

durch Kohlendioxyd wird wieder Acetylen eingeleitet und so fort.

Um aus dem Gemisch das Hexachloräthan abzuscheiden, läßt man zuletzt so viel Chlor absorbieren, daß aller Schwefel in Schwefelchlorür übergeführt ist. Die noch heiße Flüssigkeit gießt man von der zum Teil an der Gefäßwandung haftenden schwarzen, amorphen Ausscheidung ab und läßt sie erkalten. Hierbei kristallisiert ein Teil des Hexachloräthans aus, den man gut absaugt und zwischen Fließpapier preßt. Die Mutterlauge wird nach Zusatz von etwas Eisenpulver am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und wieder, wie oben beschrieben, wechselweise mit Acetylen und Chlor behandelt. Aus dem heiß abgegossenen Reaktionsprodukt

scheiden sich neue Mengen von Hexachloräthan ab, das man ebenfalls durch Absaugen und Abpressen gewinnt. Dieses Verfahren kann man öfters wiederholen. Um die schließlich verbleibende Mutterlauge aufzuarbeiten, destilliert man einen Teil des darin enthaltenen Schwefelchlorürs ab, um eine Anreicherung an Hexachloräthan herbeizuführen, so daß beim Erkalten des Rückstandes neue Kristallabscheidungen stattfinden.

Um das so erhaltene rohe Hexachloräthan zu reinigen, sublimiert man es im Wasserdampfstrom, indem man als Kühler und gleichzeitig als Vorlage zweckmäßig einen großen Rundkolben benutzt. Das Sublimat wird durch Absaugen und Abpressen von Wasser befreit und aus Alkohol umkristallisiert.

## Referate.

### I. 3. Pharmazeutische Chemie.

**B. Fischer.** Einiges über Sterilisation und ihre Anwendung in der Apotheke. (Apoth.-Ztg. 21, 179—181. 7./3. 1905. Berlin.)

Verf. bespricht das Sterilisieren von Flüssigkeiten in Apotheken und empfiehlt für Mengen bis zu ca. 200 ccm die Verwendung von Infundierbüchsen mit durchlöchertem Unterteil und zylinderförmigem Aufsatz. Eine solche Vorrichtung stellt einen Sterilisierapparat einfachster Konstruktion für strömenden Wasserdampf vor. Als Flaschenverschluß empfiehlt er Gummiplatten nach S o x l e t h und mit Mull unterlegte und mit Pergamentpapier überbundene Wattepropfen. Für Flüssigkeitsmengen von ca. 1 ccm empfiehlt er — im Text näher beschriebene, eigens dazu ausgezogene Glasröhren, Ampullen —, die mit der betreffenden Flüssigkeit beschickt, zugeschmolzen und durch einstündiges Erhitzen im strömenden Wasserdampf oder Kochen in einer Schale mit Wasser — erforderlichen Falles Kochsalzlösung — sterilisiert werden. *Fritzsche.*

**Utz.** Zur Bestimmung der organischen Substanzen im Wasser. (Chem.-Ztg. 30, 299—300. 4./4. 1906. Würzburg.)

Da die Filtration des Wassers durch Papier Fehlerquellen einschließt, wird für die Untersuchung trüber Wässer die Verwendung des N e u b a u e r - Tiegs empfohlen. Das Filtrat dient zur Bestimmung der oxydierbaren Stoffe, während der Tiegelinhalt nach dem Auswaschen und Trocknen gewogen und gegebenenfalls weiter untersucht werden kann. Zweckmäßig werden die suspendierten Bestandteile zuerst absitzen gelassen und erst zuletzt in den Tiegel gebracht, um die Filterschicht nicht vorzeitig zu verstopfen. *C. Mai.*

**Bruno Domenico.** Über die Anwendung der Bierhefe in der Therapie. Klinisch-therapeutische Studie. (Zentralbl. f. Stoffw. u. Verdauungs-Krankh. 6, 000. Nov. 1905. Cervinara.)

Von sämtlichen Bierhefepräparaten gibt Verf. wegen der gleichmäßigen, therapeutischen Wirkung und der Haltbarkeit in Pulverform der „Trygase-Riedel“ den Vorzug. In allen 14 erwähnten

Krankheitsfällen verschiedenster Art — Furunkulosis, chronische Bronchitis, Diabetes usw. — hat Verf. günstige Erfolge zu verzeichnen. Verf. erblickt vor allem darin einen Vorteil, daß es durch Trygasezufuhr Diabetikern ermöglicht wird, eine gewisse Quantität kohlbildender Substanzen, vor allem Brot, zu genießen, weil sich durch die Hefe ein Teil der Kohlenhydrate umsetzen läßt. Der Gebrauch von Bierhefe als Medikament hat sich als absolut unschädlich erwiesen. *Fritzsche.*

**Sartorius.** Zur Aufbewahrung der Blutegel. (Apothekerzg. 21, 7. 3./1. 1906. Marburg.)

Verf. erblickt günstige Lebensbedingungen für Blutegel darin, daß man sie in einer weithalsigen, 3—5 l fassenden hellen Glasflasche aufbewahrt, die zu  $\frac{1}{10}$  mit Leitungswasser gefüllt ist und gleichzeitig mehrere hühnereigroße, mit Algen bewachsene Steine aus fließendem Gewässer enthält. Die Flasche ist mit Leinwand oder Gaze zu verschließen und an einen hellen Ort ans Fenster zu stellen. Die Pflanzen entwickeln so viel Sauerstoff, als die Blutegel zum Leben gebrauchen, und verwenden ihrerseits wieder alles, was die Egel abgeben. Im Verlauf von sieben Monaten war ohne Wasserwechsel kein einziger gestorben. *Fritzsche.*

**Dr. C. Wulff.** Natrium arsenicum. (Apothekerzg. 20, 1025—1029. 15./12. 1905.)

Verf. tritt für die Aufnahme von Natriumarseniat an Stelle der Arsenäsäure ins Ergänzungsbuch zum deutschen Arzneibuche ein. Er erinnert daran, daß die verschiedenen Pharmakopöen bisher kein einheitliches Präparat hierin führen. Es steht jedoch nach dem Brüsseler Kongreß zur Vereinheitlichung der Vorschriften für starkwirkende Arzneimittel, im Jahre 1902, eine einheitliche Vorschrift in Aussicht. Hierzu schlägt Verf. vor, nicht das wasserfreie, sondern das 7 Mol. Kristallwasser haltige Salz —  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  — aufzunehmen, weil ersteres hygroskopisch, letzteres dagegen unter normalen Temperatur- und Luftverhältnissen durchaus beständig ist. Auch tritt Verf. für eine einheitliche Prüfungsvorschrift dieses Präparates ein. Er bringt die jodometrische Methode, wie sie bereits im Ergänzungsbuche für die Natriumarseniatlösung vorgesehen ist, in Vorschlag. *Fritzsche.*

**H. Cormimboeuf.** Bestimmung von Jod in Jod-thymol. (Ann. Chim. anal. appl. **10**, 453—454. 15./12. 1905.)

Thymoljodide (Aristole) des Handels enthalten sehr wechselnde Mengen — 15—45% — Jod und oft erhebliche Mengen Chlor. Der Verf. bestimmt die Halogene wie folgt. 0,5 g Thymoljodid werden mit 3 g reiner, calcinierter Soda innig gemengt und in einem Nickel- oder Platintiegel langsam zum Schmelzen erhitzt. Man löst die Schmelze in Wasser, filtriert von unverbrannter Kohle ab, versetzt das Filtrat mit der Hälfte seines Volumens Ammoniak und fällt mit überschüssigem Silbernitrat. Das Jod-silber wird in üblicher Weise weiter behandelt. Im Filtrat vom Jod-silber fällt man das Chlorsilber durch Ansäuern mit Salpetersäure. V.

**H. Blau. Das p-Phenyldiamin. Technisch-pharmazeutische Studie. (Separatabdruck a. d. Zeitsch. des Allg. Österreich. Apoth. Ver. I, 90 [1906].)**

p-Phenyldiamin findet sich als technisches Produkt unter dem Namen „Ursol“ im Handel. Je nach seiner Provenienz bildet es wasserhelle Brocken oder grob kristallinische, unregelmäßige Klumpen von äußerlich schmutzig grau-violetter Farbe. Es ist ein unentbehrliches Färbematerial der Fellfärbereien und findet auch in der Kosmetik als nahezu ungefährliches Haarfärbemittel Verwendung. Ursolstaub übt lästige Reizwirkungen auf die Atmungsorgane aus, die Verff. mit Vorbehalt „der Blausäure“ zuschreibt. Den Lösungen des p-Phenyldiamins kommt diese nachteilige Wirkung nicht zu. Durch Lösungen wird die Haut nur dann angegriffen, wenn eine Zersetzung des Diamins stattgefunden hat. Das für Färbereien etc. in Betracht kommende Zersetzungprodukt ist nicht das Chinondiimid, sondern die B a n d r o w s k i s c h e Base,  $C_{18}H_{18}N_6$ . Eine Chinondiimidgefahr besteht so nach für erwähnte Färbereien nicht. — Einen ungiftigen Ersatz für p-Phenyldiamin gibt es zurzeit noch nicht. Hingegen hat Verf. einen s i c h e r e n, leicht ausführbaren Nachweis des p-Phenyldiamins in seiner sogenannten Ligninreaktion aufgefunden, die darin besteht, daß Lösungen dieser Verbindung auf Holz oder holzfasserverhaltigen Stoffen „ziegelrote Färbungen“ erzeugen, die durch Säuren, besonders Essigsäure, verstärkt, durch Alkali aber verhindert werden. Die rote Farbe ist wochenlang beständig. Die Reaktionsgrenze liegt zwischen 1% und 0,002%.

**Alfred Wöhlk.** Zur Untersuchung des Urotropins (Hexamethylentetramins). (Z. anal. Chem. 44, 765—766. Dezember 1905. [Mai 1905.] Kopenhagen.)

Verunreinigungen von Hexamethylentetramin in wässriger Lösung durch Ammoniumsalze, Amide und Paraformaldehyd werden mittels des Neßler'schen Reagens an einer auftretenden gelbbraunen oder braunen Farbe oder an der Ausscheidung von Quecksilber erkannt. Wr.

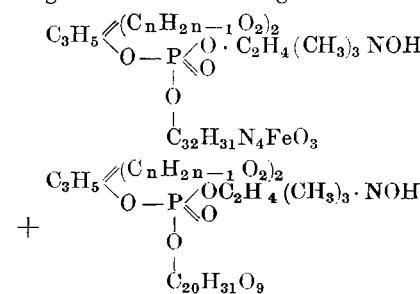
**M. Freund und P. Horkheimer.** Zur Kenntnis des  
**Cytisins.** (Berl. Berichte 39, 814—825. [8./7.  
1905] 10./3. 1906. Frankfurt a. M.)

Im Verlaufe ihrer Untersuchungen über das Cytisin beschreiben die Verff. das  $\beta$ -Nitronitrosocytisin,

das  $\beta$ -Nitrocystisin, das  $\alpha$ -Nitroboromeytisin und das  $\alpha$ -Nitronitrosobromcytisin. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Dibromcytisin entsteht nicht Dibromnitrocystisin, sondern Dibromnitrosocytisin. Durch elektrolytisch entwickelten Wasserstoff in schwefelsaurer Lösung wird das Cytisin in die Base  $C_{11}H_{20}N_2$ , Tetrahydrodesoxycytisin oder kurzweg Hydrodesoxycytisin genannt, von dem zahlreiche Derivate beschrieben werden. Die Base enthält eine Imidgruppe und ein tertiar gebundenes Stickstoffatom.

**Gablin & Co.** Über Neurämin. (Pharm. Ztg. 51, 77, 24/1 [1900]. Paris.)

77. 24/1 [1935]. Tafel 1  
Neuramin, eine aus je einem Teile Hämalin und Smilacin und zwei Teilen Lecithin bestehende Verbindung vom F. 128° und folgender Konstitution:



Neurämin stellt eine in Alkohol, Äther und Aceton leicht lösliche, homogene, wachsähnliche, braunrote Masse vor. *Fritzsche.*

**Ernst Schmidt. Über Xanthinbasen. (Apothekerztg. 21, 213—214. 17./3. 1906. Marburg.)**

Verf. gibt einen kurzen Überblick über Arbeiten seines Institutes auf dem Puringebiete. Im Anschluß an Verf. Untersuchungen über Koffein und Theobromin stellte 1897 van der Sloten einige Homologe des Koffeins, das Äthyl-, Propyl- und Isobutyltheobromin und H. Pommer rehne durch Methylierung von Xanthiinsilber eine Xanthinbase dar, die mit „Pseudotheobromin“ bezeichnet wurde, weil sie wohl in der Formel mit Theobromin, Theophyllin und Paraxanthin übereinstimmte, in ihren chemischen Eigenschaften aber davon abwich. — Von Alkyltheophyllinen wurden durch W. Schwabe das Äthyl-, N-Propyl-, Isopropyl- und Benzyltheophyllin hauptsächlich durch Alkylierung von Theophyllinkalium, bei Gegenwart von Alkohol, nach den von E. Schmidt für die Überführung des Theobromins in Koffein und von W. van der Sloten und H. Pommer rehne für die Umwandlung des Theobromins in Homokoffeine angewendeten Verfahren gewonnen. Die Eigenschaften genannter Verbindungen sind folgende: 1. Äthyltheophyllin =  $C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2$ , F.  $154^\circ$ , feine weiße, leicht in heißem, schwerer in kaltem Wasser lösliche Nadeln.

