Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 26. Februar 1898. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 17.) No. 7. Jahrgang XXII.

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.

Untersuchungen Baker's über die Nichtvereinigung von trockenem Chlorwasserstoff und Ammoniak und die Dampfdichte des trockenen Salmiaks.

Von S. Gutmann.

Nach Baker soll absolut trockenes Ammoniak mit absolut trockenem Chlorwasserstoff sich nicht vereinigen, und absolut trockener Salmiak soll bei 360° undissociirt verdampfen. Verf. hat auf Veranlassung V. Meyer's die Versuche Baker's wiederholt und ist, obwohl seine Apparate eine grössere Garantie für die Trockenheit der Gase boten als die Baker's, nicht im Stande, die Ergebnisse des letzteren zu bestätigen. Die vollkommenste Trockenheit der Gase kann ihre Vereinigung nicht verhindern, wenn sie auch einen gewissen Einfluss auf den Gang der Reaction ausübt, indem der Verlauf derselben langsamer und weniger energisch wird.

Nach Baker kann Ammoniak über Phosphorsäureanhydrid getrocknet werden, wenn es zuvor durch gebrannten Kalk oder durch das Stas'sche Gemisch von Kupfer- und Kaliumoxyd getrocknet wurde. Ebenso soll Chlorwasserstoff über Phosphorsäureanhydrid getrocknet werden können, wenn er durch eine Reihe von Flaschen mit conc. Schwefelsäure geleitet worden ist. Die Versuche des Verf. ergeben dagegen, dass es unmöglich ist, die Gase unverändert durch Phosphorsäureanhydrid zu trocknen, da Ammoniak rasch und Chlorwasserstoff langsam von diesem Körper absorbirt wird, auch wenn die Gase noch so sorgfältig vorgetrocknet wurden. Die Absorption des Chlorwasserstoffes erfolgte immerhin so langsam, dass das Pentoxyd zum Trocknen desselben verwendet werden kann, zum Trocknen des Ammoniaks aber benutzte Verf. das Gemisch nach Stas.

Schliesslich fand Verf. durch Bestimmung der Dampfdichte des trockenen Salmiaks unter Benutzung des V. Meyer'schen Apparates in etwas modificirter Form und Verwendung von Anthrachinon als Heizmaterial, dass, im Gegensatze zu Baker's Angabe, trockener Salmiak bereits bei 280° dissociirt. (Lieb. Ann. Chem. *1898*. 299, 267.) *w*

Eine neue Methode der absoluten Gasmessung (Messen des reducirten Gasvolumens). Von Otto Bleier. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 3123.)

Ueber die neuere Entwickelung der Flammenbeleuchtung. Von H. Bunte. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 5.)

Ueber die chemischen Vorgänge bei der explosiven Zersetzung von mit Sauerstoffspendern vermischten Nitroverbindungen. Von Christian Göttig. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 25.)

Ueber die Regelmässigkeiten der Siedepunkte der isomeren aliphatischen Verbindungen. Von Alex Naumann. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 30.)

Eine neue Form eines Entladers für Funkenspectra von Lösungen. Von L. M. Dennis. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. 20, 1.)

Die Homogenität von Helium. Von William Ramsay und Morris W. Travers. (Chem. News *1898*. 77, 61.)

2. Anorganische Chemie.

Einige neue Ruthenocyanide und das Doppel-Ferrocyanid von Baryum und Kalium.

Von Jos. Lewis Howe und E. D. Campbell.

Die Verf. haben verschiedene neue Ruthenocyanide dargestellt, und in allen ist die Analogie mit den Ferrocyaniden vollkommen. Die Ruthenocyanide sind entschieden löslicher als die Ferrocyanide und daher schwerer zu krystallisiren. — Strontiumruthenocyanid, $Sr_2Ru(CN)_6$, $15H_2O$. Es wird erhalten durch Behandeln von Bleiruthenocyanid mit verdünnter Schwefelsäure und Neutralisiren der gebildeten Ruthenocyanwasserstoffsäure mit Strontiumhydroxyd. Es sind blassgelbe, längliche Platten, wahrscheinlich monoklin, sehr löslich in Wasser, leicht efflorescirend. Baryumkaliumruthenocyanid, $K_2BaRu(CN)_6$, $3H_2O$, erhalten durch Mischen von äquivalenten Lösungen der Baryum- und Kaliumsalze; blassbernsteingelbe bis farblose Rhomboëder, kaum unterscheidbar von dem entsprechenden Ferrocyanid, aber ganz löslich in Wasser. Baryumcäsiumruthenocyanid, $CsBaRu(CN)_6$, $3H_2O$, winzige, glänzende, gelblich-weisse bis farblose Krystalle, welche unter dem Mikroskope als Rhomboëder mit Winkel von 83° erschienen. Sie sind sehr unlöslich, selbst in heissem Wasser, und können nicht umkrystallisirt werden, da sie sich theilweise zersetzen unter Fällung einer blauen unlöslichen Substanz, wahrscheinlich $Ru(CN)_2$. Das Salz ist an der Luft beständig. Die Natrium-, Magnesium- und Calciumsalze wurden auch erhalten, sind aber wegen ihrer grossen Löslichkeit sehr schwer zu krystallisiren. Baryumkaliumferrocyanid, $K_2BaFe(CN)_6$, $3H_2O$, blassgelbe Rhomboëder. Das schwach lösliche Baryumferrocyanid wurde hergestellt durch Einwirkung von Baryumchlorid auf Kaliumferrocyanid; mit der äquivalenten Menge des Kaliumsalzes gemischt, wurde es in reichlich Wasser gelöst, dann eingedampft und abkühlen gelassen. Baryumcäsiumferrocyanid, $Cs_2BaFe(CN)_6$, $3H_2O$, erhalten durch Zersetzen von Baryumferrocyanid mit dem halben Aequivalente von Cäsiumsulfat in sehr verdünnter Lösung. Es krystallisirt in sehr kleinen, schwach gelblichweissen Rhomboëdern und ist sehr schwer löslich in Wasser. Seine heisse Lösung scheint beständig zu sein. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. 20, 29.) *γ*

Derivate von Siliciumtetrachlorid. Von Joseph F. X. Harold. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. 20, 13.)

3. Organische Chemie.

Entwässern des Alkohols durch Calciumcarbid.

Von Molinié.

Im Anschluss an die Mittheilung von Yvon[1]) betreffend Entwässerung des Alkohols durch Calciumcarbid bemerkt Verf., dass er in Gemeinschaft mit Rollin dies bereits 1896 ausgeführt habe. Aus Alkohol von 95—96° erhält man 100-proc. Alkohol, doch ist derselbe nicht zu gebrauchen wegen des fauligen Geruches, den man ihm nicht nehmen kann trotz Destilliren und Schütteln mit absorbirenden Metallpulvern. Dieser Geruch rührt ohne Zweifel von unreinen Producten des Carbids her, welche mit dem Alkohol reagiren unter Bildung von Nebenproducten, die einen so lebhaften Geruch besitzen, dass, als man diesen Alkohol zur Darstellung von Natriumäthylat benutzt hatte, auf welches man Aethyloxalat einwirken liess, um den Carbonsäureäther darzustellen, diese letztere Verbindung, obwohl im reinem Zustande sehr angenehm riechend, denselben Geruch besass wie der anfängliche Alkohol. Hiernach, sowie in Anbetracht des Preises für Carbid, dessen anzuwendende Menge ziemlich gross ist, glaubt Verf., dass dieses Verfahren nie zu industrieller Anwendung gelangen wird. (Rev. Phys. Chim. *1898*. 2, 140.) *γ*

Ueber die Methylirung des Hydrazinhydrates.

Von C. Harries und T. Haga.

1. Einwirkung von Methyljodid auf Hydrazinhydrat bei Gegenwart von Kalilauge. Schüttelt man das Hydrazinhydrat mit Jodmethyl in der Kälte, so verschwindet dasselbe nach kurzer Zeit; zersetzt man dann die entstandenen Jodhydrate durch Kalilauge und behandelt weiter mit Jodmethyl, so führt man zum Schlusse alles Hydrazinhydrat fast quantitativ in Trimethylazoniumjodid über. Als Zwischenproducte bei dieser Reaction treten nur Hydrazinjodhydrat, Methylhydrazin und *as*-Dimethylhydrazin, nicht aber symmetrisches Dimethylhydrazin und Trimethylhydrazin auf. Die Stufenfolge der Methylirung wird durch folgende Gleichungen wiedergegeben:

$$2\,NH_2.NH_2 + JCH_3 = JH,NH_2.NH_2 + NH_2.NH.CH_3$$
$$2\,CH_3.NH.NH_2 + JCH_3 = JH,NH_2.NH.CH_3 + NH_2.N(CH_3)_2$$
$$(CH_3)_2N.NH_2 + JCH_3 = J(CH_3)_3N.NH_2.$$

Das Trimethylazoniumjodid ist in Alkohol und Amylalkohol beim Kochen etwas löslich, es krystallisirt in schönen, gefiederten Blättern, ähnlich wie Salmiak, und zersetzt sich unter Schmelzen bei ca. 235°. Durch Behandlung des Azoniumjodids mit Silberoxyd und Eindampfen im Vacuum erhielten die Verf. das Trimethylazoniumhydroxyd, $OH(CH_3)_3N.NH_2$, eine weisse strahlige Masse, die stark alkalisch reagirt, begierig Kohlensäure anzieht und Fehling'sche Flüssigkeit nicht reducirt. Die Zerlegung dieses Azoniumhydroxydes durch die Hitze verläuft nicht glatt, als Hauptproducte bilden sich *as*-Dimethylhydrazin und Dimethylamin. Die Verf. empfehlen diese Methode zur Darstellung kleiner Mengen von *as*-Dimethylhydrazin. Zur Charakterisirung führten die Verf. letzteres in das Oxalat über; sie bemerkten hierbei, dass sich zur Isolirung, namentlich von kleinen Mengen der fetten Hydrazine, diese Oxalate gut eignen, da man sie quantitativ erhält, und sie nicht hygroskopisch sind, wie die Sulfate und Chlorhydrate. Das Trimethylazoniumjodid

[1]) Chem.-Ztg. *1898*. 22, 23.

wird durch 6-stündiges Erhitzen im Rohre mit Jodmethyl in Tetramethylammoniumjodid verwandelt:

$$(CH_3)_3JN.NH_2 + CH_3J = (CH_3)_4NJ + J + N + H_2.$$

Einwirkung von Methyljodid auf Hydrazinhydrat ohne Kalilauge. Bei einem Ueberschusse von Hydrazinhydrat gegen Methyljodid (2:1 bezw. 1,5) bildet sich Methylhydrazin und *as*-Dimethylhydrazin, aber gar kein oder nur wenig Azoniumsalz. Wenn man dagegen Jodmethyl im Ueberschusse gegen Hydrazinhydrat anwendet, so erhält man als Hauptbestandtheil, neben Hydrazinhydrojodid, Trimethylazoniumjodid. Die Verf. stellten ferner einige Verbindungen des Methylhydrazins her. Mit Benzaldehyd giebt Methylhydrazin zwei Condensationsproducte, je nachdem man mit einem Ueberschusse von Benzaldehyd oder der berechneten Menge arbeitet: Tribenzalmethylhydrazin $C_6H_5.CH:N.N.CH_3$ $C_6H_5.CH<$ $C_6H_5.CH:N.N.CH_3$ und normales Benzalmethylhydrazin $C_6H_5.CH=N.NH.CH_3$. — Einwirkung von Methyljodid auf Dikaliumformylhydrazin in wässeriger Lösung in der Kälte. Unter den Reactionsproducten befindet sich neben symmetrischem Dimethylhydrazin vor Allem Dimethyldiformylhydrazin vom Siedepunkte 50—65°, welches die Verf. isolirten. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 56.) *β*

Aethylnitramin und einige seiner Derivate.

