

Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 11. December 1897.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 99.)

No. 36. 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 den frei werdenden Wasserstoff.

Von D. Tommasi.

Verf. stellt eine Anzahl von Processen zusammen, in denen der frei werdende Wasserstoff bald reducierend wirkt, bald nicht. Er kommt zu dem Ergebniss, dass der Wasserstoff eine grössere Activität besitzt, je grösser die Anzahl Calorien ist, welche durch den ihn frei machenden chemischen Process hervorgerufen werden, unter der Bedingung jedoch, dass die Reaction zwischen dem Wasserstoff und den zu reducirenden oder mit ihm zu verbindenden Körpern eingeleitet werden kann. Aehnlich können sich auch Metalle verhalten. (L'Industr. électro-chim. 1897. 1, 65.)

Passives Eisen.

Von James S. de Benneville.

Unter passivem Eisen versteht man den Zustand des Eisens, durch Einwirkung starker Lösungsmittel widerstandsfähig gegen die fernere Einwirkung derselben oder auch anderer Lösungsmittel geworden zu sein. In Salpetersäure passiv gemachtes Eisen löst sich weder in verdünnter Salpetersäure, noch fällt es Kupfer aus Kupfersulfatlösung, noch Silber aus Silbernitratlösung. Das Ziel der Arbeit des Verf. ist die Beantwortung der Frage, ob diese Passivität durch einen allotropischen Zustand des Eisens bedingt ist, und ob diese Allotropie die nämliche sei, welche beim Erhitzen des Eisens entsteht und bei der Stahlhärtung eine Rolle spielt. Benneville gelangt zu dem Schlusse, dass die Passivität des Eisens durch eine Aenderung des allotropischen Zustandes bedingt sei, jedoch nichts gemein hat mit jenen Aenderungen, welche durch Ablöschen des glühenden Eisens oder durch mechanische Bearbeitung hervorgerufen werden. Letztere Aenderungen hindern nicht, dass Eisen beim Eintauchen in Salpetersäure passiv wird. (Stahl u. Eisen 1897. 17, 959.)

Die spezifische Wärme der Metalle und die Schallgeschwindigkeit derselben.

Von Vald Poulsen.

Verf. hat gefunden, dass das Verhältniss zwischen der Schallgeschwindigkeit eines Metalles und der spezifischen Wärme desselben periodisch constant ist. Diese Relation war früher nicht bekannt, er hat sie aber für viele verschiedene Metalle geprüft, z. B. Aluminium, Blei, Cadmium, Eisen, Kupfer, Kobalt, Nickel, Silber, Zinn, Zink, Gold und Platin. Welche Bedeutung indessen in der Periode liegt, kann er nicht erklären. — Auf eine merkwürdige Weise scheinen die an die Relation geknüpften Perioden auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen aufzutreten. Röntgen hat nämlich die Durchstrahlbarkeit für Zink, Blei und Platin untersucht, und diese wird durch die Dicke der Metallplatten, welche Schatten von gleicher Stärke auf einem Fluoreszenzschirme geben, ausgedrückt. Die hier hervortretende Periode ordnet sich (ob zufällig oder nicht) in derselben Reihenfolge an, die für die Fähigkeit der Stoffe, Röntgenstrahlen zurückzuwerfen, gilt. (Tidskrift Physik og Chemi 1897, 1.)

Veränderung des spec. Gewichtes von Erdölproducten bei der Verflüchtigung einzelner Bestandtheile derselben.

Von K. W. Charitschkow.

Zur Feststellung, wie viel von einem Erdölproducte verflüchtigt wurde, wenn sich das spec. Gewicht desselben um 0,001 erhöht, kann die Formel $v = \frac{d}{D(D + 0,001 - d)} \times 10$ dienen, wenn v = die Verlustmenge in Procenten, D = das spec. Gewicht der ursprünglichen Flüssigkeit und d = das spec. Gewicht des verflüchtigten Theiles bedeutet. Verf. constatirte, dass bei Benzin vom spec. Gewicht 0,712 $d = 0,616$ und $v = 0,86$, vom spec. Gew. 0,7266 $d = 0,636$ und $v = 0,96$, spec. Gew. 0,778 $d = 0,725$ und $v = 1,61$, d. h. dass der Gewichtsverlust bei der Erhöhung der Dichte um 0,001 bei leichtem Benzin kleiner, als bei schwererem ist, was darin seine Erklärung findet, dass dabei d kleiner, die Differenz $D - d$ dagegen grösser wird. Für Petroleum vom spec. Gewicht 0,800 ist $v = 1,5$ und bei einer Dichte des Petroleums = 0,812 ist $d = 0,751$, $v = 1,49$; als Mittel mehrerer directer Beobachtungen fand Verf. für Petroleum den Gewichtsverlust bei Erhöhung des spec. Gewichtes um 0,001 gleich 1,34 Proc. Für Erdölrückstände vom

spec. Gewicht 0,9257 wurde der Gewichtsverlust durch directe Beobachtungen auf 0,63 und 0,66 Proc. festgestellt, nach der Formel berechnet sich derselbe auf 0,69 Proc. Der Gewichtsverlust bei der Erhöhung des spec. Gewichtes um 0,001 ist also für verschiedene Erdölproducte verschieden; er ist bei leichtem Benzin klein, steigt ziemlich rasch, erreicht sein Maximum bei Benzin vom spec. Gewicht 0,780, beginnt dann zu fallen, ist für Petroleumdestillate mit Dichten 0,820, 0,830, 0,840 beinahe constant und sinkt weiter wiederum rapid, um bei Erdölrückstand vom spec. Gewicht 0,929 sein Minimum zu erreichen. (Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch. 1897. 12, 354.)

Da verschiedene Rohöle Mischungen von Kohlenwasserstoffen verschiedener Natur und in verschiedenen Verhältnissen vorstellen, müssen auch die Verflüchtigungsverluste variabler Natur sein, die Schlussfolgerungen Charitschkow's haben also nur für Producte aus Grosnyer Erdöl, auf welche sich seine Versuche erstreckt haben, Gültigkeit.

Ermittelung der relativen inneren Reibung von Flüssigkeiten mittelst des Schukowski'schen Apparates. Von J. A. Akunjanz. (Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch. 1897. 12, 319.)

2. Anorganische Chemie.

Ueber Nitrohydroxylaminsäure.

Von A. Angeli.

Die Abhandlung enthält theoretische Betrachtungen über das vom Verf. gefundene¹⁾ Nitrohydroxylamin $H_2N_2O_3$, welches er jetzt wegen seines Verhaltens wie eine zweibasische Säure, mit dem Namen Nitrohydroxylaminsäure bezeichnet, und dem vielleicht die Formel $ON-N \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ zukommt. Nach dieser Betrachtungsweise wäre sie das Nitrosamin der hypothetischen Säure $HN \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$. (Gazz. chim. ital. 1897. 27, 2. Vol., 357.)

Zur Kenntniss des colloidalen Silbers.

Von A. Lottermoser und E. von Meyer.

Credé hat bekanntlich das „lösliche Silber“ in Salbenform bei septischen und ähnlichen Erkrankungen mit vorzüglichen Resultaten angewendet, wonach anzunehmen ist, dass das Silber durch die Haut in das Blut und andere Körpersäfte gelangt, mit diesen circulirt und so zur Wirkung kommt. Allerdings steht hiermit im Widerspruch, dass colloidales Silber in wässriger Lösung bereits durch wenig Chlornatrium, das sich in allen Körpersäften findet, sofort in schwammiges Silber umgewandelt, also ausgeschieden wird; wie die Verf. aber ermittelten, tritt, wenn man zur Silberlösung Eiweiss und dann Kochsalz hinzufügt, die Fällung des Silbers nicht, oder bei Anwendung grösserer Mengen des Salzes nur theilweise ein. Auch Salzsäure, die das colloidale Silber sehr leicht fällt, verliert theilweise diese Wirkung, wenn Eiweiss zugegen ist. — Die Verf. haben weiter das Verhalten von Salzen und Säuren zu colloidalen Silber quantitativ verfolgt. Die Versuche mit Säuren liessen eine Beziehung der zur Ausfällung des Silbers nöthigen Mengen der Säuren zu deren Affinität erkennen. Je grösser letztere, desto geringere Mengen der Säure sind zur Umwandlung in unlösliches Silber erforderlich. Auch von der Verdünnung ist die Menge der zur Umwandlung des colloidalen Silbers nöthigen Säure abhängig. Die Wirkung der Salze auf die Silberlösung ist sehr verschiedenartig, je nach der Natur der Salze; die Alkali- und Ammoniumverbindungen der schwer löslichen Silbersalze bildenden Säuren fällen das Silber als unlösliches, und dazu sind nur geringe Mengen der Salze erforderlich. Die Salze der Schwermetalle (auch Erdmetalle) bewirken mit noch geringeren Mengen die gleiche Umwandlung. Die Alkali- und Ammoniumsalze von Säuren, deren Silbersalze löslich sind, bewirken nur eine partielle Ausfällung unlöslichen Silbers, scheiden aber einen beträchtlichen Theil des colloidalen Silbers als „lösliches“ ab, wonach man es also mit einer Aussalzung zu thun hat. Halogene verwandeln das colloidale Silber leicht in die entsprechenden Salze, die das Verhalten colloidalen Körper zeigen. (Journ. prakt. Chem. 1897. 56, 241.)

Ueber Magnesiumnitrid. Von S. Paschkowitzki. (Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch. 1897. 12, 430.)

¹⁾ Vergl. Chem.-Ztg. 1896. 20, 176.

3. Organische Chemie.

Die Einwirkung des Phosphoroxychlorides auf Zinkäthyl.

Von C. V. Jörgensen.

Die Versuche Cahour's und Hoffmann's wurden so ausgeführt, dass sie Phosphortrichlorid in eine ätherische Zinkäthylenauflösung tropfen liessen. Verf. ist auf dieselbe Weise vorgegangen und sorgte dafür, dass die Retorte mit dem Zinkäthyl mit Kohlensäure gefüllt gehalten wurde. Bei dem Abdestilliren des Aethers explodirte aber die Retorte. Durch Mischung von Phosphoroxychlorid mit Zinkäthyl und tropfenweisen Zusatz von Aether gelang der Versuch besser; man muss nur vorsichtig die Retorte mit warmem Wasser erwärmen und beim Abdestilliren des Aethers gleichfalls vorsichtig abkühlen lassen. Eine harzartige Masse blieb in der Retorte zurück. Ueberschuss von starker Kalilauge wurde hinzugefügt, und nun erhitzte man auf einem Oelbade bis 200—300°. Bei 100° roch das Destillat stark nach Triäthylphosphin, und zwischen 200—300° ging ein Destillat über, das krystallinisch erstarrte, und dessen Siedepunkt 243° war, während der Schmelzpunkt 53° war. Diese Verbindung zeigte sich mit Triäthylphosphinoxyd identisch. Der Process kann, wie folgt, erklärt werden:

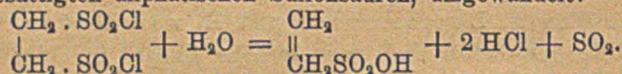


Verf. hat nun eine bequeme und gefahrlose Methode, diesen Zweck zu erreichen, gefunden, und zwar: Zinkäthyl wurde mit einem Ueberschusse von Phosphoroxychlorid gemischt und ca. 10 Tage hingestellt. Die Mischung wurde täglich dickflüssiger, und durch Erwärmen auf dem Wasserbade trat eine ruhige Schlussreaction ein, unter welcher Ueberschuss von Phosphoroxychlorid überdestillirte. Die zurückbleibende, harzartige Masse erstarrte bei der Abkühlung krystallinisch, und aus dieser Masse wurden 20 g Triäthylphosphinoxyd gewonnen. Man erhält jedoch nicht immer gute Resultate. Höchstens gaben 140 g Jodäthyl 22 g Triäthylphosphinoxyd. (Tidsskrift Physik og Chemi 1897. 1, 371.) h

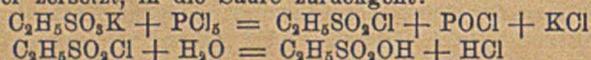
Aliphatische Sulfonsäuren. I. (1,2)-Aethandisulfosäure.

