

renz zwischen Glühverlust und  $\text{CO}_2$  + Kalkhydratwasser die Wirkung des schlechten Abbindens der Betonschicht zuschreiben, da diese Differenz lediglich durch Vorhandensein organischer Substanz und chem. geb.  $\text{H}_2\text{O}$  begründet ist. Die Vermutung Meyers, daß an der betreffenden Stelle gipshaltiges Wasser verwendet und infolge Bildung eines Tonerdekalksulfates die Schicht gelockert sein könnte, mußte ich fallen lassen, da bei dem Bau dasselbe Wasser verwendet worden war, und der  $\text{SO}_3$ -Gehalt der Analyse sich nicht in anormalen Grenzen bewegte. Ich konnte die Erklärung also nur in der erwähnten Weise abfassen, hätte dieselbe vielleicht besser als vermutliche Treiberscheinung ausdrücken sollen, auf jeden Fall müssen aber Ansichten, wie sie Meyer vertritt, daß durch mangelhafte Brennart, also bei Gegenwart von freiem Kalk und Bildung von  $\text{Ca(OH)}_2$ , keine Treiberscheinungen des Zementes hervorgerufen würden, als irrig bezeichnet werden. Die Erklärung für diese Erscheinung in der bereits erwähnten Weise ist so logisch und die Tatsache so bekannt, daß eigentlich hieran kein Zweifel bestehen könnte. In der Literatur wird Meyer durch Prof. Büsing in dem Werk über Portlandzement auf Seite 22 meine Angaben bestätigt finden, in demselben Werke findet auch Meyer auf Seite 21 die Abbildung einer Treiberscheinung, die sich durch netzartige Risse an der Oberfläche des Kuchens kundgibt, eine Erscheinung, die übrigens sehr bekannt und von Meyer als fälschlich bezeichnet wird. Es ist eben keine Frage, daß in der Zementbranche die Ansichten über die Eigenschaften des Zementes sehr verschieden sind, weil noch vieles einer Aufklärung bedarf, ebenso die Erhärtungserscheinungen. Erklärungen der Tonind.-Ztg., wonach der Zement  $\frac{2}{3}$  seines Gesamtkalkgehaltes an Wasser abgibt und die Überführung des so gebildeten Kalkhydrats in  $\text{CaCO}_3$  infolge Aufnahme von Kohlensäure die Erhärtung des Zementes bewirkt, sind haltlos. Die Hydratisierung des Zementkalkes in genannter Menge muß auf Grund vorgenommener Versuche über die Hydratationswärme dieses Kalkes und der eigentlichen Bindungswärme des Zementes als bereits widerlegt angesehen werden. Ebenso würden bei derartiger Erklärung die hydraulischen Eigenschaften des Zementes ins Wanken geraten. Wohl kann die Kohlensäure, und auch selbstverständlich nur beim Luftmörtel, die Erhärtung günstig beeinflussen, indem bei einem Zement mit freien Kalkteilchen diese durch Kohlensäure in die feste Form von  $\text{CaCO}_3$  gebracht werden. Fest steht, daß beim Brennen des Zementes durch Aufschliessung des Tones die Bildung eines Tonerdekalksilikats entsteht, welche Verbindung in Wasser unlöslich ist und die Eigenschaft hat, Wasser chemisch zu binden und hierbei zu erhärten, auch ohne Gegenwart von Kohlensäure in Wasser. Fest steht ferner, daß bei ungenügender Brennart, also bei Gegenwart von freiem Kalk oder bei nicht richtiger Zusammensetzung, das heißt bei eventuell überschüssigem Kalk, der nicht obige Silikatverbindung eingegangen ist, dieser nach Zusatz von Wasser Kalkhydrat bildet und bei Gegenwart größerer Mengen die Erhärtung des Zementes nachteilig beeinflussen kann, indem Erscheinungen auftreten, wie sie bereits geschildert sind. Der Kalk

kann neben den angeführten Gründen im Zement nicht frei, sondern muß in obiger Verbindung vorhanden sein, weil sonst die hydraulischen Eigenschaften des Zementes unerklärlich, und wir auf den gewöhnlichen Kalkmörtel zurückkämen, der bekanntlich für hydraulische Zwecke unbrauchbar ist. —

Auf Grund dieser Ansicht und nach den vorausgegangenen Schilderungen konnte die mürbe Beschaffenheit der Betonschicht nur in der von mir angegebenen Weise erklärt werden.

