Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 4. September 1897. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 71.) No. 24. 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.

Apparat zum gleichzeitigen Erhitzen und Bewegen von geschlossenen Glasröhren.

Von E. Fischer.

Zum gleichzeitigen Bewegen und Erhitzen von geschlossenen Röhren auf beliebige höhere Temperaturen fehlte bisher eine geeignete Laboratoriumsvorrichtung. Diesem Mangel wird durch den Apparat des Verf. abgeholfen. *a* (Fig. 1) ist ein 60 cm langes, 27 cm breites und 43 cm hohes Kupfergefäss, das bis zu etwa $^2/_3$ mit Oel gefüllt ist und von unten geheizt wird. Aussen sind beiderseitig 2 Lager angebracht, auf welchen die Bewegungsvorrichtung ruht. Der Verschluss an diesen Lagern gestattet (Fig. 2), die Bewegungsvorrichtung sammt den darin befestigten Röhren auch während des Erhitzens aus dem Bade herauszuheben. Die Bewegungsvorrichtung (Fig. 3) besteht aus einem Bügel, der mit 2 Achsen *e* auf den Lagern ruht. Die Stange *f* dient zum festen Verbande des Bügels und zum bequemen Herausnehmen. In dem mittleren Theile des Bügels *g* sind 4 Klemmschrauben (Fig. 4) angebracht, in welche je eine Glasröhre eingelegt und zwischen 3 kleinen Korkplatten mittelst Schrauben befestigt werden kann. *h* ist ein Gegengewicht, um die Lage des Bügels während der Bewegung zu sichern. Der Bügel ist durch die Transmission *i* mit den Rädern *k* und *l* verbunden und wird beim Drehen der letzteren mit den in ihm befestigten

Fig. 1.

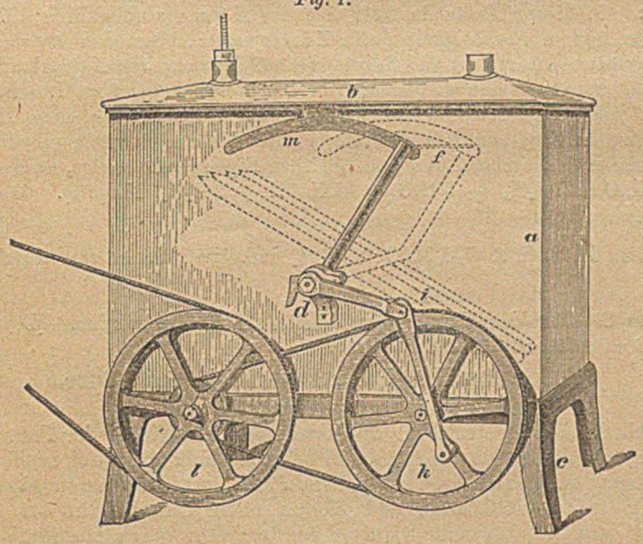


Fig. 3.

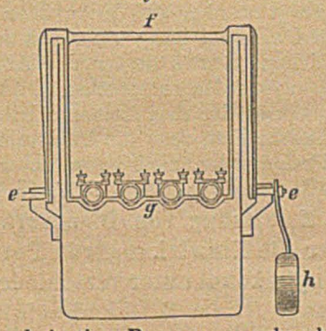


Fig. 2.

Fig. 4.

Röhren in eine schaukelartige Bewegung gebracht. Um das zu ermöglichen, ist oben am Bade ein bogenförmiger Einschnitt *m* beiderseitig angebracht, in welchem die oberen Kanten des Bügels hin- und hergehen. Oeffnet man, nachdem der Deckel des Bades entfernt ist, die Verschlüsse der beiden Lager und ebenso die in der Mitte befindliche Verbindung der Transmission *i*, so lässt sich der Bügel sammt den Röhren und dem dauernd befestigten Gegengewicht an der oberen Verbindungsstange aus dem Bade herausheben. Als Motor genügt zum Betriebe des Apparates eine kleine Warmluftmaschine, zu deren Erhitzung eine halbe Bunsenflamme ausreicht. Die Schaukelbewegung muss etwa 10—15 Schwingungen in der Minute betragen, und die Röhren sollten nicht mehr als $^3/_4$ gefüllt sein. Ist die Gefahr der Explosion vorhanden, dann empfiehlt es sich, die Glasröhren in ein starkes Metallrohr einzulegen, das durch Aufschrauben einer Kappe verschlossen wird. Die Capillare des Rohres ist in diesem Falle durch einen aufgesetzten Kork zu schützen und seine Lage im Metallrohre durch Einfüllen von Baumwolle oder Asbest oder in anderer Weise zu fixiren, damit bei der Bewegung keine Verletzung des Glases eintritt. Der Apparat, der sehr ruhig und geräuschlos arbeitet und selbstverständlich auch als Luftbad benutzt werden kann, wird von der Firma Max Kaehler & Martini in Berlin geliefert. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* 30, 1485.) *w*

Eine neue Waschflasche.

Von J. Walter.

Um das Gas in möglichst vielfache Berührung mit der Wasch- oder Absorptionsflüssigkeit zu bringen, biegt Verf. das unten verengte Gaszuführungsrohr nahe am Boden der Flasche nach aufwärts und lässt es unter einer kleinen Glocke münden, welche das untere Ende einer das Gasrohr umgebenden und an letzterem befestigten Glasspirale bildet. Von den in die Spirale eintretenden Gasblasen schiebt jede eine kleine Flüssigkeitsschicht vor sich her, welche die innere Wandung stets aufs Neue benetzt, so dass das Gas mit einer sehr grossen benetzten Oberfläche in Berührung kommt. Zugleich findet eine fortwährende Circulation der Wasch- oder Absorptionsflüssigkeit statt. — Die Waschflasche wird von der Firma Franz Hugershoff in Leipzig geliefert. (Journ. prakt. Chem. *1897.* 55, 507.) *w*

Ueber den Schmelzpunkt organischer Körper.

Von A. Franchimont.

Aus des Verf. Zusammenstellung über die Beziehungen des Schmelzpunktes organischer Körper und ihrer Structur ist Folgendes hervorzuheben: 1. Der Schmelzpunkt einer organischen Verbindung steigt, wenn 2 Atome Wasserstoff, die an ein Kohlenstoffatom gekettet sind, durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt werden. So zeigen Aldehyde, Säurechloride, Säuren, Säureamide und Ketone höhere Schmelzpunkte als die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, Halogenalkyle, Alkohole, Amine. 2. scheint der Schmelzpunkt organischer Körper zu steigen, wenn 1 Wasserstoffatom durch OH ersetzt wird. Durch Eintritt von zwei oder mehreren OH-Gruppen wird der Schmelzpunkt noch höher, wie an den mehrwerthigen Alkoholen beobachtet werden kann. 3. Der Eintritt einer Amidgruppe NH_2 an Stelle eines Wasserstoffatomes erhöht den Schmelzpunkt; durch Eintritt einer zweiten NH_2-Gruppe tritt nochmals eine Erhöhung des Schmelzpunktes ein. 4. Der Schmelzpunkt einer organischen Verbindung steigt, wenn 3 Wasserstoffatome, die an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, durch 1 Atom Stickstoff ersetzt werden. 5. Im Gegensatze zu der OH- und NH_2-Gruppe bewirkt der Eintritt einer Methylgruppe an Stelle eines an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatomes eine Erniedrigung des Schmelzpunktes; so liegt der Schmelzpunkt der Methylester immer niedriger als derjenige der entsprechenden Säuren. 6. Der Schmelzpunkt von Säureamiden wird herabgedrückt, wenn 1 Amid-Wasserstoffatom durch die Methylgruppe substituirt wird. So liegt z. B. der Schmelzpunkt der Methyloxaminsäure bei 146°, derjenige der Oxaminsäure bei 210°. Diese Gesetzmässigkeit beobachtet man auch, wenn die Amidgruppe nicht direct an Kohlenstoff gebunden ist, z. B. beim Toluolsulfonamid und dessen Methylderivat; auch das Methylnitramin zeigt einen niedrigeren Schmelzpunkt als das Nitramin. Das Sinken des Schmelzpunktes tritt jedoch nicht regelmässig bei der Substitution des zweiten NH_2-Wasserstoffatomes ein: Es liegt z. B. der Schmelzpunkt des Harnstoffs bei 132°, derjenige des Methylharnstoffs bei 102°, während das asymmetrische Dimethylderivat erst bei 180° schmilzt. 7. Der Schmelzpunkt eines organischen Körpers kann durch Ersatz eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatomes durch die Methylgruppe herabgedrückt werden, vorausgesetzt dass der die CH_3-Gruppe aufnehmende Kohlenwasserstoffrest kein CH_3 ist. Beispiele bieten Propionsäure

und Isobuttersäure, Malonsäure und ihr Methylderivat. 8. Wird noch ein zweites an ein Kohlenstoffatom gebundenes Atom Wasserstoff durch CH_3 ersetzt, so steigt sehr oft der Schmelzpunkt. Die Steigerung erfolgt immer, wenn man sämmtliche Wasserstoffatome einer Methylgruppe durch Methylgruppen substituirt. 9. Durch den Eintritt von Methylgruppen oder von anderen Alkylen in organische Körper wird die Symmetrie des Molecüls und damit auch der Schmelzpunkt beeinflusst: So zeigt Malonsäure einen Schmelzpunkt von 134°, ihr unsymmetrisches Methylderivat einen solchen von 130°, dagegen schmilzt die symmetrische Dimethylmalonsäure erst bei 180°. 10. ist der Schmelzpunkt auch davon abhängig, ob organische Körper eine gerade oder ungerade Kohlenstoffzahl haben: So fällt z. B. der Schmelzpunkt, wenn man von einem normalen aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit geradem Kohlenstoffgehalte zum höheren Homologen mit ungerader Kohlenstoffzahl kommt. 11. Beim Vergleiche der gesättigten mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, welche sich von ersteren durch Ersatz von zwei Wasserstoffatomen einer CH_3-Gruppe durch die CH_2-Gruppe ableiten, beobachtet man bei den ungesättigten Körpern ein Sinken des Schmelzpunktes. Analog scheint es sich bei den Säuren mit doppelter Bindung zu verhalten. 12. Eine Erhöhung des Schmelzpunktes tritt bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen ein, welche sich von normalen durch Ersatz der CH_3-Wasserstoffatome durch CH ableiten. Dasselbe beobachtet man bei den entsprechenden Säuren. Die Schmelzpunkte organischer Körper werden durch den Eintritt von Halogenen im Allgemeinen herabgedrückt; so schmelzen Säurechloride und substituirte Kohlenwasserstoffe bei niedrigerer Temperatur als die Säuren und Aldehyde bezw. die Kohlenwasserstoffe. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas. et de la Belge *1897*. 16, 126.) *st*

Ein neues Pyknometer. Von J. Akunjanz. (Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch. *1897*. 12, 45.)

Das übertragbare Dr. Simonow'sche Photometer. Von K. W. Charitschkow. (Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch. *1897*. 12, 19.)

2. Anorganische Chemie.

Ueber die Zusammensetzung des Chlorstickstoffs.

Von W. Hentschel.