Von Elmer P. Kohler.

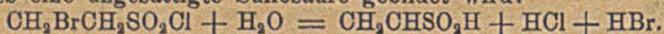
Die vorliegende Arbeit resultirte aus einem Versuche, allgemeine Methoden zur Darstellung von ungesättigten aliphatischen Sulfonsäuren zu finden, und zwar speciell von isomeren Sulfonsäuren, analog den Fumar- und Maleinsäuren. Verf. kam u. A. auch darauf, zu versuchen, ungesättigte Sulfonsäuren darzustellen durch Abspalten von SO_2 aus ungesättigten Polysulfosäuren. Als Versuchsmaterial wählte Verf. 1,2-Aethandisulfosäure, weil dieselbe schnell in Menge zu erhalten ist. Er fand, dass das Disäurechlorid dieser Substanz SO_2 und HCl mit grösster Leichtigkeit verliert und in eine ungesättigte Sulfosäure übergeht. So wird durch einfaches Kochen des Chlorides mit Wasser der grösste Theil desselben in Aethylensulfosäure, das niedrigste Glied der ungesättigten aliphatischen Sulfonsäuren, umgewandelt:



Um den Umfang dieser Reaction zu bestimmen, hat Verf. nun 23 Sulfosäuren hinsichtlich ihres Verhaltens gegen PCl_5 und hinsichtlich des resultirenden Chlorides gegen Wasser untersucht. Die allgemeinen Resultate waren folgende: 1. Monosulfosäuren und (1,1)-Chlor- oder Brommonosubstitutionsproducte solcher Säuren reagiren leicht mit PCl_5 in der Kälte. Das Product ist ein normales Sulfochlorid, welches, mit Wasser zersetzt, in die Säure zurückgeht:



2. (1,2)-Chlorsulfosäuren und (1,2)-Bromsulfosäuren reagiren ebenso mit PCl_5 in der Kälte. Wenn das so erhaltene Sulfochlorid mit Wasser gekocht wird, finden zwei Reactionen statt. Der grösste Theil des Chlorids geht in die Säure zurück. Eine geringe Menge jedoch reagirt so, dass eine ungesättigte Sulfosäure gebildet wird:



3. (1,1)-Disulfosäuren reagiren nicht mit PCl_5 in der Kälte. Das Product beim Erhitzen ist hauptsächlich ein (1,1)-Chlorsulfochlorid. Doch werden andere Chlorsubstitutionsproducte im Allgemeinen zugleich gebildet. So giebt (1,1)-Aethandisulfosäure: (1,1)-Chloräthansulfochlorid, (2) Chlor-(1,1)-chloräthansulfochlorid und (1,1)-Dichloräthan. 4. (1,2)-Disulfosäuren reagiren nicht mit PCl_5 in der Kälte. Beim Erhitzen wird ein Disulfochlorid gebildet, welches mit Wasser auf zwei verschiedene Weisen reagirt. Die Hauptreaction ist immer die Bildung einer ungesättigten Sulfosäure (vergl. die Formel am Anfange). Eine Nebenreaction regenerirt die Säure. 5. (1,1)-Sulfocarbonsäuren und (1,2)-Sulfocarbonsäuren reagiren langsam mit PCl_5 in der Kälte. Das Product ist immer ein Chlorsubstitutionsproduct eines Disäurechlorides. Die Reaction dieses Productes mit Wasser ist im Allgemeinen complicirt und scheint in verschiedenen Fällen verschieden zu sein. Unter den Producten ist aber stets eine ungesättigte Sulfosäure. Es ergibt sich also, dass immer, wenn eine ungesättigte Säure gebildet wird durch Zersetzung eines Chlorides einer gesättigten Säure mit Wasser, zwei Reactionen neben einander stattfinden: Regeneration der gesättigten Säure

und Bildung einer ungesättigten Säure. — Verf. geht noch näher auf diese Verhältnisse bei dem (1,2)-Aethandisulfochlorid und auf sein Verhalten gegen verschiedene Reagentien ein. Er fasst seine Resultate kurz, wie folgt, zusammen: 1. (1,2)-Aethandisulfosäure bildet nur ein Chlorid, welches wahrscheinlich

symmetrisches (1,2)-Aethandisulfochlorid $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl} \end{array}$ ist. 2. Dieses ist

beständig bis 160°. Oberhalb dieser Temperatur zersetzt es sich nach der Gleichung: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SO}_2\text{Cl})_2 = \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl} + \text{SO}_2$. 3. Wenn irgend eine Substanz auf das Chlorid einwirkt, finden 2 Reactionen statt. Die Hauptreaction hat als Resultat die Bildung des niedrigsten Gliedes der Reihe ungesättigter Sulfosäuren, $\text{CH}_2 = \text{CHSO}_2\text{H}$, einiger Derivate dieser Säure oder eines Derivates von Aethanmonosulfosäure. Durch eine Nebenreaction wird die (1,2)-Aethandisulfosäure regenerirt. 4. Wenn Wasser, Alkohol oder andere Hydroxylverbindungen auf das Chlorid einwirken, so ist das Hauptproduct Aethylensulfosäure oder eines ihrer Derivate. 5. Wenn Ammoniak oder substituirtes Ammoniak mit dem Chloride reagiren, so bildet ein Substitutionsproduct der Aethansulfosäure das Hauptproduct. 6. Wenn Säureamide mit dem Chloride reagiren, so bildet sich hauptsächlich ein Derivat der (1,2)-Chloräthansulfosäure. 7. Der beste Weg zur Darstellung ungesättigter Sulfosäuren ist, mit Wasser die Chloride von Polysulfosäuren zu zersetzen, welche Sulfosäurereste in 1,2-Stellung gegen einander haben. (Amer. Chem. Journ. 1897. 19, 728.) γ

Ueber die Einwirkung von Chlorschwefel auf aromatische Amine.

Von A. Edinger.

Durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Chinolin hat Verf. eine von ihm „Thiochinanthren“ genannte Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$ erhalten, aus welcher der Schwefel durch Destillation der Base mit Kupferpulver nicht eliminirt werden konnte, wonach er sehr wahrscheinlich in einem anthracenartigen Ringe steht. Wie die Prüfung des Thiochinanthrens auf sein physiologisches Verhalten zeigte, nimmt die Einführung des Schwefels in das Molecul des Chinolins diesem seine giftigen Eigenschaften vollständig. Weitere Versuche über das Verhalten des Chlorschwefels gegen die Substitutionsproducte des Chinolins, des Isochinolins und Pyridins, haben ergeben, dass dem Thiochinanthren analoge Schwefelbasen nur bei solchen Verbindungen entstehen, bei denen das Stickstoffatom so functionirt, wie beim Chinolin; andernfalls, also auch bei den Oxychinolinen, entsteht keine geschwefelte Base. Man kann somit mittelst einer einfachen Reaction entscheiden, ob ein Körper vorliegt, dessen Halogenalkyl-Additionsproducte mit Kali und feuchtem Silberoxyd die Reactionen der Chinolinreihe geben, oder aber ein Körper, der im Sinne der Isochinolin-Pyridinreihe und event. des Oxychinolins reagirt. Man führt den Versuch so aus, dass man die Substanz mit der dreifachen Menge Chlorschwefel kurze Zeit im Reagensglase zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten die Masse mit verdünnter Salzsäure (1:1) auszieht. Der Auszug wird behufs Ausfällung etwaiger Farbstoffe mit wenig kaltem Wasser versetzt, filtrirt und schwach alkalisch gemacht. Die dann ausfallenden Verbindungen prüft man auf Schwefel mittelst Natrium und Nitroprussidnatrium. Tritt die violette Schwefelreaction ein, so liegt ein Körper vor, dessen Stickstoffatom so functionirt, wie beim gewöhnlichen Chinolin. — Nimmt man im Pyridinring, und ebenso im stickstoffhaltigen Ring des Isochinolins, volle centrale Bindungen an und berücksichtigt man, dass, wie aus der Bildung der Nicotinsäure bei der Oxydation des Thiochinanthrens hervorgeht, der Eintritt der Schwefelatome bisher nur in den stickstofffreien Ringen beobachtet wurde, so folgt, dass die Substitution von Wasserstoff durch Schwefel in genannter Form nur dann statt hat, wenn eine stickstoffhaltige Base vorliegt, welche wenigstens einen Benzolkern mit vollen centralen Bindungen hat, dagegen nie, wenn in diesem sog. Benzolkern nur eine partielle centrale Bindung vorhanden war, oder wenn in demselben ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt ist. (Journ. prakt. Chem. 1897. 56, 273.) w

Wirkung der Oxymethyle auf die Entazotirung einiger aromatischer Verbindungen.

Von P. Biginelli.

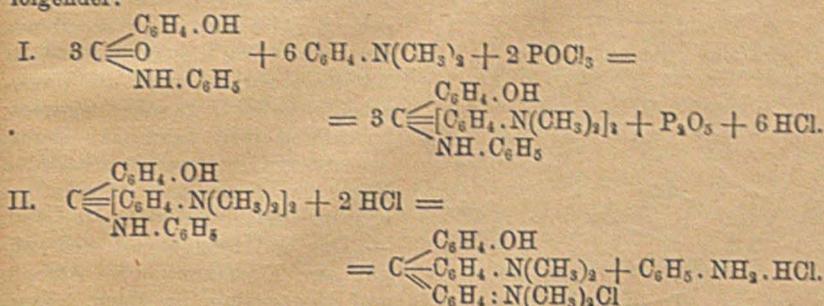
Bei dem Entazotirungsprocesse des Diamido- und Monoamidooxymethylcumarins und des Acetylderivates desselben mit Kaliumnitrit und Salzsäure gelang es dem Verf. nicht, die Amidgruppe durch Hydroxyl zu ersetzen. Es bildeten sich schwarze oder rothe, unsmelzbare, in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche und daher nicht zu reinigende Substanzen, welche als Condensationsproducte zu betrachten sind. Nach dem Verf. findet die Entazotirung der Amidverbindungen in der Anwesenheit der Oxymethylgruppen ein Hinderniss. (Gazz. chim. ital. 1897. 27, 2 Vol., 347.) ζ

Eine neue Bildungsweise von Farbstoffen der Malachitgrünreihe.

Von E. Noelting.

Nach dem D. R. P. 41751 werden Dialkylamidobenzophenone dargestellt, indem man Benzanilid bei Gegenwart von POCl_3 mit einem tertiären aromatischen Amin condensirt und das entstandene Auramin mittelst verdünnter Säure verseift. Ein eigenthümliches Abweichen von

diesem Reactionschema beobachtete Verf. bei der Einwirkung von Dimethylanilin auf Salicylanilid. Verf. erhielt hierbei einen Farbstoffkörper, welcher alle Eigenschaften eines Malachitgründerivates zeigte. Durch Reduction wurde eine Leukobase erhalten, die sich als identisch erwies mit der von O. Fischer durch Condensation von Salicylaldehyd mit Dimethylanilin erhaltenen. Der Verlauf der Reaction ist augenscheinlich folgender:



Genau ebenso verhält sich das Anilid der *o*-Kresotinsäure, während die Anilide der *m*-Oxybenzoesäure, *p*-Oxybenzoesäure, *o*-Nitro- und *o*-Amidobenzoesäure keine Malachitgründerivate geben. Endlich wurde noch das Anilid der *o*-Oxynaphthoesäure (Schmelzp. 216°) untersucht. Man erhält einen grünen Farbstoff, der sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist. Durch Sulfuriren mit rauchender Schwefelsäure kann er löslich gemacht werden; er färbt Seide, Wolle und tannirte Baumwolle gelbstichig grün. Aus dem Vorstehenden darf wohl geschlossen werden, dass bei der Condensation von tertiären Aminen mit Benzaniliden die Bildung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe durch das Vorhandensein einer *o*-ständigen Hydroxylgruppe im Benzoesäurerest bedingt ist. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 2588.) β

Einwirkung der Schwefelsäure auf Kohlengase.