2. N - Propyltheophyllin =  $C_7H_7(C_3H_7)N_4O_2$ , F. 99—100°, kleine, wasserlösliche Nadeln. 3. Iso-propyltheophyllin =  $C_7H_7(C_3H_7)N_4O_2$ , F. 140°, im übrigen wie bei 2. 4. Benzyltheophyllin  $C_8H_7(C_7H_7)N_4O_2$ , F. 158°, weiße, dem Koffein sehr ähnliche, in  $H_2O$  schwerlösliche Nadeln. In bezug auf die Eigenschaften der Salze erwähnter Verbindungen sei auf den Text verwiesen. *Fritzsche.*

**C. G. Coakley.** Über Stovain und dessen Anwendung.  
(Sonderabdruck aus Repert. d. prakt. Mediz. 1905, 1—3. Neu-York.)

Stovain ist salzaures Dimethylaminobenzoyldimethyläthylcarbinol, F. 175°; Kristallform glänzende Nadelchen, löslich in absolutem Alkohol 1:5, Reaktion gegen Lackmus schwach sauer, gegen Methylorange neutral. Wässrige Stovainlösungen vertragen ein 20 Minuten andauerndes Sterilisieren bei 115°; von 120° ab beginnt die Spaltung des Stovains. Stovainlösungen riechen nach altem Fisch und schmecken bitter. Verf. verwendet Stovain als lokales Anästhetikum mit bald dem gleichen, bald besserem Erfolge als mit Kokain.

Fritzsche.

**David Howard.** Chinarinden und deren Kultur.  
(J. Soc. Chem. Ind. 25, 97—100. 15./2. [8./1.] 1906. London.)

Nach einem kurzen geschichtlichen Überblick über die allmähliche Entdeckung und Erkennung des Wertes der Chinarinden bespricht Verf. die Verbreitung und Veredelung der Cinchonaarten. Rinden der Gattung *Cinchona* und *Remagia* kamen ursprünglich nur innerhalb einer ganz bestimmten Zone des östlichen Abhanges der südamerikanischen Andenkette vor, bis besonders die Spezies „*C. succirubra* und *C. officinalis*“ unter manchen Schwierigkeiten nach Britisch-Indien, einem Lande ähnlicher klimatischen Verhältnisse verpflanzt und dort, wie auch später auf Ceylon, kultiviert wurden. Dem Engländer Sir Clements Markham und dem Schotten Mac Ivor gebühren die Hauptverdienste hierbei. Der Erfolg war ein überraschender. Kultivierte Rinden enthielten oft 3—4 mal mehr an Alkaloiden als wilde; nämlich bis zu 10% und darüber, wobei der Alkaloidgehalt weniger von den Wachstumbedingungen, mehr von der Baumsorte abhängig ist. Stickstoffdüngung übt einen günstigen Einfluß auf die Alkaloidausbeute aus. Die Gewinnung erwähnter Rinden geschieht nach der Methode Mac Ivers, die Bäume werden nicht gefällt, sondern es werden in etwa Einzollabständen Längsstreifen der Rinde unter tunlichster Schonung des Cambiums herausgeschnitten und danach getrocknet. Der so geschälte Baum wird zur Abhaltung von Licht und Luft mit Moos umwickelt und zunächst ein Jahr der Heilung überlassen, wonach die bei der ersten Schälung unberührt gebliebenen Rindenstücke ebenfalls entfernt werden können. Nach 2—3 Jahren ist bereits die neu entstandene Rinde wieder schälfähig. Der Sitz der Alkalioide ist im Rindenparenchym; Holz und Blätter enthalten kein Chinin. Stammrinden sind alkaloidreicher als Zweigrinden. Die zweite, regenerierte Rinde enthält ebenfalls mehr Alkalioide als die ursprüngliche natürliche; ferner bestehen auch noch Qualitätsunterschiede, besonders bei *C. succirubra*; während nämlich die erste Rinde vorwiegend Cinchonidin enthält, besitzt die zweite Rinde oft kein Cinchonidin, dafür aber Chinin. Der Chiningehalt kann auch durch geeignete Bastardbildung günstig beeinflußt werden. Verf. gedenkt dann der holländischen Chinarindenkultur auf Java. Er beschreibt, wie der englische Kaufmann Lederer von einem Indianer der Westküste Amerikas, namens Manuel, der seine Tat

durch die Hand der eigenen Stammesgenossen mit dem Leben büßen mußte, eine stattliche Menge Samen eines der herrlichsten Bäume erhielt, diese zur Hälfte nach Britisch-Indien und zur Hälfte nach Java verkauft. Nur auf Java glückte der Anbau der neuen *Cinchona*-Species, *Cinchona Calisaya-Ledgeriana* dank des Umstandes, daß der Samen in sehr geschickte Hände gelangte. Man erzielte damit auf Java die chinarreichsten Rinden, mit 10% Chinin, die größten Dividenden 60% bei einer Jahressausbeute von ca. 12 000 000 M. Verf. erinnert weiter an die Überproduktion auf Java und das gewaltige Fallen der Preise. Heute aber ist England nicht mehr auf die javanische Rinde der Holländer angewiesen; es erhält jetzt kultivierte Calisayarinde der Anden, und *Succirubrarinde* aus Westafrika. Auch von der Kultur auf Jamaica verspricht man sich das Beste. Die synthetische Gewinnung des Chinins ist bisher mißglückt, einer dieser Versuche Perkins führte anstatt dessen zur Entdeckung der Anilinfarben. An den Vortrag des Verfs. schloß sich eine Diskussion, auf die im Text verwiesen sei.

Fritzsche.

**P. van der Wielen.** Extractum Chinæ fluidum.  
(Apothekerztg. 21, 46—47. 17./1. [1906]. Amsterdam.)

Verf. hat sich schon seit Jahren mit der Bereitung von Extractum Chinæ fluidum beschäftigt. Bereits 1903<sup>1</sup>) hat er eine Vorschrift hierüber veröffentlicht, wonach die Chinarinde mit einer Menge Salzsäure extrahiert wird, die zur Zerlegung der in der Chinarinde vorhandenen Salze erforderlich ist; einer Menge also, die die Verbindungen der Alkalioide mit organischen Säuren in die Chlorhydrate umwandelt und in Lösung bringt. Die Methode zur Ermittlung der erforderlichen Menge HCl ist im Text ersichtlich. Die Darstellung des Chinaxtraktes gestaltet sich kurz so: Das Chinarindenpulver wird mit Wasser, Glycerin und der berechneten Menge HCl vier Stunden maceriert. Dann wird alles in einem Perkolator gebracht und nach erfolgtem Abtropfen der Rückstand wieder mit salzsäurehaltigem Wasser versetzt und weiter percoliert. Die Percolation wird solange fortgesetzt, bis mit 10%iger Natriumcarbonatlösung, besser NaOH-Lösung, keine Trübung erfolgt. Danach wird das Percolat im Vakuum zu einem Extrakte bestimmter Dichte eingedunstet. Im Extrakte ist die Alkaloidmenge, nach einer ebenfalls im Texte beschriebenen, sehr bequemen Weise zu bestimmen und danach das Extrakt dahin mit Spiritus, Wasser und Glycerin zu vermischen, daß das Extrakt 5% Alkaloid, 10% Glycerin und 10% Spiritus (90 Vol.-%) enthält. Ein gutes Chinaxtrakt soll eine klare, braunrote, in Wasser klarlösliche oder nur wenig trübe Flüssigkeit sein, deren Trübung durch wenig HCl verschwindet. Die wässrige Lösung (1:10) soll gegen Kongo-papier nicht sauer reagieren.

Fritzsche.

**A. Astruc und Pégurier.** Methode zur Bestimmung von Pyramidon. (Ann. Chim. anal. appl. 10, 302—303. 15./8. 1905.)

Für die quantitative Bestimmung von Pyramidon wenden die Verff. Pikrinsäure an und empfehlen

<sup>1)</sup> Pharm. Weekblad 40, 638—650 [1903].

folgendes titrimetrisches Verfahren: 0,231 g Pyramidon werden in 10 ccm Wasser gelöst und mit 40 ccm  $1/20$ -n. Pikrinsäurelösung versetzt. Dann wird einige Minuten lang geschüttelt; darauf wird filtriert. 25 ccm des Filtrats versetzt man mit Phenolphthalein und titriert die überschüssige Pikrinsäure mit  $1/20$ -n. Lauge zurück. Sind n ccm Lauge verbraucht, so ergibt sich der Prozentgehalt x an reinem Pyramidon aus der Gleichung  $x = (40 - 4n) \cdot 5$ . V.

**G. Patein. Eine neue Methode zur Untersuchung von Pyramidon.** (Ann. chim. anal. appl. 10, 337—340. 15./9. 1905.)

Die Methode beruht auf dem verschiedenen Verhalten von Antipyrin und Pyramidon gegen Formaldehyd; ersteres bildet ein schwerlösliches Kondensationsprodukt: Diantipyrimethan, letzteres dagegen nicht. Ein Gemisch von 0,8 g Pyramidon und 0,2 g Antipyrin wurde mit 5 ccm Wasser, 5 ccm Salzsäure und 2 ccm 40%iger Formaldehydlösung versetzt und verschlossen 4 Tage bei gewöhnlicher Temperatur oder 4 Stunden im Wasserbade bei 100° stehen gelassen. Nach dieser Zeit gibt man noch 10 ccm Wasser und Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion hinzu und läßt erkalten. Der entstandene Niederschlag — bei reinem Pyramidon entsteht keine Fällung, sondern die Flüssigkeit bleibt klar — wurde abfiltriert, gewaschen und gewogen; gefunden 0,18—0,2 g Kondensationsprodukt; berechnet 0,214 g. Das Filtrat wurde wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt; nach dem freiwilligen Verdunsten des Chloroforms blieben 0,8 bis 0,82 g reines Pyramidon zurück. Dies Verfahren ist für die meisten Zwecke genügend scharf. V.

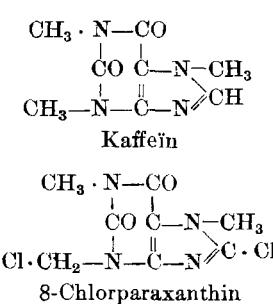
**G. Pégorier. Methode zur volumetrischen Bestimmung von Pyramidon und Antipyrin in Gemischen beider.** (Ann. Chim. anal. appl. 10, 392—393. 15./10. 1905.)

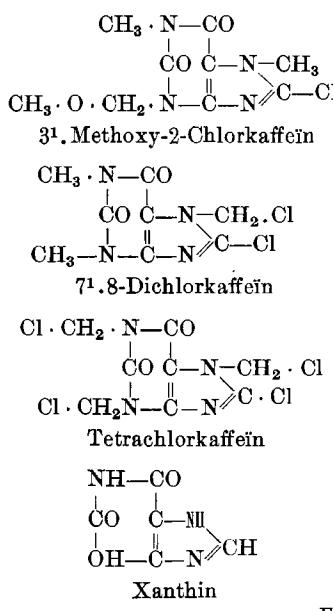
Pyramidon reagiert gegen Helianthin wie ein einbasischer Körper, während Antipyrin vollständig neutral reagiert. Man bestimmt zunächst die Summe beider Körper durch Titration mit Pikrinsäure nach A struc und Pégorier (Ann. Chim. anal. appl. 10, 302; Ref. diese Z. 19 1097 [1906]). Dann löst man wieder 0,231 g der Probe in 10 ccm Wasser, fügt 2 Tropfen Helianthinslösung hinzu und neutralisiert genau mit  $1/10$ -n. Oxalsäure oder Schwefelsäure. Darauf titriert man weiter mit Pikrinsäure und Phenolphthalein wie bei der ersten Bestimmung. Aus der Differenz der bei beiden Bestimmungen verbrauchten Pikrinsäuremenge ergibt sich der Gehalt an Pyramidon resp. Antipyrin. V.