Waldenburg i. Schl., den 7. August 1905.

Schreiber.

## Über Bleiweißfabrikation in Amerika.

(Eingeg. d. 2./8. 1905.)

Zu dem unter gleicher Überschrift in Heft 30 (S. 1179) dieser Z. veröffentlichten Artikel dürfte die Mitteilung von Interesse sein, daß die von Winteler beschriebene, in Amerika ausgeführte Methode zur Herstellung von Bleiweiß allerdings jetzt nicht mehr in Deutschland benutzt wird, daß sie aber in den 60er Jahren vorigen Jahrhunderts von einem Deutschen ausgebildet und auch praktisch betrieben wurde, nämlich von Dr. Hermann Grüneberg.

Das Verfahren ist beschrieben in Muspratt-Stohmann, Technische Chemie 1868, I, 991. Grüneberg folgte dabei den sogenannten englischen Methoden, die in den Patenten von Wood (1834) u. a. niedergelegt sind. Während Wood das Bleiweiß aus granuliertem Blei, Luft und Kohlensäure mit Zusatz von geringen Mengen Salpetersäure gewann, erhielt Grüneberg durch Verwendung von Essigsäure ein besseres Produkt, indem er dadurch das Entstehen von Bleisuperoxyd verhütete und eine reinere Farbe erzielte. Seine Einrichtungen sind im wesentlichen die von Winteler als in Amerika üblich beschriebenen. Daß man in Deutschland dies Verfahren später wieder verlassen und fast ausnahmslos das sogenannte Kammerv Verfahren eingeführt hat, ist Beweis genug, daß letzterem der Vorzug zu geben ist.

Mülheim-Rhein.

Dr. P. Etz.

## Bericht über die 77. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte.

Fortsetzung.

II. Abteilung.

### Physik, einschließlich Instrumentenkunde und wissenschaftliche Photographie.

Pierre Weiss-Zürich: „Über die Beziehungen zwischen Kristallstruktur und Magnetismus“.

Während für die schwachmagnetischen Substanzen diese Beziehungen längst erforscht sind, waren sie für die zwei starkmagnetischen, oder, wie man auch sagt, ferromagnetischen Substanzen, welche in schönen Kristallen vorkommen, nämlich für den Magnetit und den Pyrrhotit, bis vor wenigen Jahren gänzlich unbekannt. Die Untersuchung dieser Substanzen erwies sich als eine höchst dankbare, indem dabei mehrfach

neue Gesichtspunkte über den Magnetismus gewonnen wurden.

Beim Magnetit, welcher mit der Symmetrie des Würfels kristallisiert, hat jede Richtung ihre eigene Art den Magnetismus anzunehmen, so jedoch, daß das Gesamtbild der magnetischen Eigenschaften die gleiche Symmetrie wie die äußere Form besitzt. Hierin unterscheidet sich dieser Körper von den schwachmagnetischen, welche, wenn sie in gleicher Weise kristallisieren, in allen Richtungen dieselben magnetischen Eigenschaften aufweisen.

Auch die optischen Eigenschaften der im Würfelsystem kristallisierten Körper haben eine solche Ungleichwertigkeit der verschiedenen Richtungen nicht erkennen lassen.

Der Pyrrhotit oder Magnetkies besitzt die sehr merkwürdige Eigenschaft, nur in einer Ebene Magnetismus anzunehmen. In dieser Ebene aber besitzen die magnetischen Eigenschaften eine Verteilung, welche gestattet, sozusagen in den Bau des Kristalls hineinzusehen und zu beweisen, daß er immer aus drei einfacheren Elementarkristallen zusammengesetzt ist. Eine derartige Zerlegung gelingt vielfach bei durchsichtigen Kristallen durch optische Hilfsmittel. Da die magnetischen Materialien nicht durchsichtig sind, war bei diesen die Anwendung der optischen Untersuchung ausgeschlossen. Die neue magnetische Methode bedeutet daher eine Bereicherung unserer Hilfsmittel für die Analyse der zusammengesetzten Kristalle.

