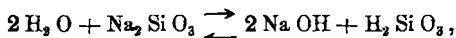


ab; das KBr wird zu KBrO oxydirt, dieses oxydirt das NH₃ zu Hydroxylamin, welches seinerseits wieder Goldlösung reducirt. Fehling'sche Lösung bildet aus seiner Weinsäure an der Anode Ameisensäure, und diese reducirt die Fehling'sche Lösung daselbst. Vermuthlich sind, wie Bodländer in der Discussion andeutete, alle diese Erscheinungen darauf zurückzuführen, dass die reducirende Kraft eines Stoffes allein nicht die Geschwindigkeit einer Reductionsreaction bestimmt, sondern auch der chemische Widerstand gemäss dem Ohm'schen Gesetz

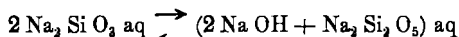
$$\text{Geschwindigkeit der Reaction} = \frac{\text{Treibende Kraft der Reaction}}{\text{Widerstand der Reaction}}$$

Alkohol hat z. B. eine starke reducirende Kraft, die aber wenig zur Geltung kommt, weil der chemische Widerstand gross ist. Das daraus durch Oxydation entstandene Aldehyd hat eine schwächere Reductionskraft, reducirt aber trotzdem schneller, weil der chemische Widerstand kleiner ist.

Jordis-Erlangen sprach eingehend über Silicate. Er reinigte Natriumsilicat durch wochenlange Dialyse und suchte die so gewonnene gelöste Kieselsäure zu concentriren. Es zeigte sich, dass die Kieselsäure um so weniger eindampfbar ist, je reiner sie ist, so dass daraus zu schliessen ist, dass die bisher beschriebenen hochprocentigen Kieselsäurelösungen überhaupt nicht colloidal gelöste Kieselsäure, sondern ein hochsaureres Silicat sind. Redner zieht den Schluss, dass es colloidal gelöste Kieselsäure überhaupt nicht gäbe. Reine Kieselsäure ist sehr schwer löslich, höchstens 1 Mol. in 100 Litern. Eine solche Lösung coagulirt nicht mehr bei Einwirkung von CO₂ oder NH₃, wie es die unreine, früher als colloidal bezeichnete Lösung thut; der Redner folgert, dass Kieselsäure ein amphoterer Elektrolyt ist, und hat Chlorverbindungen der Kieselsäure (Ersatz von OH durch Cl) hergestellt. — Bei der Untersuchung von gelöstem Natriumsilicat fand Redner durch Leitfähigkeitsmessungen, dass dies Salz nicht nach der Formel



sondern nach der Formel



in Lösung zerfallen ist, was ja auch schon Kohlrausch vorausgesetzt hatte. — Im Übrigen theilte Redner eine Anzahl Beobachtungen an Alkali- und Erdalkalisilicaten mit.

Zsigmondi-Jena sprach über colloidale Lösungen, speciell über die Lösung von Gold in Gläsern. Man nahm bisher an, dass

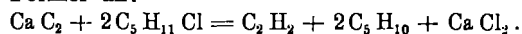
die verschiedene Farbe goldhaltiger Gläser auf die verschiedene Korngrösse des Goldes im Glase zurückzuführen ist. Zsigmondi bestimmte die Korngrösse nach einer neuen Methode und mit einem neuen Apparat und fand, dass sie nicht maassgebend ist für die Farbe.

Erwähnt sei noch zum Schluss, dass eine kleine Sammlung von Metallwolle (ähnlich wie Holzwolle) vorgezeigt wurde, die mit besonders geformten Fraissmessern gewonnen ist. Aus derselben waren durch Pressen Dynamobürsten und Accumulatorenplatten angefertigt. Eine Hand voll Zinkwolle wurde mit einem Streichholz angesteckt und brannte wie Papier ab.

Ueber einige neue Reactionen des Calciumcarbids und des Acetylen.

Von Dr. O. Sandmann.