**Emil Fischer und Friedrich Ach. Verwandlung des Kaffeins in Paraxanthin, Theophyllin und Xanthin.** (Berl. Berichte 39, 423—435. 10./2. [24./1.] 1906. Berlin.)

Wie bekannt, gehen Xanthin und dessen Methyl-derivate, Heteroxanthin, Paraxanthin, Theophyllin und Theobromin beim weiteren Methylieren in Kaffein über. Im folgenden handelt es sich um eine Rückgewinnung der letzterwähnten Produkte durch Abspaltung von Methyl aus Kaffein. Erwähnte Rückbildung geschieht auf folgende Weise: Durch Behandlung von Kaffein mit  $PCl_3$  usw. entsteht, wie weiter unten kurz ausgeführt, Dichlorkaffein,

das beim Kochen mit Wasser in Salzsäure, Formaldehyd und Chlorparaxanthin zerfällt. Dieser Prozeß durchläuft offenbar 2 Phasen: Zuerst entsteht 8-Chlorkaffein und durch weitere Aufnahme eines 2. Cl-Atomes an der in Stellung 3 befindlichen Methylgruppe das 3-Chlor-methyl-8-chlorparaxanthin, kurz  $3^1.8$ -Dichlorkaffein, F. korr. 145—146°, Kristallform meist warzenartig verwachsene Nadeln;  $3^1$ -Chlor im 3-Methyl. Das Chloratom jener Verbindung ist äußerst beweglich; durch Kochen mit Wasser erfolgt HCl-Abspaltung unter gleichzeitiger Formaldehydentwicklung (Methylenaustritt), Endprodukt in nahezu quantitativer Ausbeute das 8-Chlorparaxanthin, dessen Verwandlung in Paraxanthin längst bekannt ist. — Alkohole wirken milder auf  $3^1.8$ -Dichlorkaffein als Wasser; in methylalkoholischer Lösung tritt an Stelle eines Cl-Atomes Methoxyl, es resultiert  $3^1$ -Methoxy-8-chlorkaffein, F. korr. 130—131°, Kristallform aus Methylalkohol feine, glänzende Nadeln. — Dichlorkaffein entsteht auch durch Einwirkung freien Chlors; von 160° an entsteht hauptsächlich obiges  $3^1.8$ -Dichlorkaffein, bei ca. 100° das davon in vieler Hinsicht abweichende Isomere  $7^1.8$ -Dichlorkaffein, das beim Kochen mit Wasser die Gruppe  $CCl_2 \cdot CH_2$  als HCl und HCHO verliert, sich in 8-Chlortheophyllin verwandelt und schließlich — wie bekannt — zu Theophyllin reduziert werden kann. — Das  $7^1.8$ -Dichlorkaffein liefert durch Einwirkung von Natriumäthylatlösung  $7^1.8$ -Diathoxykaffein, F. korr. 125—126°. — Kaffein, mit einem Überschuß von Chlor behandelt, gibt chlorreichere Verbindungen als die bisher erwähnten; so verwendet man am besten eine Auflösung von Chlor in Phosphoroxychlorid bei 160° zur Gewinnung von Tetrachlorkaffein,  $C_8H_6N_4O_2Cl_4$ , F. korr. 129 bis 130°, das bei längerem Kochen mit Essigsäure reichlich Chloranthin neben Formaldehyd und Salzsäure liefert, woraus Verff. schließen, daß alle 3 Methylgruppen des Kaffeins Cl aufgenommen haben; übereinstimmend hiermit ist die Verwandlung des Tetrachlorkaffeins durch Erwärmen mit Natriumäthylatlösung in ein Tetramethoxykaffein,  $C_{12}H_{18}N_4O_6$ , F. korr. 119—121°, umwandeln läßt. Durch sukzessive Abspaltung von Methyl mit Hilfe der Chlorverbindungen ist es also jetzt möglich, aus dem Kaffein zwei Dimethylxanthine (Paraxanthin und Theophyllin), ein Monomethylxanthin (Heteroxanthin) und schließlich das Xanthin selbst zu gewinnen. Hierzu folgende erläuternde Formeln:

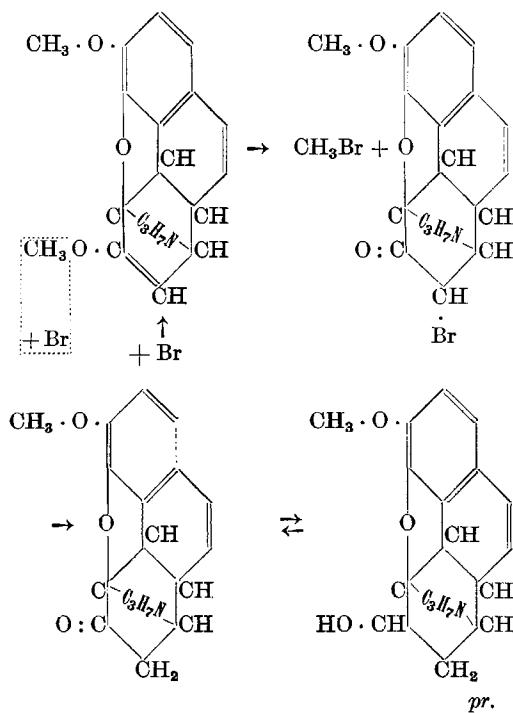




Fritzsche.

**M. Freund.** Untersuchungen über das Thebain.  
(Berl. Berichte **39**, 844—850. 10./3. [21./2.]  
1906. Frankfurt a. M.)

Bei der Einwirkung von Brom auf Thebain entsteht ein leicht veränderliches Additionsprodukt, aus dessen Zersetzungprodukten das prachtvoll kristallisierende Bromcodeinonbromhydrat isoliert wurde, welches durch naszierenden Wasserstoff in das von A ch und K norr beschriebene Codeinon ( $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ ) übergeführt wird. Da letzteres nach den Beobachtungen derselben Forscher durch Reduktion in Codein übergeht, so ist die Verwandlung von Thebain in Codein durchgeführt. Dieser Übergang wird durch folgende Formeln illustriert:



**Lloyd Howard.** Bemerkung zur Trennung von Strychnin und Brucin. (Analyst **30**, 261—263. August 1905.)

Nach der K e l l e r s e n s e n Methode zur Trennung von Strychnin und Brucin soll angeblich nur 96% des vorhandenen Strychnins gefunden werden. Da der Verf. häufig über 100% fand, hat er die Methode in verschiedenen Richtungen nachgeprüft und gefunden, daß bei Beobachtung genügend niedriger Temperaturen das Brucin vollständig nach der K e l l e r s e n s e n Methode entfernt werden kann, ohne daß vorhandenes Strychnin angegriffen wird. So wurden z. B. aus einem Strychnin-Brucingemisch beim Stehenlassen mit dem Säuregemisch gefunden: bei  $21^\circ$  nach  $3\frac{1}{2}$  Stunden 90,32%, nach 17 Stunden nur 80,7%, dagegen bei  $0^\circ$  nach 2 Stunden 100,7%, nach 17 Stunden 100,3%. V.

**Frederick B. Power und Frank Tutin.** Die chemische Prüfung von Aethusa Cynapium. (J. Am. Chem. Soc. **27**, 1461—1476. 29./9. [1905]. London.)

Über die Chemie der Bestandteile von Aethusa Cynapium Lin., einer Umbellifere, die als kleiner Schierling neben der Petersilie in Gärten zuweilen zu finden ist, lagen bisher wenige Daten vor. Zur chemischen Erforschung dieses Gebietes diente Verf. das im Juli und August in nördlichen und südlichen Gegenden von London gesammelte Kraut mit völlig entwickelten, aber noch grünen Früchten. Jede Pflanze wurde vor der Verarbeitung von einem berufenen Botaniker auf die Identität nachgeprüft. Im zerquetschten Zustand zeigten die Blätter, entgegen der in botanischen Werken ausgesprochenen Ansicht, keinen unangenehmen, sondern einen schwach aromatischen und die grünen Früchte einen mehr petersilieartigen Geruch.  $61\frac{1}{2}$  kg frischer Pflanzen lieferten nach dem Trocknen in warmer Atmosphäre 12 kg lufttrockenen Materials, wovon zunächst 11 kg mit heißem Alkohol vollständig extrahiert wurden. Nach dem Einengen dieses Auszuges zu einem dunkelgefärbten Extrakte wurde letzteres mit Wasser vermischt und der Destillation im Dampfstrome unterworfen. Nach Beendigung der Destillation blieben im Gefäß eine harzige Substanz, A, und eine dunkelgefärbte, wässrige Flüssigkeit, B, zurück. — Das Destillat enthielt etwas Ameisenäure und 8,4 g = einer Ausbeute von 0,015% — bezogen auf frisches Kraut — eines sich schnell bräunenden, nicht näher beschriebenen Öles. Die harzige Substanz, A, betrug 450 g, davon waren löslich: a) in leichtsiedendem Petroläther 56,8%, b) in Äther 14,2%, c) in Chloroform 4,4%, d) in Essigäther 0,2% und schließlich e) in Alkohol 6,6%, d. i. in Summa: 82,2%. — a) Im Petrolätherextrakt fanden Verf. Pentatriakontan,  $\text{C}_{35}\text{H}_{72}$ , F.  $74^\circ$ , und einen kristallinischen Alkohol, F.  $140$ — $141^\circ$ ,  $[\alpha]_D$   $-35,7^\circ$ , letzterer vermutlich ein Isomeres oder niedriges Homologes vom Phytosterin,  $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}$ . b) Das Äther-, wie das Alkoholextrakt, wurden mit Ätzkali geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und im Dampfstrome destilliert; es gingen über: Ameisen- und Buttersäure; im Destillationsrückstande wurde Protecatechusäure nachgewiesen. c) Die Bestandteile des Chloroform- und Essigätherextraktes konnten nicht näher

charakterisiert werden. In der eingangs erwähnten dunkel gefärbten, wässerigen Flüssigkeit B, die neben der besprochenen harzigen Substanz A bei der Destillation im Dampfstrom im Gefäß zurückblieb, fanden Verff. d. M a n n i t, F. 165—166°, wovon das Acetat vom F. 122—123° [a]D + 21,9° dargestellt wurde, ferner i - G l u c o s e und eine a m o r p h e, g e f ä r b t e S u b s t a n z. Zur Gewinnung des flüchtigen Alkaloides aus Aethusa Cynapium wurden ca. 40 kg frisches Kraut mit Alkohol extrahiert, der Auszug eingeengt, mit Ätzkali versetzt und im Dampfstrom destilliert. Das Destillat war alkalisch. Die weitere Verarbeitung desselben ist im Texte ersichtlich. Es enthielt: ein f l ü c h t i g e s A l k a l o i d mit dem charakteristischen Geruch nach Coniin und den Eigenschaften: leicht zu verharzen, bei der Oxydation Butter s ä u r e abzuspalten und, wie Tierversuche bestätigen, physiologisch ähnlich wie Coniin zu wirken. Die Ausbeute an Chlorhydrat erwähnten Alkaloides betrug 0,12 g von 40 kg unzerkleinerten, frischen Krautes, d. i. 0,0003%. Es steht also nunmehr fest, daß Aethusa Cynapium ein dem Coniin in physikalischer, chemischer und physiologischer Hinsicht ähnliches Alkaloid, bzw. Gemisch, enthält.

Fritzsche

**Verfahren zur Darstellung von Wismutoxyd in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen.** (Nr. 164 663. Kl. 12p. Vom 6./12. 1900 ab. K a l l e & C o. A.-G. in Biebrich a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Wismutoxyd in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die nach den Patenten 129 031 und 133 587 darstellbaren Natriumsalze von Eiweißspaltungsprodukten mit bestimmten Mengen löslicher Wismutsalze und mit überschüssigen Mengen kohlensauren oder ätzenden Alkalien versetzt und die so gebildeten kolloidalen Lösungen durch Diffusion gegen Wasser reinigt. —

Die Gewinnung des zu therapeutischen Zwecken verwendbaren kolloidalen Wismutoxyds geschieht folgendermaßen: Von 50 g Wismutnitrat in 200 ccm Glycerin gelöst, werden 140 ccm mit etwas Wasser verdünnt und zu einer Lösung von 100 g lysalbin-saurem Natrium in etwa 2 Liter Wasser gegeben. Der entstehende Niederschlag wird mit wenig reiner 20%iger Natronlauge in Lösung gebracht, wobei stark alkalische Reaktion auftritt, dialysiert bis alle Salpetersäure verschwunden, und das Dialysationswasser nicht mehr alkalisch ist. Der Dialysatorinhalt wird im Vakuum zur Trockne verdampft. Das entstehende Produkt enthält etwa 11% Bi, es stellt ein helles, gelbes bis braungelbes Pulver dar, das sich sehr leicht in Wasser bereits in der Kälte mit gelblicher Farbe löst. In der Lösung ist das Wismut ohne vorherige Zerstörung des Moleküls nicht nachzuweisen. Durch Schwefelwasserstoff wird eine braune Färbung, aber keine Fällung bewirkt.