Von H. Umbgrove und A. Franchimont.

Zur Darstellung eines reinen Aethylnitramins wird das Diäthyloxamid zunächst mittelst absoluter Salpetersäure in das Diäthyldinitrooxamid $\begin{matrix} CON{-}NO_2 \\ | \quad\quad \diagdown C_2H_5 \\ CON{-}NO_2 \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix}$, einen bei 35° schmelzenden Körper, welcher in Aether sehr leicht, schwer in Petroläther und Aethylalkohol löslich ist, übergeführt. Beim Eintragen des Diäthyldinitrooxamids in concentrirtes Ammoniak entsteht neben Oxamid eine Verbindung von Aethylnitramin mit Ammoniak, welche durch die nöthige Menge 10-proc. Schwefelsäure zersetzt wird. Durch Ausäthern wird das Aethylnitramin $C_2H_5.N{-}NO_2$ $\diagdown H$ der Lösung entzogen und hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers als ein in der Kälte in rhombischen Plättchen krystallisirender Körper, welcher bei + 6° schmilzt (also + 3° höher als die früher dargestellte Verbindung). Mit Kalium- und Natriumhydroxyd bildet das Aethylnitramin in alkohol. Lösung krystallisirende Verbindungen, welche leicht in Wasser löslich sind. Auch eine Lithium- und Silberverbindung dieses Nitramins wurde dargestellt, letztere durch Mischen äquivalenter, in Wasser gelöster Mengen von Aethylnitramin und Silbernitrat, wobei man so lange Ammoniak hinzufügt, als ein Niederschlag entsteht. Letzteren filtrirt man ab und erhält das Silbersalz beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser als kleine Schuppen. Durch Kochen des Aethylnitramins mit Aetzbaryt und Wasser, Einleiten von Kohlensäure und durch Zusatz von Alkohol zum Filtrat vom Baryumcarbonat-Niederschlage gewinnt man das Baryumsalz als kleine Schuppen. Die Zink-, Kobalt-, Nickel- und Kupferverbindungen des Aethylnitramins lassen sich durch Wechselwirkung des Baryumsalzes mit den Sulfaten der betreffenden Metalle erhalten und sind, mit Ausnahme des Nickelsalzes, gut krystallisirte Körper. Die wässerige Lösung der Kobaltverbindung ist purpurroth und scheidet beim Erhitzen einen blauen Niederschlag ab. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum über Chlorcalcium hinterbleibt die Kobaltverbindung als bräunlich-gelbe, rhombische Krystalle. Auch ein gut charakterisirtes Quecksilbersalz wurde durch Kochen von Aethylnitramin mit Wasser und gelbem Quecksilberoxyd erhalten. Zum Unterschiede der Silber- und Quecksilberverbindungen, welche sehr beständig sind, werden das Kupfer- und Zinksalz beim Kochen mit Wasser zersetzt. Lässt man auf Aethylnitraminkalium Methyljodid bei Gegenwart von Methylalkohol zunächst in der Kälte, später unter Erhitzen auf dem Wasserbade einwirken, so erhält man als Hauptreactionsproduct das Methyläthylnitramin $C_2H_5{-}N{-}NO_2$ $\diagdown CH_3$, welches mit dem durch Wechselwirkung von Aethyljodid und Methylnitraminnatrium dargestellten Aethylmethylnitramin identisch ist. Beide Körper werden beim Erhitzen mit Kalilauge unter Abspaltung von Aethylamin zersetzt. Das Diäthylnitramin $C_2H_5N{-}NO_2$ $\diagdown C_2H_5$ bildet sich beim Erhitzen von Aethylnitraminkalium mit Aethyljodid. Wie bereits bekannt, ist das Diäthylnitramin Alkalihydroxyden gegenüber sehr widerstandsfähig. Beim Erhitzen mit 10-proc. Lauge auf 150—160° tritt jedoch Zersetzung ein unter Bildung von Aethylamin, salpetriger Säure und harzartigen Flocken. Letztere sind jedenfalls nichts Anderes als Aldehydharz, welches durch Zersetzung des sich bildenden Acetaldehyds mit Alkali entstanden ist. Wendet man bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf Aethylnitramin an Stelle der Alkalisalze die Silberverbindung an, so entstehen vorwiegend die Iso-Verbindungen, von welchen die Verf. das Iso-Methyläthylnitramin als eine farblose, unter einem Drucke von 20 mm bei 36—38° siedende Flüssigkeit, und das Iso-Diäthylnitramin dargestellt haben, welch letzteres zwischen 46 und 50° bei 18 mm Druck destillirt. Von den oben beschriebenen Verbindungen unterscheiden sich die beiden letzteren Körper durch ihr Verhalten gegen eine Lösung von *α*-Naphthylamin, welche sie roth färben, und durch ihre starke Reactionsfähigkeit gegenüber Schwefelsäure. Beim Erhitzen mit Kalilauge liefern die Iso-Verbindungen weder Amin, noch salpetrige Säure, sondern freien Stickstoff, Alkohol und Aldehyd, welch letzterer durch Alkali theilweise verharzt wird. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge *1897*. **16**, 385.) *st*

Ueber zwei Isomere des Methyläthylnitramins.

Von H. Umbgrove und A. Franchimont.

Von dem Methyläthylnitramin sind zwei Isomere möglich, das eine, schon beschriebene, entsteht durch Einführung einer Methylgruppe in das Aethylnitraminsilber, das zweite wurde in der Weise erhalten, dass man Methylnitraminsilber und Aethyljodid bei Gegenwart von Aether einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur, alsdann bei 50° auf einander einwirken liess und, nachdem das abgeschiedene Jodsilber abfiltrirt war, den Aether abdestillirte. Durch fortgesetzte fractionirte Destillation konnte eine geringe Menge des gewöhnlichen Aethylmethylnitramins erhalten werden, das Hauptreactionsproduct bildete jedoch ein unter 16 mm Druck bei 35° siedendes Isomeres des aus Aethylnitraminsilber und Methyljodid erhaltenen Körpers. Den beiden Iso-Verbindungen gaben die Verf. vorläufig folgende Structurformeln:

I. Aus Aethylnitraminsilber erhalten: $C_2H_5.N=N<^{O}_{OCH_3}$

II. Aus Methylnitraminsilber erhalten: $CH_3.N=N<^{O}_{OC_2H_5}$

d. h. sie nehmen an, dass in den Iso-Verbindungen das Alkyl, welches an Stelle des Silbers eingetreten ist, an Sauerstoff, das Alkyl des ursprünglichen Nitramins an Stickstoff gebunden sei. Diese beiden Isomeren unterscheiden sich nur wenig bezüglich ihres Siedepunktes und specifischen Gewichtes von einander, ganz verschieden verhalten sie sich jedoch beim Erhitzen mit Kalilauge. Das Iso-Aethylmethylnitramin $CH_3.N<^{O}_{OC_2H_5}$ lieferte ausser der fast quantitativen Menge freien Stickstoffs eine fast farblose Flüssigkeit, welche, neben geringen Mengen Methylalkohol, Aethylalkohol und Ameisensäure enthielt. Diese Reaction wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$2(CH_3N_2O_2C_2H_5) + KOH = 2N_2 + 2C_2H_5OH + CH_3OH + HCOOK.$$

Die Bildung des Methylalkohols und der Ameisensäure konnte auch secundär, d. h. durch Einwirkung von Alkali auf zuerst entstandenen Formaldehyd stattgefunden haben. Beim Erhitzen des Iso-Methyläthylnitramins $C_2H_5.N<^{O}_{OCH_3}$ mit Kalilauge war die alkalische Flüssigkeit durchsetzt mit rothbraunem Aldehydharz; neben freiem Stickstoff bestand das Reactionsproduct vorwiegend aus Methylalkohol. Hieraus ist ersichtlich, dass bei der Spaltung der isomeren aliphatischen Nitramine das an Stickstoff gebundene Alkyl Aldehyd, das wahrscheinlich an Sauerstoff gekettete Alkyl aber den entsprechenden Alkohol liefert. Betrachtet man die besprochenen Nitramine als Ester der Säure $CH_3{-}N{-}N{-}OR$ $\diagdown\ /$ O, so müsste letztere bei der Verseifung der Ester entstehen; auf Grund der erhaltenen Resultate wäre diese Säure aber so unbeständig, dass sie sich sogar in Form ihrer Salze sofort zersetzte. Da die Metallverbindungen des Methylnitramins sich jedoch als ganz beständige Körper erwiesen haben, so erscheint es wenig wahrscheinlich, dass die zugehörige Säure das bekannte Methylnitramin ist. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge *1897*. **16**, 401.) *st*

Beiträge zur Kenntniss der Zusammensetzung des Wollfettes. V.

Von L. Darmstaedter und J. Lifschütz.