In einer früheren Arbeit[1]) hat Verf. mitgetheilt, dass er bei Anwendung einer Modification des Balard'schen Verfahrens Producte von wechselnder Zusammensetzung erhalten habe. Es wurden dabei Lösungen von Salmiak und unterchlorigsaurem Natron zusammengebracht und der ausgeschiedene oder gelöste Chlorstickstoff in Benzol aufgenommen. Mit Einschränkung der Menge des zur Verwendung kommenden Salmiaks erhält man hierbei Producte mit relativ steigendem Chlorgehalte (bis zu 5 Atomen Cl auf 1 N und darüber), die aber, wie Verf. jetzt festgestellt hat, nichts Anderes als Auflösungen von Chlor in normalem Chlorstickstoff sind. Dagegen erhält man bei Anwendung ausreichender Mengen von Salmiak (auf 3 Mol. freies Cl 2 oder mehr Mol. Salmiak) ein einheitliches Product von der Zusammensetzung NCl_3. — Verf. wirft sodann die Frage auf, wie die Bildung des Chlorstickstoffs aus unterchlorigsaurem Natrium und Salmiak zu Stande kommt. Er nimmt an, dass bei dieser Reaction ein Theil des Ammoniaks unter dem Einflusse des unterchlorigsauren Natrons zu Salpetersäure oxydirt wird:

$$2\,NH_3 . HCl + 7\,NaOCl = NCl_3 + 6\,NaCl + NaNO_3 + 4\,H_2O.$$

(D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 1792.) *β*

Einwirkung von Jod auf Lösungen von Zinnchlorür. Von S. W. Young und Maxwell Adams. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1897*. 19, 515.)

Die Ferrocyanide von Zink und Mangan. Von G. C. Stone und D. A. van Ingen. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1897*. 19, 542.)

Ueber die Ferrocyanide von Zink und Mangan. Von Edm. H. Miller und J. A. Mathews. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1897*. 19, 547.)

Ueber geschwefelte Arsenmolybdänate. Von R. F. Weinland und K. Sommer. (Ztschr. anorgan. Chem. *1897*. 15, 42.)

Ueber die Herstellung des Thalliums mit Hülfe der Elektrolyse. Von F. Foerster. (Ztschr. anorgan. Chem. *1897*. 15, 71.)

Ueber Hydroxylamin-Ammoniakverbindungen der Uransäure. Von K. A. Hofmann. (Ztschr. anorgan. Chem. *1897*. 15, 75.)

3. Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung der Essigsäure auf Glycerin beim Erhitzen.

Von A. C. Geitel.

Nach Berthelot entsteht beim Erhitzen von Essigsäure mit Glycerin zu gleichen Raumtheilen Monoacetin, bei Ueberschuss von Essigsäure hingegen nur ein bei 278—280° stetig siedendes Diacetin. Auch Seelig kommt zu dem Ergebnisse, dass bei der Reaction Triacetin nicht entsteht, sondern fast quantitativ ein unter 40 mm Druck bei 172—174° siedendes Diacetin, welches beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat reichlich Triacetin liefert. Der Verf. gelangt indess auf Grund eines eingehenden Studiums der Reaction zu dem Resultate, dass durch Einwirkung von Essigsäure auf Glycerin unter ziemlich wechselnden Verhältnissen immer Mono-, Di- und Triacetin in verschiedenen Mengen neben einander entstehen; daneben findet sich in den Reactionsproducten stets noch Glycerin. Durch einfache fractionirte Destillation eines der Acetine abzuscheiden, ist dem Verf. nicht gelungen. Einzelne der entstehenden Acetine geben unter einander und mit dem Glycerin Veranlassung zur Bildung von Condensationsproducten. Das Monoacetin $C_3H_5(OH)_2C_2H_3O_2$ ist eine farblose, dicke, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether sehr schwer lösliche Flüssigkeit. Es hat das spec. Gew. 1,2212 und ist sehr hygroskopisch. Diacetin $C_3H_5(OH)(C_2H_3O_2)_2$ bildet eine farblose, wenig hygroskopische Flüssigkeit, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether; es siedet unter 40 mm Druck unzersetzt bei 175—176° und hat das spec. Gew. 1,1788. Reines Triacetin $C_3H_5(C_2H_3O_2)_3$ ist eine in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,1606 und dem Siedep. 172—172,5° unter 40 mm Druck. (Journ. prakt. Chem. *1897*. 55, 417.) *w*

Notiz über die Einwirkung von Natrium auf Nitrobenzol.

Von Walther Löb.

Lässt man metallisches Natrium auf eine siedende Benzollösung von Nitrobenzol einwirken, so überzieht sich allmälich die Oberfläche des Metalles mit einem braunen Anfluge, der die weitere Reaction selbst bei tagelangem Sieden verhindert. Trägt man aber in eine siedende Toluollösung von Nitrobenzol metallisches Natrium ein, so tritt eine äusserst stürmische Reaction ein. Verf. hat das folgende Verfahren als das bequemste gefunden, es gestattet, ohne jede Gefahr grössere Mengen zu verarbeiten. 2—3 Th. fein vertheilten metallischen Natriums werden in 50 Th. Toluol gebracht und das Gemisch am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Dabei schmilzt das Natrium, welches durch Bewegung des Kolbens in vertheiltem Zustande gehalten wird. Durch den Rückflusskühler giesst man nun in kleinen Portionen eine nicht erwärmte Lösung von 10 Th. Nitrobenzol in 20 Th. Toluol, wobei man die Flamme während des Nitrobenzolzusatzes unter dem Reactionskolben entfernt. Die Flüssigkeit ist schliesslich nach weiterem Sieden unter zeitweiligem Umschütteln von einem schwarzbraunen Körper dicht erfüllt; derselbe wird nach dem Abkühlen abgesogen und erst mit Toluol, dann mit wasserfreiem Aether zur Entfernung des Nitrobenzols, welches stets im Ueberschusse angewendet werden muss, ausgewaschen und sofort in eine fest schliessende, trockene Flasche gefüllt. In diesem Zustande lässt sich der Körper aufbewahren; die geringsten Spuren Feuchtigkeit rufen Zersetzungserscheinungen hervor. In Wasser geworfen, reagirt die Substanz unter Bildung von Natronlauge; es entsteht zunächst eine gelbliche, von Oeltröpfchen getrübte Lösung mit reducirenden Eigenschaften, in welcher bald Ausscheidung eines Harzes beginnt. Es liegt nahe, an die intermediäre Bildung von Phenylhydroxylamin, das in alkalischer Lösung die gleichen Eigenschaften zeigt, zu denken:

$$C_6H_5N.\underset{\underset{Na}{|}}{O}.\underset{\underset{Na}{|}}{N}.C_6H_5 + 3\,H_2O = 2\,NaOH + 2\,C_6H_5.NH(OH).$$

Ob der Substanz die Formel $C_6H_5N.\underset{\underset{Na}{|}}{O}.\underset{\underset{Na}{|}}{N}.C_6H_5$ zukommt, kann erst durch ein genaues Studium der Umsetzungsproducte festgestellt werden. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 1572.) *β*

Ueber das Nitril der Parachlorbenzoësäure.

Von L. van Scherpenzeel.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Nitrils der Parachlorbenzoësäure diente das aus Acetanilid und Chlorkalk und durch nachherige Zersetzung mit Schwefelsäure erhaltene Parachloranilin, dessen salzsaure Lösung zunächst diazotirt und hierauf unter Umschütteln mit einer Lösung von Kupfercyanür versetzt wurde. Das durch Destillation im Wasserdampfstrome erhaltene Nitril kann durch Umkrystallisiren aus 70-proc. Alkohol gereinigt werden und bildet dann farblose Nadeln, die bei 90° schmelzen und sich bei 223° unzersetzt destilliren lassen. Um das Nitril zu identificiren, wurde ausser der Analyse die zugehörige Parachlorbenzoësäure, sowie das entsprechende Amin dargestellt. Bezüglich des Schmelzpunktes der drei isomeren Nitrile der Benzoësäure zeigt sich der gewöhnliche Fall, dass die Paraverbindung den höchsten (90°), die Metaverbindung den niedrigsten Schmelzpunkt hat. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge *1897*. 16, 113.) *st*

Ueber die Zersetzung von Diazoverbindungen.

I. Eine Studie über die Einwirkung von Paradiazotoluolnitrat und -sulfat auf Methylalkohol unter verschiedenen Bedingungen.

Von William E. Chamberlain.

Verf. zieht aus seinen Resultaten folgende Schlüsse: 1. Die Annahme von Remsen und Dashiell, dass Erniedrigung von Temperatur und Druck die Wasserstoffreaction begünstigt, findet Unterstützung in der Reaction von Diazonitrat unter vermindertem Drucke. Das Sulfat giebt eine bessere Ausbeute an Methoxy-Product als das Nitrat, und es zersetzt sich bei höherer Temperatur. Aber das Sulfat giebt eine bessere Ausbeute an Methoxy-Product, wenn der Druck abnimmt. Die grösste Ausbeute wird von dem Sulfate ergeben unter reducirtem Drucke. 2. Die Reaction von verdünnter Salpetersäure auf *p*-Methoxy-

[1]) D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 1434; Chem.-Ztg. Repert. *1897*. 21, 169.

toluol, wobei Dinitrokresol gebildet wird, macht es wahrscheinlich, dass in den Fällen, in welchen Nitrophenole entstehen durch Reaction von Diazonitraten mit Alkohol, diese Producte gebildet werden durch Verseifung der zuerst gebildeten Aether, indem die Einführung von Nitrogruppen zu gleicher Zeit stattfindet. 3. Unerwartet und überraschend war die Thatsache, dass diese Diazosalze sich in Gegenwart von Aetzkali bei niedriger Temperatur nicht rasch zersetzen. Sie kann ihre Erklärung in der Bildung von Isodiazoverbindungen finden, ähnlich denjenigen, welche zuerst von Schraube und Schmidt[2]) studirt wurden. 4. Die Resultate Beeson's[3]) bei Anwendung von Alkalien und Zinkstaub wurden in allen Fällen als richtig befunden, mit der Ausnahme, dass kein Ditolyl gefunden wurde. Wenn Zinkoxyd angewendet wurde, war die Temperatur, bei welcher Zersetzung stattfand, höher als in den anderen Fällen, in denen neutralisirende Agentien benutzt wurden, und das Product war ein gemischtes, indem die Reaction nach beiden Richtungen hin verlief. Warum Zink wirksamer ist als Zinkoxyd, ist kaum zu sagen. (Amer. Chem. Journ. *1897*. 19, 531.) *γ*

II. Reaction von Salzen der Nitrodiazobenzole und der Diazobenzoësäure mit Methylalkohol.

Von George F. Weida.