Wiegand.

**Verfahren zur Herstellung eines haltbaren Meerzwiebelpräparats.** (Nr. 167 225. Kl. 45l. Vom 30./3. 1904 ab. H e r m. M u s c h e in Magdeburg.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren der Herstellung eines haltbaren Meerzwiebelpräparats, dadurch ge-

kennzeichnet, daß die Zwiebel selbst oder ein Zwiebelextrakt (Saft) mit bekannten Zusätzen, wie Fleisch, Zucker, Mehl usw., durchgekocht, in Gefäß gefüllt und nach deren luftdichtem Verschluß nochmals aufgekocht wird.

2. Ausführungweise des im Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens, bei welcher zwecks Vermeidung des doppelten Kochprozesses das rohe Präparat in Gefäß abgefaßt und in diesen Gefäßen nach deren luftdichtem Verschluß durchgekocht wird.

Die Zersetzung des Scillitins, des wirksamen Prinzip der Meerzwiebel, bei den älteren Präparaten, ist auf eine übermäßige Austrocknung zurückzuführen, die bei vorliegendem Verfahren vermieden wird.

Karsten.

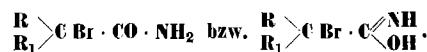
**Verfahren zur Darstellung eines in Wasser löslichen Polychlorals.** (Nr. 165 984. Kl. 12o. Vom 8./8. 1903 ab. Dr. S i m o n G ä r t n e r in Halle a. S.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines in Wasser löslichen Polychlorals, dadurch gekennzeichnet, daß man das Einwirkungsprodukt von Aminen auf Chloral mit verdünnten Säuren behandelt. —

Das erhaltene einheitliche und beständige Produkt besitzt hypnotische Wirkungen, wirkt auch anästhesierend und ist weniger giftig als Chlorhydrat. Von anderen Polychloralen unterscheidet es sich dadurch, daß es sich schon in Wasser und Alkohol von gewöhnlicher Temperatur langsam, rascher beim Erhitzen unter Bildung von Chlorhydrat bzw. -alkoholat löst. Von dem früher durch Einwirkung von flüssigem Trimethylamin auf Chloral erhaltenen Produkt unterscheidet es sich dadurch, daß letzteres wahrscheinlich ein Gemenge mehrerer Polymeren bildete, das nicht ohne Zersetzung von klebrigen Beimengungen befreit werden konnte. Wahrscheinlich beruht dies auf der weit energischeren Einwirkung des Trimethylamins gegenüber anderen Aminen, infolge deren dieses Amin nur bei Gegenwart größerer Mengen indifferenter Lösungsmittel verwendbar ist. Außerdem wurde bei dem älteren Verfahren das Amin durch Überleiten von Luft entfernt, so daß es noch lange einwirken konnte und weitere Polymerisation verursachte.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Bromdialkylacetamiden der Formel:**



(Nr. 166 359. Kl. 12o. Vom 23./4. 1903 ab. K a l l e & C o., A.-G. in Biebrich a. Rh. Zusatz zum Patente 158 220 vom 10./12. 1903); s. diese Z. 18, 867 [1905].)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch die Patente 158 220 und 165 281 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Bromdialkylacetamiden, dadurch gekennzeichnet, daß man die aus entsprechenden, nicht bromierten Dialkylsäuren erhaltenen Dialkylsäureamide mit Brom behandelt.

Die erhaltenen Produkte sind dieselben wie die des Hauptpatents und des ersten Zusatzpatents.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von p-Dialkylaminobenzhydrylaminen.** (Nr. 167 462. Kl. 12q. Vom 9./1. 1904 ab. Firma E. Merck in Darmstadt.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Dialkylaminobenzhydrylaminen, darin bestehend, daß man die Dialkylaminobenzhydryrole bzw. ihre Äther oder Halogenwasserstoffsäureester mit Ammoniak erhitzt. —

Statt, wie im Verfahren des Pat. 167 053, von Stickstoffderivaten der Benzophenone (Oxim, Hydrazon usw.) auszugehen, kann man die Dialkylaminobenzhydrylamine nach dem vorliegenden Verfahren darstellen, das zwar beim Benzhydrol selbst bekannt ist, dort aber zu dem therapeutisch wertlosen Benzhydryamin führt.

*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren.** (Nr. 168 406. Kl. 12p. Vom 7./7. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Zusatz zum Patente 163 136 vom 30./3. 1904; s. diese Z. 19, 191 [1906].)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 163 136 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren aus Dialkylmalondiamiden und neutralen Kohlensäureestern, darin bestehend, daß die Alkalialkoholate durch die Alkalimetalle oder deren Amide ersetzt werden. —

Die Ersetzbarkeit der Alkalialkoholate durch Alkalimetalle oder deren Amide war nicht vorauszusehen, weil die verschiedenen alkalischen Agentien sich gegenüber den Ausgangsmaterialien sehr verschieden verhalten.

*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung der C-C-Diäthylbarbitursäure.** (Nr. 167 332. Kl. 12q. Vom 12./4. 1904 ab. A.-G. für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung der C-C-Diäthylbarbitursäure, darin bestehend, daß man Phosgen auf Diäthylmalonamid bei einer über 100° liegenden Temperatur einwirken läßt. —

Während bei der Einwirkung von Phosgen auf Amide einbasischer Säuren Harnstoffderivate entstehen, tritt bei dem Diamid der Oxalsäure eine solche Reaktion nicht ein, so daß nicht vorauszusehen war, wie sich Phosgen gegenüber dem Diäthylmalonamid verhalten würde. Es konnte 1 Mol. Phosgen mit 2 Mol. des Diamids in Reaktion treten und sich dann mit einem zweiten Molekül Phosgen ein zwölfgliedriger Ring bilden. Auch war es denkbar, daß unter Wasserabspaltung sich das Nitril der Diäthylmalonsäure bildete. Letzteres tritt unter 100° in der Tat ein. Bei mehr als 100° jedoch, und zwar am besten bei 150°, bildet sich das Harnstoffderivat. Das gebildete Nitril geht bei der Aufarbeitung mit dem Phosgen in das Destillat über und kann in Amid zurückverwandelt werden.

*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von an Kohlenstoff dialylierten 2.4-Diimino-6-oxypyrimidinen.** (Nr. 168 405. Kl. 12p. Vom 20./12. 1903 ab. Firma E. Merck in Darmstadt. Zusatz zum Patente 162 657 vom 10./11. 1903; s. diese Z. 18, 1622 [1905].)

**Patentanspruch:** Weitere Ausbildung des durch Patent 162 657, Kl. 12p, geschützten Verfahrens

zur Darstellung von am Kohlenstoff dialylierten 2.4-Diimino-6-oxypyrimidinen aus dialylierten Cyanessigestern und Guanidin, dadurch gekennzeichnet, daß man die beiden Komponenten ohne Zusatz eines Kondensationsmittels aufeinander einwirken läßt. —

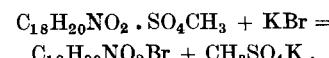
Die Möglichkeit, ohne Kondensationsmittel zu arbeiten, ist insofern überraschend, als die Dialkylcyanessigester im allgemeinen gegenüber den Cyanessigestern selbst, bei denen die Reaktion schon ausgeführt war, schwerer reagieren. Das erhaltene Produkt ist durch große Reinheit ausgezeichnet, die Aufarbeitung ist sehr vereinfacht, da die freie Base unter geeigneten Bedingungen direkt auskristallisiert.

*Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung leicht löslicher, haltbarer Alkylapomorphiniumsalze.** (Nr. 167 879. Kl. 12p. Vom 30./7. 1903 ab. J. D. Riedel, A.-G. in Berlin. Zusatz zum Patente 158 620 vom 30./7. 1903; s. diese Z. 18, 628 [1905].)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 158 620 geschützten Verfahrens zur Herstellung leicht löslicher, haltbarer Alkylapomorphiniumsalze, darin bestehend, daß man die alkylschwefelsäuren Salze der Alkylapomorphiniumbasen in konzentrierter, wässriger Lösung mit Metallsalzen umsetzt, deren basischer Bestandteil ein leicht lösliches Salz der Alkylschwefelsäure bildet. —

Die Reaktion verläuft z. B. im Sinne folgender Gleichung:



wobei das Alkylapomorphiniumsalz durch die anderen Salze ausgesalzen und nach Trennung von unlöslichen anorganischen Salzen durch Umkristallisieren gereinigt wird.

*Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung stark wasseraufnahmefähiger Salbengrundlagen.** (Nr. 167 849. Kl. 30h. Vom 31./1. 1902 ab. Dr. Isaac Lifschütz in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung gegen Wasser, Medikamente und kosmetische Mittel indifferenter Salbengrundlagen mit hoher Wasseraufnahmefähigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß man Vaseline oder ähnliche indifferente Fette mit wenigen Prozenten desjenigen alkoholartigen Stoffes verschmilzt, welchen man z. B. aus den Alkoholen des Wollfettes mit Methyl- oder Äthylalkohol auszieht, worauf die so erhaltene Salbenmasse mit Wasser oder wässrigeren Lösungen von Medikamenten bzw. kosmetischen Mitteln verknüpft werden kann. —

Das Verfahren beruht auf der Feststellung, daß die Wasseraufnahmefähigkeit des Wollfettes, die überhaupt viel geringer ist als allgemein angenommen, nicht auf dem Gehalt an Cholesterin- und Isocholesterinestern beruht, sondern auf der Anwesenheit des wie angegeben extrahierbaren alkoholartigen Körpers. Schon ein Zusatz von 1% dieser Verbindung zu Vaseline ruft eine Wasseraufnahmefähigkeit von 150—200% hervor. Die erhaltenen Präparate sind jahrelang haltbar, ohne Veränderungen oder Zersetzung zu zeigen, während andere in kurzer Zeit wieder Wasser abscheiden. *Karsten.*

## II. 3. Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie (Mineralfarben).

**E. Lemaire.** Nutzbarmachung des Luftstickstoffs. (Génie civ. 48, 308—312 u. 328—330. 10./3. u. 17./3. 1906.)

Verf. bespricht in recht anschaulicher Weise die hauptsächlichen Verfahren zur Nutzbarmachung des Luftstickstoffs (die ja den Lesern dieser Zeitschrift durch den Aufsatz von Neuburger<sup>1)</sup> u. a. bekannt sein dürfen), und zwar im ersten Teile diejenigen Verfahren nebst Apparaten, die schon tatsächlich industriell versucht worden sind, nämlich das Kalkstickstoffverfahren von Frank und Caro, ferner die Verfahren von Bradley und Lovejoy, von Birkeland und Eyde und von Kowalski und Moscicki. Das Verfahren von Pauling, über das allerdings bislang nicht allzu viel bekannt geworden ist, das aber wahrscheinlich mit anderen elektrischen Verfahren in Wettbewerb treten kann, ist hier, wie auch in der erwähnten Arbeit von Neuburger nicht besprochen. Im zweiten Teile seiner Abhandlung erörtert Verf. die theoretischen Grundlagen für den Prozeß der Stickstoffverbrennung an Hand der bekannten Arbeiten von Muthmann und Hofer, Nernst, Rasch, Brode. Auch Verf. kommt zu dem Schluß, daß, wenngleich die elektrischen Verfahren bisher bei weitem noch nicht die hohen Ausbeuten ergeben haben, die theoretisch erreichbar erscheinen, wir doch in Anbetracht der schönen in wenigen Jahren erzielten Ergebnisse mit Ruhe der endgültigen Erschöpfung der Salpeterlager entgegenschauen können.

Wih.

**Otto Scheurer.** Versuche über die Darstellung von Oxyden des Stickstoffs durch Hochspannungsentladungen in Luft. (Z. f. Elektrochem. 11, 565—580. 1./9. [28./7.] 1905. Darmstadt.)

