

# Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 24. April 1897.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 33.)

No. 12. Jahrgang XXI.

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

Abdruck dieser Original-Excerpte ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium“ gestattet (Gesetz vom 11. Juni 1870).

## I. Allgemeine und physikalische Chemie.

### Ueber die Flüchtigkeit gewisser anorganischer Salze.

Von T. H. Norton und D. M. Roth.

Die Versuche wurden nach Bunsen's Verfahren in der Weise ausgeführt, dass man die Zeit ermittelte, in der 0,01 g der Substanz, in Form einer Perle in der Oese eines Platindrahtes in den heissesten Theil einer Bunsenflamme gebracht, gerade verflüchtigt war. Im Augenblick der vollständigen Verflüchtigung verschwindet auch plötzlich die Färbung der Flamme. Nach Bunsen's Beispiel wurde die zur Verflüchtigung von 0,01 g Chlornatrium erforderliche Zeit als Einheit genommen. Die erhaltenen Resultate sind die folgenden:

Zeit der Verflüchtigung von 0,01 g Natriumchlorid als Einheit			Zeit der Verflüchtigung von 0,01 g Natriumchlorid als Einheit				
Secunden	N. u. R.	Bunsen	Secunden	N. u. R.	Bunsen		
Natriumchlorid	13	1,00	1,00	Kaliumbromid	7	0,538	0,487
Natriumsulfat	130	10,00	15,04	Kaliumjodid	5,5	0,423	0,352
Lithiumcarbonat	130	10,00	8,74	Natriumborax	215,5	16,54	—
Kaliumsulfat	87,5	6,73	7,89	Natriumfluorid	104,5	8,04	—
Natriumcarbonat	95,5	7,38	7,50	Kaliumfluorid	39,5	3,04	—
Kaliumcarbonat	47	3,61	3,23	Baryumchlorid	1560,0	120,00	—
Kaliumchlorid	12	0,923	0,776				

(Journ. Amer. Chem. Soc. 1897. 19, 155.)

### Einige Versuche über

### die Wirkung ultravioletten Lichtes auf Chlor und Wasserstoff.

Von J. Wild und J. A. Harker.

Werden Chlor und Wasserstoff, in gleichen Volumen gemischt, starken Lichtblitzen ausgesetzt, so findet nach E. Pringsheim's Versuchen eine plötzliche Ausdehnung statt, die von ebenso plötzlicher Zusammenziehung gefolgt ist, wenn die auf einander folgenden Lichtblitze durch genügend grosse Abstände von einander getrennt sind. Diese Erscheinung ist nicht von einer Bildung von Chlorwasserstoff begleitet. Die Verf. suchen den Vorgang festzustellen, wenn nicht nur sichtbares Licht, sondern die Strahlen des violetten und ultravioletten Endes des Spectrums auf das Gasgemisch fallen. Diese Strahlen sind bei den Pringsheim'schen Versuchen durch die Glaswände des Rohres fast vollständig ausgeschlossen. Zu diesem Zwecke haben sie den Pringsheim'schen Apparat entsprechend abgeändert. Das Resultat der Versuche war negativ. Es konnte keine Wirkung entdeckt werden, die der Gegenwart ultravioletter Strahlen zuzuschreiben gewesen wäre. Auch sie fanden keine Bildung von Chlorwasserstoff, wenn die eine grosse Menge ultravioletter Lichtes enthaltenden Funken der benutzten Inductionsspule in einem Zwischenraume von 2 Minuten auf einander folgten; wohl aber war diese Verbindung leicht nachzuweisen bei Funkenintervallen von 30 Secunden und längerer Einwirkung. (Electrician 1897. 38, 690.)

### Bemerkung zur Abhandlung von Herrn F. Giesel: Ueber künstliche Färbung von Krystallen der Haloidsalze der Alkalimetalle durch Einwirkung von Kalium- u. Natriumdampf.

Von Felix Kreutz.

Bezugnehmend auf die genannte Arbeit Giesel's<sup>1)</sup> bemerkt Verf., dass er schon seit 1892 Untersuchungen über die Färbung von Chlornatrium durch Einwirkung von Natrium- oder Kaliumdämpfen und über Aenderungen und Erscheinungen in vielen anderen Körpern unter der Einwirkung von Natriumdampf oder von Kathodenstrahlen ausgeführt habe. Verf. weist behufs Wahrung seiner Prioritätsrechte auf folgende Publicationen hin: a) Kreutz, Ursache der Färbung des blauen Steinsalzes (Anzeiger der Akad. d. Wissenschaften, Krakau, April 1892), b) Kreutz, Steinsalz und Fluorit; ihre Farbe, Fluorescenz und Phosphorescenz<sup>2)</sup> (l. c. April 1895) und c) Kreutz, Aenderungen in einigen Mineralien und Salzen unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen oder von Natriumdämpfen<sup>3)</sup>. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 403.)

### Ausdehnung des Eisens durch die Wärme.

Von Wrighton.

Bringt man ein Stück Eisen in ein Bad desselben geschmolzenen Metalles, so sinkt dasselbe anfangs unter, steigt jedoch nach kurzer Zeit wieder empor und schmilzt. Die Annahme einer regelmässigen, dem Temperatur-

grad proportionalen Ausdehnung ist also unrichtig. Die Dichte ist vielmehr anfangs grösser, dann kleiner und nach erfolgter Schmelzung eben so gross wie die der flüssigen Masse. Um diese Erscheinung genauer zu studiren, hat Verf. mit besonderen Vorrichtungen die Dichte einer beständig eingetaucht bleibenden Kugel von 0,1 m Durchmesser ermittelt. Bei einer Kugel aus Cleveländer Eisen fand er die Dichte im festen Zustande gleich 6,95, im plastischen 6,50, im flüssigen 6,88; dem entspricht beim Uebergange vom festen zum plastischen Zustande eine Volumzunahme von 6,92 Proc., auf die beim Schmelzen eine rasche Contraction folgt. Beim Uebergange vom flüssigen zum festen Zustande ergibt sich ebenfalls erst Ausdehnung, dann Contraction; da diese Vorgänge nach dem Innern fortschreiten, so erklären sich auf diese Weise auch die öfter vorkommenden Gussfehler. Gegenmittel sind Wahl von Formen, in denen keine unregelmässigen Spannungen entstehen, und Warmhalten, damit Volumveränderung und Abkühlung so langsam erfolgen, dass die Moleculgruppen Zeit haben, diese Aenderungen anzunehmen. (Nach La Revue techn.; Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1897. 45, 162.)

### Beiträge zur Kenntniss der für die Krystallisation des Kohlenstoffs günstigen Bedingungen.

Von W. Borchers.

Verf. hat gefunden, dass alle Stoffe, welche mit Kohlenstoff Legirungen oder mehr oder weniger leicht dissociirbare Verbindungen eingehen können, auch die Krystallisation des Kohlenstoffs zu fördern im Stande sind. Er glaubt deshalb ausser dem von Moissan eingeschlagenen Wege, den Kohlenstoff in krystallinische Form überzuführen, auch noch auf einen anderen aufmerksam machen zu können, welcher darin besteht, dass man die Kohlenstoffmasse mit geringen Mengen reducirbarer Verbindungen solcher Stoffe imprägnirt, welche mit Kohlenstoff Carbide bilden, sich mit Kohlenstoff legiren, oder deren Carbide sich mit Kohlenstoff legiren können, und die so erhaltene Masse im elektrischen Schmelzofen erhitzt. Dabei werden diese Stoffe wahrscheinlich in Folge abwechselnder Bildung und Zerlegung von Carbiden u. Legirungen in Verbindung mit Saigerungsprocessen den Kohlenstoff allmählich in den krystallinischen Zustand überführen. Als solche Stoffe würden ausser Bor, Silicium, Aluminium, Chrom, Eisen und einer Anzahl anderer Metalle auch manche gasförmigen Verbindungen des Kohlenstoffs, wie dessen Oxyde, sich eignen. Verf. hat für den angeführten Zweck einen besonderen Ofen construirt. (Ztschr. Elektrochem. 1897. 3, 393.)

### Ueber die optische Drehrichtung der Asparaginsäure in wässrigen Lösungen.

Von Ellen P. Cook.

In Betreff der Rotationsrichtung, welche die aus  $\gamma$ -Asparagin gewonnene Asparaginsäure in wässrigen Lösungen besitzt, liegen einander recht widersprechende Angaben vor. Da in Folge der schwachen Activität der Substanz, sowie ihrer geringen Löslichkeit in Wasser die auftretenden Drehungswinkel sehr klein sind, und schon geringe Mengen von Säuren oder Alkalien die Rotationsrichtung beeinflussen, so war ein Irrthum in dieser Frage wohl möglich. Verf. hat daher den Gegenstand von Neuem der Untersuchung unterworfen; diese hat ergeben, dass die wässrigen Lösungen der Asparaginsäure, sowohl Rechts- wie Linksdrehung zeigen können, je nach der Temperatur, welche sie besitzen. Aus den in einer Tabelle zusammengestellten Resultaten der Versuche geht weiter Folgendes hervor: Was zunächst die spec. Drehung der Asparaginsäure bei 21° betrifft, so stimmt diese nahe mit den von Marshall gefundenen Werthen  $[\alpha]_D = +4,67^\circ$  bis  $5,32^\circ$  überein. Ferner nimmt mit steigender Erwärmung die Rechtsdrehung immer mehr ab, bei 75° C. tritt Inactivität ein, und dann folgt wachsend Linksdrehung. Entgegengesetztes Rotationsvermögen tritt bei der Asparaginsäure auch auf, wenn zu der Lösung derselben entweder freie Säure oder andererseits Alkalien zugesetzt werden, und zwar zeigt sich nach den Beobachtungen von Becker und Marshall: a) in sauren Lösungen starke Rechtsdrehung  $[\alpha]_D^{20} = +25^\circ$  bis  $34^\circ$ , wenn Salzsäure oder Schwefelsäure zugegen ist; b) in alkalischen Lösungen Linksdrehung  $[\alpha]_D^{20} = -9,1^\circ$  bis  $10,4^\circ$ . Als Ursachen dieser verschiedenen Erscheinungen vermuthet Verf. Vorgänge der elektrolytischen Dissociation. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 294.)

Ueber die Aenderung der freien Energie bei Bildung unlöslicher Quecksilberverbindungen. Von St. Bugarszky. (Ztschr. anorgan. Chem. 1897. 14, 145.)

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1897. 21, 41. <sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1896. 20, 345.

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 1895. 19, 1010.

Berechnung von Dissociations- und Verbindungswärmen auf Grund einer Ansicht von Valenz und Affinität. Von J. Sperber. (Ztschr. anorgan. Chem. 1897. 14, 164.)

Die Geschwindigkeit der Reaction zwischen Ferrochlorid, Kaliumchlorat und Salzsäure. Von A. A. Noyes und R. S. Wason. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1897. 19, 199.)

Das Gesetz der Contraction beim Lösen von Zucker in Wasser. Von A. Wohl. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 455.)

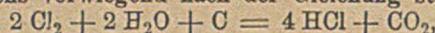
## 2. Anorganische Chemie.

### Ueber die Einwirkung einer

#### Mischung von Chlor und Wasserdampf auf glühende Kohle.

Von Alex. Naumann und F. G. Mudford.