Die meisten starkmagnetischen Substanzen, welche die Technik in so ausgedehntem Maße verwendet, sind nichts anderes als Gemische von unregelmäßig durcheinander gelagerten Kristallen. Es ist daher die Kenntnis der an einfachen Kristallen beobachteten Eigenschaften ein Mittel zur tieferen Erkenntnis der Eigenschaften der magnetischen Substanzen überhaupt. Von diesem Standpunkte hat die Beschreibung und mathematische Formulierung der am Pyrrhotit gewonnenen Resultate ein besonderes Interesse. Es wird für dieselben auf die teilweise schon erschienene Originalabhandlung<sup>1)</sup> hingewiesen.

Franz Streintz: „Über Metallstrahlen“. Die Metalle Magnesium, Aluminium, Zink und Kadmium besitzen die Eigenschaft, sich in blankem Zustande auf mit Jodkalium getränktem Papiere abzubilden. Unter günstigen Verhältnissen genügt eine halbe Minute, um ein Bild eines Ringes oder Bleches von Magnesium zu erzeugen, in zwei Minuten ruft Aluminium ein Bild hervor, Zink und Kadmium dagegen bedürfen ungefähr eben so vieler Stunden als Magnesium und Aluminium Minuten.

Die genannten Metalle gehören zu den elektropositiven und stehen in der Spannungsreihe +Mg, Al, Zn, Cd—. Eisen, Nickel und Kobalt, sowie die elektronegativen Metalle, lassen Jodkalium unverändert.

Auch auf die photographische Platte wirken die positiven Metalle. Das Silbersalz ist aber weniger empfindlich als Jodkalium, erst nach längerer Einwirkung entsteht ein latentes Bild, das nach den gewöhnlichen Verfahren hervorgerufen und fixiert

werden kann. Werden blank polierte Metallstreifen etwa 24 Stunden lang auf die photographische Schicht gelegt, dann erhält man von Magnesium ein sehr kräftiges, von Aluminium ein kräftiges Bild. Schwächer erscheint Zink, am schwächsten Kadmium.

Wie also die zur Abbildung auf Jodkaliumpapier erforderliche Berührungsdauer des Metalles seine Stellung in der Spannungsreihe charakterisiert, so gibt die Dichte des Bildes auf der photographischen Platte davon Zeugnis.

Auch die magnetischen Metalle sind imstande, das Silbersalz zu schwärzen. Doch ist hierzu eine sehr lange Berührungsdauer erforderlich. Bei einem Versuche, der einen Monat in Anspruch nahm, erhielt man sehr gut ausgeprägte Bilder. Von einem Streifen aus blankem Kupfer, der neben den magnetischen Metallen gleichfalls auf die Schicht aufgelegt worden war, fand sich dagegen keine Spur einer Abbildung.

Wird das zu untersuchende Metall nicht unmittelbar nach dem Polieren auf das Papier oder die Schicht gelegt, dann ist seine Wirkung bedeutend herabgesetzt, und zwar um so rascher, je positiver, also leichter oxydierbar das Metall ist. Die Alkalimetalle überziehen sich auch in trockener Luft augenblicklich mit einer Schicht von Oxyd. Trotz dem war es möglich, von Kalium, Natrium und Lithium Bilder zu erhalten. Wird eine photographische Platte in ein Bad von Petroleumäther gebracht, die zu prüfenden Metalle darin zerschnitten und mit ihren Schnittflächen leicht gegen die Platten angedrückt, dann enthält man beim Entwickeln der gereinigten Platten klare Bilder. Eine Berührungsdauer von drei Stunden genügt, um zu zeigen, daß die Spannungsreihe +K, Na, Li— durch die Dichte der entstandenen Bilder graphisch dargestellt wird.

In einer Atmosphäre von sorgfältig getrockneter Kohlensäure wirken die Metalle auch in blankem Zustande nicht ein. Es scheint somit kaum zweifelhaft, daß es der eingeleitete Oxydationsprozeß ist, der die Abbildung erzeugt.