Die in großer Anzahl vorgenommenen Versuche haben im Vergleich zu der theoretisch geforderten eine nur sehr kleine Ausbeute geliefert. Gründe sind einsteils die verschiedenen Energieverluste des Ruhmkorffs, die Transistorverluste und das Sinken der Primär- und Sekundärspannung, anderenteils der Umstand, daß nur kleine Flammen benutzt werden konnten. Um günstige Ergebnisse zu erzielen, wären große Flammenflächen anzuwenden, durch die die Luft mit passender Geschwindigkeit hindurchzuführen ist. Die Form des Entladegefäßes und der Elektroden sowie die Anordnung der Luftzufuhr und -abfuhr sind von größter Bedeutung für die Ausbeute. Erhöhte Energiezufuhr für ein gegebenes Luftvolumen verkleinert die Ausbeute. Feuchtigkeit wirkt zwar günstig, doch entsteht dann auch Ammoniak. Das Auftreten weißer, nicht absorberbarer Dämpfe scheint auf das Entstehen noch unbekannter Stickoxyde hinzudeuten.

Dr.

**Geo A. Hulett.** Darstellung von Stickstoff aus Luft. (Am. Chem. J. 27, 1415—1418. Juni 1905. University of Michigan.)

Die gebräuchliche Darstellung von Stickstoff aus Luft durch Behandeln mit glühendem Kupfer hat

den Mangel, daß das Metall durch die sich bildende Oxydschicht bald unwirksam wird und den Sauerstoff dann nicht mehr mit Sicherheit völlig beseitigt. Verf. vermeidet diesen Übelstand, indem er zugleich mit der Luft Wasserstoff in einem Verbrennungsrohr über das Kupfer leitet. Durch passende Versuchsanordnung kann man auf diesem Wege leicht einen reinen Stickstoffstrom (mit 1% Argon) von beliebiger Dauer erhalten. Das sich bildende Wasser und die beigemengte Kohlensäure wird durch eine mit Kalilauge beschickte Waschflasche beseitigt. Soll der Stickstoff sehr rein sein, so müssen Kautschukverbindungen an dem Apparat vermieden werden, und das Gas darf nicht in Gasometern über lufthaltigem Wasser aufbewahrt werden, weil es dann wieder Sauerstoff aufnimmt.

Dr.

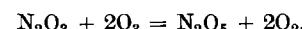
**F. Häußer.** Über die Verbrennung des Stickstoffs in explodierenden Leuchtgas-Luftgemischen. Verh. Ver. Beförd. d. Gewerbeleib. 1906, 37. Kaiserslautern.)

Die Versuche wurden in einer ca.  $\frac{1}{2}$  Liter fassenden Bombe ausgeführt; sie erstreckten sich auf die Messung der Explosionsdrucke und die Bestimmung der Stickoxydausbeute bei verschiedenen Anfangsdrucken zur Variation der Explosionstemperatur, und zwar in getrennten Versuchsreihen. Die Ergebnisse sind folgende. Die Stickoxydbildung in komprimierten, explodierenden Leuchtgas-Luftgemischen entspricht mit guter Annäherung der Gleichgewichtsbestimmung nach Nernst. Der Gleichgewichtszustand wird in derartigen Gemischen im Temperaturgebiet von etwa  $2100^{\circ}$  ab während der Dauer der Höchsttemperatur erreicht. Die Stickoxydausbeute läßt sich durch Abschreckung des explodierenden Gemisches im Momente der Höchsttemperatur möglicherweise noch steigern und damit ein neuer Weg zur Bestimmung der wahren Explosionstemperaturen durch Vergleich mit dem auf andere Weise ermittelten Gleichgewicht gewinnen. Die Geschwindigkeit, mit der Stickoxyd zerfällt, muß im Temperaturgebiet von etwa  $1600—1700^{\circ}$  abs. ab schon sehr klein sein.

Mü.

**H. Pauling.** Erzeugung von Salpetersäure. (U. S. Pat. Nr. 807 491. Vom 19./12. 1905.)

Atmosphärische Luft wird Funkenentladungen ausgesetzt, wobei der in der Luft enthaltene Stickstoff vollständig zu  $N_2O_3$  umgewandelt wird. Das so erhaltene Gasgemenge wird mit neuer atmosphärischer Luft vermischt und in einem anderen Apparat der Einwirkung elektrischer Funken unterworfen. Der Sauerstoff der Luft wird dabei zu Ozon umgewandelt, das sich mit dem Stickstofftrioxyd verbindet und Salpetersäureanhydrid bildet:



Durch Zusatz von Wasser erhält man Salpetersäure:



Will man die Säure direkt gewinnen gemäß der Gleichung:



so setzt man der Luft vor der elektrischen Behandlung Wasser zu, indem man sie durch ein mit Wasser gefülltes Gefäß leitet.

D.

<sup>1)</sup> Diese Z. 18, 1761, 1810, 1842 (1905)

**F. Fischer und F. Brähmer. Die Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon bei hoher Temperatur und die Stickstoffoxydation.** (Berl. Berichte 39, 940—968. 10./3. [27./2.] 1906. I. chem. Institut d. Universität Berlin.)

Ozon muß sich als endothermische Verbindung bei hoher Temperatur bilden, und in dem Gleichgewicht  $3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}_3$  muß seine Konzentration mit zunehmender Temperatur wachsen. Während die Bildung von Wasserstoffsperoxyd bei hoher Temperatur von Traubé (Berl. Berichte 18, 1890 [1885]) nachgewiesen ist, und für die Entstehung des ebenfalls endothermischen Stickoxyds aus Stickstoff und Sauerstoff die theoretisch berechneten Verhältnisse durch quantitative Messungen bestätigt werden konnten (Nernst Nachr. k. Ges. Wiss. Gött. 1904, 261), fehlt es bis jetzt an einem experimentellen Beweis für die Bildung des Ozons bei hohen Temperaturen. Die Verff. haben diesen Beweis dadurch erbracht, daß sie Sauerstoff durch die verschiedensten Mittel inmitten flüssigen Sauerstoffs oder flüssiger Luft erhitzten. Sie verbrannten Wasserstoff, Kohlenoxyd, Acetylen, Schwefelwasserstoff, Schwefel, Holzkohle und Holz in flüssiger Luft; in allen Fällen wurde Ozon und außer beim Schwefelwasserstoff auch Stickoxyd nachgewiesen. Zum Nachweis diente das von Arnold und Menzel (Berl. Berichte 35, 1324 [1902]) empfohlene Tetrabasenpapier (Filtrierpapier getränkt mit einer alkoholischen Lösung von Tetramethyl-p<sub>2</sub>-diamidodiphenylmethan). Der Nachweis von Wasserstoffsperoxyd gelang nicht, auch dann nicht, wenn Wasserstoff in reinem flüssigen Sauerstoff verbrannt wurde. Ferner wurde Ozon erhalten beim Glühen von blankem Platin in flüssiger Luft, dabei blieb die Bildung von Stickoxyd aus. Ganz dieselben Resultate wurden mit glühenden Nernststiften erhalten. In reinem flüssigen Sauerstoff ließ sich blankes Platin nicht zur Weißglut bringen, es schmolz durch, wahrscheinlich infolge von Zerstäubung. Bei Anwendung eines mit einer Lösung von Zirkonchlorid und Yttriumnitrat „glaasierten“ Platindrahtes wurde Ozon erhalten, auch der glühende Nernststift erzeugte in flüssigem Sauerstoff Ozon. Der in flüssiger Luft zwischen Platin- oder Kupferdrähten erzeugte Lichtbogen läßt Ozon und Stickoxyd entstehen. — Bei dem Bogenlicht kommen möglicherweise neben den thermischen auch photochemische Einflüsse in Betracht, für das Funkenlicht ist von Leonard (Ann. d. Phys. 1, 486 [1900]) die ozonisierende Wirkung sicher nachgewiesen. Durch einen besonderen Versuch stellten die Verff. fest, daß für den Nernststift nur der thermische Effekt in Frage kommt. — Zum Schluß werden quantitative Versuche beschrieben. Ein Nernststift wurde in flüssigem, von außen gekühltem Sauerstoff je 25, 50, 125 und 360 Minuten im Glühen erhalten. Dann wurde der ozonhaltige Sauerstoff verdampft und durch ein Zehnkugelrohr mit Jodkalium geleitet. Das Ozon wurde in bekannter Weise nach dem Ansäuern titriert. Die Versuche ergaben folgendes: Die Ausbeute an Ozon wächst nicht proportional der Zeit, sondern langsamer. Die Ozonkonzentration scheint einem

Gleichgewichtszustand von etwa 1,5% Ozon zuzustreben. Das nach Nernst berechnete Verhältnis von Ozon zu Sauerstoff ergibt für 2321° einen Ozongehalt von 1,52%. Die Temperatur des glühenden Nernststiftes beträgt etwa 2200° (Clement Ann. d. Phys. 14, 334 [1904]). Es scheint danach, als ob die Abkühlung des Ozons durch flüssigen Sauerstoff ohne nennenswerten Zerfall vor sich geht, und als ob die Zusammensetzung der Ozonsauerstofflösung und der Gasphase um den glühenden Nernststift bei hinreichend langer Fortsetzung der Versuche identisch werden würden. — Über die Ökonomie des Verfahrens bemerken die Verff. noch, daß bei Herstellung einer 0,12%igen Lösung von Ozon in Sauerstoff für eine Kilowattstunde 3,5 g Ozon gewonnen werden. Die übliche Darstellung durch stille elektrische Entladung liefert bei demselben Energieaufwand etwa 15 g Ozon in einer Konzentration von 3—4%. Sieverts.

**Menzel. Die Verarbeitung des Ammoniakwassers unter Berücksichtigung der in den letzten Jahren eingeführten Verbesserungen.** (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 48, 997 [1905].)

Die Darlegungen beziehen sich insbesondere auf die selbsttätigen Abflußventile an Abtriebapparaten, die selbsttätigen Dampfkalkpumpen für die Zuführung des Kalks bei der Verarbeitung, die Anwendung der Zimpellschen Glocke bei der Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak und die Ausscheidung der Kohlensäure durch Wärme. Die schon früher beschriebenen, in den ersten drei Fällen nötigen Einrichtungen (vgl. J. Gasbel. u. Wasserversorg. 47, 303 [1904]; 48, 895 [1901]; 48, 683 [1905]) haben sich durchaus bewährt. Betreffs Ausscheidung der Kohlensäure durch Wärme gibt Verf. eine Beschreibung der dafür dienenden Anlage in der Gasanstalt Charlottenburg. Letztere Arbeitsweise sei besonders für Gasanstalten zu empfehlen, welche englische, schlesische oder westfälische Kohle verarbeiten; sie ersparen dabei zwei Drittel der sonst erforderlichen Kalkmilch. Bei Verwendung sächsischer Kohlen, welche nur 0,9—1% Ammoniak geben, wovon der größte Teil als gebundenes Ammoniak im Gaswasser auftritt, ist der Vorteil des neuen Verfahrens ein geringerer. —g.

**Erich Müller und Fritz Spitzer. Über die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks und ihre Abhängigkeit vom Anodenmaterial.** (Z. f. Elektrochem. 11, 917—931. 5./11. [15./12.] 1905. Braunschweig.)

Während in sauren Ammoniumsulfatlösungen bei der Elektrolyse an der Anode Persulfat und Sauerstoff gebildet werden, tritt in alkalischer Lösung Stickstoff, Sauerstoff, Nitrit und Nitrat auf. Die nähere Untersuchung der elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks in alkalischen Lösungen ergab, daß ihr Verlauf und das sich dabei einstellende Anodenpotential je nach dem Anodenmaterial verschieden ist. An Platinanoden entstehen bei hohem Anodenpotential hauptsächlich Stickstoff und Nitrat neben geringen Spuren von Sauerstoff und Nitrit. Dabei wurde regelmäßig ein durchschnittlich 23% betragender Verlust an Stromausbeute beobachtet, wofür bis jetzt noch keine Erklärung

gefunden wurde. An Anoden aus Cu, Ni, Fe und Co entstehen bei niedrigerem Potential als an Platin Stickstoff, Sauerstoff und Nitrit in wechselnden Mengen, an Co außerdem auch Nitrat. Platinanoden nehmen die Eigenschaften der aus Cu, Ni usw. bestehenden Anoden an, wenn man Salze der betreffenden Metalle zum Elektrolyten hinzusetzt; es scheiden sich dann die betreffenden Metalloxyde auf der Platinanode ab. Besonders bemerkenswert sind auf diesem Wege hergestellte Kupferoxydelektroden. An solchen kann man in ammoniakalischer Natronlauge das Ammoniak mit nahezu vollständiger Stromausnutzung in Nitrit überführen. Zur Erklärung der Wirkung der verschiedenen Metalle muß man annehmen, daß ihnen eine spezifisch katalytische Wirkung zukommt; von Bedeutung scheinen dabei nicht die Oxyde, sondern die Ionen zu sein.