Nach Abscheidung des Wachses (siehe vorige Mittheilung[2]) erhielten die Verf. das bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssige Weichfett, welches die charakteristische Hauptgruppe des Wollfettes bildet und 85—90 Proc. desselben ausmacht. Im Gegensatze zum Wollfettwachs, wo der Säure-Bestandtheil über 65 Proc. beträgt, ist dieser Bestandtheil im Weichfett in viel geringerer Quantität vertreten (ca. 40—45 Proc.). Während für das Wollfettwachs die Lanocerinsäure (Schmelzp. 104°) und Lanopalminsäure (88°) charakteristisch sind, und die Säuremasse überwiegend aus hochschmelzenden (72—104°) Säuren besteht und nur wenige Proc. flüssiger Säuren enthält, enthält das Weichfett weder Lanocerinsäure noch Lanopalminsäure und charakterisirt sich durch einen hohen Gehalt an der bereits bei den Säuren des Wollfettwachses erwähnten öligen Säure (ca. 40 Proc. des sauren Theils). Dagegen erhält man auch hier wie beim Wachs erhebliche Mengen Myristin- und Carnaubasäure. Unter den Alkoholen des Weichfettes wurden in geringer Menge Carnaubyl- und Cerylalkohol nachgewiesen. Sehr charakteristisch für das Weichfett ist sein bedeutender Gehalt an einem Alkohol, der unter den Alkoholen des Wollfettwachses gänzlich fehlt. Die Eigenschaften und Reactionen lassen diesen Körper identisch erscheinen mit dem von Schulze[3]) beschriebenen Isocholesterin, doch stimmen seine Krystallform, Löslichkeit und Zusammensetzung nicht mit demselben überein.

[2]) Chem.-Ztg. Repert. *1896*. **20**, 178. [3]) Journ. prakt. Chem. *1873*. **7**, 163.

Die Säuren des Wollfettwachses betreffend, tragen die Verf. noch Folgendes nach: Bei Trennung der Wachsalkohole von den Seifen erhielten sie aus dem Petrolätherauszuge eine kleine Menge eines krystallinischen Niederschlages (ca. 2 Proc. des Wachses). Aus demselben erhielten die Verf. ein krystallinisches Pulver, dessen Eigenschaften und constanter Schmelzpunkt (78—79°) lebhaft an die Cerotinsäure erinnern. Die Elementaranalysen stimmen gut zur Formel $C_{27}H_{54}O_2$; auch die Säurezahl stimmt zu dieser Formel. Trotzdem möchten die Verf. vorläufig die Identität dieser Säure mit der Cerotinsäure des Bienenwachses nicht aussprechen, da sie einige Differenzen in ihrem Verhalten zu Lösungsmitteln beobachtet haben. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 97.) *β*

Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Harnsäure.

Von K. Weber und B. Tollens.

Zu 50 g 40-proc. Formaldehyd, der im Glycerinbade auf 100—110° erhitzt wurde, setzte man unter häufigem Schütteln so lange Harnsäure, als dieselbe noch in Lösung ging. Bei etwa 5-stündigem Erhitzen wurden so 22 g Harnsäure in Lösung gebracht. Bei der Reaction zwischen beiden Körpern entstehen ein krystallinisches, schwer lösliches Additionsproduct $C_7H_8N_4O_5$ aus 1 Mol. Harnsäure und 2 Mol. Formaldehyd und ein amorphes, sehr leicht lösliches Product (oder mehrere), das auf 1 Mol. Harnsäure 4—5 Mol. Formaldehyd enthält. Dieses Product geht beim Lösen und Kochen mit Wasser unter Abgabe von Formaldehyd in das erstgenannte über, und auch diese Diformaldehydharnsäure wird beim Kochen mit viel Wasser stets schwerer löslich, indem sich augenscheinlich unter Abspaltung von Formaldehyd Harnsäure zurückbildet. Salze der Diformaldehydharnsäure lassen sich nur schwierig gewinnen; die Verf. beschreiben das Baryum- und das Calciumsalz. — Eigenthümlich ist, dass Harnsäure und Formaldehyd ein Additionsproduct geben und kein Eintritt von Methylen unter Wasserabscheidung stattfindet, wie beim Ammoniak und bei zahlreichen Aminen. Weiter ist die grosse Löslichkeit der an sich so schwer löslichen Harnsäure in dem 40-proc. Formaldehyd bemerkenswerth; dieselbe beruht wohl auf ähnlichen Gründen, wie das Lösungsvermögen des Hexamethylentetramins für Harnsäure, auf Grund dessen Nicolaier diesen Körper unter dem Namen „Urotropin“ in den Arzneischatz eingeführt hat. (Lieb. Ann. Chem. *1898*. **299**, 340.) *w*

Zur Kenntniss der zweifach gebromten Bernsteinsäure.

Von W. Lossen.

In seinen „Untersuchungen über organische Säuren“ kommt Kekule bezüglich der Zersetzung der Dibrombernsteinsäure zu dem Ergebniss, dass alle dibrombernsteinsauren Salze beim Kochen ihrer wässerigen Lösung Zersetzung erleiden unter Bildung von Brommetall, und dass die Natur der bei diesen Zersetzungen entstehenden Producte abhängig ist von der Natur der zur Zersetzung angewandten Basen. Je nachdem das Natronsalz, Barytsalz oder Silbersalz vorliegt, soll die Zersetzung im Sinne folgender Gleichungen erfolgen:

1. $C_4H_4Br_2O_4 + H_2O = \underset{\text{Monobromäpfelsäure}}{C_4H_5BrO_5} + HBr$
2. $C_4H_4Br_2O_4 = \underset{\text{Monobrommaleïnsäure}}{C_4H_3BrO_4} + HBr$
3. $C_4H_4Br_2O_4 + 2H_2O = \underset{\text{Weinsäure}}{C_4H_6O_6} + 2HBr$

Eine vom Verf. gemeinsam mit Reisch, Mendthal, Riebensahm und Schwarzenberger angestellte Untersuchung hat ergeben, dass eine von Kekule nicht beobachtete Zersetzung der Dibrombernsteinsäure nach der Gleichung:

$$C_4H_4Br_2O_4 + H_2O = \underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O} + 2HBr + CO_2$$

erfolgt. Nach dieser Gleichung und nach den von Kekule aufgestellten Gleichungen 2 und 3 zersetzte sich die mit Kali, Baryt oder Kalk neutralisirte Dibrombernsteinsäure, ohne dass ein wesentlicher Einfluss der Base auf den Verlauf der Zersetzung mit Bestimmtheit nachzuweisen war; keinesfalls findet ein solcher in dem von Kekule angenommenen Grade statt. Auch das Silbersalz verhält sich nicht viel anders. Die verschiedenen Zersetzungen verlaufen neben einander, und der Betrag, in welchem sie vor sich gehen, ist abhängig von der Menge des Wassers, mit welchem die Salze gekocht werden, nicht aber oder nicht wesentlich von der Natur der Base. Eine Zersetzung nach Gleichung 1 wurde nicht beobachtet; wird hierdurch auch nicht die Nichtexistenz einer Monobromäpfelsäure bewiesen, so ist doch diese Säure so lange aus der Reihe der dargestellten Verbindungen zu streichen, bis nicht bessere Beweise als bisher für ihre Existenz erbracht werden. Kekule's Angabe, dass das Kalksalz der beim Kochen dibrombernsteinsaurer Salze mit Wasser entstehenden Weinsäure stets mit 3 Mol. Wasser krystallisirt, ist irrig. Die Säure ist stets ein Gemenge von Mesoweinsäure und Traubensäure. (Lieb. Ann. Chem. *1898*. **300**, 1, 5, 31, 40.) *w*

Darstellung der Phenylglyoxylsäuren durch Entmethylirung. Synthese des Vanillins.

Von L. Bouveault.

Verf. untersuchte die Einwirkung von Kali auf die Glyoxylsäuren, welche er erhielt bei der Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf die Methyläther von Phenolen oder Diphenolen. — *p*-Oxyphenylglyoxylsäure. Rohe Anisoylglyoxylsäure wurde im Autoklaven aus Bronze mit dem gleichen Gewichte Aetzkali, gelöst im doppelten Gewichte Wasser, 12 Stunden lang auf 170° erhitzt. Das Reactionsproduct, verdünnt und angesäuert, gab keine Fällung; man schüttelt es nun zu wiederholten Malen mit Aether aus. Diese Aethermengen werden gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen, um jede Spur einer Mineralsäure zu entfernen, und destillirt. Es bleibt eine ölige Säure zurück, die viel Wasser festgehalten hat; man trocknet sie, indem man sie mehrere Stunden bei 100° im Vacuum hält. Der Rückstand, welcher vollkommen krystallisirt ist, wird mit kochendem Benzol und Chloroform behandelt, dann in Aether, dem man Benzol zufügt, gelöst. Es schlagen sich schöne, harte Krystalle von *p*-Oxyphenylglyoxylsäure $C_8H_6O_4$ vom Schmelzp. 172—173° nieder. Diese Säure ist sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther. Sie ist eine sehr energische Säure; sie ist nicht nur neu, sondern stellt auch eine neue complexe Function dar, für welche man bisher nur einen einzigen Repräsentanten, die von Baeyer indirect erhaltene *o*-Oxyphenylglyoxylsäure, kannte. Die Benzollösung, welche zum Erschöpfen der *p*-Oxyphenylglyoxylsäurekrystalle diente, enthält ausser dieser ihre Isomere, die Metasäure. — Vanillin. Verf. suchte nun die Vanilloylcarbonsäure zu erhalten durch Behandlung der rohen Veratrylcarbonsäure unter denselben Verhältnissen. Durch Erhitzen auf 160—170° erhielt er die erwartete Vanilloylcarbonsäure, aber immer gemischt mit unveränderter Veratrylcarbonsäure und Protocatechucarbonsäure, welche von der gänzlichen Entmethylirung herrührte. Dieses Säuregemisch wurde mit einem Ueberschusse von Dimethylanilin bis zum Sieden des letzteren ca. 1 Stunde erhitzt. Die braune Masse mit starkem Vanillegeruch wird mit kochender verdünnter (10-proc.) Schwefelsäure aufgenommen. Die stark gefärbte schwefelsaure Lösung wird wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird dann ihrerseits mit Natriumcarbonat gewaschen, welches die freien Säuren und das Vanillin aufnimmt. Die alkalische Lösung wird angesäuert und von Neuem mit Aether geschüttelt; die ätherische Lösung wird dann mit Bisulfit gewaschen, welches das Vanillin allein auflöst. Man extrahirt dieses aus der Bisulfitlösung, indem man letztere mit Salzsäure zersetzt und mit Aether ausschüttelt; das Vanillin wird dann im Vacuum destillirt und aus Petroläther umkrystallisirt. (Bull. Soc. Chim. *1898*. 3. sér. **19**, 75.) *γ*

Abbau der Galaktose.

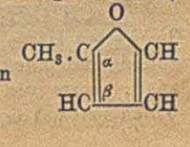
Von A. Wohl und E. List.