Mit der Entfernung des Metalles von der Schicht nimmt die Wirkung beträchtlich ab. Wird ein Ring aus Aluminium oder Magnesium schief auf die Platte gelegt, so daß er an einer Stelle direkt auf der Schicht liegt, an einer gegenüberliegenden jedoch auf einem etwa 1 mm dicken Streifen von Glimmer oder Hartgummi ruht, dann erhält man nur an den Stellen, wo der Ring nicht auf den Streifen liegt, seine Stücke abgebildet. Das Bild verbreitert sich mit wachsender Dicke der Luftschicht zwischen Ring und Platte. Die Ränder werden unscharf. Endlich erscheint das ganze Feld wie mit Licht erfüllt; die Grenzen des isolierenden Streifens heben sich scharf und dunkel von der Umgebung ab. Es hat also eine zerstreue Wirkung durch die Luft stattgefunden.

Die Erscheinung hat somit den Charakter einer Strahlung und soll als Metallstrahlung bezeichnet werden. Der chemische Prozeß der Oxydation würde demnach durch Strahlen eingeleitet werden.

Es liegt nahe, in dem von Nernst mit so großem Erfolge in die Elektrochemie eingeführten

<sup>1)</sup> J. de Phys. 1905.

elektrolytischen Lösungsdrucke den Urheber der Strahlung zu suchen.

Durch den Lösungsdruck werden positive Ionen (Metallionen) in die Umgebung des Metalles entsendet. Die umgebende Luft erhält dadurch positive, das Metall selbst negative Ladung. Die Wirkung wird um so kräftiger eintreten, je größer der Lösungsdruck, oder mit einem anderen Worte, je leichter oxydierbar das betreffende Metall ist. Durch den Stoß der Metallionen tritt eine Volumenionisation der Luft ein; dadurch wird das Silbersalz der photographischen Platte oder die Jodkaliumlösung des Papiers gleichfalls ionisiert.

Nun muß aber durch den Ionenstoß die Luft leitend werden, und es entsteht die Frage, ob dieses Leitvermögen nachgewiesen werden kann.

Mit Hilfe einer elektrostatischen Methode gelang es dem Vortragenden, diese Frage zu bejahen. Zwei Magnesiumplatten werden mit Hilfe dreier winziger Bernsteinscheibchen zu einem Luftkondensator zusammengestellt und erhalten entsprechende positive oder negative Ladungen. Die Abnahme der Ladung eines derartigen Plattenkondensators mit der Zeit nach seiner Trennung von der Elektrizitätsquelle wird an einem Elektrometer messend verfolgt. Ein aus einem elektronegativen Metalle (Kupfer) hergestellter kongruenter Kondensator wird dann in derselben Weise zu behandeln sein.

Es zeigte sich, daß die Zerstreuung der Elektrizität eines Magnesiumkondensators in trockener Kohlensäure bei geringer Ladung genau in derselben Weise erfolgt, wie die eines aus Kupferplatten zusammengesetzten Kondensators in Luft. Anders verhält sich der aus blanken Magnesiumplatten hergestellte Kondensator, wenn man trockene Luft hindurchleitet. Der zunächst positiv geladene Kondensator zeigt eine geringere Abnahme der Ladung mit der Zeit als ein Kupferkondensator unter gleichen Verhältnissen. Man gewinnt den Eindruck, als wenn Magnesium durch die positive Ladung den Charakter eines edleren Metalles angenommen hätte, edler als Kupfer. Vielleicht kann man ein Metall durch entsprechende positive Ladung vor Oxydation schützen.

Wird dagegen der Magnesiumkondensator in Luft negativ geladen, dann wird die Abnahme seiner Ladung größer, als wenn er mit trockener Kohlensäure erfüllt ist. Die zwischen den Platten befindliche Luftschicht ist also leitend geworden. Die größere Leitfähigkeit entwickelt sich erst allmählich, d. h. die Metallstrahlen brauchen Zeit, um die Luft zu ionisieren. Dieser Eindruck wird verstärkt, wenn man den Magnesiumkondensator wieder mit positiver Ladung versieht. Die Abnahme der Ladung ist nun größer geworden, als nach der ersten positiven Ladung.