Dr.—

**K. Zimpell. Gewinnung von schwefelsaurem Ammonium in kontinuierlichem Betrieb.** (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 48, 683 [1905].)

Verf. macht zunächst auf die Nachteile aufmerksam, die der bisher fast allgemein beibehaltene intermittierende Betrieb zur Umwandlung der befreiten Ammoniakgase in schwefelsaures Ammonium hat und weist darauf hin, daß, sobald es gelingt die im Hauptsaturator nicht absorbierten Ammoniakgase im Nachsättiger vollkommen oder doch nahezu vollkommen zu binden und dieser groß genug ist, um das eingeleitete Ammoniak am Ende des Sättigungsprozesses aufzunehmen, damit gleichzeitig das Problem der kontinuierlichen Betriebsweise der Salzherzeugung gelöst ist. Ein diesen Erwägungen Rechnung tragender, in der Originalabhandlung ausführlich beschriebener, von der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-A.-G. Berlin gelieferter Apparat, hat sich nach Verf. in der Praxis bestens bewährt.

—g.

**Otto Diels und Bertram Wolf. Über das Kohlensuboxyd I.** (Berl. Berichte 39, 689—697. 24./2. [13./2.] 1906. I. chem. Institut d. Universität Berlin.)

Die Verf. haben die Einwirkung von Phosphorpanoxyd auf Malonsäureäthylester studiert und dabei eine farblose, lichtbrechende, äußerst bewegliche Flüssigkeit erhalten, die sich bei der Verbrennung als wasserstofffrei erwies. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung

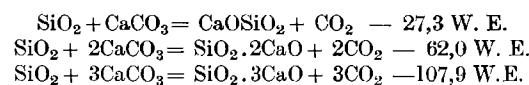


Das entstehende Kohlensuboxyd siedet bei 7° (761 mm); es besitzt einen heftigen an Akrolein und Senföl erinnernden Geruch und reizt die Schleimhäute sehr stark. Die Zusammensetzung wurde durch Verbrennung und auf gasanalytischem Wege durch Verpuffung mit Sauerstoff festgestellt. Aus der nach der Methode von A. W. Hoffmann ausgeführten Dampfdichtebestimmung ergab sich das Molekulargewicht 68,18, (für  $\text{C}_3\text{O}_2$  berechnet: 68). Das Kohlensuboxyd verbrennt mit stark rückender, intensiv blau gesäumter Flamme. Es reagiert durchaus wie ein Anhydrid der Malonsäure: Wasser bildet Malonsäure zurück, Anilin führte in Malonanilid, Ammoniak in Malonamid über. Mit trocknem Chlorwasserstoff entsteht Malonylchlorid. Beim Liegen in einem zugeschmolzenen Rohre bei Zimmertemperatur färbte sich das

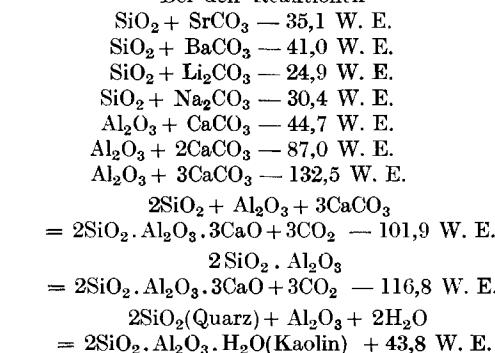
Kohlensuboxyd nach 1—2 Tagen gelblich, es schieden sich dann gelbe, immer dunkler werdende Flocken aus, schließlich wurde der Röhreninhalt zu einer dunkelroten festen Masse, die bei der Analyse sehr schwankende Werte gab (C: 51,3—59,6%; H: 0,08—0,7%). Das rote Produkt löste sich in kaltem Wasser mit außerordentlich intensiver eosinroter Farbe. Bei 37° verließ die Selbstzersetzung viel schneller. Es hinterließ eine tief-schwarzrote, sehr harte Masse, die sich in Wasser nur zum Teil und mit dunkelbrauner Farbe löste. Bei 100° erfolgte die Umwandlung in wenigen Augenblicken. Vielleicht stehen die Zersetzungprodukte in naher Beziehung zu der von Brod die (Liebigs Ann. 169, 270 [1873]) und Berthelot (Bll. Soc. chim. Paris (2) 26, 101 [1876]) angegebenen Verbindung  $\text{C}_4\text{O}_3$ , die bei Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Kohlenoxyd entstehen soll. — Die Verf. wollen die Einwirkung von Phosphorpanoxyd auf verwandte Ester übertragen. Auf die sehr interessanten experimentellen Einzelheiten ihrer Arbeit kann hier nur hingewiesen werden. Sieverts.

**D. Tschernobaeff. Die Bildungswärme einiger Silikate.** (Rev. de Métallurgie 1905, 729—736. August—Oktober.)

Die Bestimmung erfolgte nach der von Le Chatelier angegebenen Methode, nach welcher in einer kalorimetrischen Bombe die Substanzen, deren Reaktion untersucht werden soll, mit einem Brennstoff verbrannt werden, dessen Verbrennungswärme bekannt ist. Die gesuchte Bildungswärme ergibt sich dann aus der Differenz zwischen der gefundenen Wärmemenge und jener des Brennstoffs allein. Als Brennstoff wurde zerkleinerte Holzkohle in Stückchen von  $1/2$ —2 mm Dicke benutzt, die Entzündung erfolgte durch einen Eisendraht; die erzielte Temperatur genügte, um die Silikate zu schmelzen. Die erhaltenen Werte beziehen sich auf 1 g-Mol. des festen Reaktionsproduktes. Sie betragen in Wärmeeinheiten im Mittel aus mehreren Bestimmungen für die Reaktionen:



Bei den Reaktionen



Ditz.

**K. Friedrich und A. Leroux. Blei und Schwefel.** (Metallurgie 2, 536—539. 22./11. 1905.)

Neben dem in der Natur als Bleiglanz vorkommenden PbS sollen nach Bredberg (Ann. Phys. 1829,

274) noch die Verbindungen  $Pb_2S$  und  $Pb_4S$  existieren. Gegen die Existenz dieser Subsulfurete spricht sich Percy (Schenabel, Handbuch der Metallhüttenkunde I, 280, 291 [1894]) aus. Verff. haben für Legierungen von Blei und Schwefel mit einem Schwefelgehalte von 0,6—13,5% das Schmelzdiagramm ausgearbeitet. Dieses zeigt neben einer bei ca.  $327^\circ$  liegenden Horizontalen nur ein einziges Kurvenstück. Auf diesem scheidet sich der Körper  $PbS$  ab, dessen Kristallisation bei  $1103^\circ$  beginnt. Der der beginnenden Ausscheidung des Bleies entsprechende Ast konnte nicht aufgefunden werden. Die Schmelzkurve besitzt, soweit sie festgelegt ist, nirgends ein Maximum, auch zeigt die Horizontale nirgends eine Unterbrechung. Die Angabe von Bredberg erscheint demnach durch die Untersuchungen der Verff. widerlegt. Die aus dem Schmelzdiagramm gezogenen Schlüssefolgerungen werden durch Schliffbilder bestätigt. *Ditz.*

**Erich Müller und Max Soller.** Die Rolle des Bleisuperoxyds als Anode bei der elektrolytischen Oxydation des Chromsulfats zu Chromsäure. (Z. f. Elektrochem. 11, 863—872. 31./10. [11./1.] 1905. Braunschweig.)

Es ist schon seit längerer Zeit bekannt, daß an Platinanoden die Oxydation des Chromsulfats zu Chromsäure mit schlechter Stromausbeute erfolgt, während sie an Bleisuperoxyd glatt verläuft. Die Ursache konnte entweder eine höhere anodische Überspannung der Bleisuperoxydanode oder eine katalytische Wirkung des Bleisuperoxyds sein. Die Versuche der Verff. ergaben, daß nur die zweite Auffassung richtig sein kann. An glattem Platin und an Bleisuperoxyd erwies sich bei gleicher Stromdichte innerhalb der Grenze von 0,0046—0,047 Amp. pro qcm. in reiner  $1/1$ -n.  $H_2SO_4$  die anodische Überspannung als nicht wesentlich verschieden. Trotzdem fand beim Zusatz von Chromsulfat an ersterem keine, an letzterem unter gleichzeitiger Herabdrückung des Potentials nach der Kathodenseite ganz glatte Chromsäurebildung statt. Es kann somit nur das Vermögen des  $PbO_2$ , katalytisch zu wirken, für die Chromsäurebildung verantwortlich gemacht werden. Tatsächlich vermag  $PbO_2$  rein chemisch Chromsulfat zu Chromsäure zu oxydieren.: beim Schütteln einer sauren Chromsulfatlösung mit überschüssigem  $PbO_2$  bei Zimmertemperatur sind nach 6 Tagen über 90% oxydiert. Auch bei Verwendung von Platinanoden kann die Chromsäureausbeute erhebliche Beträge annehmen, wenn der Elektrolyt äußerst geringe, analytisch nicht mehr sicher nachzuweisende Mengen eines Bleisalzes enthält. Ebenso begünstigen geringe Mengen von Chlorion die Reaktion. *Dr.*

**A. E. Gibbs.** Erzeugung von Chloraten und Bichromaten. (U.-S.-Patent Nr. 802 205. 17./10. [1905].)

Wenn man Chlorgas durch eine Chromatlösung bei  $70$ — $80^\circ$  leitet, erhält man Bichromat, Chromat und Chlorid, mittels der Reaktion:  $6Na_2CrO_4 + 6Cl = 3Na_2Cr_2O_7 + 5NaCl + NaClO_3$ . Diese Reaktion läßt sich durch direkte Elektrolyse erzielen, wobei das Chlor durch Zersetzung von Natriumchlorid in der Zelle, die auch Chromat enthält, gewonnen wird. Die Zelle läßt sich in zweifacher Weise einrichten. Sie besteht aus zwei Abteilungen,

die durch ein poröses Diaphragma aus Asbest oder dgl. geschieden sind, und enthält eine Platinanode und eine Eisenkathode. Entweder werden nun die beiden Abteilungen mit einer Mischung von Chromat und Chlorid gefüllt, oder aber die Chloridlösung wird in den Kathodenraum und die Chromatlösung in den Anodenraum eingetragen. Will man das Verhältnis von Chlorat zu Bichromat in der Endlösung erhöhen, so setzt man in dem Anodenraum von Zeit zu Zeit etwas Alkali zu, entsprechend der Gleichung:



**Arndt.** Die moderne Chemie technischer Gasreaktionen. (Verh. Ver. Beförd. d. Gewerbefleiß. 1906, 24.)

Der Vortrag gibt eine Darstellung der Gleichgewichte, die bei der Wassergasherstellung, beim Schwefelsäurekontaktverfahren und bei der Erzeugung von Salpetersäure aus Luft eine Rolle spielen. Ferner ist hervorgehoben, daß die Geschwindigkeit, mit der sich ein Gleichgewicht einstellt, in hohem Maße von der Temperatur abhängt, und daß man auf Grund dieser Erscheinung ein Gleichgewicht „festfrieren“ lassen kann. *G. K.*

**The Svedberg.** Über die elektrische Darstellung einiger neuen kolloidalen Metalle. (Berl. Berichte 38, 3616—3620. 11./11. [2./11.] 1905. Upsala.)