Von P. Fritzsche.

Wäscht man die bei der trockenen Destillation der Kohlen entstehenden Gase durch starke Schwefelsäure, so scheiden sich in letzterer braungefärbte Körper ab, welche in der Consistenz alle zwischen einem festen Harze und einem dünnflüssigen Oele liegenden Stufen einnehmen. Berthelot, der diese Producte zuerst untersucht hat, erhielt aus 100 cbm des Pariser Leuchtgases 25 g dieser Condensationsproducte, aus denen er 6 Körper isolirte, deren Siedepunkt zwischen 80° und 320° lag. Er kam zu dem Resultate, dass die Körper entstanden waren durch Condensation des Dimethylacetylen und des Methylacetylen zu Körpern der aromatischen Reihe. Diese Ansicht ist jedenfalls nicht richtig, denn Versuche des Verf. ergaben, dass die Ausscheidung der Condensationsproducte aus dem Kohlengase unter dem Einfluss der Schwefelsäure kaum dadurch verringert wird, dass man zuvor dem Gase die substituirten Acetylene durch ammoniakalische Kupferchlorurlösung entzogen hat. Es müssen also wohl vorwiegend andere Körper sein, welche zur Bildung der Condensationsproducte Veranlassung geben.

Verf. hat Leuchtgas aus verschiedenen Städten und Koksofengase verschiedener Werke mit conc. Schwefelsäure behandelt und hierbei 5 bis 15 g Condensationsproducte pro 1 cbm Gas erhalten. Bei einem Versuche, bei dem in einem gusseisernen Gefässe die von Benzol und Schwefelwasserstoff befreiten Koksofengase unter 4 at Ueberdruck mit conc. Schwefelsäure unter gründlichem Durchmischen behandelt wurden, resultirte das krystallisirte Eisensalz einer Sulfosäure, deren Kupfersalz die Zusammensetzung $(\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{SO}_4)_2\text{Cu}$ hatte. Die aus dem Salze durch Schwefelwasserstoff frei gemachte Säure ist krystallinisch, reagirt sehr stark sauer und ist sehr beständig. Ihre Alkalisalze schäumen beim Schütteln der wässerigen Lösungen wie Seifenlösung, auch vermögen sie Fette zu emulgiren, so dass sie auch wie Seifen wirken. Für Phenole haben sie ein grosses Lösungsvermögen und liefern damit völlig klare Lösungen, welche vor den Lösungen der Phenole in Seifenlösungen den Vorzug haben, dass sie nicht alkalisch reagiren. Die Erdalkalisalze und die meisten Schwermetallsalze der Säure sind in Wasser schwer löslich. Vermuthlich ist die Säure die Sulfosäure eines Körpers $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$, welche Zusammensetzung dem Cederncampher entspricht. Da die Camphorarten mit Schwefelsäure in nicht leicht spaltbare Sulfosäuren übergehen, so spricht das Verhalten des Körpers für seine Zugehörigkeit zu dieser Körperklasse. (Journ. prakt. Chem. 1897. 56, 258.) ω

Zur Kenntniss des γ -Amidochinolin. Von Ad. Claus und W. Frobenius. (Journ. prakt. Chem. 1897. 56, 181.)

Zur Kenntniss des α -Amidochinolin. Von Ad. Claus und S. Schaller. (Journ. prakt. Chem. 1897. 56, 204.)

Beiträge zur Kenntniss der Paratoluolsulfinsäure. Von A. Hälssig. (Journ. prakt. Chem. 1897. 56, 213.)

Der Benzolkern. Von W. Vaubel. (Journ. prakt. Chem. 1897. 56, 266.)

Ueber einen neuen Fall der Isomerisation des Dihydrocarbons zu Carvenon. Von J. Kondakow und Th. Gorbunow. (Journ. prakt. Chem. 1897. 56, 248.)

Ergebnisse der Forschungen über die Natur des kaukasischen Erdöles. Von W. Markownikow. Verf. spricht über die Natur der

Erdölkohlenwasserstoffe eine ähnliche Meinung wie O. Aschan²⁾ aus. (Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch. 1897. 12, 307.)

Die chemische Zusammensetzung des Erdöls von Baku. Von P. N. Pridonow. (Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch. 1897. 12, Heft 6, Suppl.)

4. Analytische Chemie.

Ueber eine neue, sehr empfindliche Reaction auf Ammoniak, Ammoniumsals und alle stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, welche mit starken Basen Ammoniak geben. Von E. Riegler.

Verf. benutzt als Reagens das *p*-Diazonitrilanilin. Er versetzt 10 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit mit 10—15 Tropfen des Reagens, schüttelt stark und fügt sodann tropfenweise 10-proc. Natronlösung hinzu, wobei nach jedem Tropfen einige Augenblicke gewartet wird, bevor weiterer Zusatz erfolgt. Ist Ammoniak zugegen, so erscheinen in der Flüssigkeit rothgelbe Wolken; bei weiterem Schütteln färbt sich die Flüssigkeit je nach der Menge des vorhandenen Ammoniaks gelb, gelbroth oder roth. Giebt man weiter Schwefelsäure im Ueberschusse hinzu, so entfärbt sich die Flüssigkeit, und nach starkem Schütteln sammelt sich an der Oberfläche eine Masse, welche, unter dem Mikroskope betrachtet, aus gelben nadelförmigen Prismen besteht. Dieser Körper löst sich sehr leicht in Alkohol, und beim Versetzen dieser Lösung mit einigen Tropfen Aetznatronlösung färbt sie sich intensiv rothviolett. — Diese Reaction ist für Ammoniak sehr charakteristisch und empfindlich und eignet sich zum Nachweise des Stickstoffs in allen Verbindungen, welche mit starken Basen Ammoniak liefern. So färben sich alle albuminoiden Stoffe mit dem Diazo-Reagens und in Natronlösung intensiv roth. Ebenso färben sich alle Alkaloide, in gleicher Weise behandelt, roth, wenn Ammoniak frei wird.

Zur Darstellung des Diazo-Reagens erhitzt man 1 g Paranitrilanilin mit 20 ccm destillirten Wassers und 2 ccm Salzsäure, bis Alles gelöst ist, fügt unter starkem Schütteln 160 ccm Wasser hinzu, lässt erkalten und versetzt mit 20 ccm einer 2,5-proc. Natriumnitritlösung; nach kurzem Schütteln ist Alles gelöst. Das Reagens trübt sich mit der Zeit, ist aber nach der Filtration lange verwendbar. (Bul. Societatiu de Stiinta din Bucuresti 1897. 6, 335.) ω

Quantitative Bestimmung von Gold durch Titration.

Von Jul. Petersen.

Verf. erwähnt erst, dass das Verfahren zur Bestimmung der Goldmenge mittelst Oxalsäure nicht genau ist. Wenn der Process nach der Gleichung: $2\text{AuCl}_3\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 8\text{HCl} + 6\text{CO}_2 + 2\text{Au}$ verlief, so müsste man einen Ueberschuss von Oxalsäure zusetzen, nach der Filtration den Ueberschuss der Oxalsäure zurücktitriren und auf diesem Wege die Goldmenge berechnen können. Durch Versuche mit reinem Golde fand Verf. aber, dass sowohl die Anwendung von oxalsaurem Ammoniak, als auch freier Oxalsäure sehr variabel ist und immer zu hohe Resultate ergab. So verbrauchte er z. B. 29,54—57,59 und 100 ccm Oxalsäurelösung, wo die Theorie 24,85—32,38 und 57,62 erforderte. Die Versuche wurden in neutraler Flüssigkeit wiederholt und oxalsaures Natron zur Reduction benutzt. Das Gold wurde in Königswasser mit einem Ueberschuss von Chlorwasserstoff aufgelöst, mit Chlornatrium bis zur Trockne eingedampft, mit Wasser versetzt und abermals eingedampft. Durch Zusatz von oxalsaurem Natron, und indem man nach der Reduction den zugesetzten Ueberschuss mit Kaliumpermanganat zurücktitrirt, erreichte Verf. durchaus zuverlässige Resultate. Quecksilber- und Kupferchlorid übten keine schädliche Wirkung auf das Resultat aus, nur müsste man einen so grossen Ueberschuss des oxalsauren Natrons anwenden, dass das oxalsäure Kupferoxyd noch nach der Reduction sich aufgelöst hält. Dagegen kann die Methode nicht angewendet werden, wo das Gold mit Platin verbunden ist. Um das Verhältniss der freien Oxalsäure zu erklären, hat Verf. verschiedene Versuche angestellt und meint, daraus schliessen zu können, dass das frisch gefällte Gold durch die Berührung mit der Luft den in derselben befindlichen Sauerstoff auf Oxalsäure überzuführen vermag und auf diese Weise oxydirend wie fein vertheiltes Platin wirkt. Verf. machte nun die Versuche in einer geschlossenen Kochflasche, mit Kohlensäure gefüllt und mit Kühlrohr versehen. Die Flüssigkeit wurde $\frac{1}{4}$ Stunden schwach gekocht, wobei ununterbrochen Kohlensäure zugeführt wurde, was auch der Fall war, wenn die Flasche abgekühlt wurde. Dieses Verfahren gab sehr genaue Resultate, und man ersieht daraus, dass die Titration des Goldes in saurer Flüssigkeit sich nur mit Sicherheit ausführen lässt, wenn der Zutritt der Luft ausgeschlossen ist. (Tidsskrift Physik og Chemi 1897. 1, 341.) μ

Aciditätsbestimmung der Rübensäfte.

Von Bruhns.

Zur nöthigen Klärung der Säfte wird neutrales Bleiacetat mit nachfolgender genauer Ausfällung des Bleies durch Natriumsulfat empfohlen; für die schwach saure Reaction der Bleiacetatlösung ist eine empirisch bestimmte Correctur einzuführen. (Centralbl. f. Zuckerind. 1897. 6, 155.) λ

²⁾ Chem.-Ztg. 1897. 21, 242.

Ueber die conservirende Wirkung von Borsäure auf Oxalsäurelösungen.

Von J. A.

Durch eine Bemerkung Fricke's³⁾ auf diesen Gegenstand aufmerksam gemacht, versuchte Verf. eine $\frac{n}{10}$ -Oxalsäurelösung durch Zusatz von 1 g Borsäure auf 1 l der Lösung vor Veränderungen zu schützen. Bei vergleichenden Titrationsen von reiner und von mit Borsäure versetzter $\frac{n}{10}$ -Oxalsäurelösung stellte sich heraus, dass innerhalb des ersten Monats nach Zubereitung die Borsäure enthaltende Lösung unverändert blieb, während die zur Neutralisation von 25 ccm reiner $\frac{n}{10}$ -Oxalsäurelösung erforderliche $\frac{n}{10}$ -Natronlauge von 28,05 ccm auf 27,9 ccm fiel; von diesem Zeitpunkt ab aber begann sich die mit Borsäure versetzte Oxalsäurelösung noch rascher als die reine zu zersetzen, und nach Verlauf weiterer zwei Monate erforderte erstere zur Neutralisation von 25 ccm nur noch 23,3 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge, letztere aber 27,25 ccm davon. Man konnte auch in der mit Borsäure versetzten Oxalsäurelösung schon nach Ablauf der ersten zwei Monate seit ihrer Bereitung die Anwesenheit von Schimmelpilzen bemerken; in der reinen Oxalsäurelösung wurde während der ganzen Beobachtungsdauer nichts davon sichtbar. (Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch. 1897. 12, 360.) *iz*

Ermittelung der Hübl'schen Jodzähl für Petroleum.