Die vorliegende Arbeit der Verf. knüpft an Mittheilungen an, die R. Lorenz vor einiger Zeit in einer Arbeit über die Umwandlung von Chlor in Salzsäure<sup>4)</sup> gemacht hat. Die Verf. kommen nun auf Grund ihrer Untersuchungen zu folgenden Hauptschlussfolgerungen: 1. Die Einwirkung eines Gemisches von Wasserdampf und Chlor auf Kohle findet bei den verschiedenen Temperaturen eines gewöhnlichen Verbrennungsofens vorwiegend nach der Gleichung statt:



und nicht, wie Lorenz angab, „quantitativ nach der Gleichung  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{C} = 2 \text{HCl} + \text{CO}$ .“ Es beweist dies die Zunahme des Verhältnisses von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd mit zunehmender Länge der Kohleschicht unter sonst gleichen Umständen. Dieselbe kann sonach nur der Reduction von Kohlendioxyd, durch Kohle zu Kohlenoxyd entstammen. 2. Der Anhäufung des Kohlenoxydes ist bei Gegenwart von ausreichenden Chlormengen ohnehin eine Grenze gesetzt durch den schon bei niedrigen Temperaturen stattfindenden und wohl auch technisch verwertbaren Vorgang:  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO} = 2 \text{HCl} + \text{CO}_2$ . 3. Die Gesamtvorgänge mit Bildung von Chlorwasserstoff sind mit einer Wärmeentbindung verknüpft und werden deshalb im Grossbetriebe bei zweckmässigen Einrichtungen und insbesondere bei Vermeidung eines in mehrfacher Hinsicht nachtheiligen grossen Wasserüberschusses einer dauernden Wärmezufuhr von aussen wohl nicht bedürfen. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 347.)  $\beta$

#### Wiedergewinnung von Platinchlorid aus Rückständen.

Von H. W. Wiley.

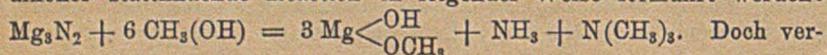
Verf. empfiehlt das folgende, von K. P. McElroy ausgearbeitete Verfahren. Zu der Lösung des Kaliumplatinchlorids in heissem Wasser giebt man etwas Salzsäure und Aluminiumspähne, die mit Quecksilberchlorid amalgamirt worden sind. Es erfolgt starke Reduction, nach deren Beendigung man durch Zusatz von mehr Salzsäure das überschüssige Aluminium löst und dann die klare Flüssigkeit auf ein Filter giebt. Das schwammige Platin wird mit Wasser decantirt, bis die Flüssigkeit chlorfrei ist, worauf das Platin mit starker Salpetersäure erhitzt wird, um etwa aus dem Aluminium stammendes Kupfer zu entfernen. Man decantirt dann wieder mit Wasser, bis die Flüssigkeit Congopapier gegenüber sich säurefrei erweist, und löst sodann das Platin in Königswasser, das aus 5 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure bereitet wurde. Die Lösung wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade verdampft, bis eine Probe beim Erkalten erstarrt, worauf man Wasser und dann Salzsäure zugeibt und wieder verdampft. Entweichen beim Zusatz von Wasser nitrose Dämpfe, so verdünnt man reichlich mit Wasser und verdampft wieder. Dieses Verdampfen mit Wasser wird wiederholt, bis beim Verdünnen keine nitrosen Dämpfe mehr auftreten. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1897. 19, 258.)  $w$

## 3. Organische Chemie.

### Ueber die Einwirkung von Methylalkohol auf Magnesiumnitrid.<sup>5)</sup>

Von Emerich Szarvasy.

Geuther und Briegleb, wie auch Emmerling fanden, dass Aethylalkohol mit Magnesiumnitrid selbst bei hoher Temperatur nicht reagirt. Die Reaction zwischen Wasser und Magnesiumnitrid findet statt nach der Gleichung:  $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} = 3 \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2 \text{NH}_3$ . Verf. erwartete nun, dass auch der Methylalkohol auf ähnliche Weise einwirken würde:  $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 6 \text{CH}_3\text{OH} = 3 \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2 \text{N}(\text{CH}_3)_3$ . Nach den Versuchen des Verf. kann die zwischen Magnesiumnitrid und Methylalkohol stattfindende Reaction in folgender Weise formulirt werden:



läuft die Reaction nicht striete nach diesem Schema; wahrscheinlich spielt sich noch eine Nebenreaction ab, bei welcher ein kohlen- und wasserstoffreiches Product zurückbleibt, während sich weniger oder gar kein Triamin bildet. Diese Nebenreaction ist vielleicht durch folgende Gleichung interpretirbar:  $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 6 \text{CH}_3\text{OH} = 3 \text{Mg} \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{array} + 2 \text{NH}_3$ . Ob diese Nebenreaction in den Vordergrund tritt, hängt von den Temperaturverhältnissen ab. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 305.)  $\beta$

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1895. 19, 301; Ztschr. anorg. Chem. 1895. 10, 74.

<sup>5)</sup> Vergl. Chem.-Ztg. 1897. 21, 290.

## Untersuchungen über die Fettstoffe der Bierhefe.

Von E. Gérard und P. Darexy.

In den bislang veröffentlichten zahlreichen Analysen der Bierhefe findet sich einfach der Gehalt der letzteren an Fett angegeben, während über die Zusammensetzung dieses Fettes nichts bekannt ist. Bezügliche Untersuchungen der Verf. ergaben, dass der Fettstoff der Bierhefe Stearinsäure und Palmitinsäure neben wenig Buttersäure enthält. Diese Säuren finden sich theils in Form von Glycerinestern, sehr wahrscheinlich aber auch theils in freiem Zustande in dem Fett. (Journ. Pharm. Chim. 1897. 6. sér. 5, 275.)  $w$

### Ueber die gesättigten Alkohole des Wollfettes.

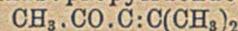
Von E. v. Cochenhausen.

Verf. beschreibt eine bislang bei der Untersuchung des Wollfettes nicht in Anwendung gekommene Reaction, welche sich für den Nachweis von gesättigten Alkoholen und deren Trennung von den ungesättigten eignet, und zwar nicht nur bei der Untersuchung des Wollfettes, sondern überhaupt aller Fettarten und Fettgemische, welche höhere gesättigte einwerthige Alkohole enthalten. Das Verfahren beruht darauf, dass letztere leicht und ohne Nebenzersetzungen mit conc. Schwefelsäure Alkylschwefelsäuren bilden, aus denen die Alkohole zwar nicht durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge, aber leicht und ohne Nebenzersetzungen durch Kochen der Salze mit verdünnter Salzsäure abgespalten werden. Verf. hat die Reaction zunächst an Cetylalkohol, Cerylalkohol und Cholesterin studirt und beschreibt sodann die Behandlung der Alkohole des Wollfettes mit conc. Schwefelsäure. Isolirt wurden mittelst des neuen Verfahrens gesättigte Alkohole, von denen der eine Cerylalkohol zu sein scheint. Die Quantität dieser Alkohole scheint etwa 4 Proc. des angewendeten Wollfettes zu betragen. (Dingl. polyt. Journ. 1897. 303, 283.)  $w$

### Ueber die Condensation von Aceton mit Acetessigestern.

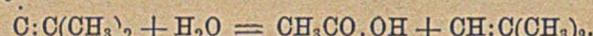
Von Hermann Pauly.

An Stelle der Aldehyde, wie sie Claisen mit Malonsäure und Acetessigsäure zur Darstellung ungesättigter Säuren condensirte, hat zuerst Massot<sup>6)</sup> das Aceton mit Erfolg verwendet. Indem er es mit Malonsäure und Essigsäureanhydrid kochte, erhielt er durch Kohlen säureabspaltung Isopropylidenessigsäure oder Dimethylacrylsäure. Dagegen ist bisher aus Aceton und Acetessigestern ein Condensationsproduct, dessen Bildung in analoger Weise gedacht werden kann, wie die Entstehung des Aethylidenacetessigesters aus Aldehyd und Acetessigestern, noch nicht erhalten worden. Verf. versuchte nun, Aceton und Acetessigestern mittelst gasförmiger Salzsäure zu condensiren, und gelangte in der That zu dem erwarteten Isopropylidenacetessigestern. Derselbe

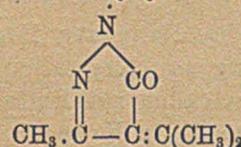


hat die Zusammensetzung  $\text{CO}_2\text{R}$ . Bei allen Versuchen,

den Ester zu verseifen, erfolgte stets, besonders glatt mit conc. Barythydratlösung die Säurespaltung; hierbei traten als Bruchstücke Essigsäure und Dimethylacrylsäure auf, offenbar nach der Gleichung:



Verf. hielt es für nöthig, für die Zusammensetzung des Esters noch einen anderen sicheren Nachweis zu erbringen. Dies gelang mit Hilfe des Phenylhydrazins. Wenn nämlich dem Isopropylidenacetessigestern die oben angegebene Formel zukommt, so muss er mit Phenylhydrazin das von Knorr aus Aceton und Phenylmethylpyrazolon erhaltene Isopropylidenphenylmethylpyrazolon von der Zusammensetzung



liefern, was in Wirklichkeit der Fall war. Nebenher bildete sich bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Isopropylidenacetessigestern in wechselnden Mengen das gleichfalls von Knorr beschriebene Isopropylidenbiphenylmethylpyrazolon. Die Entstehung dieses Körpers aus dem Isopropylidenacetessigestern lässt sich so deuten, dass auf zunächst gebildetes Isopropylidenphenylmethylpyrazolon Wasser eingewirkt hat, wodurch sich unter Freiwerden von 1 Mol. Aceton 2 Pyrazolonreste vereinigten:  $2 \text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ . (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 481.)  $\beta$

### Ueber m-Toluolsulfosäure.

Von J. J. Griffin.

Verf. erhielt die m-Toluolsulfosäure durch Erhitzen von ganz reinem m-Toluolsulfonamid mit Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 140° und wiederholtes Eindampfen des vom Chlorammonium getrennten flüssigen Reactionsproductes mit Wasser auf dem Wasserbade. Die Säure wurde stets nur als Syrup erhalten, während Müller, v. Pechmann, Pagel und Klason sie als einen zu einer zerfliesslichen Krystallmasse

<sup>6)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1894. 27, 1226.

erstarrenden Syrup beschreiben. Nach dem Verf. haben Müller u. A. die Säure nur unrein in Händen gehabt; er schliesst dies aus einem Vergleich der Eigenschaften des Amides und aus der Thatsache, dass das Sulfochlorid beim Kochen mit Wasser im offenen Gefäss in die Säure übergeht, während nach Müller das Sulfochlorid erst beim Erhitzen auf 180° in geschlossener Röhre Zersetzung erfährt. (Amer. Chem. Journ. 1897. 19, 183.)

### Ueber die Constitution eines Bromphenacetins.

Von O. Hodurek.