Es werden zwei Verfahren für die Darstellung kolloidalen Metalls angegeben. Erstes Verfahren: Das zu zerstäubende Metall wird als Folie in der Lösungslösigkeit suspendiert; als Elektroden verwendet man Eisen oder Aluminium, die Potentialdifferenz beträgt etwa 110 Volt, die Stromstärke ist dabei sehr gering. Unter lebhafter Bewegung und Funkenbildung zerstäubt das suspendierte Metall. Sn, Ag, Au und Pb kann man so in Lösung bringen, bei den kathodisch harten Metallen, wie Al, gelingt dies nicht. Zweites Verfahren: An der Sekundärleitung eines Funkeninduktoriums von 12 cm Schlagweite wird ein Glaskondensator von 225 qcm belegter Oberfläche parallel geschaltet und die Sekundärpole zu Elektroden geführt, die in eine Porzellanschale eintauchen, worin sich das zu zerstäubende Metall granuliert oder als Draht befindet. Nach diesen Methoden wurde eine größere Anzahl neuer Kolloide in den verschiedensten Lösungsmitteln, wie Wasser, Methylalkohol, Äther usw. dargestellt. Außer Mg, Zn, Al, Sn, Sb, Fe und Ni konnten auch die Alkalimetalle, diese allerdings bis jetzt nur als vergängliche Sole in Ligroin oder Äther, erhalten werden. Das kolloidale Na ist violett, K blauviolett. Von den bereits bekannten kolloidalen Metallen sind noch Cu, Ag, Au, Pb und Bi nach den neuen Methoden dargestellt worden. — Die Versuche sollen fortgesetzt und erweitert werden. *Dr.*

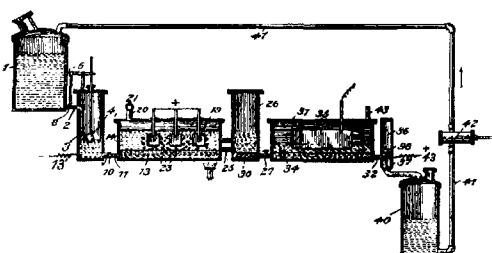
**O. Ohmann.** Über Schlagwirkungen bei chemischen Elementen, insbesondere bei Leichtmetallen. (Berl. Berichte 39, 866—870. 10./3. [19./2.] 1906. Berlin.)

Der Verf. hat unabhängig von Dörmér (vgl. Berl. Berichte 39, 211 [1906], vergleiche Referat S. 1110) die durch Schlag bewirkte Funkenbildung bei metallischen Calcium beobachtet. Die Erscheinungen traten auch auf, wenn Eisen vollständig

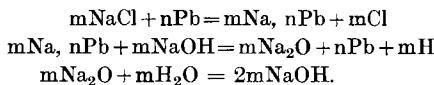
ausgeschlossen wurde, z. B. zwischen zwei Quarzstücken oder zwei Granitsteinen. Danach ist kaum anzunehmen, daß Eisenrost dabei eine Rolle spielt. Der Verf. glaubt, die Funkenbildung auf eine Verdampfung des Metalls zurückführen zu müssen, der Calciumdampf reagiert dann mit dem Sauerstoff der Luft. Wird das Calciumstück in einer Atmosphäre von Sauerstoff geschlagen, so werden die Lichterscheinungen intensiver. Mit großer Sicherheit lassen sich die Schlagwirkungen erzielen, wenn man das Metall mit einer Kante oder Ecke des Hammers trifft. „Wird andererseits — hartes und ebenes Material vorausgesetzt — mit der ganzen Fläche des Hammers ein kräftiger Schlag ausgeführt, so wird der entstehende Dampf gleichsam gepreßt und breicht nun gewaltsam, mit gewissem Knall hervor“. Nach mehreren erfolglosen Schlägen kann infolge von Wärmeaufspeicherung auch ein minder kräftiger Schlag eine intensiv leuchtende, „mehr zirkumskripte“ Flamme bewirken. — Bei Natrium, und besonders beim Kalium, und Lithium lassen sich ganz ähnliche Erscheinungen hervorrufen. Nicht sicher gelingen die Schlagwirkungen bei Aluminium und Magnesium. Von den untersuchten Nichtmetallen gab nur der weiße Phosphor Funkenbüschel, auch der rote Phosphor zeigte vereinzelte kurze Lichtgarben. Die Untersuchung wird fortgesetzt. Sieverts.

**H. S. Blackmore. Erzeugung von Ätznatron und Chlor.** (U. S. Pat. Nr. 809 889. Vom 2./1. 1906.)

Das Verfahren besteht kurz darin, daß eine wässrige Lösung von Chlornatrium mit einer Queck-



natrium angefüllter Zylinder, in welchem die Anode, ein Graphitstab, 24 suspendiert ist. Dieses Anodenabteil ist gegen das Kathodenabteil durch ein Diaphragma abgeschlossen, das in Magnetit, welches auf Eisendrahtgaze ruht, besteht und sich in beständigem Kontakt mit dem geschmolzenen Blei befindet. Das unter Einwirkung des elektrischen Stromes an der Anode freigemachte Chlor wird durch das Rohr 27 fortgeleitet. Die an der Kathode gebildete Bleinatriumlegierung wird beständig durch das schwerere Blei von der Kathodenoberfläche unterhalb des Diaphragmas fortgedrängt und steigt an die Oberfläche der Kathode außerhalb des Anodenzyinders, deren Niveau hier höher ist als unterhalb des Diaphragmas. Das Natrium der Legierung wird beständig in sein Hydrat oder Oxyd umgewandelt, während das Bleikraft seiner Schwere wieder auf den Boden des Gefäßes 1 sinkt, um sich weiterhin mit neuem Natrium zu verbinden. Zu diesem Zweck dient das ringförmige Rohr 29, welches um den Zylinder herumläuft und mit 2 Reihen von nach unten und außen gerichteten Öffnungen 30 versehen ist. Es ist mit dem Rohr 31 verbunden, in welches durch das Ventil 32 geschmolzenes Natriumhydrat eingeführt wird. Letzteres wird durch die Öffnungen des Rohres 29 in zahlreichen feinen Strahlen in die geschmolzene Blei-Natriumlegierung eingetragen und durch das Natrium derselben zu Natriumoxyd reduziert, unter Entwicklung von Wasserstoff, der durch 33 entweicht. Um die Oxydation zu erleichtern, befindet sich eine Schicht von losem, granulierte Eisen oder Magnetit dicht unterhalb der Kathodenoberfläche um den Anodenzyylinder herum. Hierdurch werden die Natriumhydratstrahlen noch mehr verteilt und kommen in innigen Kontakt mit dem Natrium der Legierung. Das auf diese Weise gebildete Natriumoxyd wird beständig in das Gefäß 35 abgezogen, um hier in sein Hydrat umgewandelt zu werden. Zu diesem Zweck führt eine Röhre 41 von unterhalb der Oberfläche des geschmolzenen Oxyds in 35 nach oben und an einem Dampfinjektor vorbei, welcher dazu dient, einmal das für die Hydratation erforderliche Wasser einzuführen und ferner das Material in ein drittes Gefäß 43 zu leiten. Um eine Rückkehr des Hydrates in das Gefäß 35 zu verhindern, ist die Röhre 41 an ihrem oberen gebogenen Ende mit einem durch eine Feder verschlossenen Luftventil versehen. Durch den mit der Röhre 31 in Verbindung stehenden Abzug 48 wird nun beständig so viel Hydrat aus dem Gefäß 43 abgelassen, als zur Oxydation des Natriums der Blei-Natriumlegierung in der Zelle erforderlich ist. Der Verlauf der Umsetzung wird durch folgende Gleichungen wiedergegeben:



D.

**Richard von Foregger und Herbert Philipp.** Erdalkali- und verwandte Peroxyde. (Nach Electrochem. and Metallurgical Ind. 4, 62. Februar 1906.)

In dem vor der Neu-York Section der Society of Chemical Industry im Januar gehaltenem Vortrage machen Verff. weitere Mitteilungen über die von

der Roessler & Hasslacher Chemical Co. auf den Markt gebrachten Peroxyde von Calcium, Strontium, Magnesium und Zink. Die Konstitution der Peroxyde, die als Oxydationsmittel dem Ozon sehr nahe stehen, wird durch Annahme eines vierwertigen O erklärt:  $\text{R}^{\text{II}} = \text{O}^{\text{IV}} = \text{O}^{\text{II}}$ . Calciumperoxyd als Handelsartikel ist das dehydrierte Produkt mit 60%  $\text{CaO}_2$  neben 13,5% verfügbaren Sauerstoffen, doch hat man auch ein Produkt mit 80%  $\text{CaO}_2$  und 17,8% verfügbaren Sauerstoffen erhalten. Das spez. Gewicht ist verschieden, dasjenige des 60%igen Artikels beträgt 0,603 und dasjenige des 80%igen 0,74. Alle Peroxyde sind in Wasser unlöslich, sie dissoziieren aber langsam, was folgendermaßen erklärt wird:  $\text{CaO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  wird zuerst als fester Körper gebildet, der als  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Lösung geht, und diese gibt ihr  $\text{H}_2\text{O}_2$  ab. Die Reaktionen sind umkehrbar, je nachdem die Temperatur hoch oder niedrig ist. Calciumpermanganat,  $\text{CaMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  liefert 13,2% O in alkalischer Lösung und 21,7% O in saurer Lösung gegenüber 13,5% von 60%igem  $\text{CaO}_2$ . Das Permanganat schmilzt indessen leicht und ist wegen seiner Unbeständigkeit gefährlich.  $\text{CaO}_2$  ist dagegen, wie die anderen Peroxyde dieser Reihe, in trockener Atmosphäre verhältnismäßig beständig und kann bis zu 150 und 170° erhitzt werden, ohne daß eine Zersetzung eintritt. Die Tatsache, daß das Permanganat sich so sehr leicht in Gegenwart von organischen Stoffen zersetzt, und daß es hygroskopischer Natur ist, verhindert seine industrielle Verwertung, obwohl es sehr billig als Nebenprodukt von Weldonischlämmen gewonnen werden kann. Man hat es nur zum Reinigen von Wasser benutzt. — Bei Strontiumperoxyd ist die Dissoziationsfähigkeit seines O von besonderem Interesse, nahezu 15% seines verfügbaren O wurden in Lösung bei 20° titriert. — Calciumperoxyd scheint bestimmt zu sein, in großem Umfange für industrielle Zwecke verwendet zu werden, während die Magnesium-, Strontium- und Zinkperoxyde hauptsächlich von medizinischem Interesse wegen ihrer nicht giftigen, nicht reizenden physiologischen und chemischen Reaktionen sind. — Verff. beschreiben sodann eine Methode, Kottonöl mit Calciumperoxyd innerhalb 10 Minuten zu bleichen, und besprechen ferner die Verwendung der Peroxyde als Desinfektions-, Sterilisierungs- und Konservierungsmittel. D.

**Joseph H. Goodwin.** Elektrolytisches Calcium. (Am. Chem. J. 21, 1403—1415. 28./8. 1905. University of Pennsylvania.)

Es wird ein brauchbarer Ofen für die elektrolytische Calciumdarstellung beschrieben. Er besteht in einem hohen Gefäß aus Achesongraphit als Anode und einem Eisenstab als Kathode, der durch eine Schraube in dem Maße in die Höhe gezogen wird, als sich Calcium abscheidet. Der Boden des Gefäßes wird während der Elektrolyse durch eine isoliert eingelegte Kupferröhre, die von Wasser durchflossen wird, mit einer erstarrten  $\text{CaCl}_2$ -Schicht bedeckt gehalten. Man erhält bei einer durchschnittlichen Spannung von 17,7 Volt und bei 163 Amp. eine durchschnittliche Stromausbeute von 26,6% (Maximum 41,2%) Calciummetall in unregelmäßigen Zylindern von 4 cm Durchmesser. Es konnten bis zu 300 g schwere Stücke so leicht

erzielt werden. Das Metall war 98%ig und enthielt Si, Fe, Al, Mg, Cl und O in geringen Mengen. In einer geschlossenen Eisenröhre zusammengeschmolzenes Metall lieferte eine kristallinische Masse mit 91,3% Ca und 5,3% O neben geringen Mengen anderer Verunreinigungen. Diese Kristalle waren weich und ließen sich papierdünn hämmern, wobei aber häufig Explosionen beobachtet wurden. Gefült oder geschnitten zeigten sie großen Glanz und eine gelbliche Farbe. — Das Calcium kann wie andere Metalle verarbeitet werden und ist recht beständig; es kann auf Rotglut erhitzt werden, ohne zu verbrennen; in feiner Verteilung aber verbrennt es bei hoher Temperatur mit weißem Licht wie Mg. Bei 300—400° wird es weich wie Blei. Die Dichte ist 1,5446 bei 29,2°. Calcium ist der fünftbeste Leiter der Elektrizität und wird nur von Ag, Cu, Au und Al übertroffen. Es ist härter als Na, Pb und Sn, beinahe so hart wie Al, aber weicher als Zn, Co oder Mg. Seine Spannkraft wurde zu 612 kg pro qcm gefunden. *Dr—*

**L. Doerner.** Über einige Eigenschaften des elektrolytischen Calciums. (Vorläufige Mitteilung. Berl. Berichte 39, 211—214. 27./1. 1906. Hamburg. Oberrealschule v. d. Holstenthore.)