Bei höheren Ladungen wird der Unterschied zwischen einem Kupfer- und einem Magnesiumkondensator erheblicher. Auch der Einfluß von positiver oder negativer Ladung im Magnesiumkondensator selbst macht sich stärker geltend. Der Vortragende erläuterte diese Behauptung an der Hand von Tabellen, aus denen u. a. hervorgeht, daß der positiv geladene Kondensator bei einer

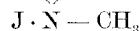
Anfangsladung von 80 Volt in 21 Minuten noch 14 Volt, der negativ geladene bei gleicher Anfangsladung nur mehr 6 Volt besitzt.

#### IV. Abteilung.

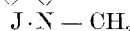
##### Chemie einschließlich Elektrochemie.

Decker - Genf: „Vorlesungsversuch zur Demonstration des Ionisationsphänomens“.

Nach der Ionentheorie müssen gefärbte Verbindungen mit der ionisierbaren Gruppe



als Chromophor farblos sein. Der Referent demonstriert zur Bestätigung dieser Folgerung das Jodmethylat des Cinchoninsäuremethylläthers



Diese Verbindung löst sich in Chloroform mit roter Farbe, wird aber durch Zusatz von ungenügend Wasser entfärbt. Drückt man die Ionisation durch Zugeben von Jodkalium zurück, so tritt die Färbung wieder auf. Der Referent betont, daß hierdurch nicht etwa ein Beweis für die Ionentheorie gebracht ist.

Das Wort zu dem Referat nahmen die Herren Wegscheider, Volhard, Bernthsen, Schall, Kremann und der Referent.

#### VI. Abteilung.

##### Geophysik.

Dr. Delkeskamp - Gießen: „Mineralquellen in ihren Beziehungen zu Erzlagerstätten und Eruptivgesteinen“.

Die aus den magmatischen Massen in der Tiefe der Erdkruste aufsteigenden Dämpfe und Gase liefern die Gangfüllungen. Die postvulkanischen Phänomene zerfallen in drei Phasen. Der heißesten entsprechen die Sublimationslagerstätten (Zinnerzgänge). Der zweiten entsprechen die sulfidischen Gänge und der dritten die aus Sauerlingen abgesetzten Gangfüllungen.

Das Wasser der die Mineralabsätze liefernden Thermen ist meist juveniles Wasser, und die gelösten Stoffe entstammen zum großen Teile ebenfalls den magmatischen Herden in der Tiefe der Erdkruste, oder sie wurden von den aufsteigenden kondensierten Wasserdämpfen in den tiefen Gesteinsschichten aufgelöst und nach oben mitgeführt.

Durch Entweichen der die Löslichkeit vieler Stoffe bedingenden Gase (Kohlensäure usw.), durch Abnahme der Wärme und Verdunsten des Wassers wurden die gelösten Stoffe gefällt, gelegentlich wirkten in diesem Sinne auch absteigende vadose Wässer.

Viele Quellen treten in der Nähe von Eruptivgesteinen auf und enthalten noch heute eine Reihe derjenigen Metalle usw., die auch für die Erzgangfüllung charakteristisch sind, welche auf denselben Spalten auftreten und daher mit den Quellen in genetischem Zusammenhange stehen. So bei vielen Quellen des Erzgebirges, bei Ems, Wiesbaden,

Kreuznach, Rippoldsau, Vichy usw. Der Veränderlichkeit der thermalen Wässer entsprechen die primären Teufenunterschiede und Übergänge zweier verschiedener Erzgangtypen ineinander, die verschiedenen Phasen der postvulkanischen Prozesse entstammen.

### XIII. Abteilung.

#### Pharmazie und Pharmakognosie.

P. Siedler: „Über die Schmelzpunktangaben des Deutschen Arzneibuches IV.

Nach eingehenden allgemeinen Bemerkungen über die Wichtigkeit der Ermittlung genauer Schmelzpunkte, sowie über die üblichen Methoden der Korrektur der gefundenen Werte, geht Referent zur Demonstration einer Anzahl von Schmelzpunktbestimmungsapparaten über, und zwar handelt es sich in erster Linie um den Apparat, welchen das Arzneibuch vorschreibt, mit seinen Modifikationen, ferner um den in chemischen Laboratorien jetzt wohl allgemein eingeführten Schmelzpunktkolben, wie ihn Gattermann beschreibt, sodann um die Apparate von Anschütz, von Roth und von Thoms.