Von J. A. Akunjanz.

Die Commission, welche sich in Baku mit Ausarbeitung eines Prüfungsverfahrens für die genügende Reinigung des Petroleums befasste, hat bei Jodirung verschiedener Petroleumsorten zum Theil sich widersprechende Zahlen erhalten⁴⁾. Verf. untersuchte nun, ob diese Widersprüche nicht durch Verwendung ungenügender Jodmengen und Wahl einer zu kurzen Einwirkungsdauer hervorgerufen worden sind. Es stellte sich heraus, dass nicht nur 24, sondern sogar 48 Stunden zur vollkommenen Sättigung des Petroleums mit Jod nicht ausreichen, während bei den Versuchen der Commission eine 1-stündige Jodirung als genügend erachtet wurde. Weiter hat die Commission zur Ermittelung der Jodabsorption eine reine alkoholische Jodlösung auf Petroleum einwirken lassen; Verf. verwendete dagegen entsprechend der Hübl'schen Vorschrift eine Mischung alkoholischer Lösungen von Jod und Quecksilberchlorid und überzeugte sich, dass die Anwesenheit der zuletzt genannten Verbindung den Gang des Processes stark fördert. Um richtige Resultate zu erhalten, muss man der Jodirung nur vollkommen neutrales Petroleum unterwerfen, da ein event. Säuregehalt zur Zersetzung des unterschwefligsauren Natrons führen könnte, ein Vorhandensein von Basen aber zur Umwandlung von Jod in Jodalkali Anlass geben würde. Die Jodprobe gestattet, nach Meinung des Verf., bei exacter Durchführung den Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Petroleum zu ermitteln, ist aber für technische Prüfungszwecke ungeeignet, da die hier in Betracht kommenden Normallösungen leicht veränderlich sind, chemisch reines Jod nicht überall zur Hand zu haben wäre und schliesslich auch die Temperatur auf das Endergebniss der Versuche Einfluss ausüben kann. (Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch. 1897. 12, 417.) *iz*

Neue Methode zur Fettbestimmung in thierischen Substanzen.

Von Elly Bogdanow.

(Vorläufige Mittheilung.)

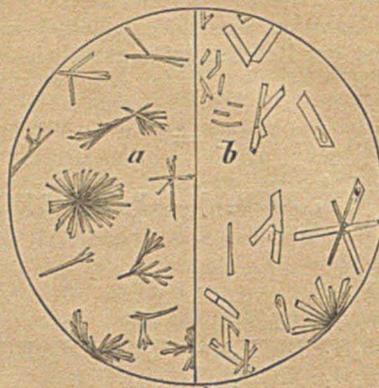
Verf. hat constatirt, dass mit Aether ziemlich weit extrahirtes Fleisch, mit kochendem Alkohol behandelt, ihm sofort viel mehr leicht in Aether lösliche Substanzen abgibt, als wenn es wochenlang nur mit Aether behandelt wäre, und dass die Menge der extrahirten Stoffe mit jeder neuen Extraction rasch abnimmt. Wie aus den angeführten Analysen hervorgeht, handelte es sich hier nicht um in Aether schwer lösliche Substanzen, die durch Alkohol besser gelöst werden, sondern wenigstens theilweise um sehr leicht lösliche, was darauf hinweist, dass ätherlösliche Substanzen mit in Aether schwer, in Alkohol leicht löslichen eng gemischt sind. Diese Versuche geben der Hoffnung Raum, die Verdauungsmethode von Dormeyer durch eine bequemere zu ersetzen und auch bei nicht völlig verdaulichen Substanzen die Extraction möglichst weit zu führen, was besonders darum wünschenswerth wäre, weil ein in derselben Zeit angestellter Versuch ergibt, dass, ähnlich wie Dormeyer für pulverisirtes Fleisch beobachtet hat, sich das Fett auch in Substanzen vegetabilischer Herkunft nicht völlig mit Aether extrahiren lässt. (Arch. Physiol. 1897. 68, 431.) *o*

Neues Verfahren zur Unterscheidung von Atropin und Hyoscyamin.

Von S. Vreven.

Das Verfahren beruht auf dem Verhalten des Atropins und Hyoscyamins gegen Marmé's Reagens, welches Verf. bereitet, indem er 5 g Jodkalium und 2,5 g Jodcadmium mit Wasser auf 50 ccm Lösung bringt. Man bringt auf einen Objectträger einen Tropfen der mit Schwefelsäure angesäuerten wässrigen Lösung des Alkaloids etwa in der Stärke 1:500 oder eine geringe Menge der Base, die man durch Zufügen eines Tropfens angesäuerten Wassers löst, fügt dann eine Spur

des Reagens hinzu und rührt mit einem Glasstäbchen, bis die anfangs milchige Flüssigkeit klar geworden ist. Unter dem Mikroskope



sieht man sodann gut ausgebildete Krystalle, welche verschieden sind, je nachdem Atropin oder Hyoscyamin vorlag. In nebenstehender Abbildung sind *a* die aus Hyoscyamin, *b* die aus Atropin erhaltenen Krystalle. Lag ein Gemisch beider Alkaloide vor, so wird die Unterscheidung allerdings sehr erschwert; im Allgemeinen kann man sagen, dass die aus Hyoscyamin erhaltenen Krystalle denen aus Atropin gewissermassen aufgepfropft sind. — Das Verfahren eignet sich sehr gut zur Erkennung von Atropin und Hyoscyamin im Harn. Etwa 300 ccm Harn, denen 1 cg Atropin-

sulfat zugesetzt war, wurden nach achttägigem Stehen mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nachdem die Chloroform-Emulsionen von der wässrigen Flüssigkeit getrennt waren, wurden sie mit Alkohol versetzt, behufs Aufhebung der Emulsion, filtrirt und mit angesäuertem Wasser extrahirt. Die wässrige Lösung wurde wieder mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroformlösung mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Das so erhaltene Atropin zeigte durchaus die beschriebene Mikroreaction. Auch mit Hyoscyamin glückte der Versuch in gleicher Weise. Harn, dem kein Atropin oder Hyoscyamin zugesetzt worden war, gab nach achttägigem Stehen nach gleicher Behandlung mit Marmé's Reagens nur eine gelbliche Fällung (Leukomaine, Ptomaine), aber keine Spur von Krystallisation. (Ann. de Pharm. 1897. 3, 323.) *w*

Die reducirenden Stoffe des Rüben- und Diffusionssaftes. Von Pellet. Enthält wesentlich Polemik gegen Claassen und bietet nichts Neues. (Sucr. indigène 1897. 50, 550.)

Analyse der Rauch- und Kesselgase. Von Stuyvaert. (Sucr. Belge 1897. 26, 129.)

Probenahme von Schnitzeln und Diffusionssaft. Von Kurze. (D. Zuckerind. 1897. 22, 1631.)

Probenahme von Schnitzeln und Diffusionssaft. Von Hoepke. (D. Zuckerind. 1897. 22, 1637.)

Ueber Rübenanalyse. Von Le Docte. Polemik gegen Pellet. (Sucr. indigène 1897. 50, 571.)

Probenahme von Schnitten und Diffusionssaft. Von Traub. (D. Zuckerind. 1897. 22, 1670.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Chemisch-sanitäre Untersuchung der käuflichen Milch in der Stadt Dorpat.

Von S. A. Ginzburg.

Nach eingehender Behandlung der Literatur über die Methoden der Milchuntersuchung und Bewertung ihrer Resultate, führt Verf. seine Ergebnisse an. Das Mittel betrug:

	Spec. Gew.	Wasser	Asche	Trockens.	Fett	Eiweiss	Zucker
Aus Milchbuden . . .	1,0311	88,52	0,70	11,48	3,03	3,70	4,14
Marktmilch	1,0324	88,12	0,68	11,88	3,51	3,59	4,22
Milch v. Bauerkühen	1,0322	87,42	0,80	12,58	3,56	3,92	4,43
Ferm Faure	1,0317	87,54	0,87	12,46	3,60	3,97	4,31
" " " " " " " "	1,0302	88,47	0,75	11,53	3,60	3,30	4,25

Als verunreinigender Schmutz wurden in 1 l 12,75—54,0 mg gefunden (trocken gewogen). (Dissert. Dorpat 1897.) *a*

Anweisungen zur Ausführung des Margarinegesetzes.

Von H. Bremer.

Verf. erhebt gegen die Anweisungen zur Ausführung des Margarinegesetzes Bedenken, da die Anweisung nur Margarine und Margarinekäse auf Sesamöl prüfen lässt und nicht auch alle Producte, welche als (echte) Butter, Butterschmalz und (echte) Käse feil gehalten werden. Das Gesetz bestimmt zwar nur, dass Margarine und Margarinekäse das Kennzeichnungsmittel enthalten sollen, allein man wollte doch nicht damit nur der Margarine eine neue Eigenschaft geben, welche sie als solche erkennen lässt; vielmehr lag es im Sinne der Gesetzgeber, mit Hilfe dieses Kennzeichnungsmittels in den verbotenen Mischungen und bei Unterschlebung die Margarine zu erkennen. Nach Ansicht des Verf. sind auch die als Butter, Butterschmalz etc. bezeichneten Producte auf einen etwaigen, durch Fälschung mit Margarine verursachten Gehalt an Sesamöl zu untersuchen, da diese Producte, wenn sie gefälscht sind, selten als Margarine, fast immer als Butter, Butterschmalz etc. feilgehalten werden. Schon vor Annahme des Margarinegesetzes hat Verf. darauf aufmerksam gemacht, dass der Sesamölsatz bezw. die latente Färbung auch für Kunstspeisefette vorzuschreiben sei, weil sich sonst bedeutende Schwierigkeiten in der Ausführung der Bestimmung der latenten Färbung ergeben würden, was

³⁾ Chem.-Ztg. 1897/21, 243.

⁴⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1896. 20, 192.

bereits eingetreten ist. Viele Fabrikanten erklären jetzt, dass ihre Producte nicht Margarine, sondern Kunstspeisefette seien, also den Sesamölzusatz nicht zu enthalten brauchen. Nach dem Gesetze fallen leider auch diejenigen Fette nicht unter die Bestimmungen, welche einer bestimmten einzelnen Thier- oder Pflanzenart entstammen und durch Entziehung einzelner Bestandtheile geändert sind. Reines Oleomargarin, d. i. Oleomargarin, welches durch Auspressen von Rindstalg ohne Zusatz von Oel und anderen Fetten gewonnen ist, reines Baumwollsamensamin, fallen nicht unter das Gesetz. Wenn diese Lücke von den Fälschern ausgenutzt wird, sind die wesentlichsten neuen Bestimmungen des Margarinegesetzes illusorisch, denn reines Oleomargarin und analoge Producte dürfen, wie jede andere Waare, ohne besondere Kennzeichnung neben Butter und Butterschmalz feilgehalten werden. Diesem Uebelstande kann nur abgeholfen werden, wenn gesetzlich bestimmt wird, wie Verf. schon früher vorschlug, dass alle festen Speisefette als Margarine gelten, mit Ausnahme derjenigen, welche unverändert von einer bestimmten einzelnen Thier- u. Pflanzenart abstammen u. dementsprechend bezeichnet werden. (Milch-Ztg. 1897. 26, 743.) ω

Naturbutter mit Sesamöl-Reaction.