Die Verf. gelangen beim Abbau der Galaktose auf dem Wege über das Galaktosoxim, Pentacetylgalaktonsäurenitril, Pentoseacetamidverbindung zu einer Pentose, welche sich als identisch mit der Lyxose von E. Fischer und O. Bromberg[4]) erwies. Hierdurch ergab sich auch die Richtigkeit der von E. Fischer für die d-Galaktose aufgestellten sterischen Formel $CH_2(OH).\underset{H}{C}.\underset{OH}{C}.\underset{OH}{C}.\underset{H}{C}.CHO$. Die vorliegende Arbeit bringt eine schlagende Bestätigung für die Berechtigung der Schlüsse, mit Hülfe deren E. Fischer die sterischen Formeln der Dulcitreihe abgeleitet hat. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. **30**, 3101.) *β*

Ueber die Aufspaltung des Sylvans zum Aldehyd der Lävulinsäure, Pentanonal. Untersuchungen über Bestandtheile des Buchentheers. I.

Von C. Harries.

Aus dem leichtflüchtigen Antheile der Theeröle von Pinus sylvestris hat Atterberg vor längerer Zeit einen Körper isolirt, für welchen er die Formel C_5H_6O aufstellte. Er erkannte ihn als Methylfuran und legte ihm den Namen Sylvan bei. Verf. hat nun gefunden, dass dieser Körper auch aus dem von 60—70° siedenden Bestandtheile des Buchentheerkreosots gewonnen werden kann. Derselbe wird zur Entfernung der Aldehyde und Ketone mit Natriumbisulfit erschöpft, der Rückstand mit Natronlauge geschüttelt und dann mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nun wird mit einem Le Bel'schen Colonnenapparate fractionirt. Durch anhaltendes Kochen der zwischen 60—70° siedenden Oele mit metallischem Natrium und Fractioniren erhielt Verf. das Sylvan vom Siedep. 65° unter 759 mm Druck, spec. Gew. 0,827 bei 18° (bezogen auf Wasser von 18°). Es ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruche, welche sich bei 24-stünd. Stehen hellgelb färbt. Diese gelbe Farbe kann man durch Zusatz einer ganz geringen Menge alkoholischer Salzsäure sofort entfernen. — Durch Aufspaltung des Sylvans mit methylalkoholischer Salzsäure konnte Verf. den Aldehyd der Lävulinsäure, Pentanonal $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CHO$, erhalten. Das Pentanonal ist ein leicht bewegliches, farbloses, lichtbrechendes Liquidum, von nicht unangenehm aldehydartigem, etwas stechendem Geruche. Es erstarrt noch nicht bei —21°, spec. Gew. 1,0156 bei 16°. Verf. geht dann noch auf verschiedene Derivate des Lävulinaldehyds ein. Hieraus geht hervor, dass das Sylvan *α*-Methylfuran ist und die Constitution

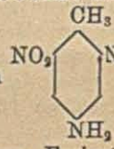
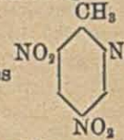
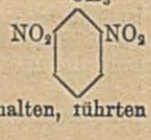
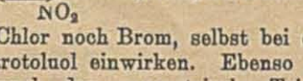


[4]) Chem.-Ztg. Repert. *1896*. 20, 127.

hat. — Auch das Furan hat Verf. in analoger Weise aufzuspalten gesucht; er erhielt ein Oel, welches nach dem Verseifen alle Eigenschaften eines Dialdehyds der Bernsteinsäure, wie erwartet war, zeigte. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* **31**, 37.) *β*

Ueber die Darstellung von *o-o*-Dinitrotoluol.

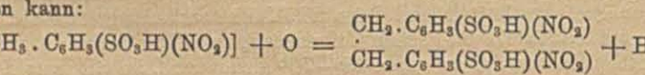
Von A. Holleman und J. Boeseken.

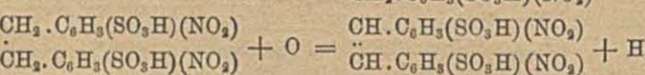
Eine befriedigende Ausbeute (20 Proc.) an Dinitrotoluol liefert das symmetrische Trinitrotoluol in folgender Weise: 50 g Trinitrotoluol werden mit 100 ccm 95-proc. Alkohol angerieben und langsam unter Umschütteln und Kühlung mit 60—70 ccm einer aus 20-proc. Ammoniak bereiteten Ammonsulfhydratlösung versetzt. Das Ende der Reaction wird daran erkannt, dass ein mit Bleiacetatlösung befeuchtetes Papier, das man über die Flüssigkeit hält, nur langsam gebräunt wird. Ein allenfalls vorhandener Ueberschuss von Schwefelammonium kann durch etwas Trinitrotoluol gebunden werden. Das Reactionsgemisch wird zur Trockne eingedampft, die rothbraune Masse wiederholt mit kochender Salzsäure von 1,055 spec. Gewicht ausgezogen, und aus dieser Lösung das gebildete Dinitrotoluidin  mit Ammoniak gefällt. Durch Umkrystallisiren aus 40-proc. Essigsäure erhält man den Körper als rothgelbe Nadeln, die bei 171° schmelzen. Aus den Mutterlaugen des symmetrischen Dinitrotoluidins lässt sich noch ein Isomeres  , mit dem Schmelzpunkte von 155° gewinnen. Um die Amidgruppe des Dinitrotoluidins zu eliminiren, löst man 1 g des Körpers in 10 ccm conc. Schwefelsäure, verdünnt unter Kühlung mit demselben Volumen Wasser und fügt, nachdem man auf 0° abgekühlt hat, unter Umschütteln die berechnete Menge einer conc. Natriumnitritlösung hinzu. Das Reactionsproduct wird so schnell als möglich in 25 ccm siedenden 96-proc. Alkohol eingetragen, wobei lebhaftes Aufbrausen eintritt, und alsdann das Ganze in Wasser gegossen. Das vicinale Dinitrotoluol reinigt man durch Destillation im Wasserdampfstrome und durch Umkrystallisiren aus Petroläther, wobei man die Verbindung als schöne, bei 66° schmelzende Krystalle erhält. Versuche, aus dem *o-o*-Dinitrotoluol  das Dinitrophenylnitromethan  zu erhalten, führten zu keinem Resultate, da weder Chlor noch Brom, selbst bei einer Temperatur von 200° auf das Dinitrotoluol einwirken. Ebenso indifferent gegen Halogene verhält sich auch das symmetrische Trinitrotoluol. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge *1897.* **16**, 425.) *st*

Ueber die Oxydation von Paranitrotoluolsulfosäure.

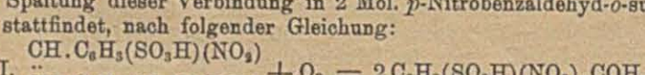
Von Arthur G. Green und André R. Wahl.

Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher *p*-Nitrotoluolsulfosäure in Dibenzyl- und Stilben-Derivate übergeführt wird durch intramoleculare Oxydation der Methylgruppe auf Kosten des Sauerstoffs der Nitrogruppe, liess es möglich erscheinen, ähnliche Condensationen durch Anwendung äusserer Oxydationsmittel in alkalischer Lösung vorzunehmen. Diese Annahme wurde durch Versuche bestätigt, es zeigte sich, dass man je nach dem Grade der Oxydation und den Reactionsbedingungen entweder Dinitrodibenzyldisulfosäure oder Dinitrostilbendisulfosäure erhalten kann:





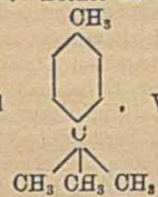
Das beste Oxydationsmittel für diese Reactionen ist unterchlorigsaures Natron, man kann jedoch auch Natriumsuperoxyd, Ammoniumpersulfat, Bleisuperoxyd etc. anwenden oder die Oxydation in alkalischer Lösung in der Anodenzelle elektrolytisch vornehmen. — Später fanden die Verf. noch, dass bei weiterer Oxydation von Dinitrostilbendisulfosäure in alkalischer oder neutraler Lösung (am besten mit $KMnO_4$) eine glatte Spaltung dieser Verbindung in 2 Mol. *p*-Nitrobenzaldehyd-*o*-sulfosäure stattfindet, nach folgender Gleichung:



Die besten Bedingungen für die Bildung der Dinitrodibenzyldisulfosäure sind eine nicht zu hohe Temperatur und ein grosser Ueberschuss von Natronlauge, worin die einmal gebildete Dinitrodibenzyldisulfosäure fast unlöslich ist und dadurch vor weiterer Oxydation geschützt bleibt. Die besten Bedingungen für die zweite Reaction sind weniger Natronlauge, eine höhere Temperatur und ein Ueberschuss von unterchlorigsaurem Natron über die theoretisch nöthige Menge. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 3097.) *β*

Ueber das tertiäre Parabutyltoluol und einige seiner Derivate.

Von A. Verley.

Verf. hat constatirt, dass, wenn man ein Gemisch eines aromatischen Kohlenwasserstoffes (Benzol, Toluol, Xylol etc.) mit Isobutylalkohol in rauchender Schwefelsäure schüttelt, man sehr leicht die Bildung von substituirten Isobutylderivaten unter Abscheidung von Wasser erreicht. So wird z. B. das Isobutyltoluol folgendermaassen erhalten: Man mischt 1 kg Toluol und 250 g Isobutylalkohol und setzt in kleinen Portionen unter beständigem Bewegen 1 kg Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydrid hinzu. Man schüttelt $^3/_4$ Stunde; nach dieser Zeit behandelt man das Gemisch mit Wasser, decantirt den oben schwimmenden Theil, welchen man destillirt, und sammelt so durch Fractioniren aus den angegebenen Mengen ca. 300 g eines bei 190° siedenden Körpers. Letzterer besitzt einen ziemlich angenehmen Geruch, weniger durchdringend als der des Baur'schen tertiären Butyltoluols. Er siedet bei 190°, unter 25 mm bei 94°. Dichte = 0,8771 bei 0°. Wie Verf. weiter zeigt, ist seine Formel  . Verf. hat ferner eine Anzahl von Derivaten dieses Körpers dargestellt: ein Nitroderivat, ein Bromderivat des tertiären Parabutyltoluols, *p*-Isobutylbenzylalkohol, *p*-Isobutylbenzylacetat, *p*-Butylbenzaldehyd, *p*-Butylbenzoësäure. In analoger Weise erhielt Verf. das Isobutylbenzol (neben Diisobutylbenzol) und Derivate desselben. (Bull. Soc. Chim. *1898.* 3. sér., **19**, 67.) *γ*

Ueber einige Amide der aromatischen Sulfosäuren.

Von F. Schreinemakers.