Besonderer Gegenstand dieser Arbeit war das Studium der Zersetzung der Diazoverbindungen, erhalten aus den drei Nitranilinen und den drei Aminobenzoësäuren, mittelst Methylalkohol. Orthonitrodiazobenzolsulfat ergab Nitrobenzol als einziges isolirbares Reactionsproduct. *p*- und *m*-Nitrodiazobenzolnitrat ergaben hauptsächlich Nitrobenzol und etwas Nitranisol. Die Salze der Diazobenzoësäuren ergaben alle als Hauptproduct der Reaction mit Methylalkohol die Aethersalze der entsprechenden Methoxysäuren, z. B.:

$$C_6H_4<^{N_2NO_3}_{COOH} + 2\,CH_3OH = C_6H_4<^{OCH_3}_{COOCH_3} + N_2 + HNO_3 + H_2O,$$

$$C_6H_4<^{N_2HSO_4}_{COOH} + 2\,CH_3OH = C_6H_4<^{OCH_3}_{COOCH_3} + N_2 + H_2SO_4 + H_2O.$$

Diese Reactionen verlaufen wahrscheinlich in zwei Phasen: zuerst Zersetzung der Diazoverbindung mit dem Alkohole, welche die entsprechende Methoxysäure ergiebt, und dann Bildung eines Aethersalzes durch Einwirkung des Alkoholes auf die Methoxysäure. Bei den beiden Nitraten würden die Reactionen sein:

$$C_6H_4<^{N_2NO_3}_{COOH} + CH_3OH = C_6H_4<^{OCH_3}_{COOH} + N_2 + HNO_3,$$

$$C_6H_4<^{OCH_3}_{COOH} + CH_3OH = C_6H_4<^{OCH_3}_{COOCH_3} + H_2O.$$

Mit *p*-Diazobenzoësäurenitrat wurde etwas freie Anissäure erhalten. Mit *o*-Diazobenzoësäuresulfat wird auch etwas Methylbenzoat gebildet neben Methylmethoxybenzoat, wie durch fractionirte Destillation des Oeles, sowie dadurch bewiesen wurde, dass Benzoësäure durch Verseifung des niedriger siedenden Theiles erhalten wurde. Mit *o*-Diazobenzoësäurenitrat wurde etwas Nitrosalicylsäure erhalten durch Abgabe von Stickstoff und moleculare Umlagerung in folgender Weise:

$$C_6H_4<^{N_2NO_3}_{COOH} = C_6H_3<^{NO_2}_{OH}<^{}_{COOH} + N_2.$$

(Amer. Chem. Journ. *1897*. 19, 547.) *γ*

III. Eine Studie über die Einwirkung von Methylalkohol auf das Sulfat von Orthodiazotoluol.

Von William Bromwell.

Aus den Untersuchungen des Verf. geht Folgendes hervor: 1. *o*-Diazotoluolsulfat wird durch Methylalkohol bei niedrigerer Temperatur zersetzt als die entsprechende Paraverbindung. 2. *o*-Diazotoluolsulfat giebt, wenn es durch Methylalkohol unter atmosphärischem Drucke zersetzt wird, fast ausschliesslich die Alkoxy-Reaction. 3. Ob nun die Zersetzung langsam stattfindet bei Zimmertemperatur, oder schnell bei einer dem Siedepunkte des Alkohols nahe liegenden Temperatur, die Ausbeute an dem Methoxy-Producte ist praktisch dieselbe. 4. Wenn *o*-Methoxytoluol mit kalter concentrirter Schwefelsäure behandelt wird, so wird nur eine Sulfosäure gebildet. 5. Die so gebildete Säure ist eine einbasische Säure, sie enthält nur einen Schwefelsäurerest. 6. *o*-Methoxytoluol giebt durch Oxydation *o*-Methoxybenzoësäure. (Amer. Chem. Journ. *1897*. 19, 561.) *γ*

Ueber die Kaffeegerbsäure.

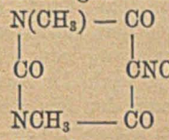
Von P. Cazeneuve und Haddon.

Die Kaffeegerbsäure giebt ein krystallisirtes, sehr reines Osazon, welches den Verf. gestattete, ihre Formel festzustellen. Nach den Untersuchungen der Verf. kommt der Kaffeegerbsäure die Formel $C_{21}H_{28}O_{14}$ oder $C_6H_3<^{CH = CH—COOH}_{OC_6H_{11}O_5}<^{}_{OC_6H_{11}O_5}$ zu, ihr Osazon würde die Formel haben $C_6H_3<^{CH = CH—COOH}_{OC_6H_9O_3(N—N<^{C_6H_5}_{H})_2}<^{}_{OC_6H_9O_3(N—N<^{C_6H_5}_{H})_2}$. Die wässerige Lösung der Kaffeegerbsäure mit basischem Bleiacetat unter Fractionirung des Niederschlages behandelt, giebt zuerst einen weissen, dann einen gelben Körper, bevor noch alles gefällt ist. Dieser gelbe Niederschlag (ca. 1 Proc.) entspricht der Formel $^{C_{21}H_{27}O_{14}}_{C_{21}H_{27}O_{14}}>Pb, 2\,PbO$. (Journ. Pharm. Chim. *1897*. 6. sér. 6, 59.) *γ*

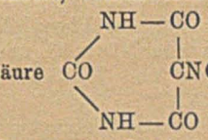
Ueber die Nitrobarbitursäure und ihr Dimethylderivat.

Von A. Holleman.

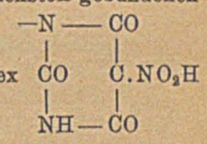
In der Nitrobarbitursäure und in der Dimethylnitrobarbitursäure hat Verf. Isonitrosoverbindungen erkannt, die sich von den bisher bekannten aliphatischen Körpern dieser Klasse durch ihre Beständigkeit unterscheiden. Charakteristisch für Isonitrosoverbindungen ist ihr Leitungsvermögen für Elektricität, sowie die gelbe Farbe der wässerigen Lösung. Dimethylnitrobarbitursäure



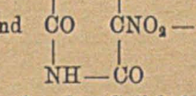
wurde aus dem Coffeïn dargestellt und durch Fällen der wässerigen Lösung mit Salpetersäure gereinigt. Beim Erhitzen tritt bei 152° Zersetzung ein, wobei Dimethylalloxan entsteht. Das elektrische Leitungsvermögen der Dimethylnitrobarbitursäure beträgt $\mu_v = 313{,}3$ bis $337{,}6$ bei einer Verdünnung von $v = 32$ bis 1024. Die Säure ist hiernach beinahe vollständig ionisirt, und es erscheint unwahrscheinlich, dass ein Wasserstoffatom an das mit Stickstoff verkettete Kohlenstoffatom gebunden ist. Die Gelbfärbung der wässerigen Lösung der Säure wird durch die Ionen hervorgerufen; denn durch Zusatz von conc. Salzsäure, welche die Ionisirung in hohem Grade vermindert, verschwindet die Färbung fast vollständig. Die Nitrobarbitursäure



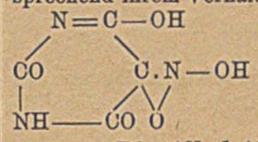
wurde aus Barbitursäure erhalten, indem man auf 1 g derselben 5 ccm rauchende Salpetersäure und nach erfolgter Lösung das gleiche Volumen Wasser hinzufügte. Zum Unterschiede von Baeyer's Beobachtungen stellte Verf. fest, dass das Baryumsalz sowohl durch freie Schwefelsäure, als auch durch ihre Salze zerlegt wird. Das tertiäre Silbersalz der Barbitursäure kann sehr leicht durch Lösen der Säure in drei Aequivalenten einer Kaliumhydroxydlösung und Eingiessen in eine Silbernitratlösung, die 3 Mol. Silber enthält, gewonnen werden. Die wässerige Lösung der Barbitursäure ist nur schwach gefärbt und hat ein sehr grosses Leitungsvermögen. Fügt man der Lösung 1 Aequivalent Alkali hinzu, so verändert sich ihre Farbe nicht mehr als durch dasselbe Volumen Wasser; erst ein zweites Aequivalent Alkali ruft intensive Gelbfärbung hervor, welche durch weiteren Zusatz von Alkali kaum intensiver wird. Man kann sich dies so erklären, dass eines der an Stickstoff gebundenen H-Atome Kation wird, während der Anion-Complex



wieder in Wasserstoff und



ionisirt wird. Dieses zweite Anion ist auch die Ursache der Gelbfärbung. Analog wie bei dem Dimethylderivat ist auch die Nitrobarbitursäure in ihrer verdünnten Lösung nahezu vollständig dissociirt. Das elektrische Leitungsvermögen μ_v beträgt 323,4 bis 341, wobei v zwischen 32 und 512 schwankt. Entsprechend ihrem Verhalten muss für Nitrobarbitursäure die Structurformel



aufgestellt werden. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge *1897*. 16, 162.) *st*

Die Alkaloide aus Hyoscyamus und Scopolia.

Von L. Merck.

Aus dem unter der Bezeichnung „amorphes Hyoscyamin" aus Hyoscyamussamen erhaltenen Basengemische will bekanntlich Ladenburg eine mit dem Atropin und Hyoscyamin isomere Base $C_{17}H_{23}NO_3$ isolirt haben, die er Hyoscin nennt. Nach Hesse hat indess die Base die Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ und ist identisch mit dem von E. Schmidt aus Scopolia atropoides erhaltenen und Scopolamin genannten Körper, während endlich Schmidt behauptet, dass das käufliche Hyoscinhydrobromid fast ganz aus Scopolaminsalz besteht. Bei der Verarbeitung grosser

[2]) D. chem. Ges. Ber. *1893*. 26, 514.
[3]) Amer. Chem. Journ. *1894*. 16, 252.

Mengen Solanaceen ist Verf. niemals dem Hyoscin Ladenburg's begegnet. Allerdings wurde aus Duboisia myoporoides eine Base $C_{17}H_{23}NO_3$ isolirt; dieselbe ist aber nicht ölig, sondern ein fester bei 132—134° schmelzender Körper, der den Namen Pseudohyoscyamin erhalten hat. Die von J. Gadamer aus Duboisia isolirte Base ist ebenfalls nicht Ladenburg's Hyoscin, da sie nur 15 Kohlenstoffatome zu enthalten scheint. Selbst die Untersuchung sehr grosser Mengen der bei der Darstellung des Atropins gewonnenen rückständigen Basen ergab kein Anzeichen für die Existenz des Hyoscins $C_{17}H_{23}NO_3$, und aus Duboisia wurden lediglich erhalten: Hyoscyamin, eine Base von der Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ (Hyoscin oder Scopolamin), beträchtliche Mengen amorpher Basen und Pseudohyoscyamin. Die Controverse zwischen Hesse und Schmidt reducirt sich somit nahezu auf die Frage, ob die Base $C_{17}H_{21}NO_4$ Hyoscin oder Scopolamin zu nennen ist. Hesse[4]) hat weiter beobachtet, dass das käufliche Scopolaminhydrobromid häufig beträchtliche Mengen einer Base enthält, welche sich vom Scopolamin durch das Fehlen des Rotationsvermögens unterscheidet. Er nennt diese von ihm isolirte inactive Base Atroscin und hält sie für nicht identisch mit dem inactiven Scopolamin Schmidt's, welches das Product der Einwirkung von Alkalien auf Scopolamin sein soll. Nach Schmidt[5]) soll je nach der Anwendung von mehr oder weniger Alkali bei der Behandlung der aus Scopoliawurzeln erhaltenen Flüssigkeiten eine Base mit dem normalen (24—25°) oder einem geringeren Rotationsvermögen resultiren. Der Verf. erhielt indess bei vielen Versuchen aus Hyoscyamussamen stets das Hyoscin mit der Rotation 24—25°, dagegen bei der Verarbeitung von Scopoliawurzeln immer ein reines Scopolaminsalz mit einer Linksdrehung von nur 13,47°. Dies spricht zu Gunsten der Behauptung Hesse's, dass im gewöhnlichen Scopolaminhydrobromid (und wahrscheinlich auch in der Scopoliawurzel) zwei isomere Basen vorhanden sind, die sich nicht chemisch, sondern nur durch ihre relative optische Activität unterscheiden. (Pharm. Journ. *1897*, 41.) *w*

Ueber die Bildung der Pyrimidone. Von C. Wolf. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 1564.)