Die Vorrichtung, welche das Arzneibuch fordert, leidet unter dem Übelstande, daß das enge Schwefelsäuregefäß die Anwendung einer relativ nur geringen Säuremenge gestattet, so daß ein Überhitzen der Säure und sprungweises in die Höhe Schnellen des Thermometers fast unvermeidlich sind. Auch machen sich bei höheren Schmelzpunkten die Schwefelsäuredämpfe in unerträglicher Weise bemerkbar.

Ein großer Fortschritt sei dagegen die Einführung des Schmelzpunktskolbens, weil die hierbei anwendbare größere Menge der Säure ein langsames und daher sichereres Arbeiten ermöglicht.

Über die Art des Thermometers resp. dessen Korrektur, macht das Arzneibuch leider keine Angaben, ein Mangel, der um so fühlbarer ist, als die sich in der Praxis befindlichen Thermometer vielfach starke Differenzen aufweisen. Man solle Thermometer verlangen, die an Apparaten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt justiert sind. In chemischen Laboratorien seien derartig konstruierte Apparate meistens im Gebrauche, und es sei jetzt vielfach üblich, die im Schmelzpunktkolben mit Hilfe solcher Thermometer ermittelten Werte direkt als „korrigierte Schmelzpunkte“ zu bezeichnen.

Die Luftbadapparate, bei denen sich das Thermometer mit dem Schmelzpunktröhrchen in einem in die Schwefelsäure hineinragenden Glasrohre befindet, haben den übrigen Apparaten gegenüber den Vorteil, daß der ganze Quecksilberfaden in einer gleichmäßigen Temperatur hängt, eine Korrektur also nicht nötig ist. Das Arbeiten mit derartigen Apparaten erfordert zwar nicht unerheblich mehr Zeit, die Resultate sind indessen um so sicherer.

Zu den in der chemischen Fabrik J. D. Riedel auf Veranlassung des Referenten von Dr. Massatsch ausgeführten Bestimmungen wurden an Instrumenten der Physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüfte Normalthermometer verwendet. Jedes Präparat wurde sowohl in der vom Arzneibuche geforderten Reinheit geprüft, als auch in chemisch reinem, durch mehrfaches Umkristalli-

sieren erzielten Zustande, und zwar ebenso mit Hilfe des vom Arzneibuch angegebenen Apparates, wie im Kolbenapparate nach Gattermann und im Luftbadapparate.

Aus den Resultaten, die in extenso in Riedels Berichten erscheinen werden, sei folgendes hervorgehoben:

Pyrazolonum phenyl-dimethylicum. Der F. von 113°, den das Arzneibuch verlangt, wird nie erreicht. Alle Präparate schmolzen bei 111 resp. 112°. — Pyrazolonum phenyl-dimethylicum salicylicum. Der Schmelzpunkt von 91–92°, den das Arzneibuch angibt, ist richtig, obwohl man bei etwas rascherem Erhitzen 93–94° finden kann. — Coffeinum. D. A.-B. IV verlangt 230,5°. Trocknet man aber das Koffein, wie es das Arzneibuch verlangt, so schmilzt es bei 234°, im Luftbade wurde sogar 236,5° gefunden. Lufttrocken schmilzt es bei 229°. — Atropinum sulfuricum. Arzneibuch verlangt 180°, arbeitet man aber nach den Angaben des Arzneibuchs, so bekommt man 186–190°. Bei normalem Erhitzen bekommt man 185–186°, bei äußerst vorsichtigem Erhitzen kann man allerdings auch den Schmelzpunkt von 180° erzielen. — Pilocarpin. hydrochloric. Ph. G. IV schreibt vor 193–195°, gefunden 196,5°, im Luftbade 199°. — Scopolamin hydrobromic. Der Schmelzpunkt, den das Arzneibuch verlangt, beträgt 180°. Den Ermittlungen nach sintert das zuerst über Schwefelsäure und dann bei 100° zwei Stunden nachgetrocknete Präparat bei 187° und schmilzt bei 191 bis 192°. Das Nachtrocknen bei 100° ist notwendig, um das eventuell noch rückständige Kristallwasser zu entfernen, anderenfalls kommt es vor, daß es schon bei Temperaturen gegen 100° schmilzt. Erhitzt man in einem solchem Falle weiter, so wird das Salz wieder fest und schmilzt dann bei 191 bis 192°. — Jodoformium. D. A.-B. IV verlangt annähernd 120°, gefunden bei normalem Erhitzen stets 115–116°, bei rascherem Erhitzen konnte man allerdings auch 120° als Schmelzpunkt erzielen. — Cocainum hydrochloricum. Arzneibuchschmelzpunkt gegen 183°, bei vorsichtigem Erhitzen gefunden 182°, bei rascherem Erhitzen erzielt man Temperaturen von 190° und mehr. — Terpinum hydratum. Trocknet man die Substanz nach Angabe des Arzneibuchs, so schmilzt sie nicht, wie vorgeschrieben, bei 116°, sondern bei 102°. Der Schmelzpunkt von 116° bezieht sich auf lufttrockne Substanz, was das Arzneibuch hätte angeben sollen. — Agaricinum. D. A.-B. verlangt „gegen 140°“, gefunden bei 137° beginnende Zersetzung, bei 139° Schmelzen. — Santonin, Sulfonal, Arecolinum hydrobromicum,  $\beta$ -Naphtholum, Methylsulfonalum, Acetanilidum, Phenacetinum, Resorcinum, Phenylum salicylicum, Pyrogallolum, Acidum salicylicum, Hydrastininum hydrochloricum, Acidum camphoricum, Camphora und Thymolum sind richtig angegeben. — Mentholum. Arzneibuch verlangt 43°, gefunden 44,5°. — Chloralum hydratum. D. A.-B. IV verlangt 58°, gefunden 57°.

Zum Schlusse betonte der Referent ausdrücklich, daß die gemachten Angaben durchaus nicht etwa als feststehende Normen dienen sollen, daß vielmehr der Zweck der Arbeit völlig erreicht sei, wenn sie bei einer Revision der Schmelzpunkte als Material herangezogen werde.

## XIV. Abteilung.

## Anatomie, Histologie, Embryologie, Physiologie.

W. Hausmann: „Zur Kenntnis der Arsen-  
gewöhnung“.

Nach kurzer Erwähnung der über die Arsenikesser in Steiermark vorliegenden Literatur wurde auf die schon früher vom Vortragenden unternommene kritische Deutung dieses Materials übergegangen, die ergeben hatte, daß es nicht bewiesen sei, daß Arsenesser sonst sicher letale Dosen ohne Folgen vertragen, und daß man nur als bewiesen annehmen dürfe, daß sicher krankmachende Dosen anstandslos von Arsenikessern überstanden werden. Die experimentelle Untersuchung der Arsengewöhnung ergab zunächst, daß bei Hühnern eine ungemein große individuelle Verschiedenheit besteht, sowohl gegen akute, besonders aber gegen die chronische Arsenvergiftung, und daß eine bei Hühnern zu erzielende minimale Gewöhnung an Bedeutung weit zurücktritt für die Frage der Arsengewöhnung, hinter der individuell verschiedenen Empfänglichkeit gegen Arsenik. Auch Hunde sind individuell verschieden, doch gelang es bei einem Hund durch sehr vorsichtige Steigerung der Dosis (15-monatliche Vorbehandlung), Gewöhnung gegen eine sonst rasch tödliche Dosis zu erzielen. Der Hund vertrug vor einigen Tagen 0,86 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  pro dosi in substanz, bei einem Gewicht von 20,770 kg mehr als 0,04  $\text{As}_2\text{O}_3$  pro kg. Es entspricht dies bei einem Menschen von 70 kg 2,8  $\text{As}_2\text{O}_3$  pro dosi, die höchst bekannte Dosis der Arsenikesser betrug 0,42 g  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Die dem Hunde substantiell verabreichte arsenige Säure

wurde zu 70–80% im Kote und nur zu 3–5% im Harn ausgeschieden.