Von den bisher nicht bekannten Amiden der Phenolsulfosäuren stellte Verf. das Amid der Paraphenolsulfosäure dar, indem er das Natronsalz der entsprechenden Sulfosäure in das Benzoylderivat, dieses durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in das Sulfochlorid $C_6H_4<^{O.CO.C_6H_5}_{SO_2Cl}$ überführte, welch letzteres durch Ammoniak in das Amid $C_6H_4<^{OCOC_6H_5}_{SO_2NH_2}$ umgesetzt wird. Wendet man einen Ueberschuss von Ammoniak an oder erwärmt das Reactionsproduct, so tritt Spaltung des Benzoylparaphenolsulfonamids unter Bildung von Benzamid ein. Das freie Paraphenolsulfonamid wird durch mehrstündiges Kochen der Benzoylverbindung mit Barytwasser, Fällen des überschüssigen Baryums mittelst Kohlensäure, in Lösung erhalten, deren Abdampfrückstand man mit Aether extrahirt. Beim Umkrystallisiren des Aetherrückstandes aus Alkohol oder Wasser hinterbleibt das Paraphenolsulfonamid $C_6H_4<^{OH}_{SO_2NH_2}$ als ein bei 176—177° schmelzender Körper. In analoger Weise wie diese Verbindung wurden auch alkylirte Amide verschiedener anderer aromatischer Sulfosäuren gewonnen, so das Mesithylensulfomethyl- und -dimethylamid, welche von wässeriger Kalilauge nicht oder nur wenig angegriffen werden. Diese alkylirten Amide, sowie die im Folgenden erwähnten Körper haben die Eigenschaft, beim Erhitzen mit Wasser eine neue flüssige Modification zu bilden, welche mit Wasser nicht mischbar ist; dieser Uebergang erfolgt bei dem Mesitylensulfonmethylamid bei 76—77°, bei dem Dimethylamid zwischen 40 und 41°. Der Zusatz eines anderen Körpers zur wässerigen Lösung der alkylirten Sulfonamide kann die Umwandlungstemperaturen dieser Körper beeinflussen, und zwar steigt diese Temperatur, falls der dritte Körper in der schwächeren Lösung in hohem Maasse löslich ist; löst sich der dritte Körper reichlich in der conc. Lösung, so wird die Umwandlungstemperatur, d. h. die Temperatur, bei welcher manche, zunächst in flüssigem Zustande erhaltenen organischen Körper überhaupt nur erstarren können, herabgedrückt. Das Pseudocumolsulfonmethylamid und das Pseudocumolsulfondimethylamid haben insofern Interesse, als die Schmelzpunkte dieser Körper, entgegen der allgemeinen Regel, bei niedrigerer Temperatur liegen als derjenige des Pseudocumolsulfonamids. Letztere Verbindung schmilzt bei 176°, das Methylderivat bei 91° und das Dimethylderivat bei 116°. Das Metaxylolsulfonmethylamid und Metaxylolsulfondimethylamid bilden krystallisirte Körper, von denen besonders die Dimethylverbindung nur sehr schwierig krystallisirt. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge *1897.* **16**, 411.) *st*

Oxydation des Naphthalins mittelst Permanganat. Von John Procházka. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 3108.)

Ueber die angebliche Synthese des Xanthins aus Cyanwasserstoff. Von Emil Fischer. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 3131.)

Ueber die sauren Salze des Mono- und Dimethylanilins. Von Roland Scholl und R. Escales. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 3134.)

Ueber eine Farbstoffgruppe aus Anhydrobisdiketohydrinden. Von C. Liebermann. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* 30, 3137.)

Reactionen des Camphorchinons. Von O. Manasse u. E. Samuel. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* 30, 3157.)

Studien über Verkettungen. XXIV. Das Benzylamin. XXV. Das Monomethylanilin. XXVI. Das Aethylanilin. Von C. A. Bischoff. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* 30, 3169, 3174, 3178.)

Ueber die Einwirkung von Benzhydrazid auf Glukose. Von Georg Pinkus. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 31.)

Ueber einige Synthesen mit Chlorfumarsäureester. Von W. Beckh. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 47.)

Ueber die stickstofffreien Spaltungsproducte des Morphins. Von E. Vongerichten. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 51.)

Nitrirung von Kohlenhydraten. Von W. Will und F. Lenze. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 68.)

Ueber die Einwirkung der Halogene auf aliphatische Amine und die Darstellung ihrer Perhalide. Von James F. Norris. (Amer. Chem. Journ. *1898.* 20, 51.)

Ueber Acylimidoester. Von H. L. Wheeler, P. T. Walden und H. F. Metcalf. (Amer. Chem. Journ. *1898.* 20, 64.)

Bemerkung über Doppelsalze der Anilide mit Kupferchlorür und Kupferbromür. Von W. J. Comstock. (Amer. Chem. Journ. *1898.* 20, 77.)

Die Coffeïnverbindung in der Kola. II. Kolatannin. Von James W. T. Knox u. A. H. Prescott. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898.* 20, 34.)

Neue charakteristische Derivate des Geraniols und des Citronellols. Von J. Flatau und H. Labbé. (Bull. Soc. Chim. *1898.* 3. sér. 19, 83.)

Darstellung von Natriumcarbid und Mononatriumacetylen. Von Camille Matignon. (Bull. Soc. Chim. *1898.* 3. sér. 19, 112.)

Einwirkung von Natrium auf Acetylen. Von Camille Matignon. (Bull. Soc. Chim. *1898.* 3. sér. 19, 114.)

Beitrag zum Studium der Sulfonderivate des Camphors. Von A. Reychler. (Bull. Soc. Chim. *1898.* 3. sér. 19, 120.)

Ueber einige neue Derivate des Brenzcatechins. Von H. Cousin. (Journ. Pharm. Chim. *1898.* 6. sér. 7, 102.)

Ueber das Ditolylphthalid. Von H. Limpricht. (Lieb. Ann. Chem. *1898.* 299, 286.)

Ueber die *p*-Toluyl-*o*-benzoësäure und ihre Derivate. Von H. Limpricht. (Lieb. Ann. Chem. *1898.* 299, 300.)

Ueber Formaldehyd- oder Methylenderivate einiger mehrwerthiger Alkohole und Säuren der Zuckergruppe. Von K. Weber und B. Tollens. Bereits in der „Chemiker-Zeitung" mitgetheilt[5]). (Lieb. Ann. Chem. *1898.* 299, 316.)

Zur Kenntniss des 2,5-Dichlorbenzaldehyds. Von R. Gnehm und R. Schüle. (Lieb. Ann. Chem. *1898.* 299, 347.)

Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf das Hexachlorketo-R-penten von 28° Schmelzpunkt. Von Th. Zincke und A. Rhode. (Lieb. Ann. Chem. *1898.* 299, 347.)

Ueber Chlor- und Bromderivate des β-Naphthylamins. Von Ad. Claus und V. Jäck. (Journ. prakt. Chem. *1898.* 57, 1.)

Ueber die flüssigen Fettsäuren des Seehundsfettes. Von E. Ljubarsky. (Journ. prakt. Chem. *1898.* 57, 19.)

Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Elaïdinsäure. Von A. Tscherbakoff und A. Saytzeff. (Journ. prakt. Chem. *1898.* 57, 27.)

Ueber den dreiwerthigen Alkohol aus Allyldipropylcarbinol. Von Al. Bogorodsky. (Journ. prakt. Chem. *1898.* 57, 35.)

Ueber das Methyldiäthyläthylen. Von M. Saytzeff jun. (Journ. prakt. Chem. *1898.* 57, 38.)

Ueber das Allyläthylphenylcarbinol. Von Al. Bogorodsky und J. Ljubarsky. (Journ. prakt. Chem. *1898.* 57, 44.)

4. Analytische Chemie.

Eine Methode zur maassanalytischen und gasometrischen Bestimmung von Hydroxylamin und Hydrazin.

Von K. A. Hofmann und F. Küspert.

Die Verf. bestimmen sowohl Hydroxylamin, als auch Hydrazin durch Oxydation mit verdünnter, schwefelsaurer Vanadinlösung, Auffangen des entwickelten Stickstoffs und Rücktitration der theilweise zu Vanadylsulfat reducirten Lösung mit Permanganat. Die Reactionen verlaufen, wie folgt:

$$\text{I.}\quad 2\,NH_3O + O = N_2 + 3\,H_2O.$$
$$\text{II.}\quad N_2H_4 + 2\,O = N_2 + 2\,H_2O.$$

Da die Stickstoffentwickelung schon bei gelindem Erwärmen auf etwa 60° in wenigen Minuten quantitativ verläuft, so kann man in einem ähnlichen Apparate, wie er zur Analyse des Diazostickstoffs verwendet wird (Fractionirkolben mit Zuleitungsrohr für Kohlensäure und Tropftrichter versehen und mit einem Azotometer verbunden), den Stickstoff messen. Titrirt man dann den Kolbeninhalt mit Permanganat auf schwach-rosa, so kann man den Sauerstoffverbrauch als Controle für den gefundenen Stickstoffgehalt benutzen. (2 Mol. Hydroxylamin brauchen 1 Atom O und entwickeln 1 Mol. N, und 1 Mol. Hydrazin braucht 2 Atome O und liefert 1 Mol. N.) Sind gleichzeitig andere reducirende Substanzen zugegen, so bestimmt man deren Wirkungswerth dadurch, dass man von dem verbrauchten Sauerstoffe die Menge abzieht, welche aus dem gefundenen Gasvolumen sich für das Hydroxylamin oder Hydrazin berechnet. Ein Gemisch von Hydroxylamin- und Hydrazinsalz verbraucht für 28 Th. entwickelten N zwischen 16 und 32 Th. O, lässt sich somit ebenfalls analysiren. Die Vanadinsäurelösung wird bereitet, indem man Ammonmetavanadinat, VdO_3NH_4, unter Kühlung in concentrirter Schwefelsäure löst und dann mit Wasser verdünnt. Die Verf. benutzten Lösungen, die 12,27 g bezw. 6,48 g Ammonmetavanadinat auf 1 l enthielten, und bekamen in beiden Fällen übereinstimmende Resultate. Die zu analysirende Substanz löst man in verdünnter Schwefelsäure und fügt langsam so viel von der Vanadinlösung hinzu, dass Grünfärbung bestehen bleibt. Die sofort eintretende Stickstoffentwickelung lässt man bei Zimmertemperatur zu Ende gehen (ca. 20 Min.). Dann erwärmt man noch einige Minuten auf ca. 60°, wobei die Grünfärbung bestehen bleiben muss; anderenfalls wird noch mehr Vanadinlösung zugesetzt. Schliesslich verdünnt man in einer Porzellanschale so weit mit Wasser, dass die Lösung hellblau-stichig-grün erscheint, und titrirt mit Permanganatlösung, bis die am Ende blassgelbe Farbe in Rosa umschlägt. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 64.) β

Ueber die Anwendung des metallischen Natriums, Magnesiums und Aluminiums in der quantitativen Analyse.