Von A. Scheibe.

Die Möglichkeit, dass bei längerer fortgesetzter Verfütterung von Sesamkuchen, einem viel verwendeten und beliebten Futtermittel, Sesamöl in die Milch übergeht, oder dass der die Baudouin'sche Reaction gebende, nicht näher bekannte Bestandtheil des Sesamöls in das Butterfett überwandert, ist nicht von der Hand zu weisen. Es sind jedoch bis jetzt noch keine Versuche zur Entscheidung dieser Frage angestellt. Verf. fütterte daher eine Kuh mit Heu und 2 kg Sesamkuchen pro Tag; nach 8-tägiger Sesamkuchenfütterung zeigte die aus der Milch gewonnene Butter eine schwache, aber sehr deutliche Sesamöl-Reaction, die auch bei fortgesetzter gleicher Fütterung ausnahmslos zu constatiren war.

Wenn auch die Reaction schwächer auftritt, als bei Mischbutter, welche gekennzeichnete Margarine in üblicher Menge enthält, so kann doch in ähnlichen Fällen ihr Eintreten zu einer ungerechtfertigten Beanstandung unverfälschter Butter führen. (Milch-Ztg. 1897. 26, 747.) ω

Nachweis von Borsäure in Fleisch- und Wurstwaren.

Von H. Haefelin.

Verf. empfiehlt folgendes Verfahren: Man kocht 10 g möglichst von Fett befreites, in kleine Würfelchen geschnittenes Fleisch (Wurst) im weiten Reagircyylinder mit einer Mischung von 2 cem Glycerin, 4 cem Alkohol, 4 cem Wasser und einigen Tropfen Salzsäure ungefähr 1 Min. lang. Man filtrirt dann, falls Fett vorhanden, durch ein angefeuchtetes Filter und prüft mit empfindlichem Curcupapier. Bei Anwesenheit von Borsäure entsteht eine kirschrothe bis braune Färbung, die beim Abspritzen mit Wasser bestehen bleiben und beim Betupfen mit Ammoniak oder Natronlauge in Blauschwarz übergehen muss. (Pharm. Ztg. 1897. 42, 805.) s

Die Verfälschungen der Muscatnüsse und der Macis. Von Fr. Krasser. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1897. 35, 791.)

6. Agricultur-Chemie.

Ueber Ammoniakentwicklung auf Kosten pflanzlicher Substanz und des Humus.

Von E. Bréal.

Das Ammoniak, welches sich im Erdreich entwickelt, ist theils organischen Ursprungs, theils entstammt es aber auch dem pflanzlichen Organismus, sofern er abgestorben ist; lebende Pflanzen lassen jedoch niemals Ammoniak entweichen. Um aus pflanzlichen Geweben schon nach einigen Stunden Ammoniak zum Entweichen zu bringen, genügt es, wenn man dieselben entweder der Luft beraubt, oder sie mit Hilfe von Chloroform oder Aether anästhesirt. Pflanzliche Ueberreste vermögen bei Gegenwart von Wasser nicht nur selbst Ammoniak zu entwickeln, sondern sogar andere stickstoffhaltige Stoffe, die an sich sehr beständig sind, wie Federn, Wolle, Horn, Leder, zur Ammoniakabgabe zu veranlassen. Der Humus des Erdreiches kann ebenfalls zu einer Ammoniakquelle werden dann, wenn man ihn beispielsweise mit einem Blattreste in Contact bringt, der einem gährenden pflanzlichen Aufgusse entstammt. Die auf diese Weise entstehende Ammoniakmenge lässt sich quantitativ bestimmen, vorausgesetzt, dass die Erde vorher sterilisirt wurde. So veranlasst auch der Dünger in der Erde eine Ammoniakentwicklung auf Kosten des vorhandenen Humus. Die Pflanzen absorbiren das Ammoniak mit Hilfe ihrer Wurzeln, es lässt sich in diesen nachweisen, wenn man vorher das Sprosssystem abschneidet. Ihres Sprosssystems beraubte Wurzeln haben, mit stickstoffhaltigen Substanzen in der Erde zusammengebracht, auf deren Kosten Ammoniakentwicklung verursacht. Eine Pflanze, welche der Verf. gänzlich in Schlamm einwurzeln liess, rief in diesem Schlamm Ammoniakabscheidung hervor, derselbe wurde jedoch von der Pflanze nicht vollkommen ausgenutzt. (Ann. agronom. 1897. 23, 356.) ω

Ueber die Ergebnisse der Untersuchung von Hopfen der Berliner Gersten- und Hopfenausstellung im Jahre 1896.

Von Th. Remy.

Die mitgetheilten Untersuchungen wurden in der Absicht unternommen, einige zur Feststellung des Brauwerthes des Hopfens empfohlene Methoden einer Prüfung zu unterziehen. Aus dem Ergebnisse der mechanischen Analyse liess sich der Schluss ziehen, dass die Bedeutung derselben eine sehr beschränkte ist, sie giebt lediglich Aufschluss nach der negativen Seite hin. Ein hoher Antheil an Spindeln und Früchten ist stets ein Anzeichen für grobe und geringwerthige Hopfen, ein hoher Gewichtsanteil an Hochblattgebilden hingegen ist zwar die unerlässliche Vorbedingung, aber keineswegs ein untrügliches Anzeichen für einen feinen oder auch nur guten Zapfenwuchs. Die Ergebnisse der Hopfenharzuntersuchung, wobei auch das Weichharz nach der Methode von Briant und Meacham bestimmt und in Vergleich gezogen wurde, ergaben, dass der Bestimmung des letzteren zur Beurtheilung des Hopfens eine gewisse Bedeutung nicht abzuspochen ist. Die 1896er Hopfen waren durch einen auffallend geringen Weichharzgehalt gekennzeichnet. Vielleicht ist in dem Weichharze der Träger der conservirenden Eigenschaften des Hopfens zu suchen, und es ist vielleicht die Beschaffenheit des 1896er Hopfens, d. h. dessen abnorm niedriger Weichharzgehalt, für die mangelhafte Haltbarkeit der letztjährigen Biere verantwortlich zu machen. (Wochenschr. Brauerei 1897. 14, 513.) ρ

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Ueber die Bildung von Eiweisskörpern in den Pflanzen durch Reduction von Nitraten.

Von E. Godlewski.

Verf. hat auf Grund seiner Experimente mit jungen Getreidepflanzen folgende wichtige Resultate gefunden: Cultivirt man junge Getreidepflanzen in Nährlösungen, welche Salpeter enthalten, so ist eine bemerkenswerthe Anreicherung an Nitraten in den jungen Pflanzen zu constatiren, gleichviel ob das Wachstum im Dunkeln oder im zerstreuten Tageslichte stattfindet. Die Bildung von Proteinsubstanzen auf Kosten salpetersaurer Salze vollzieht sich, gewöhnliche Wachstumsverhältnisse vorausgesetzt, ohne directe Beziehungen zum Assimilationsprocesse; jedoch ist für die Albuminoidbildung die Gegenwart von Licht ein unbedingtes Erforderniss. Der Stickstoff, dessen die Pflanze zur Proteinebildung bedarf, wird von derselben nicht direct den Nitraten entnommen, sondern der Nitratstickstoff dient zunächst zur Bildung gewisser Stickstoffverbindungen, die nicht Eiweisskörper sind, die aber später zu solchen umgebildet werden, und zwar vollzieht sich die Bildung dieses Ausgangsmaterials für die Eiweisskörper, ohne dass Lichtzutritt erforderlich wäre; die Umwandlung zu Eiweisskörpern erfolgt jedoch nur unter dem Einflusse des Lichtes. (Ann. agronom. 1897. 23, 310.) ω

Ueber Wachausscheidung im Innern von Pflanzenzellen.

Von W. Möbius.

Wenn von Wachs als einem vegetabilischen Erzeugnisse geredet wird, ist fast immer eine Substanz gemeint, die als ein Ausscheidungsproduct auf der Oberfläche, auf der Epidermis bestimmter Organe zur Ablagerung kommt. Der Verf. lehrt uns jetzt genauer, nachdem schon von Anderen gelegentliche Angaben darüber gemacht sind, einen Fall kennen, wo Wachs im Innern von Pflanzenzellen gebildet wird, in den Fruchtschalen nämlich des japanischen Lackbaumes (*Rhus vernicifera*). Das Wachs findet sich hier innerhalb eines parenchymatischen Gewebes, und zwar in der Form, dass jede einzelne Zelle damit gleichsam ausgekleidet erscheint. Es bildet einen krustenartigen Ueberzug der Membran, der oft so dick wird, dass das Zellumen beinahe ganz verschwindet. Die Kruste zeigt deutlich eine strahlige Structur und scheint aus lauter parallel neben einander gelagerten Stäbchen zu bestehen. Wahrscheinlich beruht diese Structur auf einem krystallinischen Gefüge, wenn auch die Zellen im polarisirten Lichte sich nicht doppelbrechend erweisen. Dass man es mit echtem Wachs zu thun hat, ergibt sich aus dem Zusammenfließen der Massen in heissem Wasser, aus ihrer Lösung in kochendem Alkohol und Terpentinöl und ihrem Intactbleiben bei der Behandlung mit Kalilauge, concentrirten Mineralsäuren und kaltem Alkohol. Zur Erzeugung des Wachses wird die Stärke verarbeitet, welche zum kleineren Theil in dem betreffenden Parenchym selbst entsteht, zum grösseren ihm aus den umgebenden Zellen zugeführt wird. Die biologische Bedeutung der inneren Wachausscheidung bei *Rhus vernicifera* sieht Verf. in einem Anlockungsmittel zur Verbreitung der Früchte durch Thiere, insbesondere Vögel. (D. botan. Ges. Ber. 1897. 15, 435.) v

Ueber die Wirkung des Lichtes auf die Diastase, ihre biologische Bedeutung.

Von J. Reynolds Green.