In der chemischen Fabrik vorm. Hofmann & Schoetensack in Gernsheim a. Rh. wird durch Bromiren von Phenacetin ein Bromphenacetin in der Weise gewonnen, dass zu einer Lösung von 100 g Phenacetin in 1000 ccm Eisessig 250 ccm conc. Salzsäure und dann langsam Bromlauge zugesetzt wird; letztere wird erhalten durch Eintragen von Brom in heisse Natronlauge. Auf Zusatz des gleichen Volumens Wasser scheidet sich der grösste Theil des Bromphenacetins aus. Dieser Körper, der durch Umkrystallisiren aus 50-proc. Alkohol gereinigt wurde, ist, wie die Analyse ergab, ein Monobromderivat. Es enthält das Brom in Orthostellung zur Methoxylgruppe, schmilzt bei 107° und ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser und Aether sehr schwer löslich; in Wasser schmilzt es schon unter 100°. Durch anhaltendes Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade wird

es in das Chlorhydrat des *o*-Brom-*p*-phenetidins  $C_6H_5 \begin{matrix} \text{OC}_2H_5 & (1) \\ \text{Br} & (2) \\ \text{NH}_2HCl & (4) \end{matrix}$

übergeführt. Es ist ein weisses Salz, färbt sich aber allmählich an der Luft, sowie bei längerem Kochen mit Wasser. Es giebt die Indophenolreaction, mit Eisenchlorid, Chlorwasser etc. Farbreactionen. Die freie Base, das *o*-Brom-*p*-phenetid, wird aus der Lösung des salzsauren Salzes durch Natronlauge als röthlich gefärbtes Oel abgeschieden. Aus der freien Base wurde das schwefelsaure Salz und ein Quecksilberdoppelsalz  $C_8H_{10}NBrO.HCl + HgCl_2$  dargestellt. Das *o*-Brom-*p*-phenetid wurde in das Bromphenetol übergeführt. Die Abspaltung der Amidgruppe durch Diazotiren wurde erreicht, indem in die alkoholische Lösung salpetrige Säure bis zur Sättigung eingeleitet wurde. Das *o*-Bromphenetol ist farblos, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, hat schwachen, nicht unangenehmen Geruch, siedet bei 222—226°. Aus dem Bromphenetol wurde das Bromphenol dargestellt; die Abspaltung wurde bewirkt durch Erhitzen mit verdünnter HCl im zugeschmolzenen Rohre auf 180—190°. Verf. stellte ferner aus dem Brom-

phenacetin das Diacetyl-*o*-brom-*p*-phenetid dar,  $C_6H_5 \begin{matrix} \text{OC}_2H_5 \\ \text{Br} \\ \text{N}(CH_3CO)_2 \end{matrix}$

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff wird Bromphenacetin in das jodwasserstoffsäure Salz des *o*-Brom-*p*-aminophenols übergeführt; durch Umsetzung dieses Salzes mit Quecksilberchlorid erhält man das salzsaure Salz des *o*-Brom-*p*-aminophenols. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 477.)  $\beta$

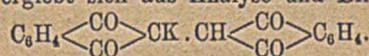
### Ein Analogon des Indigos in der Indenreihe: Diphtalyläthen.

(Vorläufige Mittheilung.)

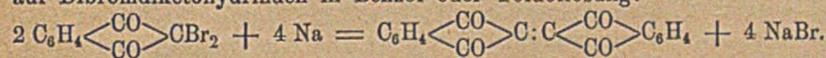
Von Victor Kaufmann.

Betrachtungen theoretischer Natur über die Ursache der Farbe organischer Körper machten es dem Verf. wünschenswerth, die Eigenschaften eines Analogons des Indigos kennen zu lernen, in dem die Imidgruppen desselben durch Carbonylgruppen ersetzt sind. Als Ausgangsmaterial zur

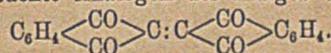
Synthese diente das Diketohydrinden (Indandion)  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} CH_2$ . Nach vielen anderen vergeblichen Versuchen gab endlich die Verwendung von Wasserstoffsperoxyd und Kaliumsulfat als Oxydationsmittel befriedigendere Resultate und führte auch schliesslich zu dem gesuchten Analogon des Indigos. Je nach den Reaktionsbedingungen wurden 4 verschiedene, wohl charakterisirte Körper erhalten: 1. Ein grüner Körper, der durch Zersetzung mit verdünnten Säuren gelb wird. Derselbe stellte das Kaliumsalz des dem Indigweiss entsprechenden Körpers der Indenreihe vor. Der Constitutionsbeweis ergibt sich aus Analyse und Bildungsweise:



2. Ein rother Körper. Derselbe Körper wird auch in kleinen Mengen erhalten durch anhaltende Einwirkung von Natrium oder molecularem Silber auf Dibromdiketohydrinden in Benzol oder Toluollösung:



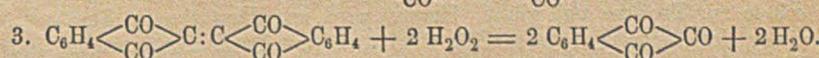
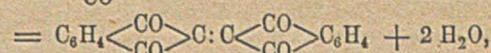
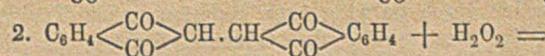
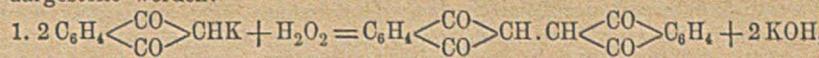
Es liegt also das gesuchte Analogon des Indigos vor:



3. Ein braungelber Körper; derselbe entspricht wahrscheinlich dem Isatin,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} CO$ . 4. Eine Säure, ein weisses Pulver mit einem Stich ins Röthliche; dieselbe bildet das Endproduct der Oxydation. Sie scheint mit der Phenäthylonsäuremethylessäure identisch zu sein  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} (1) \\ \text{CO} . \text{COOH} (2) \end{matrix}$

Verf. macht noch einige Vorschläge bezüglich der Nomenclatur, wonach dem Analogon des Indigos der Name Diphtalyläthen oder als Trivialname

Indenigo gegeben wird. Die Reaction kann durch folgende Gleichungen dargestellt werden:



(D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 382.)

$\beta$

### Zur Kenntniss normaler Diazoverbindungen.

Von A. Hantzsch.

Nach den Angaben von Bamberger<sup>7)</sup> sollen sich normale und Isodiazoverbindungen hinsichtlich ihrer Reducirbarkeit in sehr bemerkenswerther Weise unterscheiden. Es soll nämlich normales Diazobenzolkalium durch Natriumamalgam, abgesehen von etwas Harzbildung, kaum angegriffen werden und sich nicht, wenigstens nicht in irgendwie erheblicher Weise, in Phenylhydrazin verwandeln, während diese Base sehr leicht aus dem Isodiazobenzolkalium erhalten werden kann. Bamberger knüpft hieran noch einige weitere Folgerungen. — Verf. hat nun die experimentellen Grundlagen der Bamberger'schen Resultate nachgeprüft und ist zu dem folgenden überraschenden Ergebnisse gekommen: Im Gegensatz zu den bestimmt ausgesprochenen, aber unrichtigen Angaben Bamberger's lassen sich normale Diazotate unter gleichen Bedingungen in ganz erheblichem Maasse, anscheinend sogar ebenso leicht wie Isodiazotate, zu Hydrazinen reduciren, und zwar sowohl durch Natriumamalgam als auch durch Zinkstaub. Verf. führt weiter seine diesbezüglichen, einfach auszuführenden Versuche an. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 339.)

$\beta$

### Ueber spanisches Lavendelöl.

Von E. Charabot.

Nach Bertram und Wahlbaum enthält das französische Lavendelöl 35—40 Proc. Linalolester, unter denen der Essigester überwiegt. Daneben befindet sich auch freies Linalol. Das spec. Gewicht des Oeles bei 15° ist 0,885—0,895, das Rotationsvermögen bei 15° ist —5 bis —8°. Der Verf. hat zwei Lavendelöle spanischer Provenienz untersucht. Er fand das spec. Gewicht zu 0,916 bezw. 0,912 und das Rotationsvermögen +16° 25' bezw. +13° 20'. Der Estergehalt betrug, auf  $C_{10}H_{17}O$   $CO.CH_3$  berechnet, 3,15 bezw. 3,4 Proc. und der Gehalt an freiem Alkohol 44,5 bezw. 50,5 Proc. Der alkoholische Theil der Oele bestand vorwiegend aus Borneol, während die hauptsächlichsten Bestandtheile des französischen Oeles das Linalol und sein Essigester sind. (Bull. Soc. Chim. 1897. 3. sér. 17, 378.)

$w$

Zur Kenntniss der Flechtenstoffe. Von W. Zopf. (Lieb. Ann. Chem. 1897. 295, 222.)

Einwirkung von Phenylisocyanat auf einige Säureester. Von E. Lambling. (Bull. Soc. Chim. 1897. 3. sér. 17, 356.)

Ueb. die Glyoxylsäuren der aromatischen Reihe. Von L. Bouveault. (Bull. Soc. Chim. 1897. 3. sér. 17, 363.)

Die Zersetzung von Diazoverbindungen. Von J. J. Griffin. (Amer. Chem. Journ. 1897. 19, 163.)

Ueber die gefärbten Verbindungen, welche aus Natriumäthylat und gewissen aromatischen Nitroverbindungen erhalten werden. Von C. Loring Jackson u. M. H. Ittner. (Amer. Chem. Journ. 1897. 19, 199.)

Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf Formanilid. Von H. L. Wheeler u. H. F. Metcalf. (Amer. Chem. Journ. 1897. 19, 217.)

Ueber die Oxydationsproducte der Camphorsäure. Von L. Balbiano. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 289.)

Ueber Morphinmethyldoxyd. Von E. Vongerichten. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 354.)

Zur Kenntniss acylierter Nitrosamine. Von Eug. Bamberger. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 366.)

Ueber phenylhydrazindisulfonsaures Kalium. Von Eug. Bamberger und Alex. Meyenberg. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 375.)

Ueber die Beziehungen der Azoniumbasen zu den Safraninen. Von Otto Fischer und Eduard Hepp. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 391.)

Studien über Verkettungen. XIII. Das Diäthylsulfonmethan und der Diäthoxymalonsäureester. Von C. A. Bischoff. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 487.)

Ueber die Einwirkung von Alkylhydrazinen auf  $\beta$ -Naphthochinon. Von Eug. Bamberger. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 513.)

Ueber Flechtenstoffe. Von O. Hesse. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 357.)

Ueber Camphor. IV. Von Ferd. Tiemann. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 404.)

## 4. Analytische Chemie.

### Die Bestimmung von Schwefel im Roheisen.

Von A. A. Blair.

Das Roheisen enthält den Schwefel in 4 Bindungsarten: 1. Schwefel, der beim Lösen des Eisens in Salzsäure als Schwefelwasserstoff entweicht;

2) D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 446.

2. Schwefel, der in anderer Form entweicht und weder durch alkalische Bleisalze absorbiert noch durch Brom oder Kaliumpermanganat oxydirt wird; 3. Schwefel, der beim Kochen mit Salzsäure nicht angegriffen wird, wohl aber der Oxydation durch Salpetersäure oder Königswasser unterliegt; 4. Schwefel, der weder durch Salpetersäure, Salzsäure noch Königswasser angegriffen wird. Zur Bestimmung des Gesamtschwefels im Roheisen empfiehlt Verf. das folgende Verfahren: Man löst 5 g des Eisens in starker Salpetersäure, fügt 2—5 g Kaliumnitrat hinzu, verdampft in einer Platinschale zur Trockne und glüht. Hierauf wird mit Wasser unter Zusatz von wenig Natriumcarbonat behandelt, filtrirt und mit Natriumcarbonat haltigem Wasser gewaschen. Sodann säuert man mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne, nimmt mit Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure auf und fällt in der Kochhitze mit Baryumchlorid. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1897. 19, 114.)

### Fairbanks' neue Phosphorbestimmung in Eisenerzen.<sup>5)</sup>

Von Sahlbom.

Molybdäntrioxyd ( $\text{MoO}_3$ ) wird in saurer Lösung durch Jodwasserstoff zu  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  reducirt, in alkalischer Lösung wird dieses von Jod wieder oxydirt: sauer  $2\text{MoO}_3 + 2\text{HJ} = \text{Mo}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$ , alkalisch  $\text{Mo}_2\text{O}_5 + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MoO}_3 + 2\text{HJ}$ . Das gewöhnliche Phosphormolybdat hat nach Blair und Whitefield die Formel  $24\text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und enthält nur 1,794 Proc. Phosphor. Bei der verhältnissmässig grossen zu verwendenden Jodmenge muss also auch die Genauigkeit der Methode sehr erheblich sein. Die Fairbanks'sche Molybdänlösung wird erhalten dadurch, dass man ein filtrirtes Gemisch aus 100 g Molybdänsäure, 400 ccm Wasser und 80 ccm Ammoniak in eine Mischung von 300 ccm Salpetersäure (1,42) und 700 ccm Wasser einträgt. Das Eisenerz wird gelöst, mit Salpetersäure abgedampft, mit Wasser aufgenommen und bei  $85^\circ$  mit 40 ccm Molybdänlösung vermischt. Nach 5 Minuten dauerndem Schütteln wird durch Asbest filtrirt, mit 10-proc. Salpetersäure gewaschen. Das Filter kommt in einen Erlenmeyer-Kolben; zur Lösung giebt man 25 ccm starke Salzsäure und 0,5 g Jodkalium und kocht auf 25 ccm ein. Nach Zusatz von etwas Weinsäure neutralisirt man mit Natronlauge, setzt überschüssiges Natriumbicarbonat zu und lässt schnell Jodlösung im Ueberschusse zulaufen. Nach einiger Zeit titirt man mit arseniger Säure zurück. Jod verhält sich zur Molybdänsäure wie 126,85:144. Der Analysenfehler bei Phosphorbestimmungen erreichte selten 0,001 Proc. (Nach Teknisk Tidsskrift, Berg- u. hüttenmänn. Ztg. 1897. 56, 83.)