Von W. Hempel.

Verf. empfiehlt Natrium, Magnesium oder Aluminium zu Reductionen in der Reductionsflamme des Bunsenbrenners. Ein Stückchen Natrium von der Grösse eines Hirsekorns, mit frischen Schnittflächen, wird auf einem Stückchen Filtrirpapier mit einem zuvor in Petroleum getauchten Messer breit gedrückt, worauf man etwas von der gepulverten Substanz auf das Natrium bringt, das Papier nebst Natriumscheibe in der Mitte zusammenbricht, zu einem Cylinderchen aufrollt und schliesslich mit Blumendraht spiralförmig umwickelt. Entzündet man nun das Röllchen an der einen Seite in der Flamme eines reducirend gestellten Bunsenbrenners, so vollzieht sich die Reaction unter Feuererscheinung in wenigen Augenblicken. Man bringt dann die Spirale sofort in das Innere der Flamme, um sie vor Oxydation zu schützen, und senkt sie ganz allmälich in das Innere des Brennrohres, wo sie in wenigen Secunden abkühlt. Die erkaltete Masse bringt man in einen Achatmörser mit etwas Wasser zusammen, welches das Aetznatron löst. Sind reducirbare Metalle vorhanden, so findet man dieselben gewöhnlich so reichlich, dass die Erkennung mittelst der üblichen Reactionen leicht ist. Enthielt die Substanz Kiesel- oder Borsäure, so findet man Silicium oder Bor mit etwas Kohle gemischt im Reactionsrückstande. Wird letzterer nebst der wässerigen Lösung mit etwas Salzsäure behandelt, so lassen sich Schwefelverbindungen leicht mittelst Bleipapier nachweisen. Wegen der Gegenwart des durch die Salzsäure gebildeten Kochsalzes eignet sich diese Probe nicht zu Spectralreactionen; man macht daher zweckmässig einen zweiten Versuch unter Anwendung von Magnesium oder Aluminium. Zu beachten ist bei diesen Versuchen, dass grössere Mengen der Substanzen und Metalle nicht zu verwenden sind, da sonst Explosionen eintreten können. (Ztschr. anorgan. Chem. *1898.* 16, 22.) *w*

Trennung von Aluminium und Beryllium durch Salzsäure.

Von Fr. S. Havens.

Die von Gooch und dem Verf. beschriebene[6]) Methode zur Bestimmung von Aluminium bei Gegenwart von Eisen, welche darauf beruht, dass wasserhaltiges Aluminiumchlorid in einer Mischung von conc. Salzsäure und wasserfreiem, mit Salzsäure gesättigtem Aether nahezu unlöslich ist, während Eisenchlorid sich darin vollständig löst, lässt sich auch auf die Trennung von Aluminium und Beryllium anwenden. Zu der die Chloride beider Metalle enthaltenden Lösung giebt man das gleiche Volumen einer Mischung gleicher Theile starker Salzsäure und Aether, sättigt sodann bei ungefähr 15° C. mit gasförmiger Salzsäure, setzt hierauf ein dem Volumen der ursprünglichen Chloridlösung gleiches Volumen Aether hinzu und leitet wiederum gasförmige Salzsäure bis zur vollständigen Sättigung ein. Das gefällte Aluminiumchlorid wird in einem Gooch'schen Tiegel auf Asbest gesammelt, mit einer Mischung von gleichen Theilen Salzsäure und Aether, die mit gasförmiger Salzsäure bei 15° gesättigt ist, gewaschen und 30 Minuten bei 150° getrocknet. Sodann überdeckt man den Niederschlag mit reinem Quecksilberoxyd, erhitzt erst vorsichtig über einer kleinen Flamme unter dem Abzuge, glüht schliesslich über dem Gebläse und wägt als Al_2O_3.

Das Beryllium kann im Filtrate nach fast völligem Verdampfen der Salzsäure durch Fällen mit Ammoniak bestimmt werden. Zweckmässiger ist es indess, die Berylliumlösung bis gerade zur Trockene einzudampfen (wobei weitergehendes Erhitzen vermieden werden muss, da sich sonst Berylliumchlorid verflüchtigt), dann einige Tropfen starker Salpetersäure zuzusetzen, die Lösung einzudampfen, den Rückstand erst gelinde, dann über dem Gebläse zu erhitzen und als BeO zu wägen. (Ztschr. anorgan. Chem. *1898.* 16, 15.) *w*

[5]) Chem.-Ztg. Repert. *1897.* 21, 286.

[6]) Chem.-Ztg. Repert. *1897.* 21, 44.

Zur Bestimmung des Chroms in Chromeisenlegirungen.

Von H. Fresenius und H. Bayerlein.

Der Verf. Analysengang lehnt sich an die von Spüller[7]) und von Clark[8]) vorgeschlagenen Verfahren an. Bei der Ausführung wurde eine gewogene Menge der feingepulverten Legirung in einen 300 ccm-Kolben mit 50 ccm conc. Salzsäure zunächst in der Kälte, und sobald die Gasentwickelung nachgelassen hatte, bei gelindem Erwärmen digerirt, wobei nur wenig ungelöst blieb. Die Flüssigkeit sammt dem Unlöslichen bringt man in eine Schale, dampft erstere zur Trockne ein, nimmt den kieselsäurehaltigen Rückstand mit etwas Salzsäure und Wasser auf und filtrirt. Der dunkle Filterrückstand wird sammt Filter in einem Silbertiegel mit Natriumsuperoxyd geschmolzen, die Schmelze mit Wasser aufgenommen und die gelbe Lösung filtrirt. Auf dem Filter hinterblieb ein schwarzer in Salpetersäure löslicher Rückstand. Nachdem aus dieser Lösung das Silber mit Salzsäure ausgefällt war, dampfte man das Filtrat ein, nahm das Zurückbleibende mit wenig Salzsäure und Wasser auf und behandelte die Lösung unter Erwärmen mit einem mässigen Ueberschusse von Natriumsuperoxyd. Der hierbei erhaltene geringe Eisenniederschlag, sowie die von demselben abfiltrirte Lösung erwiesen sich als chromfrei. Die von dem Säureüberschusse befreite, die Hauptmenge Chrom und Eisen enthaltende salzsaure Lösung vereinigt man mit der Lösung der ersten Natriumsuperoxydschmelze in einem 500 ccm-Kolben, fügt einen Ueberschuss von Natriumsuperoxyd hinzu und erwärmt unter öfterem Umschütteln das Ganze so lange, bis die Gasentwicklung nachlässt; alsdann wird der entstandene Eisenniederschlag abfiltrirt und nach dem Auswaschen in Salzsäure gelöst. Die Lösung dampft man wieder ein, nimmt den Rückstand mit etwas Salzsäure auf und behandelt die Flüssigkeit nach entsprechender Verdünnung mit Wasser noch einmal mit Natriumsuperoxyd. Der so behandelte Eisenniederschlag war stets chromfrei. Zur Abscheidung des Chroms aus der stark alkalischen, durch Eindampfen concentrirten Lösung säuert man diese vorsichtig mit Salzsäure an und setzt Wasserstoffsuperoxyd hinzu, wobei die zuerst auftretende Blaufärbung der Flüssigkeit beim Erwärmen in Grün umschlägt. Das Wasserstoffsuperoxyd wird jetzt durch Kochen zerstört, die Flüssigkeit zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen, und das Chrom aus der von der Kieselsäure befreiten Lösung mit Ammoniak gefällt. — Die im gewogenen Chromoxyde enthaltenen Verunreinigungen ermittelt man in der Weise, dass man das Chromoxyd mit Soda und Salpeter schmilzt und die wässerige Lösung der Schmelze mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon versetzt. Stets schied sich eine geringe Menge eines chromhaltigen Niederschlages ab, welch letzterer noch einmal mit Soda und Salpeter geschmolzen wurde. Aus der jetzt erhaltenen wässerigen Lösung der Schmelze wurde auf Zusatz von Ammoniak und kohlensaurem Ammon eine geringe Menge eines chromfreien Niederschlages erhalten, welche von dem gefundenen Chromoxyde zu subtrahiren ist. Die von den Verf. mitgetheilten Analysenresultate zeigen gute Uebereinstimmung unter einander. Nach Obigem ist die qualitative Trennung von Eisen, Chrom und Aluminium leicht mittelst Natriumsuperoxyd durchzuführen. Zu diesem Zwecke löst man die durch Ammoniak abgeschiedenen Hydroxyde in Salzsäure und fügt zu der vom Säureüberschusse befreiten Lösung Natriumsuperoxyd, wobei etwas erwärmt wird. Der Eisenniederschlag wird abfiltrirt, das gelbe chromhaltige Filtrat zur Zerstörung des Natriumsuperoxydes gekocht, alsdann mit Salzsäure angesäuert und zum Nachweise des Aluminiums mit Ammoniak versetzt. (Ztschr. anal. Chem. *1898.* 37, 31.) *st*

Zur gleichzeitigen Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs durch Verbrennung im Vacuum.

Von K. Mörner.

