reaktion des im Bilde vorhandenen Silbers auf das Bad handelt, welches sich in einem ziemlich labilen Zustande befindet. Das Vorhandensein des Silbers begünstigt die Reduktion der Molybdänsäure, und das Reduktionsprodukt fixiert sich auf dem Bilde. Daß das Silber keinen Anteil an der Reaktion hat, schließt Verf. aus der Tatsache, daß die getonte Kopie kein Silbersalz enthält, da Fixiernatronlösung keinerlei Einfluß auf das Bild hat und das Silber nur durch eine Mischung von Natriumthiosulfat und Blutlaugensalz aufgelöst wird. Der blaue Ton unterscheidet sich von dem durch den Eisenblauprozeß erhaltenen durch größere Beständigkeit und größere Schönheit; doch erhält man klare Weissen sehr schwierig, und die in der Schicht zurückgebliebenen Substanzen lassen sich nicht vollständig auswaschen. Behandlung mit Alkalien bewirkt auch die Zersetzung der blauen Substanz des Bildes. (*Atelier des Phot.* 1904. 9, 110.) f

**Das Arbeiten mit dem Tageslichtvergrößerungsapparat.**

Von Georg Hauberrißer.

Verf. macht darauf aufmerksam, daß über dem zu vergrößernden Negativ sich nur Himmel befinden darf, da auch der Tageslichtvergrößerungsapparat einen photographischen Aufnahmeapparat vorstellt, der nicht nur das Negativ, sondern auch vorstehende Häuser usw. aufnimmt. Bei Belichtungsversuchen muß man die Expositionszeit mindestens um die Hälfte oder das Doppelte verändern, da sich eine geringere Veränderung der Belichtungszeit auf dem Bilde kaum bemerkbar macht. Zur Entwicklung des belichteten Bromsilberpapiers empfiehlt Verf. hauptsächlich Edinol 1:20. Ein Säurebad nach dem Entwickeln ist nur beim Eisenoxalatentwickler nötig; bei Verwendung alkalischer Entwickler kann ein Säurebad Blasenbildung (durch Kohlensäureentwicklung) veranlassen. Zum Fixieren eignet sich ein schwach saures Fixierbad, wie es durch Zusatz von Acetonsulfid zum Natriumthiosulfat erzielt wird, am besten. Der schwarze und graue Ton der Bromsilberbilder läßt sich durch Ferricyanalsalze in bekannter Weise braun, rötlich, grün und blau färben. Zur Erzielung grüner Töne empfiehlt Verf. besonders die von Wintroppe herrührende Vorschrift: Gesättigte Lösung von Oxalsäure 120 ccm, Vanadiumchlorid 2 g, Eisenchlorid 1 g, Eisenoxalat 1 g, Wasser bis zu 2 l, rotes Blutlaugensalz 2 g. Die an sich geringe Haltbarkeit der getonten Vergrößerungen wird durch sorgfältiges, von Zeit zu Zeit zu wiederholendes Einreiben mit Cerat bedeutend erhöht. (*Phot. Rundschau* 1904. 18, 163.) f

Der Einfluß der Natur der Entwickler auf die Korngröße des reduzierten Silbers. Von A. und L. Lumière und E. Seyewetz. (*Rev. génér. Chim. pure et appliq.* 1904. 7, 282.)

<sup>20)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1904. 28, 200.