Brown und Morris haben gezeigt, dass das Verhältniss der Diastase in den Blättern der Pflanzen nach einer Periode lebhafter Bestrahlung erheblich abnimmt, und haben dies auf Schwankungen in der Bildung und im Verbräuche dieses Enzyms zurückgeführt. Green hat nun festgestellt, ohne der vorstehenden Annahme zu widersprechen, dass das Licht gleich-

zeitig eine zerstörende Wirkung ausüben kann. Lässt man auf eine Diastase-lösung alle Strahlen des Spectrums einwirken, so findet man schwankende, oft beträchtliche Verluste. So verliert z. B. in 14 Stunden ein Malzextract 68 Proc. Diastase, das Ptyalin im Speichel 45 Proc. und in Auszügen von Blättern wird an 8 Proc. Diastase zersetzt, während im lebenden Blatt diese Zersetzung 15 Proc. erreicht. Schliesst man die ultravioletten Strahlen aus, so beobachtet man zunächst ein Anwachsen des Diastaseverhältnisses bis zu 15 Proc., es nimmt aber wieder ab bei fortgesetzter voller Belichtung, ja es kann sogar hierdurch eine vollständige Zerstörung der Diastase herbeigeführt werden. Die beiden Enden des Spectrums verursachen entgegengesetzte Wirkungen; jedoch befinden sich die schädlichen Strahlen nicht nur im ultravioletten Theile des Spectrums, es giebt deren auch im sichtbaren Theile, und zwar ist die Wirkung dieser letzteren viel geringer als die jener stark brechbaren Strahlen. Die Strahlen des Sonnenlichtes erweisen sich in ihrer Wirkung viel schädlicher als die des elektrischen Lichtbogens. Im lebenden Blatte ist die Diastase durch die Eiweisskörper bis zu einem gewissen Grade geschützt. Fügt man zu einer Diastaselösung, die der Wirkung des elektrischen Lichtes ausgesetzt ist, Proteinstoffen, so wird die Zerstörung, welche das Enzym erfährt, abgeschwächt. Es ist wahrscheinlich, dass das Chlorophyll von der gleichen schützenden Wirkung ist, doch kann man sich wegen der Verdunkelung, welche die unlöslichen Bestandtheile des Chlorophylls verursachen, schwer hierüber vergewissern. Diese schädlichen Strahlen werden durch Diastaselösungen absorbiert, gleichviel, ob das Ferment noch activ oder durch Kochen zerstört ist. Gewisse Strahlen wiederum vermögen das inactive zum activen Enzym umzugestalten, und zwar die im Roth, Orange und Blau des Spectrums, die grünen und violetten Strahlen erweisen sich schädlich, ähnlich den ultravioletten, jedoch in geringerem Maasse. Die Wirkung der verschiedenen Strahlen macht sich nicht nur während der Dauer der Belichtung geltend, sondern hält noch über dieselbe hinaus an. Es ist wahrscheinlich, dass in den Zellen des Blattes das Enzym entweder vom Protoplasma oder von den Vacuolen umschlossen wird, nicht aber in die Chloroplasten eingelagert ist. (Ann. agronom. 1897. 23, 337.) ω

Ueber die Absorption des Kohlenoxyds durch das Blut eines lebenden Säugethieres und über den Einfluss der Zeit auf diese Absorption.

Von N. Gréhan.

Die Versuche des Verf. ergaben, dass in einer Mischung 1:15000 das Blut eines dem Versuche unterworfenen Hundes das Kohlenoxyd mit einer gewissen Energie zu binden vermag. In 2 Stunden hatten in den Lungen des Thieres 485 l Luft circulirt, welche 32,5 cem reines Kohlenoxyd enthielten. Da, wie Verf. bereits früher gemeinsam mit Quinquaud ermittelte, das Gewicht des Blutes gleich $\frac{1}{13}$ des Körpergewichtes ist, so ergibt sich, dass das Blut in 2 Stunden den fünften Theil vom Volumen des Kohlenoxyds gebunden hatte, welches in den Lungen circulirt hatte. Für Mischungen 1:6000 bis 1:60000 sind die durch 100 cem Blut gebundenen Volumen Kohlenoxyd genau proportional den Zeiten. (La Semaine médicale 1897. 17, 428.) ω

Ueber das Pigment und die Entstehung desselben bei einigen Tardigraden.

Von D. Rywosch.

Bestimmte Arten der Gattung Macrobius und Milnesium zeigen in den Epithelzellen ein in Bändern abgelagertes, rothbraunes Pigment. Ein Lipochrom ist dasselbe nicht, da es mit concentrirter Schwefelsäure und Jodkalium keine charakteristischen Reactionen giebt. Es entfärbt sich vielmehr bei Säurezusatz, ebenso bei Zusatz heissen Wassers und giebt mit Alkalien einen kirschrothen Farbenton. Bezüglich der Entstehung des Pigments wird gezeigt, dass es den Epithelzellen in löslicher Form zugeführt und erst später abgelagert wird. (Biolog. Centralbl. 1897. 17, 753.) ν

Validol, ein Analepticum und Anthystericum.

Von G. Schwarsenski.

Unter „Validol“ versteht Verf. eine Verbindung von Menthol und Valeriansäure. Dieselbe ist eine klare, farblose Flüssigkeit von der Consistenz des Glycerins, riecht mild angenehm und schmeckt erfrischend und kühlend. Das Validol vermag beliebige Mengen Menthol in Lösung zu halten; ein Präparat mit einem Gehalte von 30 Proc. freiem Menthol entspricht den Anforderungen am besten und wird von den Vereinigten Chininfabriken Zimmer & Co. hergestellt. In dem Validol ist die so störende Schärfe des Menthols geschwunden, dagegen die stimulirende Kraft noch gesteigert. Als Analepticum vereinigt das Präparat eine energisch erregende Wirkung mit localer Reizlosigkeit, und als Stomachicum wirkt es appetitanregend und beseitigt Uebelkeit und Unbehagen. Ein vorzügliches Heilmittel ist das Validol bei der Behandlung hysterischer und neurasthenischer Zustände. Auch als Carminativum scheint sich das Validol zu bewähren. Da die baktericide Kraft des Menthols diejenige der Carbonsäure um das Doppelte übertrifft, so ist mit Sicherheit anzunehmen, dass das Validol auch ein sehr gutes Desinficiens der äusseren Haut abgiebt, zumal es rasch und, ohne zu irritiren, resorbirt wird. (Therapeut. Monatsh. 1897. 11, 604.) ω

Weitere Untersuchungen über die Fette des Muskels. Von Elly Bogdanow. (Arch. Physiol. 1897. 68, 408.)

Wie finden Denitrification und die in Folge dessen eintretende Erntedepression bei Anwendung von frischem Stalldünger ihre Erklärung? Von W. Krüger u. W. Schneidewind. (D. Landw. Presse 1897. 24, 832.)

Ueber die Wirksamkeit verschiedenartiger Eiweisskörper auf den Fleischansatz bei Schweinen. Von O. Hagemann. (Milch-Ztg. 1897. 26, 762.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Eine neue Construction von Grossfiltern.

Von Hugo Laser.

Verf. stellt sich die Aufgabe, Oberflächenwasser künstlich in keimfreies Grundwasser zu verwandeln. Dieses Ziel erreichte er durch Verwendung eines Sandfilters, dessen oberste Schicht aus Rasen bestand, und auf welchem ein Wasserstand von 30—40 cm erhalten wurde. Bei hinreichend schneller Filtration wurden reichlich eingesäte Culturen von Bac. prodigiosus und Bac. jantinus vollständig zurückgehalten. Im Grossen wäre das Verfahren etwa so zu gestalten, dass man Oberflächenwasser auf grosse, in Parzellen getheilte Wiesenflächen leitet, die vorher in genügender Tiefe drainirt und mit Vorrichtungen versehen sind, um das abfliessende Drainwasser in Sammelreservoirs aufzufangen. (Centralbl. Bakteriol. 1897. 22, 543.) ν

Ueber den Bacillus tartricus.

Von L. Grimbert und L. Ficquet.

Die Verf. haben ein neues Weinsäureferment, dem sie den Namen „Bacillus tartricus“ geben, im Reinzustande isolirt und cultivirt. Der Mikroorganismus zersetzt das Calcium- und Ammoniumtartrat in Essigsäure und Bernsteinsäure unter Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoff. Er gehört zu den facultativen Anaeroben mit Neigung zum aeroben Leben. Durch sein ganzes biologisches Verhalten unterscheidet sich der Bacillus tartricus von den von Pasteur, A. Gautier, Fitz und König beschriebenen Fermenten. (La Semaine médicale 1897. 17, 429.) ω

Typhusähnlicher Bacillus aus typhusverdächtigem Brunnenwasser. Von J. Kister. (Centralbl. Bakteriol. 1897. 22, 497.)

Opium als baktericides Mittel. Von Streit. (Centralbl. ges. Med. 1897, 1369.)

Bakteriologische Blutuntersuchungen bei septischen Erkrankungen und Lungentuberkulose. Von W. Hirschclaff. (D. med. Wochenschr. 1897. 23, 766.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Ueber den Korund von Biella.

Von F. Gounard.

In einer Höhe von 900 m tritt bei Pettinengo (Biella) ein Korundführender Gang zu Tage. Der Gang Foggia ist auf 65 m Länge entblösst, und nach einer Unterbrechung von 400 m erscheint er wieder auf der Alpe Ainè; man hat diesen zweiten Theil des Ganges als Sesseragang bezeichnet. Im Foggiaange ist der Korund ganz unregelmässig vertheilt, er ist hier grau durchsichtig; man hat gegenwärtig den Abbau dieses Ganges ganz aufgegeben. Im Sesseragange kommt der Korund braun vor und ist eingesprengt im veränderten Feldspath; die Krystalle erreichen hier 5 kg Schwere, der Gehalt an Thonerde ist hier 95 Proc. Im Gegensatz zum indischen Korund findet sich hier Magnetit nicht beigemischt. Er zeigt hier eine sehr vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis und dem Rhomboeder, an einzelnen schön ausgebildeten Krystallen fanden sich auch die Prismen erster und zweiter Stellung. Der Winkel des Rhomboeders betrug $86^{\circ} 15'$, der vom Rhomboeder zur Basis $122^{\circ} 30'$. Durrschmidt jun. hat auch zu Crevacuone (Gemeinde Capril) in 1700 m Höhe Korund aufgefunden. Er wird zu Schleifsteinen verarbeitet. (Bull. Soc. franç. de Minéral. 1897. 20, 180.) m

Ueber das Zusammenkommen des Anthracits und des Pyrophyllits mit Korund von Columbien.

Von A. Damour.

Im Neocom von Neu-Granada bei Muso (Bogota) findet sich Korund in hübschen Krystallen und rothem Parisit $\{(CaF)(Ce_{LAD}F)Ce(CO_3)_2\}$. Bénier hat neuerdings diese Fundstätten besucht und Proben der Vorkommen nach Paris gebracht. Hier fanden sich ausserdem kleine schwarze, fast metallisch glänzende Körner von Anthracit, welche mit Orthit leicht verwechselt werden können. Damour stellte an ihnen das spec. Gew. von 1,64 fest; vor dem Löthrohre schmilzt die Probe nicht, auch färbt sich Glasfluss nicht. Mit Soda und Salpeter zur Rothgluth erhitzt, verbrennt er schnell und lässt nur einen ganz schwachen thonartigen Rückstand zurück. Neben Pyrit finden sich dann noch Krystalle von Pyrophyllit; sie sind faserig, von grünlichweisser Farbe, weich und fühlen sich an wie Talk. Die Analyse ergab: $SiO_2 = 63,56$, $Al_2O_3 = 29,16$, $Fe_2O_3 = 1,68$, Spuren von Kalk und Magnesia, Wasser u. flüchtige Materie = 6,36. (Bull. Soc. franç. de Minéral. 1897. 20, 183.) m

Ueber die künstliche Darstellung des Laurionits.

Von A. de Schulten.

Man löst 1 kg neutrales Bleiacetat in 2,5 l Wasser und erhitzt zum Kochen, man fügt dann eine heisse Lösung von 50 g Kochsalz in 250 g

Wasser hinzu, filtrirt schnell und erhitzt das Filtrat auf dem Wasserbade während 12—16 Stunden; es bilden sich dann rhombische Krystalle von Laurionit; man wäscht dieselben mit kaltem Wasser, Alkohol und schliesslich mit Aether.