Ueberführung des Phenylphenazoniums in Phenosafranin und des Isorosindulins von Nietzki und Otto in Naphtophenosafranin. Von F. Kehrmann und W. Schaposchnikoff. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 1565.)

Ueber eine neue Bildungsweise der Mesoweinsäure und ihre Imide. Von G. Meissner. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 1574.)

Ueber die Benzylimide der Aepfelsäure. Von A. Ladenburg und W. Herz. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 1582.)

Ueber die Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf das $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrol. Von C. U. Zanetti und A. Cimatti. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 1588.)

Ueber Phenylglycerinsäuren. Von J. Plöchl und B. Mayer. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 1600.)

Beitrag zur Kenntniss der Isoxazolone. Von Paul Rabe. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 1614.)

Beiträge zur Kenntniss des Dimethyl-α-Naphtylamins. Von P. Friedlaender und K. Lagodzinski. (Mitth. k. k. technol. Gewerbe-Mus. Wien *1897*. 7, 125.)

Ueber die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Orthomethoxysulfaminbenzoësäure. Von Charles Walker. (Amer. Chem. Journ. *1897*. 19, 578.)

Aluminiumalkoholate. Von H. W. Hillyer. (Amer. Chem. Journ. *1897*. 19, 597.)

Verhalten von Chloralhydrat gegen Schwefelammonium. Von Joseph Lesinsky und Ch. Gundlich. (Amer. Chem. Journ. *1897*. 19, 603.)

Die Sacchareïne, neue Farbstoffe, die sich vom Benzoësäuresulfimid (Saccharin) ableiten. Von P. Monnet und J. Koetschet. (Bull. Soc. Chim. *1897*. 3. sér. 17, 690.)

Ueber eine oxydirende Wirkung des α-Monochlorcamphors. Von H. Vittenet. (Bull. Soc. Chim. *1897*. 3. sér. 17, 705.)

Ueber einige Abkömmlinge des Isonarcotins und eine neue Base: Das Hydrodicotarnin. Von E. Bandow. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 1745.)

Die racemische Umwandlung des Ammoniumbimalats. Von Frank B. Kenrick. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 1749.)

Ueber Carminsäure. Von W. v. Miller und Rhode. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 1759.)

Ueber organische Synthesen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff mittelst Eisenchlorid. Von M. Nencki. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 1766.)

Ueber gemischte Amidine. Von H. v. Pechmann. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 1779.)

Ein Beitrag zur Kenntniss der α-Sulfonormalcapronsäure und ihrer Salze. Von Béla v. Bittó. Ist bereits in der „Chemiker-Zeitung"[6]) mitgetheilt worden. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 1642.)

Ueber die sog. Kaffeegerbsäure (Glykosylkaffeegerbsäure) und deren successiven Abbau zu Kaffeesäure, Vinylbrenzcatechin und Brenzcatechin. Von Herm. Kunz-Krause. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 1617.)

[4]) Chem.-Ztg. Repert. *1896*. 20, 152.
[5]) Chem.-Ztg. Repert. *1896*. 20, 152.
[6]) Chem.-Ztg. *1897*. 21, 523.

Synthese von symmetrischem Tetramidobenzol mittelst Dinitrodichlorbenzol. Von R. Nietzki und A. Schedler. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 1666.)

Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Chloride von Carbodiphenylimid: Synthese von Anilidochinazolinverbindungen. Von Herbert N. Mc Coy. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 1682.)

Ueber die Synthese von Cumaron und Cumaronderivaten aus Phenoxylacetalen. Von R. Stoermer. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 1700.)

Ueber die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Phenol und dessen Aether. Von Franz Kunckell und Friedrich Johannsen. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 1714.)

Ueber die Acetsalicylsäure. Von M. Bialobrzeski und M. Nencki. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 1776.)

Ueber Phtalsäure- und Bernsteinsäureeugenolester. Von M. Rogow. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 1795.)

Das zweite Stilben. Von Robert Otto und Fritz Stoffel. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 1799.)

4. Analytische Chemie.

Praktische Winke zur Kalkstein-Analyse.

Von K. J. Sundstrom.

Wenn Kalkstein rasch analysirt werden soll, so ist eine Gasanalyse wohl angebracht, doch giebt dieselbe keine Vorstellung von dem Verhältnisse zwischen Kalk und Magnesia. Verf. hat nun eine Methode gefunden, welche gestattet, innerhalb 3 Stunden eine vollständige Analyse auszuführen mit hinreichend genauen Resultaten. Verf. verfährt folgendermaassen: A. Nach guter Probenahme werden 2 Portionen von je 1 g der fein gepulverten Probe abgewogen und in kleine Gefässe gebracht: zu jedem werden ca. 100 ccm destillirtes Wasser zugefügt. Zur einen giesst man 25 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, bedeckt mit einem Uhrglase und lässt stehen, bis jede Reaction vorbei ist. Nun erhitzt man zum Sieden, lässt abkühlen und neutralisirt mit $\frac{n}{1}$ NaOH unter Anwendung eines Tropfens Methylorange als Indicator. Die ccm HCl minus die ccm NaOH ergeben die zur Sättigung von Kalk- und Magnesiumcarbonat erforderliche HCl. — B. Zu der anderen Portion von 1 g fügt man vorsichtig 5 ccm conc. HCl, wobei man, um Verluste durch Spritzen zu vermeiden, das Gefäss mit einem Uhrglase bedeckt hält. Nachdem das Aufschäumen aufgehört hat, dampft man über niedriger Flamme vollkommen zur Trockne ein. Nach dem Abkühlen nimmt man mit wenig heissem Wasser und einigen Tropfen conc. HCl auf, erhitzt zum Sieden und filtrirt durch ein aschenfreies Filter, wobei man darauf achten muss, dass alle unlöslichen Stoffe auf das Filter gewaschen werden. Man wäscht mit siedendem Wasser, bis jede Spur von Chloriden entfernt ist. — C. Filter nebst Inhalt trocknet man und verascht im Platintiegel bei heller Rothgluth, kühlt im Exsiccator ab und wägt die SiO_2. — D. Das Filtrat und Waschwasser von B wird mit NH_4OH im geringen Ueberschusse neutralisirt. Man erhitzt zum Sieden, filtrirt und wäscht den event. Niederschlag, bis derselbe von Chloriden frei ist. Man trocknet bei 110°, verascht, nach dem Abkühlen wägt man als $Al_2O_3 + Fe_2O_3$. — E. Das Filtrat und Waschwasser von D erhitzt man zum Sieden und fügt eine gleichfalls zum Kochen erhitzte conc. Lösung von Ammoniumoxalat hinzu. Man lässt stehen bis zum klaren Absitzen (in 2—3 Minuten), decantirt die klare Lösung in ein Filter, löst den Niederschlag in HCl auf und fällt wieder mit NH_4OH. Man lässt absitzen und decantirt, wie vorher, spült den ganzen Niederschlag auf das Filter und wäscht mit heissem Wasser, bis alle Chloride und Oxalate entfernt sind. Man trocknet bei 110° und verascht im Platintiegel, zuerst vorsichtig, dann über dem Gebläse, bis alles in CaO verwandelt ist. Man lässt im Exsiccator erkalten, wägt und berechnet den Procentgehalt $CaCO_3$ aus dem Gewichte von CaO. Zur Controle der Resultate titrirt man das CaO mit $\frac{n}{1}$ HCl. Die Proc. $CaCO_3$ dividire man durch 5 (= ccm $\frac{n}{1}$ HCl erfordert für $CaCO_3$), subtrahire den Quotienten von den ccm $\frac{n}{1}$ HCl, die für A erforderlich waren, und multiplicire den Rest mit 4,2, um die Proc. $MgCO_3$ zu erhalten. — Verf. empfiehlt diese Methode, die er in zahlreichen Fällen seit 2 Jahren angewendet hat, für praktische Zwecke; er hat bisweilen in 2 Stunden eine vollständige Analyse ausführen können. (Journ. Soc. Chem. Jnd. *1897*. 16, 520.) *γ*

Ueber die Anwesenheit und die Erkennung des Natriums im käuflichen Aluminium.

Von D. Vitali.

Wird Aluminium mit Quecksilbercyanidlösung behandelt, so entwickeln sich Wasserstoff und Cyanwasserstoff unter Bildung von metallischem Quecksilber und Aluminiumhydroxyd, nach den Gleichungen: $2Al + 6H_2O = Al_2(OH)_6 + 3H_2$, $3H_2 + 3Hg(CN)_2 = 6H(CN) + 3Hg$. Wird nun die Mischung des Aluminiumhydroxydes und des Quecksilbers auf einem Filter sorgfältig gewaschen und dann mit reiner Salzsäure behandelt, so färben sich die Lösung und das Filter allmälich blau, im Falle dass das käufliche Aluminium auch nur Spuren von Eisen und Natrium enthält. Das Natrium wird in der That von dem sich bildenden Cyanwasserstoff (direct oder nach seiner Umwandlung in Natriumhydroxyd durch Wirkung des Wassers) in Natriumcyanid verwandelt,

dieses bildet mit dem Eisen Natriumferrocyanür: $Fe + 6NaCN + 2H_2O = Na_4Fe(CN)_6 + 2NaOH + H_2$, aus welchem dann mit Aluminiumhydroxyd unlösliches Aluminiumferrocyanür entsteht:

$$3Na_4Fe(CN)_6 + 2Al_2(OH)_6 = (Al_2)_2[Fe(CN)_6]_3 + 12NaOH.$$

Bei dem Zusatz von Salzsäure bildet sich nun Ferrocyanwasserstoffsäure und bei Anwesenheit von Eisen endlich Berliner Blau. Man könnte annehmen, dass auch direct durch Wirkung des Cyanwasserstoffs auf Aluminiumhydroxyd sich Aluminiumcyanür und dann bei Anwesenheit von Eisen Aluminiumferrocyanür bilden könne nach den Gleichungen:

$$Al_2(OH)_6 + 6HCN = Al_2(CN)_6 + 6H_2O,$$

$$3Fe + 3Al_2(CN)_6 + 6H_2O = (Al_2)_2[Fe(CN)_6]_3 + Al_2(OH)_6 + 3H_2.$$

Entsprechende Versuche haben aber erwiesen, dass Cyanwasserstofflösung keine Wirkung hat auf frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd. Wird dagegen frisch niedergeschlagenes Aluminiumhydroxyd mit Ferrocyannatriumlösung gemischt und geschüttelt, so bildet sich Aluminiumferrocyanür nach der Gleichung:

$$2Al_2(OH)_6 + 3Na_4Fe(CN)_6 = (Al_2)_2[Fe(CN)_6]_3 + 12NaOH.$$

Die Anwesenheit des Natriums ist daher zur Bildung des Aluminiumferrocyanürs und der folgenden Bildung des Berliner Blaus unentbehrlich. Diese Thatsachen können zur Erkennung des Natriums im Aluminium benutzt werden. 2—3 dg gepulvertes Aluminium werden in einer Glasröhre mit einer Lösung von 5 cg Quecksilbercyanid in 2 ccm Wasser behandelt. Nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat und die Mischung sich in eine feste Masse verwandelt hat, wird diese auf einem Filter mit Wasser gewaschen, dann mit Salzsäure versetzt. Färben sich die filtrirte saure Flüssigkeit und das Filter blau, so ist die Anwesenheit des Natriums und die des Eisens erwiesen. Käufliches Aluminium enthält immer die nöthige Menge Eisen zum Gelingen der Reaction; bei eisenfreiem Aluminium sollte eine Spur Eisen zugefügt werden, um die Bildung des Berliner Blaus zu ermöglichen. Die Methode ist beachtenswerth wegen ihrer Einfachheit, und weil die Reaction mit einer sehr kleinen Menge des Metalls angestellt werden kann. (Boll. chim. farmac. *1897*. **36**, 65.) ζ

Nachweis von Arsen und Antimon, entweder allein oder in Mischung.