## XXVIII. Abteilung.

## Gerichtliche Medizin.

J. Reuter-Wien: „Über den Nachweis von Kohlenoxydgas im Leichenblut“.

Reuter berichtet über das Ergebnis der Blutuntersuchung von 14 tödlichen Kohlenoxydgasvergiftungen, sowie über zahlreiche anschließend an diese Untersuchungen ausgeführte Experimente. Derselbe kommt zu dem Schlusse, daß eigentlich nur die spektroskopische Untersuchung durch den Nachweis der für das Kohlenoxydhämoglobin charakteristischen Absorptionsstreifen ein absolut sicheres Resultat liefert. Die sogenannte Kunkelsche Probe, welche darin besteht, daß in dem zu untersuchenden Blute mittels 3–5% Tanninlösung ein Niederschlag erzeugt wird, der bei Anwesenheit von CO im Blute heilkarminrot, im CO-freien Blute aber graubraun ist, ist nur dann verläßlich, wenn vollkommen frisches Blut zur Untersuchung vorliegt, da in nicht ganz frischem, kohlenoxydfreiem Blute auch rötlich gefärbte Niederschläge erzeugt werden können. Für den Ausfall der Probe ist ferner die Konzentration der Tanninlösung und die Dichte des Blutes von wesentlicher Bedeutung. Die sogenannte modifizierte Tanninprobe nach Wachholz-Seesadski kann Reuter auf Grund seiner Erfahrungen nicht empfehlen, ebenso wenig die in letzter Zeit öfters angewendete Palladiumchlorürprobe.

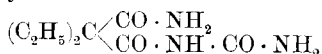
## Referate.

## I. 2. Pharmazeutische Chemie.

**Verfahren zur Darstellung von Dialkylmalonaminsäurederivaten.** (Nr. 162 280. Kl. 12o. Vom 9./1. 1904 ab. Firma E. Merck in Darmstadt.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Dialkylmalonaminsäurederivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechenden Cyandialkylacetverbindungen mit konzentrierten anorganischen Sauerstoffsäuren behandelt. —

Das Verfahren bietet einen bequemen und glatten Weg zur Darstellung von Dialkylmalonylamidverbindungen, die bisher nur auf dem Wege über die Säurechloride, nicht aber aus Dialkylmalonsäureestern oder Dialkylmalonsäureammoniumsalzen erhältlich waren. Als Ausgangsmaterialien dienen die Cyandialkylacetamide, Cyandialkylacetylarnstoffe und Cyandialkylessigester. Die Produkte lassen sich mit Harnstoff, Guanin usw. zu den therapeutisch wichtigen Dialkylbarbitursäuren oder deren Derivaten kondensieren. Näher beschrieben ist die Darstellung von Diäthylmalonamid, Dipropylmalonamid und Dibenzylmalonamid aus den entsprechenden Cyandialkylacetamiden, von Diäthylmalonursäureamid



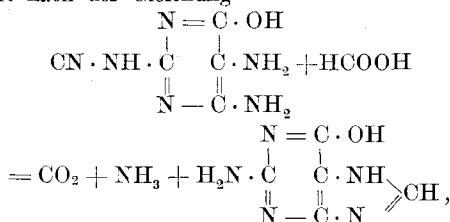
aus Cyandiäthylacetylarnstoff, von Diäthylmalonaminsäureestern und Dipropylmalonaminsäureestern aus den entsprechenden Cyandialkylessigestern.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Guanin.** (Nr. 162 336. Kl. 12b. Vom 20./7. 1904 ab. Firma E. Merck in Darmstadt.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Guanin, darin bestehend, daß man 2-Cyanamino-4,5-diamino-6-oxypyrimidin längere Zeit mit Ameisensäure in der Wärme behandelt. —

Das Ausgangsmaterial wird erhalten, indem man 2-Cyanamino-4-amino-6-oxypyrimidin (Patent 158 591, s. diese Z. 18, 628 [1905]) nitrosiert und das Isonitrosoderivat reduziert. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung



indem überraschender Weise die Cyangruppe abgespalten und der Glyoxalinring geschlossen wird, während bei der ähnlichen Überführung von