	Gefunden.	Berechnet aus PbClOH.
Pb	79,86	79,77
Cl	13,57	13,67
H ₂ O	3,34	3,47
O-Differenz	3,23	3,09
	100,00	100,00

In dunkler Rothgluth verlieren sie Wasser, darauf schmelzen sie; ihr spec. Gewicht ist 6,241 bei 15° C., sie besitzen Diamantglanz. Die grösseren Krystalle sind 1—2 mm × 0,1 mm gross; bezogen auf das Axenverhältniss Köchlin's a:b:c = 0,7328:1:0,8315, zeigten sich folgende Flächen, die Prismen 110, 120 und das Doma 012; die Stärke der Doppelbrechung durch 110 ist 0,05. Auch ohne Anwendung der Hitze bilden sich die Laurionitkrystalle. Wenn man statt des Chlor-natriums Bromnatrium anwendet, so erhält man den Brom-Laurionit von der Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet nach PbBrOH.
Pb	68,03	68,09
Br	26,13	26,32
H ₂ O	2,99	2,96
O-Differenz	2,85	2,63

Die Krystalle werden durch Wasser weniger leicht angegriffen als der Laurionit, ihr spec. Gewicht ist 6,721 bei 15° C.; die rhombischen Krystalle sind leicht gelb gefärbt und diamantglänzend. Aus seinen Messungen leitet Schulten das Axenverhältniss a:b:c = 0,7310:1:0,8043 ab; er beobachtet die Prismen 110, 120 und das Doma 012. Die Ebene der optischen Axen ist parallel der Basis 001; durch 110 sieht man eine optische Axe austreten. Den Jod-Laurionit erhält man in Krystallen nach folgendem Verfahren: Man löst 400 g Bleiacetat in 1 l Wasser, erhitzt bis zum Kochen, fügt 30—40 com krystallisirte Essigsäure hinzu und darauf eine Lösung von 20 g NaJ in 100 com Wasser, filtrirt in ein Gefäss mit 1 l kochendem Wasser und erhitzt die Flüssigkeit auf dem Wasserbade. Die Analyse der Krystalle ergab:

	Gefunden.	Berechnet nach PbJOH.
Pb	58,53	58,99
J	35,97	36,17
H ₂ O	2,65	2,56
O-Differenz	2,55	2,28

Die rhombischen Krystalle des Jod-Laurionits werden nicht vom Wasser angegriffen und sind 1 × 0,5 mm gross; zur Rothgluth erhitzt, schmelzen sie und stossen rothe Joddämpfe aus. Das spec. Gewicht war 6,827 bei 15° C.; als Axenverhältniss ergab sich a:b:c = 0,7476:1:0,8081. Einfache Beziehungen der Axen zu dem Gehalt an Halogenen fehlen. (Bull. Soc. franç. de Minéral 1897. 20, 187.)

Der Versuch Charitschkow's, eine Systematik der Erdöle durchzuführen und die Entstehung des Erdöles zu erklären.

Von J. A. Akunjanz.

Verf. wendet sich gegen die Meinung Charitschkow's⁵⁾, als ob zur Classification von Erdölen ihr Paraffingehalt und das spec. Gewicht der zwischen 270—300° siedenden Fraction derselben dienen könnte. Verf. betont, dass jedes Erdöl mehr oder weniger paraffinhaltig ist; es müsste also, um eine Eintheilung durchzuführen, genau bezeichnet werden, wie hoch der Paraffingehalt eines Erdöles sein muss, damit es zu einer bestimmten Gruppe zugezählt werden kann. Alsdann ist aber auch die Behauptung, paraffinhaltige Erdöle seien geographisch von den paraffin-freien getrennt, unrichtig; erst unlängst wurde bei Kuba, also im krym-kaukasischen Gebiete, wo nach Charitschkow nur paraffinfreie Erdöle vorkommen, ein 3 Proc. Paraffin enthaltendes Rohöl aufgefunden. Was die Beschaffenheit der zwischen 270—300° siedenden Fraction anbelangt, so wirkt die Destillationsmethode auf das Ergebniss der Fractionirung in so hohem Grade ein, dass man aus einem und demselben Erdöle oft verschiedene Ausbeuten an zwischen 270 und 300° siedenden Destillaten bekommen kann, und die erhaltenen Destillate weisen dann ganz verschiedene Eigenschaften auf; wenn man also das spec. Gewicht einer bestimmten Erdölfraction als charakteristisches Classificationsmerkmal benutzen will, muss man sich zuerst darüber einigen, auf welche Weise diese Fraction abgeschieden werden soll. Während Charitschkow seine Eintheilung nur aus der Kenntniss einiger kaukasischer und aralo-kaspischer Erdöle ableitete, ist die Classification der Erdöle überhaupt nur nach Sammlung eines Beobachtungsmateriales über die Eigenschaften der flüssigen Erdproducte in den verschiedenen Gegenden der Erde möglich. Für beweiskräftig erachtet Verf. dagegen die Versuche Charitschkow's, welche darthun, dass Gusseisenfeilspäne schon bei ziemlich niedriger Temperatur unter dem Einflusse von 10-proc. Magnesiumchlorid- oder -sulfatlösungen oder von Kochsalzlösungen in Gegenwart von Kohlensäure Kohlenwasserstoffe erdölartiger Natur entwickeln können; bei diesen Versuchen wurde constatirt, dass Wasserelemente an der Bildung der Kohlenwasserstoffe Antheil nehmen, und dass also die verwendeten Lösungen nach Ablauf des Processes concentrirter erscheinen; es stellte sich auch

⁵⁾ Chem.-Ztg. 1897. 21, 7.

heraus, dass die Anwesenheit freier Kohlensäure den Process fördert. Aber auch die das Erdöl in der Natur begleitenden Wasser enthalten frei Kohlensäure und sind gewöhnlich viel concentrirter als die Wasser der benachbarten Seen; man kann also annehmen, dass diese Wasser am Erdölbildungsprocesse theilgenommen und dabei einen Theil ihres Wassers verloren haben. (Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch. 1897. 12, 438.)

Wie wenig der Paraffingehalt der Erdöle mit deren geographischer Verbreitung im Einklange steht, erhellt am besten daraus, dass in Galizien in nächster Nähe des hoch paraffinhaltigen Erdöles von Boryslaw ein beinahe paraffinfreies in Mraznica und andererseits neben den paraffinarmen Quellenproducten von Senkowa und Ropica sehr paraffinreiche Erdöle in Kobylanka und Kryg gefunden werden. Uebrigens ist der Begriff „Paraffin“ selbst ein noch schwankender; wenn man darunter nur feste krystallisationsfähige Körper versteht, dann entstehen solche gewöhnlich erst während des Destillationsprocesses, trotzdem sie im Rohöle selbst nicht nachweisbar waren.

12. Technologie.

Ergebnisse vergleichender Versuche über die Leistungen von Eiskellern, hergestellt aus verschiedenen Materialien.

Zur Ermittlung, wie weit die verschiedenen Bauarten von Eiskellern auf die Güte derselben von Einfluss sind, wurden 4 Stück Miniatureiskeller im Freien aufgestellt. Jeder fasste 30 kg Eis. Der das Eis bergende Blechkasten war in jedem der 4 Keller von drei je 120 mm starken Schichten umgeben, deren Material wie nachstehend bei den verschiedenen Kellern gruppirt war:

Keller	Je 120 mm dick		
	Schicht a	Schicht b	Schicht c
I	Backsteine	Backsteine	Backsteine
II	"	Korkstein	"
III	"	Luftraum	"
IV	Hohlstein	Hohlstein	"

Durch Wägung des Schmelzwassers wurde der jeweilige Schmelzverlust berechnet. Es ergab sich unter den gleichen Bedingungen für Keller I ein Schmelzverlust von 2,11—4,35 Proc., für Keller II von 0,7—0,9 Proc., für Keller III 2—4,13 Proc., für Keller IV von 2,03—2,68 Proc. Der Korksteinkeller war mithin den anderen 3 Kellern weitaus überlegen. Die Korksteine müssen zum Schutze gegen Feuchtigkeit mit Steinkohlenpech eingesetzt werden, wodurch stets gleichartige Wirkung eines derartig construirten Kellers garantirt ist. (D. Braund. 1897. 22, 722.)

Rübenverarbeitung nach Viéville.

Von Dureau.

Nach der Methode Viéville's, die in wiederholten Schweflungen (auch schon des Rohsaftes!), und sorgfältigen Filtrationen der Säfte, sowie in Rückführung der, event. ebenso vorgereinigten Syrups, in die 3. Saturation, das Vacuum und die Sudmaischen besteht, soll sofort einerseits weisser Krystallzucker, andererseits wirkliche Melasse gewonnen werden. Da indessen, laut der nämlichen Beschreibung, der „Ueberschuss geringwerthigen Syrups“ (dessen Menge nicht angegeben ist) als Nachproduct eingekocht wird, so scheint das Ziel auch hier nicht wirklich erreicht zu sein. (Journ. fabr. sucre 1897. 38, 47.)

Entfärbung und Reinigung der Zuckersäfte.

Von Loiseau.

Zu diesem Zwecke wird ein „neues“ Zuckerkalk-Carbonat empfohlen, dem die unmögliche Formel C₁₂H₁₆O₉.2 Ca(OH)₂ + 4 CaCO₃ zugeschrieben wird. (Suer. indigène 1897. 50, 580.)

Ueber das Verhalten afrikanischer Copale gegen Alkalien und Lösungsmittel in technischer Hinsicht.

Von M. Bottler.

Die Versuche wurden angestellt mit weissem und gelbem Benguela-Copal, Sierra-Leone-Copal, weissem und rothem Angola-Copal, Congo-Copal und Sansibar-Copal. Sie erstreckten sich auf das Verhalten dieser Copale gegen Kali- und Natronlauge in verschiedener Concentration, alkalische Mischungen, Ammoniak, alkoholische Alkalilösung und Säuren. Weiter wurde das Verhalten von Säuren und Metalllösungen auf alkalische Copalharzlösungen studirt und nach geeigneten Lösungsmitteln für die Copale gesucht. Es zeigte sich, dass der Sansibar-Copal aus Ostafrika besonders gegen alkalische Einwirkung viel resistenter ist, als die westafrikanischen Copale. Letztere bestehen zum grössten Theile aus Harz- oder Resinolsäuren, wie sich aus der vollkommenen oder fast vollkommenen Verseifung und der Ausfällung der Harzsäuren aus den Lösungen der Alkaliresinate ergab; daneben sind geringe Mengen ätherischer Oele (beim Schmelzen auftretend) und Farbstoffe vorhanden. Im weissen Benguela-Copal und Congo-Copal findet sich ausser freier Harzsäure auch sog. Copalreson, wie im Sansibar-Copal, aber in geringerer Quantität. Diese Copale könnten vielleicht mittelst der Tschirch'schen Methode, also durch Leiten heisser Wasserdämpfe durch die stark alkalische Harzlösung, noch mehr oder völlig verseift werden, wobei allerdings event. eine Zersetzung eintreten kann. Letztere dürfte sich vermeiden lassen durch Benutzung des K. Dieterich'schen Verfahrens der fractionirten Verseifung auf kaltem Wege. Für eine technische Verwerthung kommen in erster Linie die erzeugten Harz-

seifen in Frage, deren Darstellung nur mit alkoholischer Lauge gelang; der hierzu gebrauchte Alkohol ist abdestilliren und wieder zu benutzen. Die Literaturangaben über die Löslichkeit der Copale in ätzenden Alkalien sind unrichtig. Mittelst der Alkaliresinatlösungen kann man sog. Resinatfarben herstellen, indem man Auflösungen basischer Anilinfarben beimischt und dann durch Magnesiumchloridlösung fällt. Auch aus Weiss- und Roth-Angola-Copal konnte Verf. solche Farben herstellen, wobei er zur Lösung dieser Harzfarben absoluten Alkohol benutzte. Die so gewonnenen Lacke eigneten sich zur Erzeugung farbiger glänzender Ueberzüge auf Glas, Porzellan etc. Gleich dem reinen harzsauren Manganoxydul, das bekanntlich den Namen „Manganextract“ führt, kann auch das aus westafrikanischen Copalen gewonnene Manganresinat als Siccatif gebraucht werden (bei sog. halbflüchtigen Lacken). Ueber die Verwendung der sonstigen Metallresinate (von Kupfer, Chrom etc.) können nur weitere Versuche entscheiden. Sollten die westafrikanischen Copale in gesteigertem Umfange importirt werden, dann könnten die Copalharzseifen in Zukunft für sich oder als Zusatz zu anderen Seifen in der Industrie Verwendung finden. (Dingl. polyt. Journ. 1897. 306, 212.) *nn*

14. Berg- und Hüttenwesen.

Diffusion von Sulfiden im Flusseisen (Stahl).