Von P. H. Conradson.

Das zu untersuchende Material, wie Farben, Tapeten, Stoffe etc. wird nach Hager's Methode mit conc. Natriumnitratlösung behandelt, getrocknet und auf einer Porzellanschale verbrannt, der Rückstand wird mit Kalilösung im Ueberschusse gekocht, filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Kaliumpermanganat behandelt, um irgend welche noch vorhandene organische Substanz zu zerstören. Das zu untersuchende Material kann auch auf irgend eine andere Art behandelt werden, welche eine sichere Lösung der Arsen- und Antimonverbindung ermöglicht. — 4 Probepapiere werden benutzt, frisch dargestellt und noch feucht. No. 1, 2 und 3 werden dargestellt, indem man je 1 oder 2 Tropfen Bleiacetat, Silbernitrat und Quecksilberchloridlösung auf die Mitte je eines Stückchens Filtrirpapier bringt. No. 4 wird dargestellt, indem man 2 Tropfen Salpetersäure (1,20 spec. Gewicht) auf die Mitte eines Papierstückchens und dann 2 Tropfen Jodkaliumlösung (1 : 10) in die Mitte des Salpetersäurefleckes bringt. Der angewendete Apparat ist ein gewöhnliches Reagensrohr nebst etwas Baumwolle, granulirtem Zink und verdünnter Schwefelsäure. Statt des granulirten Zinkes kann auch reines Magnesiumband angewendet werden. Zuerst prüft man mittelst Papier No. 1 und 2, ob auch das Zink und die Säure frei von Schwefel und Arsen sind, indem man einen losen Baumwollpflock einfügt und das Papier darüber legt. Wenn Zink und Säure als schwefel- und arsenfrei erkannt sind, fügt man etwas von dem verdächtigen Materiale in Lösung hinzu, aber nicht zu viel auf ein Mal. Das Gas darf nicht zu schnell erzeugt werden, sonst geben die Papierstücke nicht so scharfe Nüancen oder Farben. Dann bringt man Papier No. 4 hinein; wenn keine Reaction erscheint, ist das Material schwefelfrei. Nun bringt man No. 2 hinein; wenn keine Färbung eintritt, ist das Material anscheinend frei von Arsen und Antimon. Tritt eine Färbung auf dem Papiere ein, so kann entweder Arsen oder Antimon oder beide vorhanden sein. In diesem Falle entfernt man das Silberpapier und bringt No. 3, das Quecksilberchloridpapier, hinein. Wenn Arsen allein vorhanden ist, erscheint ein rein citronengelber Fleck, welcher allmälich zu einer blassen gelblich-braunen Färbung wird. Man muss hierauf sehr genau achten, da die gelbe Farbe ziemlich schnell verschwindet, wenn zu heftige Gasentwickelung stattfindet, oder wenn viel Arsen vorhanden ist. Antimonwasserstoff ruft auf diesem Papiere einen bräunlich grauen Fleck hervor, der von der Arsenfärbung gänzlich verschieden ist. Wenn zuerst auf dem Papiere keine gelbe Färbung, sondern eine graue oder braune ohne jeden gelben Anflug, besonders an dem Rande des angefeuchteten Papieres eintritt, so kann Arsen als nicht vorhanden angesehen werden, aber Antimon ist wahrscheinlich vorhanden. Um die Abwesenheit von Antimon positiv zu erweisen, wird das Papier No. 4, das Nitrojodpapier, wie oben beschrieben, angewendet. Wenn Antimon vorhanden ist, wird zuerst eine helle gelbe Farbe auf dem Papiere erzeugt, welche dunkelgelb wird mit orangegelben Fleckchen an den Rändern; diese Reaction ist sehr deutlich und für Antimon charakteristisch. Arsen, wie auch reiner Wasserstoff beeinflussen diese durch Antimon auf Papier No. 4 hervorgebrachte Färbung nicht. Es werden also folgende Farben auf den verschiedenen Reagenspapieren hervorgebracht:

No. 1 Bleipapier	No. 2 Silberpapier	No. 3 Quecksilberpapier	No. 4 Nitrojodpapier
Schwefel: braune bis schwarze Färbung.	Arsen oder Antimon: braune bis schwarze Anflüge.	Arsen: gelb bis gelbbraun. Arsen und Antimon: wechselnde Nüancen, gelblich bis braun.	Antimon: hellgelb bis orangegelb. Arsen: keine Färbung. Wasserstoff: keine Färbung.

(Journ. Soc. Chem. Ind. *1897*. **16**, 518.) γ

Bestimmung des Harnstoffs mittelst Natriumhypobromitlösung.

Von C. E. Della Torre.

Der dieser Bestimmungsmethode vorgeworfene Fehler, dass das Volumen des sich wirklich entwickelnden Stickstoffs immer zu klein ist, hat seine Ursache in der ungenügenden Zeit, während welcher man das Reagens auf den Harn wirken lässt. Um den Einfluss der Zeit bei dieser Bestimmung zu ermitteln, hat der Verf. eine Reihe von Versuchen mit einer 1-proc. Harnstofflösung und derselben Hypobromitlösung angestellt und Folgendes gefunden:

Dauer der Reaction.	Gefundener Harnstoff.
5 Minuten	0,7959 g
15 „	0,8224 „
30 „	0,8887 „
1 Stunde	0,9010 „
5 Stunden	0,9285 „
8 „	0,9622 „
12 „	0,9809 „

Die Ablesung des Volumens des Stickstoffs sollte daher erst nach 12 Std. oder noch später geschehen. (Ann. di Chim. e di Farmacol. *1897*. **25**, 196.) ζ

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Die Kryoskopie zur Analyse der Milch.

Von E. Carlinfanti.

Aus Bestimmungen mit Kuhmilch verschiedenen Ursprunges ergab es sich, dass der Gefrierpunkt derselben zwischen — 0,55 und — 0,59 schwankt. Für je 10 Proc.-Th. Wasser wird der Gefrierpunkt um 0,05 erhöht. Die Erniedrigung ist von der Menge der Proteïn- und Fettstoffe unabhängig und bleibt unverändert, wenn dieselben durch Coagulation abgesondert werden: sie steht nur im Verhältniss zu der Menge der löslichen Bestandtheile und ist gleich für Milch wie für Molken, oder für Milch, welche mit einer 9-proc. Milchzuckerlösung verdünnt wurde. Die Methode hat daher keinen Werth für die Erkennung der Verfälschungen. (Gazz. chim. ital. *1897*. **27**, 1. Vol., 460.) ζ

Ueber den Werth des Stickstoff-Factors bei der Analyse von zersetzter Milch. Von Alfred Smetham und J. B. Ashworth. (The Analyst *1897*. **22**, 172.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Die Beeinflussung des Wachsthums einiger Pilze durch chemische Reize.

Von H. M. Richards.

Ueber gewisse Metallsalze und einige organische Verbindungen existiren Angaben, wonach dieselben auf das Wachsthum von Pilzen in grösseren Mengen mehr oder weniger giftig wirken, in geringeren dagegen eine Beschleunigung desselben herbeiführen. Letztere Thatsache zugestanden, fragt es sich, ob die Wachsthumssteigerung nicht eher chemischen Reizwirkungen zuzuschreiben ist, als dem normalen Einflusse der Salze im Stoffwechsel der Pilze. Verf. tritt der Frage näher, indem er eine Reihe gewöhnlicher Schimmelpilze theils in bekannten Nährlösungen, theils in solchen züchtet, denen geringe Mengen organischer und anorganischer Substanzen zugesetzt wurden. Als maassgebend für die zu ziehenden Schlussfolgerungen wurde das Trockengewicht der Mycelmasse angesehen, wie dieses sich unter den verschiedenen Versuchsbedingungen ergiebt. Die Resultate waren folgende: Gegen Zink erwiesen sich die geprüften Pilzformen empfindlicher als gegen andere Versuchsstoffe. Sogar der geringe Procentsatz von 0,0005 Zinksulfat innerhalb der Nährlösung war ausreichend, um eine sehr beträchtliche Gewichtszunahme der Ernte zu verursachen, während bei Steigerung des Procentgehaltes bis 0,002 das Mycelgewicht zweimal oder mehrfach höher als in den Controlculturen ausfiel. Ebenfalls Gewichtszunahme veranlassen Eisen-, Kobalt-, Nickel- und Siliciumsalze, ferner Cocaïn und Amygdalin, Antipyrin und Chloralhydrat dagegen nicht. Da nun, wie die Controlculturen ergeben, alle die aufgeführten Verbindungen, Eisensalze ausgenommen, zum Wachsen und Gedeihen der Schimmelpilze keineswegs nothwendig sind, so wird zum Schlusse gefolgert, dass nur eine chemische Reizwirkung bei der Wachsthumssteigerung im Spiele sein kann. (Jahrb. wiss. Bot. *1897*. **30**, 665.)

Dass nur chemische Reizwirkung vorliegt, ist nicht streng bewiesen. Dazu hätte dargethan werden müssen, dass in der That keine Aufnahme der den Nährlösungen zugesetzten Substanzen in den Pilzkörper statt hat. v

Ueber Kunstproducte aus rothen Blutkörperchen des Menschen.

Von v. Nothhafft.

Verf. hatte bei Untersuchung des mittelst Pravaz-Spritze entnommenen Inhalts einer erkrankten Lymphdrüse eigenartige Gebilde gesehen, welche er geneigt war, als Blastomyceten zu deuten. Er fand aber schliesslich, dass dieselben aus Erythrocyten durch Einwirkung sehr verdünnter Trikresollösung, welche zur Desinfection gedient hatte, entstanden waren. Hierdurch veranlasst, hat er die mehr oder weniger eigenartigen Aenderungen studirt, welche die rothen Blutkörperchen durch chemische Reagentien erleiden, und er beschreibt in dieser vorläufigen Mittheilung die Wirkung von Silbernitrat, Solveol, Diaphterin, Kaliumpermanganat, Sublimat, Trikresol, Phenol. Pathologisches Blut verhält sich zuweilen abweichend; so werden die Blutkörperchen von Malariakranken fast gar nicht verändert. In einzelnen Fällen zeigt sich ein völliges Zurückweichen des Zellinhaltes von der Membran, wodurch die bisher noch umstrittene Existenz einer solchen sichergestellt wird. Einige Veränderungen gleichen denen, die bei gewissen krankhaften Zuständen beobachtet werden. Es wird daher die Frage aufgeworfen, ob dieselben nicht auch hier durch chemische Vorgänge verursacht werden, die Degeneration der Blutkörperchen also eine secundäre und nicht die primäre Erscheinung ist. (Münchener medicin. Wochenschr. *1897.* **44**, 768.) *sp*

Der mikrochemische Nachweis von Sperma. Von Max Richter. (Wiener klin. Wochenschr. *1897.* **10**, 596.)