### Schnelles Verfahren zur Bestimmung des Siliciums im Silicospiegel und Ferrosilicium.

Von B. Murray und G. P. Maury.

Man versetzt 0,5 g der sehr fein zerkleinerten Probe in einer Porzellan- oder Platinschale mit 50 ccm Wasser, 10 ccm Salzsäure 1,20 und 12 ccm Schwefelsäure (1 Th. Säure 1,84 auf 3 Th. Wasser) und erhitzt, bis reichlich Schwefelsäuredämpfe entweichen, worauf man erkalten lässt, ca. 10 ccm Salzsäure zusetzt, erhitzt, um das Eisensulfat zu erweichen, und dann mit 75 ccm Wasser zum Kochen bringt. Man unterbricht sodann das Erhitzen, und beachtet, ob beim Aufhören des Siedens noch ein Aufbrausen erfolgt. Ist dies der Fall, so wird die Flüssigkeit verdampft, bis wieder reichlich Schwefelsäuredämpfe entweichen, worauf nochmals wie angegeben verfahren wird. Hierauf wird filtrirt, sorgfältig mit Salzsäure (1:1) und heissem Wasser gewaschen, in einem Platintiegel gegläht und gewogen. Sodann setzt man einige Tropfen Schwefelsäure und genügend Flusssäure hinzu, um die Kieselsäure zu lösen, verdampft zur Trockne und erhitzt, behufs Zersetzung der Sulfate, lässt erkalten und wägt. Die Differenz zwischen den beiden Wägungen ist Kieselsäure, die auf Silicium umgerechnet wird. Die ganze Bestimmung erfordert ca. 30 Minuten und giebt genaue Resultate. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1897. 19, 138.)

### Die Bestimmung von Titansäure.

Von J. J. Morgan.

Verf. empfiehlt für die Bestimmung der Titansäure in Eisenerzen folgende Combination der Verfahren von Arnold und von Blair. Man giebt zu der gewogenen Erzprobe 1 g Ammonphosphat, in wenig Wasser gelöst, bewirkt völlige Lösung des Erzes durch Digeriren mit Salzsäure, verdampft sodann völlig zur Trockne, löst in Salzsäure, verdünnt, sammelt den unlöslichen Rückstand (der alle Titansäure als Eisenphosphotitanat enthält) auf einem Filter und wäscht mit heisser verdünnter Salzsäure und dann mit kaltem Wasser, bis die Eisensalze entfernt sind. Das Filter wird getrocknet und nebst Inhalt in einem Platintiegel gegläht, worauf man mit etwa dem zehnfachen Gewicht Kaliumcarbonat schmilzt, die Schmelze mit wenig heissem Wasser auslaugt, filtrirt und gut, aber vorsichtig mit heissem Wasser wäscht. Hierauf wird das Filter mit Inhalt getrocknet, im Platintiegel gegläht und mit etwa 6 g saurem Kaliumsulfat  $\frac{1}{2}$  Stunde lang bei dunkler Rothgluth geschmolzen. Die erkaltete Schmelze extrahirt man mit 10 ccm Salzsäure und 50 ccm schwefeliger Säure, filtrirt und wäscht mit heissem Wasser. Sodann wird das Filtrat verdünnt, mit 20 g in Wasser gelöstem Natriumacetat versetzt, der sechste Theil des Volumens Essigsäure hinzugefügt und einige Minuten gekocht. Nachdem

<sup>5)</sup> Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1896. 20, 289.

der Niederschlag sich abgeschieden hat, sammelt man ihn auf einem Filter, wäscht mit essigsäurehaltigem Wasser, trocknet, glüht und wägt als  $\text{TiO}_2$ . Bei Untersuchung von Roheisen wird die Probe nach dem Zusatz von Ammoniumphosphat in Salpetersäure 1,20 gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, geröstet, die trockene Masse in Salzsäure gelöst, wieder zur Trockne gebracht, abermals in Salzsäure gelöst und nach Verdünnung der Lösung die Kieselsäure etc. abfiltrirt. Schliesslich wird weiter verfahren wie oben angegeben. (Chem. News 1897. 75, 134.)

### Eine Vereinfachung der Schweitzer-Lungwitz'schen Kalibestimmung.

Von A. Mayer.

Für Superphosphate kann die von Schweitzer<sup>6)</sup> empfohlene, mit Salzsäure versetzte Baryumoxalatlösung zur Fällung der Schwefelsäure, Phosphorsäure etc. kaum Anwendung finden, da wegen der geringen Löslichkeit des Salzes zu grosse Flüssigkeitsmengen zu verarbeiten sind. Gute Resultate liefert jedoch eine kleine Modification des Verfahrens, d. h. wenn statt Baryumoxalat Chlorbaryum und eine auf dieses eingestellte Oxalsäure benutzt wird. Die Ausführung ist folgende: 20 g des zu prüfenden Materials kocht man  $\frac{1}{2}$  Stunde mit Wasser, füllt auf  $\frac{1}{2}$  l auf und versetzt 50 ccm des Filtrates in der Wärme mit einem Ueberschuss von  $\frac{1}{2}$ -Chlorbaryumlösung und hierauf mit einer der Baryumlösung äquivalenten Menge  $\frac{1}{2}$ -Oxalsäure. Jetzt wird die Mischung 20 Min. lang gekocht, mit Ammoniak alkalisch gemacht und nach dem Abkühlen auf 100 ccm gebracht. 50 ccm des Filtrates dampft man in einer Platinschale zur Trockne, verjagt die Ammoniumsalze in bekannter Weise, nimmt mit Wasser auf und bestimmt Kalium als Platinchloriddoppelsalz. Bedingung für richtige Analysenresultate ist das längere Kochen der Flüssigkeit nach dem Zusatze der Fällungslösungen. (Ztschr. anal. Chem. 1897. 36, 159.)

### Die quantitative und qualitative Trennung von Baryum, Strontium und Calcium.

Von S. G. Rawson.

Das Verfahren des Verf. beruht darauf, dass die Nitrate von Baryum und Strontium in conc. Salpetersäure ganz unlöslich sind, während Calciumnitrat sich sehr leicht darin löst. Die Carbonate werden mit Salpetersäure in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zur völligen Trockne verdampft, worauf man conc. Salpetersäure (spec. Gew. 1,42 oder 1,46) im Ueberschuss zugeibt, gut rührt und die klare Flüssigkeit durch ein zuvor mit conc. Salpetersäure befeuchtetes doppeltes Filter giebt. Den Rückstand wäscht man durch Decantiren mit conc. Salpetersäure. Das Filtrat verdampft man entweder zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf und fällt das Calcium als Oxalat, oder man verdampft es mit Schwefelsäure und wägt das Calcium nach dem Glühen als Sulfat. Die Nitrate von Baryum und Strontium löst man in Wasser, macht mit Ammoniak alkalisch, säuert mit Essigsäure an und fällt das Baryum als Chromat. Das Filtrat wird mit Salzsäure und Alkohol erwärmt, bis das Chromat reducirt ist, von dem Chromhydrat filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade mit wenig Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit verdünntem Alkohol behandelt und gewaschen, worauf man das rückständige Strontiumsulfat als solches wägt. — Für die qualitative Prüfung behandelt man die Carbonate mit möglichst wenig Salpetersäure, kocht bis zur Trockne ein, behandelt mit conc. Salpetersäure, filtrirt durch ein mit der Säure befeuchtetes Filter, wäscht durch Decantiren, verdünnt das Filtrat beträchtlich mit Wasser, macht mit Ammoniak alkalisch und fällt das Calcium als Oxalat. Den Rückstand löst man in Wasser, macht mit Ammoniak alkalisch, säuert mit Essigsäure an und fällt das Baryum als Chromat. Das Filtrat wird mit Salzsäure versetzt und mit wenig Alkohol gekocht, worauf man filtrirt, zu dem Filtrat Schwefelsäure giebt und die Lösung erhitzt, event. unter Zusatz von Alkohol, worauf das Strontium als Sulfat ausfällt. Das Verfahren gestattet sehr schnelles Arbeiten und vollständige Trennung der Metalle. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1897. 16, 113.)

### Die qualitative Trennung von Arsen, Antimon und Zinn.

Von S. G. Rawson.

Der Verf. empfiehlt das folgende Verfahren: Die Sulfide der Metalle werden auf dem Filter gewaschen, worauf man einen Theil der Substanz in einem Reagensglase mit 2—3 ccm conc. Salzsäure unter Zusatz von 1 oder 2 Tropfen Salpetersäure kocht. Ein gelber Rückstand lässt bereits auf Arsen schliessen. Man giebt nun eine gesättigte Oxalsäurelösung hinzu, bis das Glas etwa zu  $\frac{2}{3}$  gefüllt ist, kocht und versetzt mit Oxalsäurekrystallen, bis man eine heisse gesättigte Lösung von Oxalsäure hat. Jetzt wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, der alles Arsen und Antimon fällt. Man filtrirt, giebt zu dem Filtrate Ammoniak, bis es deutlich alkalisch ist, löst einen etwa entstandenen Niederschlag durch tropfenweisen Zusatz von Ammonsulfid und säuert mit Essigsäure an. Ein schwerer weisser, bald bräunlich werdender Niederschlag zeigt das Zinn an. Ammonsulfid und Essigsäure geben für sich eine Fällung von Schwefel, indess sind beide Niederschläge so verschieden, dass ein Irrthum ausgeschlossen ist. Das Gemisch von

<sup>6)</sup> Chem.-Ztg. 1894. 18, 1320.

Arsen- und Antimonsulfid wird in Salzsäure unter Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Salpetersäure gelöst, gekocht und in den Marsh'schen Apparat gegeben. Die entwickelten Gase leitet man durch Silbernitratlösung, filtrirt von dem Silberantimonid, versetzt das Filtrat mit wenigen Tropfen Silbernitrat und giebt sehr vorsichtig Ammoniak hinzu, bis der gelbe Niederschlag von Silberarsenit erscheint. Das gefällte Silberantimonid wird gewaschen, mit Weinsäure gekocht und filtrirt, worauf man wenig Salzsäure zugebt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das orangerothe Antimonsulfid fällt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1897. 16, 113.) w

### Bemerkung über die Bestimmung von Zinkoxyd.

Von E. Aston und L. Newton.

Nach Fresenius wird Zinkoxyd, wenn dasselbe mit Schwefel gemischt und in einem Strom von Wasserstoff allmählich zur Rothgluth erhitzt wird, quantitativ in Zinksulfid umgewandelt. Die Verf. haben mit reinem, durch Lösen von Zink in Salpetersäure und Glühen des Nitrates erhaltenen Zinkoxyd gearbeitet und niemals über 96 Proc. der theoretischen Quantität an Zinksulfid erhalten. Die Umwandlung von aus Zinknitrat erhaltenem Zinkoxyd in Sulfid durch Erhitzen mit Schwefel im Wasserstoffstrom kann somit für die quantitative Analyse nicht verworfen werden. Merkwürdig ist, dass Zinkoxyd, welches durch Glühen von Zinksulfid, von Zinkcarbonat und von Zinksulfat gewonnen war, in angegebener Weise quantitativ in Sulfid umgewandelt werden konnte. (Chem. News 1897. 75, 133.) w

### Quantitative Bestimmung des Eisens im Harn.

Von A. Jolles.