Der Verf. beobachtete beim Hämmern von Calciummetall und Calciumgries Explosionen. Sie erfolgten „mit deutlichem Knall unter lebhaftem Aufleuchten, und verbrennende Calciumkugeln flogen dabei umher“. Die Explosionen traten besonders häufig auf, wenn Hammer oder Ambos rostig waren. Beim Calciumgries, der eisenhaltig ist, kann auch der Eisengehalt Schuld an der Explosion sein. J. H. Goodwin stellte fest, daß in eisernen Röhren geschmolzenes Calcium die 0,46% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsprechende Eisenmenge aufnahm. Die dabei erhaltenen, auch durch andere Substanzen verunreinigten rotvioletten Kristalle ließen sich papierdünn hämmern, wobei sie öfters explodierten (Proc. Am. Philos. Soc. 43, 381—392 [1905]). Möglicherweise hängt die Explosivität mit einem Wasserstoffgehalt des Calciums zusammen. Aus ca. 50 ccm Calciumgries wurden bei beginnender Rotglut etwa 25 ccm Wasserstoff abgegeben. Bei höherer Temperatur wird der Wasserstoff unter Hydridbildung wieder aufgenommen. Beim Verbrennen von Calciumgries wird zuweilen ein Calciumregulus als Rückstand erhalten, der spröder, feinkörniger, und gegen Luft viel widerstandsfähiger ist als das stangenförmige Calcium. Man kann einen solchen Regulus besonders leicht erhalten, wenn man Calciumgries in einem Tiegel schmilzt und mit einem Eisenspatel umrührt. Der Verf. macht wiederholt darauf aufmerksam, daß er nur provisorische Beobachtungen mitteilt. Er stellt weitere Untersuchungen in Aussicht. *Sieverts.*

**Paul Wöhler.** Darstellung von metallischem Calcium für Laboratoriumszwecke. (Z. f. Elektrochem. 11, 612—618. 8./9. [6./8.] 1905. Karlsruhe.)

Über die technische Darstellung des Calciums hat Rathenau (s. diese Z. 18, 140 [1905]) Mitteilung gemacht, doch liegen noch keine näheren Angaben über die Einzelheiten des Verfahrens und die Ausbeute vor. Verf. zeigt, daß sich das Verfahren leicht im Laboratorium ausführen läßt. Als

Elektrolysiergefäß kann man einen großen mit Gas heizbaren gußeisernen Tiegel benutzen; die Schmelze ist ein Gemisch von 100 T. CaCl<sub>2</sub> und 17 T. CaF<sub>2</sub>. Anode ist ein Kohle- oder Graphitstab, Kathode ein Eisenstab (Durchmesser 8 mm); letztere ist durch eine Schraube senkrecht verschiebbar. Die Temperatur muß, damit die Schmelze flüssig genug ist, oberhalb 660° liegen, darf aber 800° (F. des Ca) nicht übersteigen. Die Elektroden müssen nahe genug beieinander und weit genug von dem Boden des Tiegels entfernt sein, damit letzterer nicht als Mittelleiter wirkt. Bei richtiger Leitung des Prozesses (40 Amp. und 38 Volt; Stromdichte 100 Amp. pro qcm) erhält man dann kompakte Stangen reinen Calciummetalls in einer Ausbeute von über 80%. Nur frische Schmelzen gestatten eine glatte Elektrolyse; öfter gebrauchte reagieren infolge Wasserziehung (Bildung von basischem Chlorid Ca(OH)Cl) mit dem Calciummetall unter Bildung von Wasserstoff, der Blasenwerfen, Spritzen und Feuererscheinung verursacht. Beimerkenswert ist, daß bei der Elektrolyse fast gar kein Chlorgeruch zu beobachten ist: das Chlor verbindet sich offenbar mit der Anodenkohle zu C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> oder C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>. Der Calciumpreis berechnet sich bei Annahme von 5 Pf für die Kilowattstunde zu 3,10 M. Das spez. Gew. des reinen Metalls wurde zu 1,51 gefunden. Außer ganz geringen Spuren von Eisen (und bisweilen von Phosphor) wurden keine Verunreinigungen in dem Metall gefunden. Erhitzen auf Dunkelrotglut läßt es unverändert, erst nahe bei seinem F. (800°) verbrennt es mit glänzender Lichterscheinung. *Dr—*

**C. Hoffmeister.** Über das Vorkommen eines gasförmigen Calciumwasserstoffes im technischen Acetylen. (Z. anorg. Chem. 48, 137—139. 2./1. 1906. [7./10. 1905]. Trautenau i. Böhmen.)

In dem Laboratorium der Versuchsstation Trautenau beobachtete der Verf. an den kühleren Stellen von verschiedenen mit der Acetylenleitung verbundenen Apparaten weiße Beschläge. Die Analyse ergab Calciumoxyd. Die Beschläge traten nur bei einzelnen Carbidlieferungen auf, ohne daß in dem Carbid analytisch etwas besonderes nachzuweisen gewesen wäre. Die Flammen zeigten starke Calciumfärbung. Etwa 100 l eines solchen von Phosphorwasserstoff befreiten Acetylen-gases wurden mit Aceton und ammoniakalische Kupferlösung behandelt. Es blieben schließlich 100—150 ccm eines farblosen, in Wasser wenig löslichen Gases zurück. Sein Geruch erinnerte an den des technischen Acetylens und des Phosphorwasserstoffs, es verbrannte mit intensiver Calciumflamme unter Abscheidung eines weißen Rauches von Kalk. Mit Sauerstoff explodierte es äußerst heftig, als Verbrennungsprodukte konnten nur Kalk und Wasser nachgewiesen werden. Da das Gas nicht luftfrei zu erhalten war, konnte seine Zusammensetzung quantitativ nicht ermittelt werden. Möglicherweise besitzt der neue Calciumwasserstoff für die Acetylentechnik wichtige Eigenschaften (Selbstentzündlichkeit?). *Sieverts.*

**G. Kroupa.** Elektrolytische Darstellung von Kupfervitriol. (Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 53, 611—613, 627—631. 25./11. [2./12.] 1905.)

Verf. bespricht die elektrolytische Darstellung von Kupfervitriol nach einer Abhandlung von E. M. Campagne in der Zeitschrift „La Houille

Blanche" 1905, 73. Die Grundlage der von diesem ausgearbeiteten Methode bildet das Verfahren von L u c k o w. Während bei diesem sich als Endprodukt der Elektrolyse ein Oxyd ergibt, entsteht bei dem Verfahren von C a m p a g n e ein basisches Kupfercarbonat,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Nebst den im Laboratorium durchgeführten Versuchen werden die für die Übertragung der Methode in den Großbetrieb in Betracht kommenden Faktoren eingehend besprochen. Außerdem werden noch zwei gegenwärtig in Frankreich in Ausübung stehende Methoden der direkten Darstellung des Vitriols aus Kupfer besprochen, nämlich das von L a g a c h e (1897) patentierte Verfahren und ein Verfahren, bei welchem das aus Spanien unter dem Namen „cascara“ eingeführte Zementkupfer verarbeitet wird. Dieses enthält 75—84% Cu, 1,28% CaO, 2,36%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,99% MgO, 5,80%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2,04%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Das Material wird zunächst mit heißem Wasser von den löslichen Verunreinigungen ausgewaschen, getrocknet, in einem Muffelofen bei Rotglut oxydiert, wobei die fortgehenden Dämpfe Kupfer mitreißen, wodurch trotz der Anlage von Flugstaubkammern und Kondensationstürmen Kupferverluste auftreten. Das erhaltene Oxyd wird dann fein gemahlen, gesiebt und in Lösekästen in verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Erwärmung gelöst. Die klar abgesetzte Lösung kommt in die Kristallisierkästen, die mit Bleistreifen versehen sind, an welcher sich sowie an den Wandungen die Vitriolkristalle ansetzen. Der Rückstand aus den Lösekästen enthält unoxydiertes Kupfer und andere von verd. Schwefelsäure nicht angegriffene Metalle (Edelmetalle). *Ditz.*

**Julius Meyer. Über eine Modifikation des Kalomels.**  
(Z. anorg. Chem. 47, 399—400. 9/11. [6/9.] 1905. Breslau.)

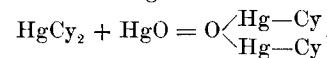
Beim Zusammensetzen einer mäßig warmen konz. Lösung von 27 g Sublimat und einer lauwarmen Lösung von 12 g Lithiumsulfit wurde zunächst ein Niederschlag von gewöhnlichem Kalomel erhalten. Nach 24 Stunden wurde die abfiltrierte Lösung auf etwa 70° erwärmt, es schieden sich weiße, silberglänzende Schüppchen als leichter, sehr voluminöser Niederschlag aus. Die Analyse ergab, daß nicht das erwartete Lithiumsalz der quecksilberschwefligen Säure, sondern reines Quecksilberchlorür vorlag. Der getrocknete Niederschlag war leicht und locker, beim Sublimieren ging er unter starker Volumenabnahme (ca.  $\frac{5}{6}$ ) in gewöhnliches Kalomel über. Ein galvanisches Element mit den beiden Modifikationen des Quecksilberchlorürs gab keine meßbare elektromotorische Kraft. Das spez. Gew. der

neuen Form liegt zwischen 4,5 und 5 (gewöhnliches Kalomel 6,5—7,5). Möglicherweise hat die von dem Verf. dargestellte Modifikation für die Pharrmazie Bedeutung; sie ist sehr rein und läßt sich leicht aufs feinste pulvern. Ein anscheinend ähnliches Produkt japanischer Herkunft ist von L u n g e und D i v e r s (diese Z. 7, 37 [1894]) beschrieben worden.

*Sieverts.*

**E. Rupp. Quecksilberoxycyanid.** (Ar. d. Pharmacie 244, 1—2. 13/3. 1906 [18/12. 1905]. Marburg.)

Nach Abschluß der K. Holdermannschen Arbeit<sup>1</sup>), die zu der Bestätigung führte, daß Quecksilberoxycyanid die konstante Zusammensetzung  $\text{HgO} \cdot \text{HgCy}_2$  besitzt, beabsichtigt Verf., der Konstitutionsfrage dieser Verbindung näher zu treten, und er neigt bereits jetzt schon zu der Ansicht, daß Quecksilberoxycyanid keine „Doppelverbindung“ von Quecksilberoxyd und Quecksilbercyanid vorstellt, sondern daß auch hier das Quecksilber, wie so oft, in Komplexionen vorkommen wird, wie es die nachstehende Gleichung versinnbildlicht:



*Fritzsche.*

**M. Le Blanc und Carlo Cantoni. Das Quecksilberverfahren von Castner zur Gewinnung von Chlor und Alkali.** (Z. f. Elektrochem. 11, 609—612. 8/9. [7/8.] 1905. Karlsruhe.)

Es wird ein Laboratoriumsapparat beschrieben, der sich zur Prüfung des Castner'schen Quecksilberverfahrens als sehr zweckmäßig erwiesen hat. Es wurde gefunden, daß man bei einer Stromdichte von mindestens 0,1 Amp. pro qcm und bei gleichzeitiger elektrolytischer Zersetzung des Amalgams über 90% Stromausbeute erzielt, wenn das Quecksilber nur langsam bewegt und die Chlorkaliumkonzentration hochgehalten wird. Die Temperatur betrug bei den Versuchen bis 40°. Schnelle Bewegung des Quecksilbers verminderte die Ausbeute, ebenso Verringerung der Konzentration des Elektrolyten, jedenfalls, weil das Chlor in verd.  $\text{KCl}$ -Lösungen eine größere Löslichkeit besitzt. *Dr—*

**Ed. Cronzel. Bemerkung über Verunreinigungen von Wismutsubnitrat.** (Ann. Chim. anal. appl. 10, 349—350. 15/9. 1905.)

Der Verf. macht darauf aufmerksam, daß Wismutsubnitrat noch Ammoniumnitrat enthalten kann, und empfiehlt, das Ammoniumnitrat zu bestimmen durch Destillation mit Magnesia und Titration des Ammoniaks. *V.*

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

**Neu-York.** Mit einem Kapital von 20 Mill. Doll. soll eine Korporation organisiert und unter den Gesetzen von Minnesota inkorporiert werden, welche bestimmt ist, eine Konsolidation der in Bisbee (Arizona) gelegenen K u p f e r m i n e n der Calumet and Pittsburgh, der Lake Superior and Pittsburgh,

der Pittsburg and Duluth und der Junction Mining Company herbeizuführen.

**Die Eisenindustrie Indiens.** Die Hoffnungen, die man auf eine große Entwicklung der indischen Eisenindustrie setzte, erfahren keine Stärkung durch den kürzlich veröffentlichten Jahresbericht der Bengal Iron and Steel Co., Ltd. Die Gesellschaft

<sup>1)</sup> Ar. d. Pharmacie 242, 32 u. 243, 600 [1900].