Ueber künstliche Nährpräparate. Von Prof. G. Klemperer. (Berl. klin. Wochenschr. *1897.* **34**, 553.)

Wirkung des Maragliano'schen Serums bei Lungentuberkulose. Von Paul Farina. (Les. nouv. remèdes *1897.* **13**, 417.)

Ueber die Eisenmedication. Von G. Patein. (Les nouv. remèdes *1897.* **13**, 422.)

Ueber die antienzymische Wirkung des Blutserums. Von C. Fermi. (Centralbl. Bakteriol. *1897.* **22**, 1.)

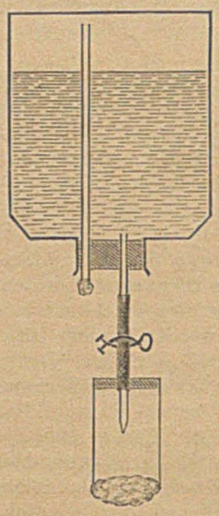
Ueber die Ausscheidung von Methylenblau durch den Harn. Von P. Pinard. (L'Union pharmac. *1897.* **38**, 289.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Die Wirkungen des Formaldehyds im Holzin und Steriform.

Von Paul Rosenberg.

Holzin (blau) ist eine zur Unterscheidung von dem früher angegebenen, weniger Menthol enthaltenden Holzin blau gefärbte Mischung von Methylalkohol mit 35 Proc. Formaldehyd und 5 Proc. Menthol, welches die Methylalbildung verhüten und die explosive Eigenschaft des Methylalkohols aufheben soll. Zur Verdunstung des Holzins dient der nachstehend abgebildete Apparat. Ein mit Luftlöchern versehener Messingcylinder trägt in seinem unteren Drittel ein weitmaschiges Drahtnetz zur Aufnahme der Wärmequelle und ist nach oben durch einen weit überstehenden Metallteller von 1 l Rauminhalt, dessen Innenfläche mit Asbestgewebe ausgelegt ist, nach unten durch einen kleinen Metalluntersatz geschlossen. Ueber dem Teller befindet sich ein Trichterbecher, welcher den Zweck hat, allmälich noch Flüssigkeit nachzugeben, um durch etwaige Undichtigkeiten des Raumes entweichenden Formaldehyd nach Möglichkeit wieder zu ersetzen. Als Wärmequelle werden comprimirte Kohlen benutzt, von denen vier über einander in den Cylinder gesetzt werden, worauf die oberste am Rande angeglüht wird. Nach dem Anglühen soll man 30—40 Min. vergehen lassen, ehe die Flüssigkeit auf den inzwischen warm gewordenen Teller aufgegossen wird. Die Versuche, zu welchen Streptococcen, Typhus-, Cholera- und Diphtheriebacillen, Milzbrandbacillen und Sporen herangezogen wurden, ergaben, dass eine vollkommene Abtödtung aller dieser Keime auch in grösseren Räumen, unter den Bodenleisten der Zimmer, innerhalb von Rosshaarballen, Federdaunenbetten und Kleidern in einer oder wenigen Stunden erfolgt. Vor dem Inbetriebsetzen des Apparates wurden die Fussböden der Räume, besonders die Bodenleisten derselben, mit verdünnter Holzinlösung (100 ccm Holzin auf 10 l Wasser) gewaschen, um etwa angetrocknete Keime, wie z. B. Sputumreste, zu erweichen und damit der Einwirkung des Formaldehyds zugänglich zu machen. Instrumente und Verbandstoffe lassen sich durch Holzin ohne Anwendung von Wärme in längstens 15 Min. völlig sterilisiren, wenn man sie in einem verschlossenen Kasten auf einen Siebboden bringt, unter welchem sich, mehrere cm entfernt, das Holzin befindet. Die keimtödtende Kraft des Formaldehyds in Milchzuckerlösung stellte Verf. bei der Verdünnung 1 : 20000 bis 30000, gegen Milzbrandsporen aber nur 1 : 10000 fest. — Milch wird durch Zusatz geringer Mengen Formaldehyd (0,05 g pro 1 l) von pathogenen Keimen befreit, während die Milchkeime nur in ihrer Entwickelung gehemmt werden. Wendet man hierzu den Formaldehyd in einer Form an, die wie Steriform (im Wesentlichen Milchzucker mit 5 Proc. Formaldehyd) geruch- und fast geschmacklos ist, so erzielt man eine vollkommen geniessbare, von pathogenen Keimen freie und nicht wie bei der gewöhnlichen Sterilisations-Methode an Nährwerth verringerte Milch. Dieses Steriform hat Verf. auch mit gutem Erfolge innerlich gegen Infectionskrankheiten anzuwenden begonnen, nachdem er sich von der vollkommenen Unschädlichkeit des Präparates überzeugt hatte. (Ztschr. Hyg. *1897.* **24**, 488.) *sp*



Ein einfacher Apparat zur Aufbewahrung sterilisirter Flüssigkeiten.

Von I. I. Michnewitsch.

Der Apparat besteht aus einer umgekehrten Flasche, die auf ein etagerenartiges vierbeiniges Gestell gestellt wird. Gefüllt wird die Flasche durch das untere Rohr mittelst gebogenen Kautschukschlauches. Der Apparat ist besonders anwendbar für Nährmedien, Kochsalzlösung und Antiseptica. (Wratsch *1897.* **18**, 624.) *a*

Ueber Denitrification.

Von G. Ampola und E. Garino.

Nachdem erkannt worden war, dass die Ursache des grossen Stickstoffverlustes im Stalldünger Salpeter vergährende Bakterien sind, und dass diese grosse Empfindlichkeit gegen Säuren zeigen, ist wiederholt vorgeschlagen worden, dem Verluste durch Vermischung des Düngers mit Torfmull, der von Natur sauer ist, vorzubeugen. Die Verf. verwendeten einen Torf von Codigoro, der 9,84 Proc. Acidität(?) zeigte, mehr als hinreichend, um nicht nur die Gährwirkung, sondern auch die Entwickelung der bekannten Denitrificanten zu hindern. In der That wurde die Gährung durch Zusatz dieses Torfes verhindert, es zeigte sich aber, dass der von den Verf. als Salpetervergährer constatirte Bac. denitrificans gilias darin vollständig lebensfähig bleibt, ja sogar in dem Torfe normal enthalten ist. Die Gährung beginnt alsbald, sowie die Säure des Torfs abgestumpft wird. Letzteres kann aber aus mehrfachen Gründen in gedüngtem Boden eintreten, und es würde dann die erhoffte Wirkung des Torfzusatzes ausbleiben. (Centralbl. Bakteriol. *1897.* 2. Abth. **3**, 309.) *sp*

Ueber das Verhalten von Bakterien, insbesondere von Knöllchenbakterien in lebenden pflanzlichen Geweben.

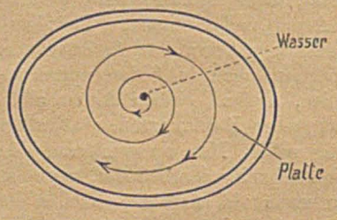
Von O. Zinsser.

Es wird zunächst bewiesen, dass die Samen der Leguminosen nicht hereditär mit Knöllchenbakterien inficirt sein können, da bei steriler Züchtung die Pflanzen stets ohne Knöllchen bleiben. In den oberirdischen Theilen und in den inneren Partien der nicht Knöllchen tragenden Wurzeln aller untersuchten Leguminosen lassen sich Bakterien weder mit dem Mikroskop auffinden, noch kann man mit den betreffenden Theilen, nachdem sie zerkleinert sind, eine Infection hervorbringen. Knöllchenbakterien vermögen auch im inficirten Gewebe nicht auf grössere Strecken zu wandern, künstlich eingeführt sterben sie ab. Bei der Bildung von Wurzelknöllchen muss ausser der Anwesenheit eines inficirenden Rhizobs noch eine Summe von Nebenbedingungen verwirklicht sein. Alter der Pflanze und Jahreszeit üben keinen Einfluss aus, dagegen einen bedeutenden die jeweiligen Ernährungszustände der Pflanzen. (Jahrb. wiss. Bot. *1897.* **30**, 423.) *v*

Eine schnellere und quantitativ bessere Methode der bakteriologischen Plattenzählung.

Von H. J. van't Hoff.

Verf. tropft bei Wasseruntersuchungen die zur Prüfung bestimmte Menge (ungefähr 0,2 ccm) auf die Platte, auf welcher die Gelatine bereits ausgegossen und erstarrt ist, und zwar auf die Mitte. Nach Zudecken der Platte erfolgt dann die Vertheilung durch Drehung und Schiefhaltung in nebenstehend abgebildeter Weise. Die Colonien sollen sich dann ganz selbstständig und entfernt von einander entwickeln, und zwar schneller als nach dem üblichen Verfahren; es wurden durchschnittlich 5 bis 10 Proc. mehr Bakterien gefunden als nach letzterem. Natürlich erhält man nur Oberflächencolonien, was aber wenig ins Gewicht fällt, da auch bei der anderen Methode wegen der in der Gelatine stets vorhandenen Luft streng anaërobe Arten nicht wachsen. (Centralbl. Bakteriol. *1897.* **21**, 731.) *sp*



Ueber das neue Tuberkulin.

Von G. Schroeder.

In Hohenhonnef sind in 3 Tuberkulosefällen, die allerdings nicht ganz den Koch'schen Indicationen entsprachen, auch mit dem neuen Tuberkulin R nur ungünstige Resultate erhalten worden. Die Fortsetzung der Versuche wurde aufgegeben, da die mikroskopische Prüfung

ergab, dass dieses Präparat bisher nicht aseptisch ist. Von 3 Fläschchen, die plombirt und mit Glasstöpseln verschlossen waren, fanden sich in zweien spärliche Tuberkelbacillen, in allen zahlreiche Diplococcen (theilweise Kapselcoccen), Einzelcoccen, verschiedenartige Stäbchenbakterien, Schimmel- und Sprosspilze sowie deren Sporen, in einem Präparat auch Streptococcen. (Münchener medicin. Wochenschr. *1897.* **44**, 798) *sp*

Zur Frage der Reinzüchtung der Amoeben. (Vorläuf. Mittheilung.) Von P. Frosch. (Centralbl. Bakteriol. *1897.* **21**, 926.)

Zur Kenntniss unserer Desinfectionsmethoden. Von Scheurlen. (Münchener medicin. Wochenschr. *1897.* **44**, 811.)

Ein Vacuumapparat zum Abdampfen von Culturen mit Ehmann'scher Wasserheizung. Von Theodor Kasparek. (Centralbl. Bakteriol. *1897.* **22**, 6.)

Pseudomonas campestris (Pammel). Die Ursache eines braunen Rostes bei Cruciferen. Von Erwin F. Smith. (Centralbl. Bakteriol. *1897.* 2. Abth. **3**, 284.)

Ein Beitrag zur Morphologie und Biologie des Bacillus der Bubonenpest. Von E. Klein. (Centralbl. Bakteriol. *1897.* **21**, 897.)