Im Principe schliesst sich Verf. an die Methode von Klingemann[9]), nach welchem die Substanz mit Kupferoxyd im Vacuum verbrannt wird, an. Zur Beschickung der Verbrennungsröhre wird die Substanz (0,08—0,12 g) mit ausgeglühtem Kupferoxyd, welches etwas mit Wasser angefeuchtet ist, aufs Innigste verrieben und mittelst Trichter in das an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsrohr eingetragen. Trichter und den inneren Theil des Verbrennungsrohres spült man mit Kupferoxyd nach und reinigt dieselben mittelst dünner Asbestpfropfen. Auf das Kupferoxydpulver folgt dann eine ca. 30 cm lange Schicht körniges Kupferoxyd. Die Verbrennungsröhre wird in ein rinnenförmiges Wasserbad, das sich im Verbrennungsofen befindet, eingesenkt und mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden. Unter steter Wirkung der Luftpumpe wird das Wasser um die Verbrennungsröhre zum Sieden erhitzt, um durch Entwickelung von Wasserdampf im Innern des Verbrennungsrohres die Beseitigung der Luft zu erleichtern. Ist die Luft bis auf ein Minimum aus dem Rohre entfernt, so wird die Verbrennung in bekannter Weise durchgeführt, wobei die Verbrennungsproducte in einem Eudiometer aufgefangen werden. Nach den Beobachtungen des Verf. genügt es zur Bestimmung des Kohlen- und Stickstoffs nicht, das Gesammtvolumen der bei der Verbrennung entstehenden Gase, sowie das nach der Absorption der Kohlensäure zurückbleibende Volumen zu kennen, da eine in das Verbrennungsrohr eingelegte Kupferspirale kaum im Stande ist, das bei der Verbrennung entstehende Stickoxyd zu zersetzen. Ferner konnte Verf. fast in allen Verbrennungsgasen brennbare Gase nachweisen. Derselbe empfiehlt für die Prüfung der Verbrennungsproducte folgenden Gang: Erst werden, wie bekannt, das Volumen der Verbrennungsgase, sodann dasjenige der Kohlensäure durch Messung des Gases nach der Behandlung mit Kalilauge ermittelt. Zur Feststellung etwa vorhandenen Stickoxyds misst man ein bestimmtes Volumen Sauerstoff ab, mischt dasselbe über etwas Wasser mit dem zu prüfenden Gase, behandelt noch kurze Zeit mit Kalilauge und ermittelt das Volumen des zurückbleibenden Gases. Durch Division des Volumverlustes durch 1,75 erfährt man die Menge des vorhandenen Stickoxydes. Zur Bestimmung der brennbaren Gase wird eine bestimmte Menge Wasserstoff, welche bei Weitem nicht zur Bindung des vorhandenen Sauerstoffs ausreicht, abgemessen, mit dem Gase gemischt und verpufft. Aus der eintretenden Contraction des Gasvolumens kann ein Schluss über die Natur der brennbaren Gase gezogen werden. Die bei der Verpuffung entstehende Kohlensäure wird durch Kalilauge absorbirt und durch Messung des rückständigen Gases ermittelt. Schliesslich wird das zu untersuchende Gas mit (einem bekannten Volumen) Wasserstoff im Ueberschusse gemischt und verpufft. Aus der Volumverminderung lassen sich Sauerstoff und Stickstoff berechnen. (Ztschr. anal. Chem. *1898.* 37, 1.) *st*

[7]) Chem.-Ztg. *1897.* 21, 3.
[8]) Chem.-Ztg. Repert. *1895.* 19, 113.
[9]) Chem.-Ztg. Repert. *1893.* 17, 197.

Einige Methoden zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen.

Von E. Harbeck und G. Lunge.

Die Verf. studirten eingehender die im Principe von Wöhler angegebene Chlormethode, die von Corleis zu einem brauchbaren Verfahren ausgearbeitete Chrom-Schwefelsäuremethode, die Methode von Lunge und Marchlewski, bei der die Kohlensäure nach ihrem Volumen gemessen wird, und die Kupfer-Ammoniumchloridmethode. Den erhaltenen Ergebnissen nach geben die Chlormethode und die Methode von Corleis gut übereinstimmende Resultate. Das Verfahren von Lunge und Marchlewski giebt im Vergleiche mit Corleis' Methode etwas zu niedrige Resultate. Die Kupfer-Ammoniumchloridmethode erfordert mehr Zeit und ist umständlicher als die Methode von Lunge und Marchlewski, und die Analysenresultate sind nur ganz unbedeutend genauer als bei der letzteren. Für ganz genaue Controlanalysen ist Corleis' Methode am meisten zu empfehlen. Für die Betriebsanalysen empfiehlt sich am meisten die Methode von Lunge und Marchlewski, nach welcher man am schnellsten und bequemsten arbeitet; zu berücksichtigen ist aber, dass man dabei einen fast constanten Verlust von nahezu 0,03 Proc. erleidet. (Ztschr. anorgan. Chem. *1898.* 16, 67.) *w*

Ueber die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Platin u. Palladium.

Von E. Harbeck und G. Lunge.

Die Untersuchung der Verf. führte zu folgenden, für die analytische Chemie bemerkenswerthen Ergebnissen: Aethylen, mit Wasserstoff über Platinmohr geleitet, giebt bei gewöhnlicher Temperatur (18°), sowie bei 100° eine Contraction, welche der Gleichung $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ entspricht. Nach der Behandlung mit Patinmohr sind im Gasrückstande keine in rauchender Schwefelsäure absorbirbaren Gase vorhanden. Benzoldampf wirkt, wenn die Ueberleitung bei 100° erfolgt, nicht erheblich störend auf die Reaction ein. Kohlenoxyd verhindert die Reaction völlig, da es sich mit der Contactsubstanz wahrscheinlich zu einer chemischen Verbindung vereinigt, welche nicht mehr als Contactsubstanz wirksam ist. Es ist somit nur bei Abwesenheit von Kohlenoxyd eine Trennung des Aethylens von Benzoldampf nach dieser Methode möglich. Beim Leuchtgase und in Koksofengasen ist dies also nie der Fall. (Ztschr. anorgan. Chem. *1898.* 16, 50.) *w*

Quantitative Scheidung von Aethylen und Benzoldampf.

Von E. Harbeck und G. Lunge.

Für die Analyse von Gasgemischen, z. B. Leuchtgas oder Koksofengasen, sind brauchbare Trennungsmethoden für Aethylen und Benzol erwünscht. Ein von den Verf. ausgearbeitetes Verfahren beruht auf der von De Wilde entdeckten Addition von Wasserstoff zu Aethylen unter dem Einflusse von Platinmohr. Der in dem Gasgemische, welches natürlich überschüssigen Wasserstoff enthalten muss, vorhandene Benzoldampf wird von dem Platinmohr nicht verändert *(siehe vorstehendes Referat).* Nach diesem Verfahren muss in einer besonderen Gasprobe mit rauchender Schwefelsäure die Summe des Benzols und Aethylens bestimmt werden; in dieser Probe werden nun gleichzeitig alle anderen Bestandtheile des Gases nach den gewöhnlichen Methoden von Cl. Winkler oder W. Hempel bestimmt. Bei einer zweiten Probe werden Sauerstoff und Aethylen entfernt, das Gas wird 2—3 Mal bei 100° durch die Platinmohr-Capillare hin- und hergeleitet und sodann der Rückstand mit rauchender Schwefelsäure behandelt. Die absorbirte Menge zeigt das Benzol an; die Differenz zwischen der vorher gefundenen Menge aller schweren Kohlenwasserstoffe und dem jetzt gefundenen Benzol ist gleich dem Aethylen. Im Rückstande können zur Controle der ersten Probe alle übrigen Bestandtheile, mit Ausnahme von Wasserstoff und Methan, bestimmt werden. Leider ist diese Trennungsmethode in dem praktisch sehr häufig vorkommenden Falle, dass zugleich Kohlenoxyd vorhanden ist, nicht brauchbar *(siehe vorstehendes Referat).*

Ein weiteres, von den Verf. ausgearbeitetes Trennungsverfahren beruht darauf, dass Benzoldampf und Aethylen quantitativ von einem Gemisch aus gleichen Theilen conc. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure 1,52 absorbirt werden, wobei bei einem sehr grossen Säureüberschuss das Benzol Dinitrobenzol liefert, das in kaltem Wasser schwer löslich ist, dagegen sich in Alkohol und Aether leicht löst. Die Reactionsproducte, welche aus Aethylen und dem Säuregemisch entstehen, sind dagegen in Wasser leicht lösliche Körper, welche sich aus ihrer wässerigen Lösung mit Aether nicht extrahiren lassen. Das Aethylen beeinflusst somit die Reinheit des Dinitrobenzols nicht. Wie Versuche ergaben, ist dieses Verfahren zur Bestimmung des Benzols in Gemischen mit Wasserstoff und aliphatischen Kohlenwasserstoffen durchaus brauchbar und darf sogar als maassgebende Controlmethode angesehen werden. (Ztschr. anorgan. Chem. *1898*. 16, 26.) *w*

Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Traubenzucker und Milchzucker.

Von E. Riegler.

Des Verf. neues Verfahren zur Zuckerbestimmung wurde bereits früher von K. Lehmann[10]) beschrieben. Dasselbe besteht darin, dass man den Kupfergehalt der Fehling'schen Lösung vor und nach der Reduction jodometrisch nach de Haën ermittelt. Bei der Bestimmung des Milchzuckers werden die Eiweisskörper durch Asaprol abgeschieden, und zu diesem Zwecke giebt man in ein 100 ccm-Kölbchen 15 ccm einer aus je 15 g Asaprol und Citronensäure, sowie 500 ccm Wasser hergestellten Lösung, 10 ccm Milch und Wasser bis zur Marke. Nach kräftigem Umschütteln wird die Mischung auf 60° erwärmt und filtrirt. Zur Zuckerbestimmung verwendet Verf. 20 ccm der vollkommen eiweissfreien Zuckerlösung und 20 ccm Fehling'scher Lösung. Die Kochdauer beträgt 6 Minuten. Beträgt die reducirte Kupfermenge weniger als 100 mg, so entspricht 1 mg Kupfer 0,725 mg Milchzucker. Die für Traubenzucker mitgetheilten Analysenresultate zeigen befriedigende Uebereinstimmung. Die mit Milchzucker erhaltenen Zahlen sollen mit denen der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung übereinstimmen. (Ztschr. anal. Chem. *1898*. 37, 22.)

Ueber die de Haën'sche Kupferbestimmung ist in letzter Zeit soviel dafür und dagegen geschrieben worden, dass eine endgültige Klärung erwünscht wäre. Betreffs Verwendung dieser Methode für die Zuckerbestimmung dürften die vorläufig mitgetheilten Beleganalysen wohl für die Medicin auf hinreichende Genauigkeit Anspruch machen; für zolltechnische, sowie für Zuckerbestimmungen in Süssweinen müssen jedoch die Fehler schon als beträchtliche bezeichnet werden. *st*

Analyse der Samenrüben.

Von Pellet.

Es wird das Verfahren von Baudry und Gouthière empfohlen, bestehend im Zusammenbringen eines bestimmten Brei- und Wasser-Volumens (unter Zugabe von Bleiessig) auf ein bestimmtes Volumen von 100 oder 200 ccm, so dass Waage und Maasskolben entbehrlich werden und das ganze Verfahren rein automatisch gehandhabt werden kann. (Sucr. indigène *1898*. 51, 64.)

Ein ganz analoges Verfahren von Krüger ist in Deutschland schon seit Längerem in Gebrauch und soll den angestrebten Zweck vollkommen erreichen. λ

Ueber Rübenanalyse.

Von Démichel.

Verf. bespricht die Krüger'sche, in Frankreich von Oudin eingeführte Methode und glaubt, dass sie Fehler von 2—3 Proc. bedingen könne, da die Grössen, die sie als constant voraussetze, dies nicht seien und bei Variationen derselben bedeutende Differenzen entstehen müssen. (Bull. Ass. Chim. *1898*. 15, 716.) λ

Analysen von Füllmassen, Syrupen und Melassen.