Von E. D. Campbell.

Füllt man Schwefeleisen in eine gebohrte Oeffnung eines Flusseisenstabes und erhitzt letzteren mehrere Stunden auf Rothgluth, so verschwindet das Schwefeleisen in manchen Fällen. In der Nähe der Höhlung findet sich wenig Schwefel; dagegen enthielt die an der Aussenfläche gebildete Oxydhaut bis zu 2,6 Proc. Schwefel. Später zeigte sich, dass nicht gewöhnliches Schwefeleisen, sondern nur das Oxysulfür des Eisens in dieser Weise wandere. Sauerstoffreiches Eisensulfür FeS wurde besonders hergestellt und in dem Bohrloche eines Stabes auf Hellrothgluth 1½ Stunden lang erhitzt; das Sulfür war geschmolzen, zeigte aber keine Spur einer Wanderung. Eisenoxysulfür (erhalten durch Zusammenschmelzen von Schwefeleisen mit 13 Proc. Eisenoxyduloxyd) in einem 10 cm langen Stabe erhitzt, wanderte dagegen sehr stark; die Oxydhaut an der Aussenfläche enthielt 0,50 Proc. Schwefel, und selbst am entgegengesetzten Ende wurde Schwefel angetroffen. In Schweden röstet man schwefelhaltige Magnetesteine in Gasröstöfen; die Schwefelverbindungen treten an die Oberfläche der Erzstücke, wo sie verbrannt werden. Campbell's Versuche könnten wohl eine Erklärung dieses Vorganges liefern. Weitere Versuche mit Oxysulfür zeigten jedoch, dass die Wanderung nicht immer eintritt. Hierfür vorläufig die Erklärung. Schwefelkupfer, mit Eisenoxysulfür gemischt, in die Oeffnung des Stabes gebracht und geglüht, ergab, dass nur eine dünne Schicht Schwefelkupfer zurückgeblieben war; auch Kupfer war gewandert. Im Stabe war nur 0,026 Proc. Kupfer, im Glühspan an der unteren Fläche 6,91 Proc. Cu, an der Seite 1,94 Proc., oben 2,47 Proc. Reines Schwefelkupfer wandert nicht. Schwefelnickel, mit Eisenoxysulfür vermischt, wandert nur sehr wenig. (Stahl u. Eisen 1897. 17, 960.) *nn*

Vorkommen von krystallisirtem

Zinkoxyd im luxemburgischen Hochofenbetriebe.

Von Blum.

Beim Abbruch eines ausgeblasenen Hochofens in Esch fanden sich im Gemäuer des Kohlensackes, 1—2 m oberhalb der Düsen, grössere Mengen einer prachtvoll krystallisirten Verbindung, die sich als reines Zinkoxyd erwies. Obwohl die luxemburger Hochofen ausschliesslich mit oolithischen Minetten betrieben werden, in denen Zink nur in so geringen Spuren vorkommt, dass es sich nicht nachweisen lässt, so bilden sich doch auch Gichtschwämme, deren einer folgende Zusammensetzung hatte: 3,07 Kieselsäure, 0,29 Manganoxyduloxyd, 3,73 Eisenoxyd, 0,32 Phosphorsäure, 0,24 Schwefelsäure, 0,47 Thonerde, 2,35 Kalk, 90,23 Proc. Zinkoxyd. Im Gasstaube der Cowper'schen Winderhitzungs-Apparate fanden sich 12,97 Proc. Zinkoxyd, in den Canälen der Kesselheizung 1,78 Proc., in dem getrockneten Schlamm aus den Gaswasch-Apparaten 1,67 Proc. (Stahl u. Eisen 1897. 17, 985.)

Krystallisiertes Zinkoxyd wird bisweilen auch beobachtet an den kälteren Theilen der Zinkmuffeln beim Kaltlegen eines Zinkmuffelofens. *nn*

Cyanidlaugerei für sulfidische Golderze.

Von R. Recknagel.

Die bei der Cyanidlaugerei als widerspenstig bekannten Erze sind meist Sulfiderze. Ueber die Erfahrungen im praktischen Betriebe mit solchen Erzen ist wenig bekannt geworden. Der einzige Platz, wo Sulfide im Grossen verarbeitet werden, ist Süd-Afrika, während in Amerika die Versuche meist fehlgeschlagen sind. Das Fehlschlagen kann bedingt sein 1. dadurch, dass die Cyanide zersetzt werden, wodurch die Kosten zu hoch ausfallen, obgleich eine zufriedenstellende Extraction erzielt wird. 2. dadurch, dass die Extraction ungenügend ist, was namentlich häufig bei Sulfiderzen und Concentraten der Fall ist, und 3. dadurch, dass beide Erscheinungen zusammenwirken. Die Ursachen hierfür können mechanischer oder chemischer Natur sein. Gold findet sich meist in den Sulfiden in metallischem Zustande, es ist dabei aber nicht gesagt, dass nicht ausserdem ein Theil an Schwefel, Arsen, Antimon gebunden sein kann. Mechanische

Beschaffenheit übt ebenso ihren Einfluss auf die Extraction. Eine zu grobe wie eine zu feine Zerkleinerung wirken gleich ungünstig. Die natürlichen Sulfide verhalten sich in Bezug auf ihre Löslichkeit in Cyanidlaugen anders als künstlich hergestellte. Ueber das Verhalten von Kupferkies, Zinkblende, Arsenikalkiese etc. herrschen die widersprechendsten Ansichten. Verf. zeigt an einigen Beispielen mit Schwefeleisen und Blende oder Schwefelkupfer, wie sich solche Verhältnisse erklären lassen. Am Beispiel vom Eisensulfid wird ersichtlich, wie verschieden sich die Verbindungen verhalten, in denen dasselbe Metall in verschiedener Werthigkeit auftritt. Dass solche complicirten Verhältnisse auch für andere Metalle bei Gegenwart von Sulfarseniten etc. vorkommen, ist sicher. Erze desselben chemischen und mineralogischen Charakters von verschiedenen Gegenden können sich also immer noch verschieden verhalten. Ein besonders wirksames Gegenmittel ist die Röstung, wodurch lösliche und unlösliche Sulfide in unlösliche Oxyde verwandelt werden, event. geht vor der Cyanidlaugerei ein Auslaugen der löslichen Sulfate vorher. Im ersteren Falle wird todteröstet. Sulfatisirendes Rosten lässt sich praktisch nicht immer in der gewünschten Weise ausführen und giebt verschiedene Resultate bei der Laugerei. Bei todterösteten Erzen ist der Cyanidverbrauch gering und allgemein eignen sich alle todterösteten Sulfide für die Cyanidlaugerei. Nach dem Rosten ist der Cyanidprocess billiger als die Chloration. Namentlich für arme Erze eignet sich der Cyanidprocess. Für reiche Erze muss speciell durch Versuche festgestellt werden, ob Cyanidlaugerei oder Chloration vorzuziehen ist. (Eng. and Mining Journ. 1897. 64, 580.) *nn*

Ueber Entzündlichkeit der Schlagwetter durch Stahl- und Steinfunkeln. Von J. Mayer. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1897. 45, 639.)

15. Electrochemie. Elektrotechnik.

Studien über die elektrolytische Trennung von Cadmium und Zink, Zink und Kobalt und Antimon und Zinn.

Von A. Waller.

Um Cadmium aus Zink-Cadmiumlösungen zu fällen, hat Verf. die von Classen vorgeschlagene, von Eliasberg durch den Versuch geprüfte Oxalatmethode angewendet. Die aus den Oxyden dargestellten reinen Chloride wurden mit Ammonium- und Kaliumoxalat gelöst und unter Erwärmen elektrolytirt. Als vorteilhafteste Temperatur fand Verf. 80—85°. Die Spannung darf höchstens um 0,3 V über die Zersetzungsspannung des Cadmiums hinausgehen, wenn nicht Zink mit ausfallen soll. Als noch zulässige Stromstärke berechnet Verf. 0,03 A. Er durfte bis 0,02 A gehen, ohne dass sich das Cadmium schwammig abschied. Zur Trennung von Zink und Kobalt benutzte er die Methode von Vortmann⁶⁾. Als Ausgangsproduct nahm er Kobalt-Kaliumsulfat und Zink-Ammoniumsulfat, löste die abgewogenen Salze in Wasser mit 6 g Seignettesalz, versetzte die Lösung mit 1—1,5 g Jodkalium, machte sie durch Zusatz von 10 ccm einer Natronlaugelösung, die 2—3 g Natriumhydrat enthielt, alkalisch, verdünnte auf 150 ccm und elektrolysirte bei 60—65° C., einer Spannung von etwa 2 V und einer Stromstärke von 0,05—0,1 A. Da es nicht zu vermeiden war, dass sich an der Anode etwas Kobaltoxyd abschied, so musste auch diese vor und nach der Analyse gewogen werden. Um Antimon von Zinn zu trennen, arbeitete Verf. nach den Vorschriften von Ost, indem er nur höhere Temperaturen anwendete. Die abgewogenen Mengen Antimon- und Zinnsalz wurden in etwa 80 ccm einer Lösung von vollkommen reinem Natriumsulfid gegeben, die Lösung mit soviel reiner Natronlauge versetzt, dass sie 2—3 g Natriumhydrat enthielt, auf 120 ccm verdünnt und bei etwa 65° der Elektrolyse unterworfen. Die Versuche ergaben, dass die Spannung den Werth von 0,7 V nicht überschreiten darf, wenn bei der angegebenen Temperatur und beliebiger Stromstärke die Trennung beider Metalle vor sich gehen soll. (Ztschr. Electrochem. 1897. 4, 241.) *d*

Vergoldung, Versilberung, Verkupferung und Vernickelung von Aluminium nach der Methode von Lanseigne und Leblanc. (L'Industr. électro-chim. 1897. 1, 68.)

17. Gewerbliche Mittheilungen.

Verwendung von Graphit als Schmiermittel⁷⁾.

Es ist bekannt, dass man Graphit bei warmlaufenden Lagern mit gutem Erfolge verwendet. Der Verschleiss an Wellen und Lagern war auf beigemischtem Quarz zurückzuführen. Die Erfahrung hat gezeigt, dass die Schmierfähigkeit des Graphits bedeutend vergrössert wird, wenn er in Flocken, statt in Pulverform, angewendet wird. Graphit in der schuppigen Form kommt jedoch nur auf Ceylon in beschränkter Menge und in den Gruben von Ticonderoga (Jersey City, N. Y.) vor. Das Verfahren, den Graphit in Flocken zu bringen und von jeder Spur Quarz zu befreien, ist complicirt. Flockiger Graphit kommt erst seit einigen Jahren in den Handel. Nach den Versuchen von R. H. Thurston ist Graphit im Wasser dreimal so wirksam, wie das beste Walrathöl, und sechsmal so wirksam, wie eine gleiche Menge Schmieröl. Die Erfahrung hat weiter gezeigt, dass keine Art von Schmiermittel das ruhige Arbeiten des Ventils und Kolbens so wirksam sichert, wie Graphit. (Glückauf 1897. 33, 899.) *nn*

⁶⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1894. 18, 171.

⁷⁾ Siehe auch Chem.-Ztg. Repert. 1897. 21, 56.