Ueber die Verwendung von Nähr-Agar-Agar zu Wasseruntersuchungen. Von Friedr. Hesse. (Centralbl. Bakteriol. *1897.* **21**, 932.)

10. Mikroskopie.

Reichert's Metallmikroskop.

Von A. Rejtö.

Das Mikroskop, für undurchsichtige Körper, namentlich Eisen bestimmt, verwendet zur Beleuchtung auffallendes Licht, das nicht schief, sondern vertical auf die zu beobachtende Fläche fällt. Der Beleuchtungs-Apparat ist in dem aufrechten Tubus unmittelbar unter dem Ocular eingeschaltet und besteht wesentlich aus einer Glasplatte, die zur Tubusaxe unter 45° geneigt ist, und aus einer Beleuchtungslinse, deren Focuslänge so gross ist, wie die Summe der Distance von der Linse zur Glasplatte und von dieser zum Object. Als Lichtquelle dient ein Auer'scher Gasbrenner, der, mit einem entsprechend ausgeschnittenen Blechrohre umgeben, parallel zur Tubusaxe gestellt wird. Man kann mit dem Mikroskope ganze Schienenquerschnitte untersuchen, auch fertige Maschinentheile, ohne dass man nöthig hat, sie zu beschädigen. Geliefert wird das Mikroskop von Carl Reichert-Wien. (Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop. *1897.* **14**, 1.) *v*

Ueber Pikrocarmin.

Von Paul Mayer.

Der Verf. kommt in einer kritischen Studie zu dem Resultate, dass es sich kaum noch lohnt, Pikrocarmin in seinen mannigfachen Formen als Färbemittel zu verwenden. Will man sich seiner dennoch bedienen, so benutze man Pikromagnesiacarmin, dessen etwas complicirte Darstellungsweise angegeben wird. (Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop. *1897.* **14**, 18.) *v*

Einbettung von Gewebstheilen ohne Alkoholhärtung.

Von A. Döllken.

Zuweilen ist es für die mikroskopische Untersuchung von Geweben oder Pflanzentheilen wünschenswerth, die alkohol- und ätherlöslichen Stoffe in den Geweben zu erhalten. Verf. benutzt zu dem Zwecke eine Natronseifeneinbettung, in welche er die Organstücke direct aus Formaldehyd oder Müller'scher Lösung bringt. (Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop. *1897.* **14**, 32.) *v*

Das binoculare Präparir- und Horizontalmikroskop. Von L. Drüner und H. Brauns. (Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop. *1897.* **14**, 5.)

Ein neuer verstellbarer Messerhalter für Mikrotome. Von R. Hesse. (Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop. *1897.* **14**, 13.)

Zur Orceïnfärbung. Von H. Triepel. (Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop. *1897.* **14**, 31.)

Zur Aufklebetechnik von Paraffinschnitten. Von W. Gebhardt. (Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop. *1897.* **14**, 39.)

11. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Geologische Uebersicht des Naphtavorkommens von Chidrisinde mit Berücksichtigung der Frage der Bedeutung der bei den daselbst ausgeführten Bohrarbeiten erhaltenen Resultate.

Von E. Juschkin.

Der Verf. behandelt zunächst eingehend die Verhältnisse des Naphtavorkommens von Chidrisinde bei Derbent und fügt die Ergebnisse der Versuchsbohrungen daselbst an. Hierauf zieht er aus dem vorhandenen Material folgende Schlüsse für die Bedeutung der dortigen Naphtafunde: 1. Aufdeckungen, durch welche Naphta in den eigentlich Oel führenden Formationen nachgewiesen wird, existiren nicht. 2. Die Productivität der angelegten Oelbrunnen geht schnell zurück. 3. Das Fallen der Schichten verläuft steil. 4. Das für Bohrungen geeignete Terrain ist sehr schmal (ca. 200 Faden breit). 5. Die charakteristischen Oel und Gas führenden Sandschichten fehlen. 6. Die Gasabsonderungen der Bohrlöcher sind nur schwach. Aus diesen Umständen folgert Verf., dass der Naphtareichthum von Chidrisinde mehr als problematisch sei und spricht demselben jegliche Bedeutung ab. (Ber. der Bakuer Abth. der Kaiserlich Russischen technischen Gesellschaft *1897*, 231.)

Im Gegensatze zu den Ansichten Juschkin's stehen Prof. Lissenko und Bergingenieur Dsybenko, die eine abfällige Beurtheilung des Oelvorkommens für verfrüht ansehen, nachdem diejenigen der bisher ausgeführten Probebohrungen, die ein Urtheil über die Bedeutung des Platzes zu schaffen geeignet sind, die Naphta führende Formation noch nicht erreicht haben. Bergingenieur Sorokin, einer der besten Kenner des Bakuer Naphtagebietes, erkennt für Chidrisinde eine hinsichtlich der Möglichkeit der Exploitation zwar nur schmale, aber dieselbe verlohnende Oelzone von nicht unbeträchtlicher Länge an. *φ*

Erdöl aus der Umgegend der Stadt Kuba.

Von J. A. Akunjanz.

Das Aussehen des Erdöles ist ganz verschieden von demjenigen aller anderen bisher untersuchten Erdölsorten des Kaukasus. Im durchfallenden Lichte bildet es eine durchsichtige blutrothe Flüssigkeit, im zurückgeworfenen Lichte ist die Farbe hellbraun; der Geruch ist ziemlich angenehm, das spec. Gewicht beträgt 0,81465 bei 15°, der Entflammungspunkt 25°, die Ausflussgeschwindigkeit, ermittelt mittelst des Apparates von Lamanskij-Nobel, = 1'17" bei 50°. Bei einer Probedestillation erhielt Verf. 4,28 Proc. bis 150° siedende Producte, 49,26 Proc. eines zwischen 150° und 270° übergehenden Destillates vom spec. Gewicht 0,7797, mit einer Entflammungstemperatur von 23°, 13,63 Proc. zwischen 270° und 300° übergehende Bestandtheile, deren Dichte 0,8197 und Entflammungspunkt 102° betrug; insgesammt konnte man also 62,89 Proc. Petroleumdestillat vom spec. Gewicht 0,79116 erhalten. Im Destillationsgefässe verblieben 32,49 Proc. einer rothbraunen Masse, welche bei ca. 15° harte Ausscheidungen zeigte und sich in einen dicken halbflüssigen Brei umwandelte. Die Ausflussgeschwindigkeit war nur 1' 48", der Paraffingehalt 3,61 Proc.; die Kohlenwasserstoffe des Rückstandes scheinen also bei niedriger Temperatur zu erhärten, ohne mit Paraffin identisch zu sein. Ueberhaupt macht das Erdöl durch die Homogenität seiner Bestandtheile den Eindruck, als ob es eine unterirdische natürliche Destillation durchgemacht hätte. Bei Prüfung mit conc. Schwefelsäure fand Verf., dass nur 7,03 Proc. vom Erdöl von dieser Säure aufgenommen werden, während 92,97 Proc. aus gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen. Beim Nitriren der mittelst conc. Schwefelsäure abgesonderten ungesättigten Kohlenwaserstoffe konnten darunter weder aromatische Verbindungen, noch Naphtene nachgewiesen werden. Der geringe Gehalt des Erdöles an ungesättigten Kohlenwasserstoffen findet auch darin eine Bestätigung, dass die Fractionen eine niedrige Jodzahl aufweisen, und dass das aus diesem Erdöl gewonnene Petroleum keine hohe Leuchtkraft besitzt. (Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch. *1897.* **12**, 157.) *iz*

12. Technologie.

Erfahrungen mit dem Claus-Reinigungssystem in Belfast.

Von Jonnes Stelfoll.

Verf. schildert, wie man in den Gaswerken zu Belfast versuchte, die alte Kalkreinigung durch etwas „Besseres" zu ersetzen. Zu derselben Zeit tauchten Bemühungen zur Einführung des Claus-Processes auf. So wurde der denselben vertretenden Ammoniak-Gas-Reinigungs- und Alkali-Company auch in Belfast die Ausführung von Versuchsapparaten übertragen. Dem Verfahren liegt die Absicht zu Grunde, mit reinem Ammoniak die Säuren des Rohgases als Salze zu absorbiren und in Wasser niederzuschlagen. Zu diesem Zwecke wird aus dem rohen Ammoniakwasser der Gasfabrikation Kohlensäure und Schwefelwasserstoff abgetrieben. Aus der zurückbleibenden reinen Ammoniaklösung wird Ammoniak-Gas abgetrieben, gekühlt und in die Reiniger geleitet. — Als die Anlage der Belfast-Gaswerke in Betrieb kam, wurde letztere durch Chemiker thunlichst beobachtet. Dennoch stellte sich statt der erwarteten völligen Reinigung eine überaus stark wechselnde Leistung der Apparate ein, wie aus nachfolgender Tabelle ersichtlich:

Datum 1889 Februar	Gas passirte in 1000 cbf	Gesammt-unreinigkeiten Proc.	Kohlensäure: Proc. im Rohgase	Kohlensäure: Proc. Ausgang Claus	Kohlensäure: Proc. Wirkung	Schwefelwasserstoff: Proc. im Rohgase	Schwefelwasserstoff: Proc. Ausgang Claus	Schwefelwasserstoff: Proc. Wirkung
2.	2088	4,05	2,95	1,90	35,59	1,10	0,75	31,82
3.	1976	4,00	2,85	1,20	57,89	1,15	0,46	60,00
4.	1810	5,00	3,45	1,76	48,99	1,55	0,84	45,81
5.	1564	5,00	3,84	1,97	48,70	1,16	0,83	28,45
6.	1649	3,80	2,91	1,41	51,54	0,89	0,59	33,71
7.	1684	4,00	2,35	0,57	75,54	1,65	0,33	80,00
8.	1745	4,40	3,08	0,71	76,95	1,32	0,69	47,75
9.	2093	4,80	3,52	1,00	71,59	1,28	0,80	37,50
10.	2093	4,00	2,82	0,62	78,01	1,18	0,38	67,80

Nach mehrfachen Versuchen, durch Aenderung in den Apparaten Besserung zu schaffen, stellten sich noch weitere Uebelstände ein. So ging z. B. viel Ammoniak ungebunden hinweg, so dass ein Rückgang in dem verkauften Ammoniakwasser eintrat. Zu dem ganzen Misserfolge kam dann noch die plötzliche Zerstörung des Ammoniakkühlers, so dass man froh

war, zu der geschmähten alten Reinigungsweise zurückkehren zu können. (Gas World *1897*, 1022.) *kt*

Das Dousson'sche Verfahren der Umwandlung von Mineralölen in zur Kerzenfabrikation geeignete Substanzen.

Von J. A. Akunjanz.