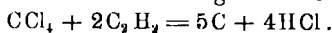
Das Carbid und das Acetylen bieten in Folge ihrer Reactionsfähigkeit dem Chemiker ein reiches Versuchsfeld. An anderer Stelle¹⁾ wurden bereits die verschiedensten Vorschläge für die Verwendung obiger Körper aufgezählt. Eine der jüngsten Erfindungen auf diesem Gebiete dürfte das an gleicher Stelle beschriebene Patent von Frank sein, der aus dem Acetylen bez. Carbid den Kohlenstoff mittelst Einwirkung von Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd in feinvertheiltem Zustande — als Russ — abscheidet. Über die Einwirkung von Amylchlorid auf Carbid berichtet P. Lefebvre in der Académie des sciences (Sitzung vom 9. April 1900). Derselbe leitete Amylchlorid über Calciumcarbid, das bis auf beginnende Rothgluth erhitzt war, und unterwarf die sich bildenden flüssigen Producte der fractionirten Destillation. Hierbei wurden chlorfreie Producte unter 45° siedend und chlorirte Producte oberhalb 75° siedend abgeschieden. Die erstere Gruppe bestand aus zwei Amylenen (S.-P. bei 31—32° und 35—37°) und α -Methyläthyläthylen und Trimethyläthylen (S.-P. 37—39°), die zweite Gruppe aus Amylchloriden und Benzol. Die gleichzeitig erhaltenen Gase setzten sich aus Acetylen, Äthylen und Wasserstoff zusammen. Für diese Reaction giebt Lefebvre folgende Formel an:



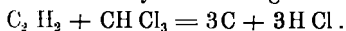
Ich fand nun dagegen, dass eine Reihe von Halogensubstitutionsproducten der Kohlenwasserstoffe mit Acetylen und Carbid sich ganz analog den von Frank gefundenen Reactionen verhalten. Behandelt man z. B.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1901, S. 673—675.

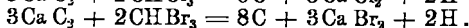
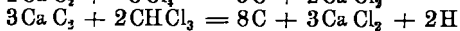
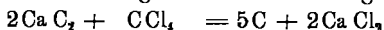
Tetrachlorkohlenstoff und Acetylen in einer weiter unten näher beschriebenen Weise, so tritt eine Reaction nach folgender Formel ein:



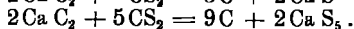
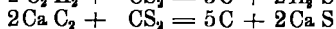
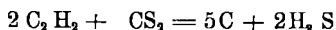
Danebenher läuft noch eine zweite Reaction, nämlich das Acetylen zerfällt, falls es sich im Überschuss befindet, zum Theil in seine Componenten. Ebenso verhalten sich auch andere Halogensubstitutionsproducte, z. B. Bromoform, Chloroform etc. Chloroform reagirt mit dem Acetylen in folgender Weise:



Leitet man diese Halogensubstitutionsproducte über rothglühendes Carbid, so werden sie in folgender Weise zerlegt:



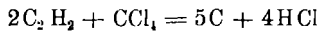
Ebenso reactionsfähig erwies sich der Schwefelkohlenstoff, der mit Acetylen unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Kohlenstoff zerfiel. Von glühendem Carbid wurde er absorbirt unter Bildung von Calciumsulfid bez. von Polysulfid, wenn er sich im Überschuss befand, und Abscheidung von Kohlenstoff. Der Process verläuft gemäss folgender Formeln:



Diese Versuche führte ich in folgender Weise aus. Das vorher getrocknete und gereinigte Acetylen wurde bei Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff durch eine Waschflasche geleitet, die mit demselben beschickt war. Da sich herausstellte, dass schon die Gegenwart von geringeren Mengen obenbezeichneter Verbindungen, als der Formel nach nöthig wären, genügt, um den Zerfall des Acetylens zu bewirken, wurde das Einleitungsrohr nicht in die Flüssigkeit eingetaucht, sondern so gestellt, dass das Acetylen auf den Tetrachlorkohlenstoff blies und dadurch mit demselben geschwängert wurde. Dies Gasmisch wurde durch ein schwer-schmelzbares Glasrohr geleitet, in dem die Zersetzung entweder durch Erhitzen desselben von aussen mittelst einer Gasflamme oder einen durch den elektrischen Strom glühend gemachten Metall- oder Kohlestift oder durch überspringende elektrische Funken vorgenommen wurde. Da schon bei ca. 300° die Reaction eintrat, zog ich es vor, mit Aussenerhitzung durch eine Gasflamme zu arbeiten, zumal es sich zeigte, dass bei der elektrischen Widerstandserhitzung sich der abgeschiedene Kohlenstoff theilweise graphitisch silberglänzend auf dem Glühkörper abschied und auch bei der Anwendung des Inductionsfunkens der Kohlenstoff sich zwei-