Zur Bestimmung verwendet Verf. 500 ccm einer Durchschnittsprobe, welche zunächst in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingengt (bis ca. 50 ccm), hierauf im Luftbade von ca. 180° erhitzt werden, bis kein Aufblähen mehr eintritt. Den Schaleninhalt befeuchtet man mit absolutem Alkohol, brennt denselben an und erhitzt den Rückstand, solange noch Dämpfe entweichen. Die nach dem Erkalten zerriebene Masse wird mittelst Pinsel in einen Porzellantiegel gebracht, die an der Schale anhaftenden Theilchen noch einige Male erhitzt und zerrieben, schliesslich mit conc. Salpetersäure befeuchtet, mit heissem Wasser abgespült und mit Hilfe eines mit Gummischlauch überzogenen Glasstabes zerrieben und ebenfalls in den Tiegel gebracht. Den noch feuchten Tiegelinhalt erhitzt man nach dem Trocknen zunächst mittelst Bunsenbrenners und dann, bis vollständige Veraschung eingetreten ist, in einem Muffelofen. Die Bestimmung des Eisens kann entweder titrimetrisch oder gewichtsanalytisch ausgeführt werden. In ersterem Falle wird die Asche mit heissem Wasser behandelt, bis das Filtrat chlorfrei ist, das Filter mit Inhalt verascht und mit saurem schwefelsauren Kalium geschmolzen. Dem wässrigen Auszuge der Schmelze setzt man unter Anwendung eines Bunsenventils etwas Schwefelsäure und eine gewogene Menge Zink von bekanntem Eisengehalt zu und titrirt mit Kaliumpermanganat. Zur gewichtsanalytischen Eisenbestimmung wird ebenfalls die mit Wasser extrahirte Harnasche verwendet. Diese löst man unter Erwärmen in wenig conc. Salzsäure und giebt zum Filtrate 5—10 ccm einer Nitroso- $\beta$ -Naphtholösung, welche aus 1,2 g krystallisirtem Nitroso- $\beta$ -Naphthol auf 100 ccm 50-proc. Essigsäure besteht. Die Flüssigkeit mit Niederschlag wird ca. 5 Minuten umgerührt und nach etwa 5 Minuten langem Absetzenlassen durch ein mit 50-proc. Essigsäure befeuchtetes Filter gegossen und der Niederschlag mit Essigsäure derselben Concentration ausgewaschen, bis die abfließende Flüssigkeit schwach gelb gefärbt ist. Der aus Ferrinitroso-naphthol bestehende Niederschlag wird geglüht und das hinterbleibende Eisenoxyd gewogen. Nach diesen beiden Methoden werden gute Resultate erhalten während eine colorimetrische Bestimmung des Eisens mittelst Rhodanverbindungen nicht durchführbar ist. Nach den Untersuchungen des Verf. beträgt der Eisengehalt des menschlichen Harns pro Tag im Durchschnitt 8 mg. (Ztschr. anal. Chem. 1897. 36, 149.) st

### Die quantitative

### Bestimmung von Kohlenhydraten in Futtermitteln.

Von W. E. Stone.

Das Verfahren des Verf. zur detaillirten Bestimmung der Kohlenhydrate in pflanzlichen Stoffen beruht darauf, dass man die zu untersuchende Probe nach einander behandelt mit: 1. siedendem Alkohol behufs Entfernung der Zucker; 2. mit kaltem Wasser zur Entfernung von Dextrin und löslichen Formen der Stärke; 3. mit Diastase oder Malzinfusion behufs Entfernung der Stärke; 4. mit verdünnter siedender Salzsäure, um die Gummiarten, Pentosane, Hemicellulose etc. in lösliche reducirende Zuckerarten umzuwandeln; 5. mit siedender 1,25-proc. Natronlösung, wie bei der Bestimmung der Rohfaser nach der Weender-Methode üblich, wobei die Rohfaser hinterbleibt. Bei allen diesen Operationen werden Leinenfilter angewendet, um die Entfernung der Probe vom Filter zu erleichtern. Bei sehr feinem stärkehaltigen Material kommt zweckmässig in das Leinenfilter noch ein Papierfilter. In allen gewonnenen Auszügen können die darin enthaltenen Kohlenhydrate optisch oder chemisch bestimmt werden; sie sind sämmtlich geeignet für die Titration mit Fehling'scher Lösung in üblicher Weise. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1897. 19, 183.) w

### Ueber die Bestimmung der Trockensubstanz und des Gerbstoffes im Hopfen.

Von Gg. Barth.

Gegenwärtig wird fast allgemein das Trocknen des Hopfens im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure empfohlen, da man annimmt, dass unter diesen Umständen am wenigsten flüchtige Bestandtheile mit dem Wasser verdampfen. Es ist aber zu befürchten, dass bei dieser Trocknung der Wassergehalt um ein Erhebliches zu niedrig gefunden werden kann. Um über diese Verhältnisse einige Klarheit zu erhalten, wurden folgende Trocknungsversuche angestellt: 1. Im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure und Phosphorperoxyd. 2. Trocknen im Trockenschranke bei 100—105°. 3. Trocknen nach 1 und darauffolgend im Leuchtgasstrom bei 100—105°. 4. Trocknen nach 2 und darauffolgend im Leuchtgasstrom bei 100—105°. Aus den Versuchen geht hervor, dass es jedenfalls zweckmässig ist, die Trockensubstanz im Hopfen durch 11 Stunden langes Trocknen von 2—3 g Hopfen im Lufttrockenschranke bei 100—105° zu bestimmen. Ein vierstündiges Trocknen von 5 g Hopfen in der Trockenkammer im Leuchtgasstrom giebt das gleiche Resultat wie 11-stündiges Trocknen im Trockenschranke. Durch Stehenlassen von Hopfenproben über conc. Schwefelsäure und Phosphorperoxyd im Vacuum konnte erst nach 14 Tagen Constanz erreicht werden, es wurde aber im Mittel 2,08 Proc. weniger Wasser gefunden als bei obigen Methoden. Die Gerbstoffbestimmung des Hopfens wurde nach der Methode von Heron vorgenommen. Nach derselben wird ein wässriger Hopfenauszug sowohl direct als auch nach dem Fällen des Hopfengerbstoffs durch Gelatine mit Indigo und Kaliumpermanganat unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure titrirt. Das von Hayduck vorgeschlagene Hautpulver eignet sich nicht so gut wie Gelatine zur Fällung des Gerbstoffes, da durch dasselbe keine vollständige Fällung erreicht werden konnte. Zur Untersuchung kamen 13 Hopfenproben verschiedener Herkunft. Der Gehalt an Gerbstoff in der Trockensubstanz der Hopfen schwankte zwischen 5,95 und 2,49 Proc., und es zeigten die gut beurtheilten Hopfen nach der Heron'schen Methode auch höhere Zahlen für Gerbstoff, so dass man im Allgemeinen annehmen kann, dass ein Hopfen von guter Qualität auch einen hohen Gerbstoffgehalt besitzt. (Ztschr. ges. Brauw. 1897. 20, 153.) p

Eingestellte Jodlösung für Schwefelbestimmungen. Von Edm. K. Landis. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1897. 19, 261.)

Beiträge zur Analyse von Eisen und Stahl. Von C. B. Dudley. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1897. 19, 93.)

Eine Methode zur vollständigen Analyse von Eisenerzen, mit Bemerkungen über Särnström's Verfahren zur Bestimmung des Mangans. Von G. Auchy. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1897. 19, 153.)

Farbreactionen der Salpetersäure und Chlorsäure mit gewissen aromatischen Körpern. Von E. C. Woodruff. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1897. 19, 156.)

### 5. Nahrungsmittel-Chemie.

#### Zinkoxyd enthaltender Zuckerguss.

Von H. Beckurts und G. Frerichs.

Ein zur Untersuchung übergebenes weisses Pulver, welches zur Herstellung des Zuckergusses auf Pfefferkuchen und ähnlichem Backwerk Verwendung finden sollte, enthielt 12,5 Proc. Zinkoxyd, ausserdem rund 50 Proc. Zucker, während der Rest aus Leim bezw. Gelatine und Feuchtigkeit bestand. Es wurde nun auch thatsächlich Backwerk im Handel ermittelt, dessen Zuckerguss zinkoxydhaltig war, allerdings bei Weitem nicht in obigem Maassstabe. Obiges Pulver war demnach als Zusatz zum Zuckerguss verwendet, wohl um die weisse Farbe zu erhöhen. Ein solches Verfahren muss jedoch als gesundheitsschädlich beanstandet werden. (Apoth. Ztg. 1897. 12, 176.) s

#### Die Prüfung des Weines auf unreinen Stärkezucker.

Von L. Grünhut.

Nach dem Wortlaute der vom Bundesrathe zur Untersuchung von Wein gegebenen Anweisung ist jeder Wein, der mehr als 0,1 g Zucker in 100 ccm enthält, behufs Prüfung auf Stärkezucker mit Hefe zu vergähren, eine Operation, die einige Tage beansprucht. Die Vergähren des Weines kann in den meisten Fällen umgangen werden, wenn man das spec. Drehungsvermögen und den Zuckergehalt des Weines bestimmt. Maassgebend für diese Vorprobe auf Stärkezucker ist die Beziehung, welche zwischen dem Drehungsvermögen und dem Reducionsvermögen der im Weine vorkommenden Zuckerarten bezw. Dextrine besteht. So zeigt Lävulose ein spec. Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = -93,3^\circ$ , Invertzucker ein solches von  $-20,2^\circ$ ; bei Maltose, Isomaltose beträgt  $[\alpha]_D = +139-140^\circ$ , bei Dextrinen ist  $[\alpha]_D = +191,6-196,8^\circ$ . Naturwein enthält Invertzucker, und es wird  $[\alpha]_D$  bei Wein mit nur 0,1 g Zucker in 100 ccm nahezu dem Werthe von Lävulose, d. h.  $-90^\circ$  gleichkommen; bei Weinen mit grösserem Zuckergehalt liegt  $[\alpha]_D$  zwischen  $-20^\circ$  und  $-93,3^\circ$  und bei einem Zuckergehalte unter 2 Proc. selten unter  $-45^\circ$ . Die Zuckerbestimmung im Weine wird nur für Lävulose und Invertzucker annähernd richtige Zahlen

liefern, während für Maltose, Isomaltose und Dextrine wegen geringerem Reduktionsvermögen zu niedrige Werthe erhalten werden, und Rohrzucker bei der directen Zuckerbestimmung überhaupt nicht gefunden wird. Hiernach wird also das spec. Drehungsvermögen für Rohrzucker und die schwer vergärbaren Bestandtheile des Stärkezuckers viel zu hoch gefunden werden und kann die Ermittlung von  $[\alpha]_D$ , als Vorprüfung eines Weines benutzt, nach folgender Gleichung erfolgen:

$$[\alpha]_D = \frac{100 \alpha}{2(C-0,1)}$$

nach Wild, C = die Gramme Zucker in 100 ccm. Liegt das Resultat zwischen  $-45^\circ$  und 0, oder ist es positiv, so können Stärkezucker oder Rohrzucker vorliegen. Durch ein Beispiel, in welchem Verf. einen Zuckergehalt von 2 Proc. und nur 0,1 g Zwischenproducte (Maltose, Isomaltose, Dextrin) des Stärkezuckers annimmt, ergibt sich  $[\alpha]_D = -37^\circ$ , ein Beweis für die Brauchbarkeit des Verfahrens. Ist bei einem Weine die Vergärung erforderlich, so wendet man hierzu nicht die vorgeschriebenen 5 g Hefe, sondern weniger an, denn in ersterem Falle werden so dunkle Lösungen erhalten, dass dieselben nicht durch die vorgeschriebene Menge Thierkohle entfärbt werden können. (Ztschr. anal. Chem. 1897. 36, 168.) st

### Nachweis von Theerfarbstoffen im Wein.

Von Denis Monnier.