Alph. Dousson hat sich in Oesterreich ein Verfahren patentiren lassen, welches der Hauptsache nach darin besteht, dass man zu rohem oder raffinirtem Petroleum in einem Behälter 1 Proc. Nussöl oder Hammeltalg unter schwacher Erwärmung zusetzt und das Ganze gut mischt. Wenn die Temperatur 150° erreicht hat, werden der Mischung 4 Proc. 2-proc. Natronlauge zugesetzt, wobei lebhaft umgerührt werden muss, um ein Steigen der Masse und das Austreten derselben beim Erstarren zu verhindern. Wenn die Temperatur bis 200° steigt, soll sich das Ganze wieder verflüssigen; es wird in ein zweites Gefäss übergeführt, dort einer Dampfdestillation unterworfen, wobei die leichten Antheile abgetrieben werden, im Destillirgefässe aber das fertige Product (festes Petroleum) zurückbleibt; aus diesem Producte sollen eben Kerzen gegossen werden. Um die Richtigkeit der Angaben des Erfinders zu prüfen, erwärmte Verf. 1 kg Petroleum mit 10 g Hammeltag auf 150° und goss langsam die Lauge zu. Das Wasser verdampfte bei dieser Temperatur so stark, dass es auch Petroleumdämpfe mitriss, es war also eine Erhöhung der Temperatur zwecks Entfernung des Wassers gar nicht erforderlich, dagegen musste das Erwärmen auf 150° sehr lange fortgesetzt werden, um, wenn schon keine feste, so wenigstens eine halbflüssige Masse zu erhalten. Aus der ganzen Mischung blieben schliesslich 220 g eines braunen (trotzdem die Erwärmung in einem emaillirten Gefässe vorgenommen wurde) gallertartigen Rückstandes; auch nach dem Erwärmen auf 200° konnte man keinen Körper anderer Consistenz erhalten. Nach längerem Durchleiten von Dampf durch diese Masse waren 20 ccm davon abdestillirt, der Rückstand theilte sich in zwei Schichten: eine wässerige vom spec. Gew. 0,861 oben und 80 g einer braunen vaselinartigen Masse unten. Im Ganzen erhält man aus den verwendeten Stoffen also kaum 8 Proc. einer halbflüssigen Substanz, die mit Stearin nichts gemein hat und zum Kerzengiessen absolut nicht verwendbar ist; wenn man aber sogar eine Kerze daraus formen könnte, ist es noch fraglich, ob der Aschengehalt der Substanz sie nicht für Beleuchtungszwecke unbrauchbar machen würde. (Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch. *1897*. **12**, 107.) *iz*

Die Elektrolyse in Rohzuckerfabriken.

Von G. Schollmeyer.

Verf. theilt die Erfahrungen mit, die mit dem ihm patentirten elektrolytischen Verfahren[7]) zur Gewinnung von Rohzucker erhalten worden sind. Es wurde in erster Linie festgestellt, dass bei einer Spannung von 5 V durchschnittlich nur 0,05 Ampèrestunden für 1 l producirten Rohsaft erforderlich sind. Es wurde sodann weiter bewiesen, dass der Kalkverbrauch bei Anwendung der Elektrolyse um rund 50 Proc. vermindert werden kann, und dass die mit geringer Kalkzugabe elektrolysirten Säfte filtrirbar sind und eine Reinheit zeigen, die der nach der früheren Methode behandelten Säfte nahezu gleich ist. (Ztschr. Elektrochem. *1897*. **4**, 79.) *d*

14. Berg- und Hüttenwesen.

Die Durchlässigkeit der Schmelztiegel.

Von Arnold und Knowles.

Aluminium, in der Weissgluth reinem Kohlenoxydgase ausgesetzt, bedeckt sich mit einer grauen Mischung von Kohle und Aluminiumoxyd nach der Formel: $2\,Al + 3\,CO = Al_2O_3 + 3\,C$. Kohlenoxydgas, in geschmolzenen weichen Stahl mit 4 Proc. Aluminium eingeblasen, erhöhte den Kohlenstoffgehalt des Stahles von 0,38 auf 0,51. Diese Eigenschaft des Aluminiums, Kohlenoxyd zu zerlegen, wurde dazu benutzt, die Durchlässigkeit der Stahlschmelztiegel für Ofengase zu beweisen. Man schmolz schwedisches Eisen mit verschiedenen Mengen Aluminium ein. Die so erhaltenen Ingots wurden gebrochen, wieder eingeschmolzen und mehrere Stunden einem Koksfeuer, dem man Schwefeleisen zugegeben hatte, um den Schwefelgehalt zu erhöhen, ausgesetzt. In allen Fällen war das Aluminium oxydirt, Kohlenstoff hatte zugenommen und den Einsatz in harten Stahl verwandelt. Eine starke Zunahme des Siliciums ist nur so zu erklären, dass durch das lange Stehen mit dem flüssigen Stahl eine Reduction des Thones eingetreten ist. Die Tiegelwandung bietet so gut wie keinen Schutz gegen den Schwefeleintritt; der Schwefelgehalt hatte sich verdoppelt und verdreifacht. Der Phosphorgehalt nahm in Folge der basischen Wirkung des Aluminiums ein wenig ab. Wahrscheinlich tritt nicht nur Kohlenoxyd, sondern auch Kohlensäure und vielleicht auch Sauerstoff durch die Tiegelwandung ein. Das Aluminium, welches fast vollständig oxydirt wird, erzeugt im Tiegelinnern durch die Absorption der Gase ein partielles Vacuum, wodurch die Gase in das Innere des Tiegels eintreten. Die Kohlenstoffzunahme des Stahles stammt aber wahrscheinlich nicht allein aus dem Kohlenoxyd, sondern auch theilweise aus der Tiegelwandung, die meist einen Kokszusatz enthält. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1897*. **45**, 377.) *nn*

[7]) Chem.-Ztg. *1894*. **18**, 1519. D. R. P. 76 853.

Einfluss des Phosphors auf Kaltbruch.

Von H. von Jüptner.

Kaltbrüchiger Stahl ist auf dem Bruche grobkrystallinisch, blättrig und stark glänzend. Für Stahl, der durch seinen höheren Kohlenstoffgehalt schon zur Krystallisation neigt, genügt eine kleine Phosphormenge, um ihn krystallinisch zu machen. Phosphorreichere Roheisensorten entwickeln beim Auflösen in verdünnten Säuren neben Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen auch Phosphorwasserstoff. Schneider fand, dass Kupferchlorid Eisen und seine Legirungen rasch angreift, nicht aber das Phosphoreisen. Alle Roheisensorten hinterlassen, wenn nicht Mangan in grösseren Mengen vorhanden ist, bei der Behandlung mit Kupferchlorid Phosphoreisen von der Formel Fe_3P. Ist Mangan vorhanden, so steigt der Phosphorgehalt rasch mit dem Mangan, entsprechend der Formel Mn_3P_2. Der Verf. untersuchte auch noch die entwickelten Gase durch Auffangen in einer neutralen Silbernitratlösung. Der entweichende Schwefelwasserstoff bildet Schwefelsilber, der Phosphorwasserstoff zersetzt die Silberlösung unter Bildung von Phosphorsäure und Abscheidung von metallischem Silber:

$$8\,AgNO_3 + PH_3 + 4\,H_2O = 8\,Ag + 8\,HNO_3 + H_3PO_4.$$

Arsen- und Antimonwasserstoff würden ähnlich wirken. Die Silberlösung darf nicht ammoniakalisch sein. Filtrirt man die überschüssige Silberlösung ab und titrirt mit Rhodanammonium, so ergiebt die Differenz die Summe des gefällten Silbers. Behandelt man den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure, so löst sich nur das metallische Silber, welches wieder titrirt wird. Die Differenz ist Schwefelsilber. Diese Art der Schwefelbestimmung giebt ziemlich gut übereinstimmende Resultate mit der Gewichtsanalyse. Lässt man lange stehen, so wirkt die Salpetersäure wieder lösend auf das niedergeschlagene metallische Silber. Bestimmt man den als Phosphorwasserstoff entweichenden Phosphor und ebenso den ungelösten gesondert, so zeigt sich, dass mit dem Kaltbruch der Antheil des Phosphors im Eisen wächst, der bei der Behandlung mit verdünnten Säuren (H_2SO_4, spec. Gew. 1,1) als Phosphorwasserstoffgas entweicht. Das Eisenphosphid (Fe_3P) bezw. Manganphosphid (Mn_3P_2) scheidet sich in Form von Körnchen aus, während der Rest des Phosphors gleichmässig in der Grundmasse vertheilt ist. Dieser letztere Antheil, der auch mit Säuren den Phosphorwasserstoff giebt, ist es, welcher die mechanischen Eigenschaften des Stahls stark beeinflusst. Man kann den Kaltbruch verursachenden Phosphor als schädlichen oder Härtungsphosphor, den in Säuren unlöslichen als Phosphidphosphor bezeichnen. Die Umwandlung dieser beiden Formen in einander erfolgt genau in derselben Weise, wie die Umwandlung der entsprechenden Kohlenstoffformen. Die Härtungsfähigkeit des Stahles wird durch den Phosphorgehalt verringert, Phosphor begünstigt die Abscheidung von Carbid. Der schädliche Einfluss des Phosphors wächst mit dem Gehalt des Stahls an Härtungskohle. (Stahl u. Eisen *1897*. **17**, 524.) *nn*

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure durch Elektrolyse.

Von K. Ulsch.

Wenn man verdünnte Salpetersäure oder die wässerige Lösung eines salpetersauren Salzes bei Gegenwart einer genügenden Menge von Schwefelsäure und von Kupfersulfat der Elektrolyse aussetzt, so wird unter Abscheidung von Kupfer die Salpetersäure vollständig zu Ammoniak reducirt. Den Zusatz von Kupfersulfat kann man durch Anwendung einer mit Kupfer überzogenen Anode vermeiden, ja es ist möglich, die Reduction einfach an einer Kathode aus compactem Kupfer von genügend grosser Oberfläche zu bewerkstelligen. Obwohl die Reductionswirkung von der Beschaffenheit der Oberfläche der Kathode in hohem Grade abhängig ist, so kann sie doch sicher erzielt werden durch Ausglühen der Kathode und sofortiges Ablöschen in kaltem Wasser. Diese Methode hat Verf. unter Anwendung von reinem Kalisalpeter geprüft und als äusserst genau befunden. Ihren Werth beeinträchtigt aber der Umstand, dass Stoffe, welche die salpetersauren Salze meist begleiten, namentlich Chlormetalle, auf die an der Anode auftretenden Zersetzungsproducte störend wirken. Die Beseitigung solcher störenden Einflüsse würde sie aber so sehr ihrer Einfachheit berauben, dass sie mit Vortheil nicht mehr verwendbar sein würde. (Ztschr. Elektrochem. *1897*. **3**, 546.) *d*

Beitrag zur quantitativen Elektrolyse von Schwermetallen.

Von L. Wolmann.

Verf. behandelt zuerst Einzelbestimmungen von Metallen aus sauren Lösungen, durch Ausscheidung ihrer Superoxyde und aus nicht mineralsauren Lösungen. Er untersucht sodann die Trennungen der Metalle in saurer Lösung, durch Abscheiden des einen Metalles als Superoxyd, und die Trennungsmethoden, welche darauf beruhen, dass sich gewisse Metalle in Folge ihres niederen Zersetzungspotentiales durch Anwendung geringerer Stromspannung von solchen trennen, die nur durch höher gespannte Ströme zur Abscheidung gelangen. Die Resultate seiner Analysen theilt er in ausführlichen Tabellen mit. Während eine Anzahl Bestimmungen durch Elektrolyse rein chemischen Methoden vorzuziehen ist, findet in anderen Fällen das Umgekehrte statt, und das Nämliche gilt von den besonderen Trennungsmethoden. (Ztschr. Elektrochem. *1897*. **3**, 537.) *d*

Verlag der Chemiker-Zeitung in Cöthen (Anhalt). Druck von August Preuss in Cöthen (Anhalt).