schen den Platinspitzen abschied und hierdurch störend wirkte. Der Zerfall des Gasmisches geht ohne Explosion unter glänzender Lichterscheinung vor sich. Diese leuchtende Erscheinung zeigt sich nur an einem Punkt, hinter demselben treten nicht leuchtende schwarze Russwolken auf. Lewes²⁾, der bereits 1895 beim Zerlegen des Acetylens bei hoher Temperatur (bei 800—1000°) diese Leuchterscheinung beobachtet, schliesst daraus mit Recht, dass es die bei der Zersetzung entwickelte und nicht von aussen zugeführte Wärme ist, die die Kohlepartikelchen befähigt, Licht auszustrahlen. Das starke Erglügen der Kohlenstofftheilchen beobachtete auch Berthelot bereits bei der Spaltung des Gases im Explosionseudiometer. Da das Glasrohr sich sehr bald mit dem ausgeschiedenen Kohlenstoff verstopfte, wurde, um einen längeren Versuch machen zu können, an dem einen Ende des Rohres ein in einer luftdichten Verpackung verschiebbarer Eisenstab angebracht. Das andere Ende des Glasrohrs mündete in eine Blechtrommel, die, um die Schnelligkeit des Gasdurchflusses zu regulieren, mit einem Aspirator verbunden war. Zwischen letzterem und der Blechtrommel befand sich eine Waschflasche mit Wasser. Bei der Inbetriebsetzung des Apparates wurde die Luft aus demselben mittelst Leuchtgases verdrängt und dann das Glasrohr zum Glühen erhitzt. Nun wurde das Leuchtgas abgestellt und langsam das Acetylen-Tetrachlorkohlenstoff-Gemisch durch den Apparat gesogen. An der heissen Stelle des Glasrohrs machte sich sofort die charakteristische Lichterscheinung unter gleichzeitiger Bildung dichter, schwarzer Nebel bemerkbar. Von Zeit zu Zeit wurde der Russ mittelst des Eisenstabes in die Blechbüchse geschoben. Nach zweistündigem Betrieb wurde der Versuch unterbrochen. Das in der Waschflasche befindliche Wasser zeigte stark saure Reaction und liess sich als Salzsäure identificiren. In der Blechbüchse befanden sich grössere Mengen von lockerem, tiefschwarzem Russ. Die Endgase, die zu $\frac{2}{3}$ aus Acetylen und $\frac{1}{3}$ aus Wasserstoff bestanden, wurden bei einem zweiten Versuch mit gleichem Resultate verwendet. (Die Untersuchung der Endgase wurde in bekannter Weise mittelst Absorption des Acetylens durch Brom und Bestimmung des restirenden Wasserstoffs mittelst der Explosionspipette ausgeführt.) Es war also neben der Zerlegung in molecularen Verhältnissen nach der Formel

²⁾ Proc. Roy. Soc. 57, 455. S. auch Zeitschrift für Calciumcarbidfabrikation und Acetylenbeleuchtung. 1901, Heft 11, 12 und 13.



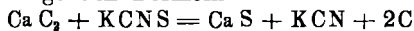
noch gleichzeitig ein Zerfall eines Theiles des überschüssigen Acetylen in seine Componenten eingetreten. Die gefundene Menge Russ war auch dementsprechend grösser.

Dieselben Resultate wurden ausser bei Schwefelkohlenstoff mit Chloroform und Bromoform erzielt, es liegt nahe, dass auch die Jod- und Fluorsubstitutionsproducte analog reagiren.

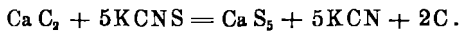
Bei Anwendung von Carbid wurden die Tetrachlorkohlenstoffdämpfe über das in einem Glasrohr befindliche auf ca. 300–400° erhitzte Carbid geleitet. Der Tetrachlorkohlenstoff wurde von letzterem unter Abscheidung von Russ und Bildung von Chlorcalcium absorbiert. Letzteres konnte durch Auslaugen entfernt und der erhaltene Russ durch Schlämmen gereinigt werden.

Weiterhin prüfte ich das Verhalten von Carbid und Acetylen gegen Thiocyanide.

Kaliumsulfocyanat mit Calciumcarbid geschmolzen setzt sich unter Abscheidung von Kohlenstoff zu Calciumsulfid und Kaliumcyanid um, die Reaction verläuft jedoch nicht quantitativ, es scheint eine Rückbildung zu Thiocyanat einzutreten. Kaliumcyanid wurde bis zu 20 Proc. Ausbeute nachgewiesen. Der chemische Vorgang verläuft wahrscheinlich nach folgenden Formeln

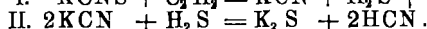
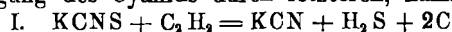


oder bei Anwendung eines Überschusses von Rhodanat:



Um die Einwirkung von Acetylen auf Kaliumsulfocyanat zu beobachten, wurden Holzkohlestückchen mit concentrirter Rhodanatlösung getränkt, getrocknet und in ein Glasrohr gefüllt. Nachdem durch Einleiten von Acetylen alle Luft verdrängt war, wurde das Rohr zum Glühen erhitzt und ein Strom von Acetylen darüber geleitet. Sofort trat Schwefelwasserstoff auf, der sich in einer vorgelegten Waschflasche mit Bleiacetatlösung durch Fällung von Schwefelblei bemerkbar machte. Der grösste Theil des gebildeten Cyanwasserstoffs blieb im Rohr neben Schwefelcalcium als Kaliumcyanid zurück, ein geringerer Theil desselben fand sich aber auch in der Vorlage. Demnach laufen folgende zwei Reactionen nebeneinander her:

Primär die Bildung des Cyanids und des Schwefelwasserstoffs und secundär die Zerlegung des Cyanids durch letzteren, nämlich



Ähnliche Resultate erzielten bei der Behandlung der Thiocyanate mit Acetylen Dr. Conroy, O. Heslop und Dr. Shores³⁾.

³⁾ Society of Chem. Industry, Sect. Liverpool v. 27. III. 1901.

Sie stellten ebenfalls fest, dass beim Kaliumsalz der grössere Theil in der Schmelze bleibt, während bei den Baryumverbindungen Alles in freie Blausäure verwandelt wird. Stets aber ist das auf diesem Wege erhaltene Cyanid mit Sulfid verunreinigt.

Die neuen Arzneimittel im Jahre 1901.

Erwiderung von Dr. Homeyer, Berlin.

In seinem in No. 10 dieser Zeitschrift veröffentlichten Aufsatz schreibt Herr Eichengrün, nachdem er zwei Präparate, das Eugoform und das Boliformin, abfällig kritisiert hat, wörtlich:

„Ähnlich dürften auch die neuesten Präparate der auf dem Gebiete der Arzneimittel-„Synthese“ rühmlichst bekannten Radlauer'schen Apotheke constituirt sein, das „Ozonoform“, eine „Combination“ des Ozonsauerstoffs (warum nicht Sauerstoff-ozon?) mit einem Destillate aus der Edeltanne (wohl Edelterpentin?), ferner das Puroform, eine „Zinkformaldehydverbindung“, deren Constitution leider nicht verrathen wird, und Dermozon, ein ozonisirtes Lanolinpräparat. Auf der gleichen wissenschaftlichen Höhe etc. etc.“.

Ich frage zunächst: Was sollen die Worte bedeuten „der auf dem Gebiete der Arzneimittel-Synthese rühmlichst bekannten Radlauer'schen Apotheke etc.“? Kann eine Apotheke Arzneimittel-Synthesen ausführen? Selbstverständlich doch nur deren Inhaber. Und dieser bin ich seit über zwei Jahren. Dass ich aber bis jetzt Arzneimittel-Synthesen in die Welt gesetzt hätte, oder mir angemaasst hätte, solche ausgeführt zu haben, ist nicht der Fall. Dagegen hat Herr Radlauer sich für einige und, wie ich glaube, recht gute Specialitäten Namen schützen und erstere durch mich herstellen und in den Handel bringen lassen. Dies ist sein gutes Recht. Was aber meine Person dabei anbetrifft, so habe ich mich sehr wohl davon überzeugt, ehe ich die Herstellung und den Betrieb übernahm, dass diese Specialitäten reell, praktisch und zweckdienlich waren, wofür ich Beweis antreten kann.

Herr Eichengrün nennt zunächst das Ozonoform. Letzteres ist eine Specialität, in erster Linie als Luftreinigungsmittel in geschlossenen Räumen, nebenbei auch als angenehmes hygienisches Zimmerparfum bestimmt. Dasselbe besteht im Wesentlichen aus einer Mischung von Oleum pini, Oleum pini pumilionis und Wasserstoffsuperoxyd. Beide genannte ätherische Öle sind Destillate aus den Nadeln und den jungen Zweigen von Abies pectinata (der Edeltanne) resp. von Pinus pumilio (der Zwergkiefer) und erhalte ich diese ätherischen Öle von Gebrüder Unterweger in Thal Assling (Tirol) per kg zu 22 resp. 14 Mark. Die Bemerkung „wohl Edelterpentin“ ist also gänzlich deplacirt. Um noch mit einigen Worten auf die Wirksamkeit des Ozonoforms zurückzukommen, so beziehe ich mich, was die Bildung und Wirkung durch Ozon anbelangt, abgesehen von Autoren wie E. Schmidt „Pharmaceut. Chemie, 1. Band, S. 123, 4. Auflage“, auf die Arbeit des Dr. med.