Mit dem Farbstoffe des Weines der Heidelbeeren, Malven<sup>10)</sup>, sowie mit Orseille, Lackmus, Cochenille bildet Schwefelzink einen sehr beständigen Farblack, während Theerfarbstoffe der Mischung sehr leicht mit Alkohol oder Wasser entzogen werden können. Dieses Verhalten des Zinksulfides bildet die Grundlage einer neuen Isolirungsmethode von Theerfarbstoffen aus Wein. Nicht jedes Schwefelzink kann Verwendung finden; am vortheilhaftesten erwies sich das Präparat, welches man aus einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten Zinkchloridlösung durch Fällen mit der hinreichenden Menge Schwefelwasserstoff erhält. Der Niederschlag wird, bis er chlorfrei ist, ausgewaschen und bei einer unter  $35^\circ$  gehaltenen Temperatur getrocknet. Zur Prüfung eines Rothweines auf Theerfarbstoffe reibt man 5 g Schwefelzink mit so viel Wein an, dass eine kaum flüssige Mischung entsteht, giebt hierauf etwas Wasser zu, bis das Gemisch fließt, lässt absetzen, filtrirt und entzieht, falls die Flüssigkeit gefärbt erscheint, den Farbstoff durch Auswaschen mit Wasser. Das gefärbte Filtrat wird eingedampft, der Rückstand mit 90-proc. Alkohol ausgezogen und die filtrirte Lösung abermals zur Trockne verdampft. Der Farbstoff kann jetzt mit Alkohol aufgenommen und zu Identitätsreactionen verwendet werden. Geht der Farbstoff der Schwefelzink-Weinmischung nicht in das Wasser über, so behandelt man den Filtrerrückstand noch feucht mit derselben Menge 90-proc. Alkohol, erhitzt unter Umrühren gelinde, filtrirt und entzieht den Farbstoff durch Auswaschen mit Alkohol. Wie Theerfarbstoffe verhält sich auch Indigo-carmin, welches mittelst Wasser isolirt werden kann. Einige in Wasser lösliche Theerfarbstoffe werden von Schwefelzink hartnäckig festgehalten. Alkohol entzieht dieselben jedoch sehr leicht, falls sie in diesem löslich sind. Andernfalls wird der feuchte Niederschlag in einer Porzellanschale mit demselben Volumen Alkohol übergossen, so dass die Mischung die darüber befindliche Gefäßwandung nicht benetzt. Dampft man die Flüssigkeit, ohne umzurühren, ein, so tritt Dissociation des Farblackes ein, und es setzt sich der Farbstoff an der Schalenwand fest. Das Eindampfen wird bis zur Trockne fortgesetzt, das Zinksulfid aus der Schale entfernt und der Farbstoff mit Wasser aufgenommen. Dieses abnorme Verhalten wurde nur bei 3 blauen Theerfarbstoffen beobachtet. Nach der oben besprochenen Arbeitsweise ist man leicht im Stande, zu unterscheiden, ob Fuchsin oder eine Sulfosäure vorliegt, da letztere schon von Wasser, Fuchsin dagegen nur von Alkohol gelöst wird. Zur Identificirung der verschiedenen Farbstoffe hat Verf. eine umfangreiche Tabelle aufgestellt. (Rev. Chim. anal. appliq. 1897. 5, 62.) st

### 6. Agricultur-Chemie.

Forschungen über die zweckmässige Behandlung des Stallmistes, ausgeführt auf Veranlassung der D. L. G. Dünger-(Kainit)-Abtheilung.

Von Dr. Dietzel-Augsburg,

Prof. Dr. Pfeiffer-Jena, Prof. Dr. Wagner-Darmstadt.

Die Düngerabtheilung der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft hat vor einigen Jahren zur erneuten Anstellung von Versuchen über die bedeutungsvolle Frage nach der zweckmässigsten Art der Stallmistbewahrung aufgefordert, welcher Anregung die Versuchsstationen Augsburg, Darmstadt und Jena Folge geleistet haben. — Als vollkommen sicher gestellt darf angesehen werden, dass bei der zur Zeit üblichen Art der Gewinnung, Aufbewahrung und Behandlung des Stallmistes thatsächlich sehr erhebliche Verluste an Stickstoff entstehen können, die theils durch Ammoniakverdunstung, theils durch Entbindung von Stickstoff hervorgerufen werden. Der Stickstoff des Harnes geht ungemein schnell in Ammoniak und Salpetersäure über; er vor Allem ist der Gefahr des Stickstoffverlustes ausgesetzt, während der Koth- und Streustickstoff unter den praktisch

<sup>10)</sup> Kermesbeeren standen Verf. nicht zur Verfügung, daher kennt er das Verhalten dieses Farbstoffes zu Zinksulfid nicht.

vorkommenden Verhältnissen nur sehr langsam in leicht lösliche oder leicht zersetzbare Verbindungen sich verwandelt, und daraus erklärt es sich zugleich, dass der Stallmist-Stickstoff (wesentlich aus Koth- und Streustickstoff bestehend) erheblich langsamer wirkt und unvollständiger ausgenutzt wird als der im Ammoniaksalz und Chilisalpeter enthaltene. Bei der Stallmistbewahrungsfrage ist daher wesentlich der leicht zersetzliche Harnstickstoff ins Auge zu fassen. Bakterien verwandeln ihn in kurzer Zeit in Ammoniak, Bakterienarten führen das Ammoniak in Salpetersäure über, und Bakterienarten, die im Koth und Stroh sich finden, suchen den Salpeterstickstoff (möglicherweise auch den Ammoniakstickstoff) in freien, luftförmigen Stickstoff zu verwandeln. Der Verflüchtigung von Ammoniakstickstoff und der Entbindung von elementarem Stickstoff ist sowohl auf mechanischem Wege als auch durch chemische Mittel entgegen zu wirken. Möglichster Luftabschluss, Festtreten des Mistes vermindern die Stickstoffverluste in erheblichem Maasse, und es ist unzweifelhaft, dass die sog. „mechanische Pflege“ des Stallmistes von grösster Bedeutung ist. Ueber die Frage der chemischen Bewahrungsmittel, durch welche man theils Bindung von Ammoniak, theils eine Abschwächung der Bakterienthätigkeit zu bewirken strebt, bleibt noch zu forschen. Es hat sich erwiesen, dass auf diesem höchst schwierigen und verwickelten Gebiete nur eine äusserst umfassende, äusserst gründliche und vorsichtige Forschung, die auf das planmässigste und folgerichtigste verfolgt werden muss, zum Ziele führen kann. (Mittheil. d. D. Landw. Ges. 1897. 5, 57.) w

### Zur Erkennung der Phosphate verschiedenen Ursprunges.

Von F. Sestini.

Die trockene Destillation kann benutzt werden zur Unterscheidung der Knochenphosphate von den aus mineralischen Phosphaten herkommenden Superphosphaten, sowie der Mischungen derselben. 50 g der ersteren, trocken destillirt, gaben im Mittel 0,350 g Pyrokoll und 7,05 g thierisches Oel. Das aus 50 g der zweiten erhaltene Destillat erreichte nur 0,262 g, roch wie Bergtheer, und enthielt ammoniakalische Salze. Bei Mischungen der beiden Arten Perphosphate waren die Menge des Destillates wie seine Eigenschaften dazwischenliegend. (Selmi 1896. 4, 154.) z

### Ueber die Behandlung des Liebfahls mit Kupferverbindungen.

Von G. Teyxeira.

Um die Früchte des Liebfahls (*Lycopersicum esculentum*) vor Peronospora zu schützen, werden dieselben mit Kupferlösungen wie die Traube behandelt. Im Interesse der Hygiene hat der Verf. untersucht, ob und in welcher Menge die verschiedenen zu dem genannten Zwecke angewendeten Kupferverbindungen bei wiederholten Behandlungen mit denselben in das Parenchym der Frucht hineindringen. Bei Behandlungen mit Kupfersulfatlösung wurden im Saft 20—50 mg Kupfer pro 1 kg gefunden. Dagegen wurde bei mit Bordeauxmischung (Kupfersulfat und Calciumhydrat) behandelten Früchten keine Spur des Metalls im Fruchtfleisch erkannt. Das Mittel bleibt nur auf der Oberfläche der Haut, und, wenn diese nicht rissig ist, so dringt das Gift nicht hinein. Die Hygieneämter sollen daher dahin wirken, dass nur das letzte Gegenmittel für Peronospora im Gartenbau angewendet werde. (Giorn. di Farm. di Trieste 1897. 2, 71.) z

### 8. Pharmacie. Pharmakognosie.

#### Zinnchlorür.

Von F. Dietze.

Das zur Darstellung von Bettendorfs Reagens gebrauchte Zinnchlorür wird im Arzneibuche keiner Prüfung gewürdigt. Eine solche ist jedoch sehr nothwendig. Wie Verf. beobachtet hat, findet man Handelsorten, die einen Zusatz von Chlorammonium oder Magnesiumsulfat enthalten. Ein gutes Zinnchlorür muss nach Verf. folgende Proben aushalten: Die wässrige Lösung, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert (1 = 20), darf durch Baryumchlorid auch nach längerem Stehen nicht getrübt werden. Beim Erwärmen von Zinnchlorür mit Kalilauge darf kein Ammoniak entwickelt werden. Wird aus der angesäuerten Lösung des Zinnsalzes das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, so darf das Filtrat beim Eindampfen einen Rückstand nicht geben. Versetzt man die zuerst erwähnte Lösung mit Chlorwasser, so darf sie auf Zusatz von Rhodankalium höchstens rosa gefärbt werden. Wird 1 g Zinnchlorür mit 5 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 einige Minuten lang gekocht, so muss die Flüssigkeit noch nach 1 Stunde klar und farblos bleiben. (Pharm. Ztg. 1897. 42, 191.) s

#### Analyse des Succus Liquiritiae.

Von G. Py.

Im Laboratoire municipal de Paris wird nach folgendem Untersuchungsgang gearbeitet. Die Feuchtigkeit wird durch Trocknen von 10 g Succus im Trockenofen bei  $100^\circ$  ermittelt. Die getrocknete Probe dient zur Bestimmung der löslichen und unlöslichen Asche. Zur Ermittlung des alkoholischen Extractes löst man 2 g in etwa 30 ccm Wasser auf dem Wasserbade, lässt erkalten, fügt so viel Alkohol hinzu, dass der Gehalt des Gemisches an letzterem  $75^\circ$  beträgt, lässt nach dem Umrühren 12 Stunden stehen, sammelt den Niederschlag auf einem Faltenfilter, wäscht mit Alkohol von  $75^\circ$ , verdampft die Lösung in tarirter Schale, trocknet

bei 100° und wägt. Das glycyrrhizinsäure Ammoniak wird erhalten, indem man das alkoholische Extract mit warmem Wasser aufnimmt, die Lösung durch Schwefelsäure 1:10 fällt, den Niederschlag erst mit schwach schwefelsäurehaltigem Wasser, dann mit destillirtem Wasser wäscht und auf dem Filter in reinem frischen Ammoniak löst. Man wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser bis das Filter und die Waschwasser farblos sind, verdampft die ammoniakalische Lösung in tarirtem Gefäß, trocknet den Rückstand bei 100° und wägt das glycyrrhizinsäure Ammoniak. Die durch Alkohol fällbaren organischen Stoffe ergeben sich aus der Differenz zwischen 100 und der Summe an alkoholischem Extracte, Gesamtasche und Feuchtigkeit in Proc. Zur Prüfung auf Leim, der dem Succus oft zugesetzt wird, vertheilt man den durch Alkohol von 75° erhaltenen Niederschlag in warmem Wasser und lässt erkalten, worauf die Lösung bei Leimzusatz zum Succus mit Tannin, Phosphormolybdänsäure, Pikrinsäure, Sublimat etc. einen Niederschlag giebt. Mit reinem Succus geben diese Reagentien nur eine Trübung. Zum Nachweis eines Gummi-zusatzes fügt man etwas von der Flüssigkeit, welche zur Prüfung auf Leim diente, zu einem Gemisch von 3 Tropfen 10-proc. Kupfersulfatlösung und 10 ccm Kalilauge von 45° Bé.; bei Zusatz von Gummi zum Succus entsteht ein weißer Niederschlag. Will man den Succus Liquiritiae nur auf einen Leimzusatz prüfen, so löst man 5 g desselben in 50 ccm Wasser auf dem Wasserbade, lässt erkalten, sättigt die Lösung mit Ammonsulfat, bringt den aus Glycyrrhizin und Leim bestehenden Niederschlag auf ein Filter und wäscht zunächst mit einer gesättigten Ammonsulfatlösung, dann mit Alkohol von 75—80°. Das Glycyrrhizin löst sich und der verbleibende Rückstand giebt in Wasser gelöst die charakteristischen Leimreactionen. Die mikroskopische Prüfung endlich gestattet den Nachweis eines Zusatzes von Stärke und Kienruss. Verf. gelangte schliesslich zu dem Ergebniss, dass ein Succus, der weniger als 10 Proc. Glycyrrhizin enthält, aus bereits erschöpftem Süssholz bereitet worden ist. (Journ. Pharm. Chim. 1897. 6. sér. 5, 280.)

**Ueber Apol.**

Von W. Dulière.

Verf. kommt zu dem Ergebniss, dass die Zusammensetzung des Apiols, unabhängig von dem Verfahren, nach welchem es erhalten wurde, ebenso wechselnd ist wie die der Petersiliensamen selbst; das als Petersiliencamphor bekannte krystallisirbare Princip kann im Apol enthalten sein, aber auch darin fehlen. Die Darstellungsweise beeinflusst die Zusammensetzung des Apiols nur wenig; aus denselben Samen bereitet fällt dasselbe stets in gleicher Qualität. Die physiologische Wirkung des Apiols ist zweifelsohne nicht durch die Gegenwart des Petersiliencamphors bedingt, denn das nach Homolle und Joret bereitete Präparat, dessen Wirksamkeit fest steht, enthält diesen Camphor nicht. Das Verfahren von Homolle und Joret liefert leicht ein bleihaltiges Apol. Die ziemlich zeitraubenden Operationen dieses Verfahrens zur Eliminirung der Farbstoffe, der Pectinsubstanz und des fetten Oeles lassen sich vortheilhaft ersetzen durch eine einfache Destillation des alkoholischen Extractes der Petersiliensamen im Wasserdampfstrom. Bei dem Verfahren von Wolff kann die Wiederaufnahme des Verdampfungsrückstandes des Petroläthers durch Alkohol (behufs Entfernung des fetten Oeles) mit Vortheil durch die Destillation dieses Rückstandes im Wasserdampf ersetzt werden. Endlich kann man mit Umgehung eines jeden Lösungsmittels durch Destillation der flüchtigen Bestandtheile der Petersiliensamen im Wasserdampfe eine Essenz gewinnen, welche sich in der Zusammensetzung kaum vom Apol unterscheidet und nur ein bei 155—160° siedendes Terpen in etwas grösserer Menge enthält, als sich dasselbe im Apol vorfindet. (Ann. Pharm. 1897. 3, 50, 97.)

Zur Kenntniss des Guajakharzes. Von J. Herzig und F. Schiff. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 378.)

**II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.**

**Die Brechungsexponenten einiger pigmentirter Mineralien.**

Von C. Hlawatsch.

Verf. untersuchte den Sillimanit von Saybrook (Conn.) und fand bedeutende Differenzen der Zahlen der Brechungsexponenten gegenüber den Angaben von Wülfing; der Grund hierfür ist, dass ein Pigment an verschiedenen Stellen verschieden vertheilt ist, und zwar zeigten die dunkleren Stellen niedrigere Brechungsexponenten. Da das Material durch mechanische Agentien verändert erschien, so wurden in derselben Richtung noch Krystalle anderer Mineralien untersucht, welche jedoch den Befund bestätigen.

Mineral	Farbe	$\omega$ bezw. $\alpha$ (Na?)	$\epsilon$ bezw. $\gamma$ (Na?)
Sillimanit	dunkelbraun	1,6549	1,6774
"	hellbraun	1,6612	1,6837
"	helle Stelle	1,6625	1,6839
"	dunkle "	1,6606	—
Quarz	farblos	1,54433	1,55305
"	rauchgrau	1,54388	1,55317
"	lichte Stelle	1,54403	1,55299
"	dunkle "	1,54387	1,55289
"	geglühte "	1,54436	1,55344
Flussspath	farblos	1,43385	—
"	fast farblos	1,43373	—
"	dunkelviolettblau	1,43342	—

Hieraus folgt, dass es Pigmente giebt, welche den Brechungsexponenten herabdrücken. Verf. hält diese Pigmente für organische Körper, wogegen sich Weinschenk ausgesprochen hat, welcher als färbendes Princip der Rauchquarze das Titansesquioxid nachgewiesen hat. (D. Ref.) (Ztschr. Krystallogr. 1897. 27, 605.)

**Neue Mineralien von Wermland.**

Von L. J. Igelström.

Im Gneis des Kirchspiels Ransäter treten Schichten auf, welche aus Quarz, Damourit und Albit (?) bestehen. Auch Schwefelkies tritt bei Dicksberg, Apatit ebenda, Zirkon bei Bliä und Cyanit und Titaneisen zu Dicksberg auf. Diese Formation gleicht der mineralreichen Horrsjöberg-Formation, deren Hauptmasse aus Quarz, Damourit und Cyanit besteht; auch Rutil und Lazulith finden sich hier. Im Cyanit des Damourit-Quarzitfelsens zu Munkfors findet sich das neue Mineral Munkforsit. Rein weiss ähnelt dasselbe dem Quarz, zuweilen jedoch ist es röthlich gefärbt; es ist blätterig, durchsichtig oder durchscheinend und bildet monokline Krystalle, welche von monoklinen Prismen mit der Basis und den Pinakoiden begrenzt sind; die Härte ist 5; es ist vor dem Löthrohre un-schmelzbar, unlöslich in Säuren, dagegen wird es von schmelzendem kohlen-sauren Natron aufgeschlossen; im Löthrohrkolben giebt es Spuren von Wasser. Die Analyse ergab nach Abzug des Unzeretzten:  $\text{SO}_3 = 12,18$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 = 16,01$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 29,23$ ,  $\text{CaO} = 36,64$ . Das Mineral steht in naher Beziehung zum Svanbergit; das von Horrsjöberg hat nach dem Verf. folgende Zusammensetzung:  $\text{SO}_3 = 17,32$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 = 17,80$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 37,84$ ,  $\text{FeO} = 1,40$ ,  $\text{CaO} = 6,00$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 12,84$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 6,80$ , Cl Spuren. Der Cyanit, welcher den Munkforsit enthält, besteht aus:  $\text{SiO}_2 = 43,91$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 56,52$ ; er ist blass-grün und blätterig. In rhomboedrischen Formen findet sich zu Bliäberg im weissen Damourit der Bliäbergit, dessen Spaltflächen metallisch glänzend sind, und dessen  $\text{H} = 5$  ist; vor dem Löthrohre wird er schwarz und giebt schwache Mangan-Reaction. Die Analyse des neuen Minerals ergab  $\text{SiO}_2 = 39,13$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 27,60$ ,  $\text{FeO} = 26,74$ ,  $\text{MnO} = 4,45$ ,  $\text{MgO} + \text{CaO} = 0,43$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 3,26$ , woraus der Verf. die Formel  $\frac{2}{3}(\text{FeMn})_2\text{SiO}_4 + \text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  folgert. In blassrothen, harten (H = 6) Kugeln findet sich zu Ransäter der Ransätit; derselbe ist wahr-scheinlich regulär, wasserfrei und zeigt starke Manganreaction. Die Analyse ergab:  $\text{SiO}_2 = 43,47$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 14,50$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 17,72$ ,  $\text{MnO} = 14,97$ ,  $\text{CaO} = 5,63$ ,  $\text{MgO} = 2,57$ ;  $3(\text{MnCaMg})\text{SiO}_3 + (\text{FeAl})_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . (Ztschr. Krystallogr. u. Min. 1897. 17, 602.)

**Gyps von Girsenti.**

Von K. v. Kraatz.

Der Verf. beschreibt Gypskrystalle mit den Formen: Brachypinakoid (010), den Prismen 110, 210, 310, 350 und den Pyramiden 111 und  $\bar{1}\bar{1}1$ ; das Prisma 350 soll neu sein. Diese Fläche wurde schon von Luedecke in seinen Mineralen des Harzes 1896. S. 379 aufgezählt und gemessen. (Ztschr. Krystallogr. u. Min. 1897. 27, 604.)

**14. Berg- und Hüttenwesen.**

**Zur Elektrometallurgie des Aluminiums.**

Aus den Mittheilungen von Joseph W. Richardt über die Darstellung des Aluminiums können hier nur einige Angaben gemacht werden. Die Gewinnung beschränkt sich auf die Elektrolyse geschmolzener Verbindungen. Reinigung von Rohmetall als Anode in dem gutleitenden Alkali-Aluminium-Chloride oder -Fluoride hat noch keinen praktischen Angriff erfahren, obwohl ein Erfolg in Aussicht steht, da unreines Aluminium direct aus Erzen sich pro 1 Pfund um 42 Pf billiger herstellen lässt als reines Metall. Die directe Elektrolyse geschmolzener Aluminiumverbindungen, wozu nur Kryolith zu verwenden wäre, scheidert, ebenso die Elektrolyse des in eine passende schmelzbare Verbindung verwandelten Erzes (Doppelsalz). Die einzigen Verfahren nach denen zur Zeit käufliches Aluminium hergestellt wird, sind die von Héroult und Hall; beide setzen das Erz, in diesem Falle nach besonderen chemischen Verfahren hergestellte Thonerde, zu einem als Lösungsmittel dienenden Bade von Kryolith. Die Pittsburgh Reduction Company arbeitet nach Hall's Verfahren. Die zur Zerlegung der im Bade befindlichen Bestandtheile erforderliche Spannung beträgt für Thonerde 2,8 V, Aluminiumfluorid 4,0 V, Natriumfluorid 4,7 V. Die Stromarbeit soll lediglich die Thonerde zerlegen. Nimmt man pro 1 Kessel 6 V Spannung an, so erzeugt man mit einer Pferdekraft bei 80 Proc. Nutzleistung 695 g Aluminium pro 1 Tag. Die Anlage zu New-Kensington bringt täglich 906 kg aus, die Schmelzanlage an den Niagara-Fällen etwa 1 t, nach Erweiterung wird sie 2,5 t und die Neu-anlage 2,26 t geben, sodass die Pittsburgh Reduction Company jetzt 1900 kg, später 5000 kg täglich oder 1500 t jährlich erzeugen wird. Die Aluminium-Industrie-Actiengesellschaft zu Neuhausen hat eine tägliche Erzeugung von 2270 kg. Die Selbstkosten betragen vermuthlich M 2,34 pro 1 kg. Neue Anlagen sind im Bau bei Rheinfelden, in Frankreich, England und Norwegen. Die tägliche Leistung aller in Betrieb stehenden Werke beträgt jetzt 6800 kg täglich oder 2000 t jährlich (1895: 1200 t), wird aber 1898 nach Fertigstellung der

Vergrößerungen 19 300 kg täglich oder 5790 t jährlich betragen; wodurch auch der Preis wesentlich noch herabsinken wird. (Stahl u. Eisen 1897. 17, 219.) nn

### Ueber Gasfestschlüsse im Kohlenstaub.

Von A. Halleux.

Verf. beschäftigt sich mit den Resultaten der Untersuchungen von Ph. Bedson. Letzterer benutzte zu den Versuchen von Kohlenproben abgeseihten Staub aus dem Huttonflöz der Ryhope-Grube. Der Staub war als besonders gefährlich bekannt. 670 g kamen in eine Flasche, die luftleer gemacht wurde; diese wurde 20 Tage lang auf einer Temperatur von 30° gehalten, dann wurden die Gase abgesaugt; 10 Tage lang auf 50° erwärmt, nach dem Absaugen der Gase auf 80° und schliesslich auf 100°. Die Gasmengen wurden getrennt aufgefangen und untersucht. Auf 100 g Kohle kommen 112,4 ccm Gas. Die in einer Tabelle zusammengestellten Resultate zeigen eine auffallende Zunahme an Kohlensäure bei der letzten Probe. Die brennbaren Gase bestanden aus Mischungen von Methan mit schweren Kohlenwasserstoffen; bei den letzten Proben treten in steigender Menge Olefine auf. Durch das Liegen an der Luft war der grösste Theil des Methans jedenfalls schon entwichen. Eine weitere Versuchsreihe wurde mit ganz frisch am Stosse gewonnener Kohle vorgenommen. 100 g ergaben 818,1 ccm Gas. Die brennbaren Gase bestanden bei Probe 1 aus Wasserstoff und Methan bei 2—4 aus reinem Methan, bei 5 aus Methan und Aethan. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung wurde die benutzte Kohle fein zerkleinert und in dem luftleeren Fläschchen wieder auf 100° erhitzt; die jetzt erhaltenen Gase entsprachen in ihrer Zusammensetzung denen von dem alten Kohlenstaube des ersten Versuches. Ein weiterer Versuch bezweckte, den Rückhalt an Gasen nach der Erwärmung auf 100° festzustellen, dabei ergab sich, dass bei 100° ein Gemisch von Methan und Aethan, bei 134° Aethan, bei 184° Butan und später höher gekohlte Kohlenwasserstoffe entbunden werden. Die in der Kohle zurückbleibenden schweren Kohlenwasserstoffe mit ihrer Entzündungstemperatur, die niedriger liegt als die des Methans, und die schon in geringer Beimengung in der Luft explosive Gemische geben, bedingen die Gefährlichkeit des Kohlenstaubes gegenüber Sprengschüssen oder Schlagwettern. (Glückauf 1897. 33, 178.) nn

## 15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

### Weitere Anwendung des elektrischen Ofens.

In der Herstellung von Stickstoffverbindungen, deren Endproduct Ammoniak ist, hat T. Wilson in New-York ein neues Verfahren vorgeschlagen. Eine Metall- oder Metalloidverbindung wird zusammen mit Kohle in einem Stickstoffgebläse der hohen Hitze eines elektrischen Ofens ausgesetzt, um Nitride oder in einigen Fällen Cyanide zu erhalten, aus denen Ammoniak gewonnen werden kann. Der Apparat besteht aus einer Pumpe, durch die Luft in das Innere eines Converters eingeführt wird, in dem ein Brennmaterial verbrannt wird, ferner einer Kammer, durch die der Stickstoff und die Kohlenoxyde, um sie von Staub zu reinigen, hindurch geführt werden, ehe sie durch den Boden oder die Seitenwand in den elektrischen Ofen eingeleitet werden. Zur Herstellung von Metallcyaniden oder anderer Stickstoffverbindungen bringt Wilson den Stickstoff in Verbindung mit einem Metall- oder Metalloïdcarbid entweder sofort bei der Bildung des Carbides aus einem Oxyd und Kohle durch elektrisches Schmelzen, oder erst, nachdem das Carbid abgelassen ist und sich noch im geschmolzenen Zustande befindet. Daher ist eine zweite Rohrleitung angelegt, die den durch die Verbrennung des Brennstoffes gewonnenen Stickstoff und das Kohlenoxydul in einen neben dem Ofen angebrachten Behälter leitet, welcher die abgelassenen Carbide aufnehmen kann. Die so gewonnenen Cyanide können durch überhitzten Wasserdampf zersetzt werden, um Ammoniak zu gewinnen. Die Calcium- und Baryumcyanide können u. A. auch durch ein Alkalichlorid zersetzt werden, um ein Alkali-cyanid zu erhalten. (Lond. Electr. Rev. 1897. 40, 394.) ε

### Haycraft's Verfahren der Gold-Extraction.

Bei diesem Verfahren wird versucht, das Amalgamiren und Chloriren durch einen Apparat zu bewirken. Derselbe besteht in einer kreisrunden eisernen Pfanne mit einer Vertiefung am Boden, die mit Quecksilber gefüllt ist. Erz und Wasser, welches 2—4 Proc. Kochsalz enthält, werden in die Pfanne gefüllt und durch einen Rührer umgerührt. Das grobe Gold fällt zu Boden und wird von dem Quecksilber aufgefangen. Der Rührer bildet gleichzeitig eine Anode, da seine Schaufeln Kohlenstücke tragen, dieselben laufen frei in der Pfanne und sind mit dem positiven Pol einer Dynamomaschine verbunden. Das Quecksilber ist gleichzeitig die Kathode für den gleichen Stromkreis. Das an der Anode entwickelte Chlor löst das Schwimmgold und in Verbindungen enthaltene Gold. Natrium wird an der Kathode frei und löst sich im Quecksilber. Das an der Anode sich bildende Goldchlorid geht allmählich in die tieferen Schichten der Lösung über und wird dort elektrolytisch, wobei das sich ausscheidende Gold ebenfalls vom Quecksilber aufgenommen wird. Die ganze Operation wird bei Siedetemperatur ausgeführt. Der wirkliche Werth dieses geistvollen Verfahrens kann

nur durch die Erfahrung entschieden werden. Indessen ist es zweifelhaft, erstens ob das grobe Gold seinen Weg zu dem Quecksilberkessel in der Mitte der Pfanne mit Sicherheit finden wird; zweitens ob die entwickelte Menge Chlor genügend ist, um das feine und Verbindungs-Gold zu lösen; drittens ob die als Rührer und Anoden dienenden Speichen nicht stark von der chlorhaltigen Lösung angegriffen werden. (Electrician 1897. 38, 693.) ε

### Ueber Dimethylpyrazin.

Von Felix B. Ahrens und Georg Meissner.

Die Verf. haben das Dimethylpyrazin, Ketin,  $C_6H_8N_2$  durch Elektrolyse von Isonitrosoaceton dargestellt. 100 g Isonitrosoaceton wurden, in 200 g 5-proc. Schwefelsäure gelöst, in eine Thonzelle als Kathodenraum gebracht, die von gleich starker Schwefelsäure umgeben war. Als Anode diente ein Platin-, als Kathode ein Bleiblech. Die Kathodenstromdichte betrug 3—7 A pro 100 qcm, die Spannung 4—6 V. Die Elektrolyse wurde bis zu sehr lebhafter Wasserstoffentwicklung fortgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug, je nach der angewendeten Stromdichte, 3—5 Stunden. Verf. stellte folgende Verbindungen des Dimethylpyrazins dar: das Dimethylpyrazinquecksilberchlorid  $C_6H_8N_2 \cdot 2 HgCl_2$ , das Chlorhydrat  $C_6H_8N_2 \cdot HCl$  und die Platinsalze, die durch Kochen mit Wasser in die Verbindung  $(C_6H_8N_2)_2PtCl_4$  übergeführt wurden. Der Verlauf der Reaction ist übrigens ein ziemlich schlechter, die Ausbeute an Dimethylpyrazin lässt viel zu wünschen übrig. Die Verf. hatten erwartet, bei der Elektrolyse des Isonitrosoacetons das Amidoaceton zu gewinnen, doch haben sie dasselbe im Reactionsproduct nicht einmal mit Sicherheit nachweisen können. (D.chem.Ges.Ber. 1897. 30, 532.) β

### Untersuchung eines Gülcher-Accumulators.

Von W. Peukert.

Geprüft wurde ein Accumulator von der neueren Construction der Gülcher-Accumulatorfabrik, bei welchem bekanntlich die Platten aus einem eigenthümlichen Gewebe — Bleidrähte als Kette, feinste äusserst elastische Glaswolle als Schuss — und der in fein vertheiltem Zustande zwischen die Gewebemaschen eingebetteten wirksamen Masse bestehen. Bei normaler Ladung und Entladung ergab sich der Wirkungsgrad bezüglich der Ampèrestunden mit 87,5 Proc. Auch durch anormale Ladungen und Entladungen, welche sich bis zur 6-fachen Höhe der von der Fabrik angegebenen Stromstärke erstreckten, wurde der gute Zustand des Accumulators nicht beeinflusst. Bei einer Entladung mit rasch wechselnden Stromstärken, wie sie in der Praxis öfter vorkommen, war die Capacität 80 Proc. der normalen, trotzdem die Stromstärke stets höher als die normale war und sogar das 3-fache derselben betrug. Durch die Construction wird eine bedeutend grössere Capacität für die Gewichtseinheit als bei anderen Accumulatoren erzielt. Der Wirkungsgrad für die Ampèrestunden ist etwas geringer als bei anderen guten Accumulatoren. Dies wird auf eine Ueberladung durch die von der Firma vorgeschriebene Spannung von 2,7 V zurückgeführt. Durch diese Vorschrift soll ein unvollständiges Laden ausgeschlossen und dadurch eine dauernd gute Wirkung und grosse Haltbarkeit der Elemente gewährleistet werden. (Elektrotechn. Ztschr. 1897. 18, 156.) ε

### Eine neue unter Röntgen-Strahlen phosphorescirende Masse.

F. S. Kollé beschreibt das Herstellungsverfahren einer von van Melochebeke eingeführten Substanz, die für Röntgenstrahlen empfindlicher sein soll als die Platincyanide oder die anderen für phosphorescirende Schirme in Anwendung kommenden Stoffe. Dieselbe ist als Uranammonoxyfluorid zu bezeichnen und durch die Formel  $U_2O_2F_2 \cdot 4 NH_4F$  dargestellt. 1 g Urannitrat wird in 4 g kochenden Wassers in einer Porzellanschale gelöst,  $\frac{1}{2}$  g Ammoniumfluorid hinzugesetzt und die Mischung einige Minuten gekocht. Dämpfe von Ammoniumnitrat entweichen. Die Lösung, welche keinen Niederschlag enthalten soll, lässt man abkühlen und krystallisiren. In ungefähr einer Stunde hat sich die Krystallisation vollzogen; die vorher strohgelbe Flüssigkeit ist wasserhell geworden, und am Boden der Schale findet sich ein gelblicher Bodensatz, der durch das Mikroskop sich als aus oktaëdrischen Krystallen gebildet zeigt. Die gute Entwicklung der Phosphorescenz hängt von der Vollkommenheit der Krystallisation ab. Die Flüssigkeit wird abgossen und der Niederschlag zwei- oder dreimal mit kaltem Wasser ausgewaschen, um alles Ammoniumnitrat zu entfernen. Das Oxyfluorid ist unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. Nach Trocknen auf Filtrirpapier kann der Niederschlag mit Collodium oder Gelatine zur Herstellung von Strahlenschirmen gemischt werden. (Lond. Electr. Rev. 1897. 40, 356.) ε

Anwendung von Formdrähten für elektrische Kabel. (Elektrotechn. Ztschr. 1897. 18, 141.)

Apparat zur unmittelbaren Bestimmung der Fehlerstelle eines Kabels Von F. Charles Raphael. (Electrician 1896. 38, 653.)

Ursache eintretender Kurzschlüsse in Transformatoren mit Oelfüllung. (Elektrotechn. Ztschr. 1897. 18, 153.)

Durchgang von Telegraphendrähten aus Eisen und Bronze. Von H. Dreisbach. (Elektrotechn. Ztschr. 1897. 18, 147.)