Von Rydlewski.

Es wurden mehrere hundert Analysen von Producten genannter Art, sämmtlichen Zweigen der Zuckerindustrie entstammend, angestellt, um das zwischen anorganischen, organischen Bestandtheilen und Zucker bestehende Verhältniss kennen zu lernen. Es ergab sich, dass ein solches bestimmtes Verhältniss, auch bei völlig normalen Producten, nicht existirt und auch naturgemäss gar nicht existiren kann. — Zur Bestimmung der Reinheiten wurde die Verdünnungsmethode nicht brauchbar gefunden, besonders in verdünnten Lösungen; ob die Weisberg'sche Coëfficienten-Tabelle sich hierzu bewährt, soll noch untersucht werden. (D. Zuckerind. *1898*. 23, 129.) λ

Das Verhältniss des organischen und anorgan. Nichtzuckers.

Von Weisberg.

Weisberg kann sich den Schlüssen nicht anschliessen, die jüngst Rydlewski aus seinen, auch Raffinations- und Entzuckerungsproducte umfassenden Analysen zog; betrachtet man nur normale Producte der Rübenzuckerfabriken, so bestätigt es sich, dass der organische Nichtzucker die Asche stets bedeutend überwiegt, und dass das Verhältniss beider, in praktischer Hinsicht, nur innerhalb gewisser Grenzen schwankt. (D. Zuckerind. *1898*. 23, 223.) λ

Ueber Melassen-Analyse.

Von Pellet.

Verf. setzt in bekannter sehr weitläufiger Weise seine Besprechung der üblichen Methoden fort und verbreitet sich des Näheren über längst feststehende Dinge, z. B. die Vergährbarkeit der Raffinose, die der organischen Stoffe (namentlich der reducirenden) in Colonialmelassen, die Zuverlässigkeit der Gährungsanalyse bei Melassen etc. (Bull. Ass. Chim. *1898*. 15, 705.) λ

[10]) Chem.-Ztg. Repert. *1897*. 21, 250.

Trennungen von Chromsäure. I. Trennung von Eisen. Von Harry Brearley. (Chem. News *1898*. 77, 49.)

Dichtebestimmung von Füllmassen. Von Julhiard. (Bull. Ass. Chim. *1898*. 15, 765.)

Analyse des Bauxits. Von Zamaron. (Bull. Ass. Chim. *1898*. 15, 718.)

Nachweis von Spuren Alkalicarbonat neben Bicarbonaten und Borax. Von Leys. (Bull. Ass. Chim. *1898*. 15, 723.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Die künstlichen Mineralwässer in Baku.

Von J. Akunjanz.

Verf. untersuchte 58 Proben der in Baku verkauften künstlichen Mineralwässer, theils örtlicher Erzeugung, theils aus Moskau und Kasan importirte. Es stellte sich heraus, dass der durchschnittliche Gehalt an organischen Substanzen in 1 l der in Baku erzeugten Mineralwässer 0,3967 g ausmacht und zwischen 0,00794 und 2,1201 g schwankt; in Petersburg werden Mineralwasserfabriken, deren Producte mehr als 0,05 g organische Substanz pro 1 l enthalten, geschlossen. Besonders hoch war auch der constatirte Gehalt der Bakuer Mineralwässer an salpetriger Säure, und zwar enthielten sie bedeutend mehr davon als die Brunnenwässer Bakus. Um festzustellen, woher eigentlich die Verunreinigung der Wässer stammt, hat Verf. die bestehenden Fabrikseinrichtungen besichtigt. Dabei ergab sich, dass das Brunnenwasser in allen Fabriken durch Sandfilter durchgelassen wird; nach der Filtration verringert sich sowohl der Gehalt an organischen Substanzen, als auch der an salpetriger Säure. Die Verunreinigungen rühren also erst von den nachfolgenden Fabriksoperationen her, und zwar entfallen im Durchschnitte von den im Mineralwasser vorhandenen organischen Substanzen nur 27,49 Proc. auf den Gehalt des ursprünglichen filtrirten Brunnenwassers und 72,51 Proc. auf nachträgliche Verunreinigung; in manchen Fällen ändert sich aber das Verhältniss so weit, dass nur 2,1 Proc. von den vorhandenen organischen Substanzen aus dem filtrirten Brunnenwasser herstammen und 97,9 Proc. später hineingerathen. Dies war nämlich in derjenigen Fabrik zu bemerken, wo man direct ungewaschene Kohlensäure zur Sättigung der Wässer benutzte; dabei stieg der Gehalt an organischen Substanzen in 1 l Wasser von 38,49 auf 1917,26 mg. Inwieweit sogar beim Waschen der Kohlensäure durch Verwendung von unreinem Materiale zur Kohlensäureentwickelung das Wasser verunreinigt werden kann, lehrte ein Versuch, wobei man statt der früher benutzten Kreide gewöhnliche Soda verwendete. Der Gehalt an organischen Substanzen verringerte sich dabei um 28 Proc. Als man auch noch das gewöhnlich zur Bereitung des Selterser Wassers direct gebrauchte Kochsalz zuerst einige Male vorreinigte und dann erst in den Sättigungsapparat hineingab, fiel der Gehalt an organischen Substanzen noch weiter, so dass die Gesammtverminderung 50 Proc. ausmachte; auch der Gehalt an salpetriger Säure wurde kleiner und glich ungefähr dem Gehalte des filtrirten Brunnenwassers an dieser Säure. (Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch. *1897*. 12, 491.) *iz*

Essiganalyse und einige Eigenschaften von reinem Obstweinessig.

Von Albert W. Smith.

Die Asche des Obstweinessigs unterscheidet sich von derjenigen der meisten anderen Arten durch verschiedene Eigenthümlichkeiten. Als hauptsächlichste ist zu bemerken, dass die Asche des Cideressigs bei verhältnissmässig niedriger Temperatur anfängt sich zu verflüchtigen und schmilzt. Man muss deshalb stets nur kleine Quantitäten (nicht über 10 ccm) auf ein Mal eindampfen und veraschen, und zwar auch nur bei niedriger Rothgluth. Ferner liefert die Cideressigasche eine Kaliumflamme, die durch Natriumlicht nicht verdeckt wird. Die Asche von Cideressig unterscheidet sich quantitativ von anderen bisher geprüften dadurch, dass sie einen ganz niedrigen Gehalt an Chloriden und Sulfaten, dagegen einen hohen an Alkalicarbonaten und Phosphaten besitzt. Die vollständige Analyse kann passend, wie folgt, ausgeführt werden. Zur Bestimmung der festen Bestandtheile werden 5—10 g in einer flachen Schale verdampft und im Wasserofen zu constantem Gewichte getrocknet. Zur Bestimmung der Gesammtacidität werden 5 g auf ca. 50 ccm verdünnt und mit Normalalkali titrirt, unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator. Das Resultat wird gewöhnlich als Essigsäure angegeben, man sucht diese nicht von der geringen Menge der anderen vorhandenen organischen Säuren zu trennen. Zur Bestimmung der Asche werden 10 g getrocknet und im Tiegel verbrannt (bei mässiger Temperatur!). Dann wird gewogen und aufgelöst und die Lösung qualitativ auf Flammenfärbung und Gegenwart von Sulfat und Chlorid geprüft. Wenn diese nicht, im Vergleiche mit einer Probe von bekannter Reinheit, im grossen Ueberschusse sind, brauchen sie nicht quantitativ bestimmt zu werden. Zur Bestimmung der Alkalität der Asche und des Gehaltes an Phosphaten werden 25 g getrocknet und

verbrannt, die Asche wird wiederholt mit heissem Wasser extrahirt und die wässerige Lösung mit Normalsäure titrirt unter Anwendung von Methylorange als Indicator. Der ungelöste Aschenrückstand wird dann mit Salpetersäure behandelt, die Lösung theilweise neutralisirt und Phosphor in jeder Lösung besonders gefällt durch Molybdänlösung, der gelbe Niederschlag in Ammoniak gelöst, mit Zink und Schwefelsäure reducirt und mit Normal-Permanganatlösung titrirt. Alle gefärbten Proben sollten auf Farbstoffe geprüft werden (gewöhnlich Caramel). Man mischt 5—10 ccm der Probe mit ca. 25 ccm Paraldehyd und setzt Alkohol hinzu, bis die drei Flüssigkeiten löslich werden. Nach 12- bis 24-stündigem Stehen scheidet sich Caramel als klebriger, dunkelbrauner Niederschlag ab, welcher nach dem Waschen mit etwas absolutem Alkohol den charakteristischen bitteren Geschmack des Caramels hat und Fehling'sche Lösung reducirt. Verf. giebt in mehreren Tabellen die Analysen einer grossen Zahl von reinen und verfälschten Obstweinessigen. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898.* **20**, 3.) γ

6. Agricultur-Chemie.

Bekämpfung der Nematoden.

Von Willot.

Die Willot'sche Gaswasser-Methode soll sich bei Versuchen in Belgien sehr gut bewährt haben. Beweise dieser Angabe fehlen abermals, mindestens wird man schwerlich geneigt sein, die „Anwesenheit eines Ministers bei der Besichtigung" als Beweis anzusehen. (Sucr. indigène *1898.* **51**, 94.) λ

Ueber Blattfleckenkrankheit.

Von Kudelka.

Zu dieser Krankheit zeigen sich besonders Rüben disponirt, die selbst, oder deren Mutterrüben, vegetations- oder circulationsstörenden Eingriffen unterworfen wurden. Wo dies zu Zwecken der Zucht nöthig ist, soll man deshalb erst einige Generationen starker Rüben heranziehen, bevor man die Zucht auf den Markt bringt. (Blätter f. Rübenbau *1898.* 5, 40.) λ

Bemerkung zur bakteriosen Gummosis.

Von Sorauer.

Gelegentlich eines Versuches wurde abermals wahrgenommen, dass Kalk und einseitige reiche Stickstoffzufuhr diese Erkrankung begünstigen; aus erkrankt gewesenen Mutterrüben konnten, bei reichlicher Bewässerung, wieder gesunde Rüben gezogen werden. (Blätt. f. Rübenbau *1898.* 5, 39.) λ

Die Seréhkrankheit des Zuckerrohrs.

Von Krüger.

Wakker hat bekanntlich über diese Krankheit eine neue Theorie aufgestellt und bezeichnet sie als nicht ansteckend, nicht parasitär, vielmehr als eine durch mangelhafte Wasserzufuhr verursachte Gummosis der Stengel, deren Einfluss überdies wesentlich auf die künftige Generation wirkt. Verf. unterwirft diese Ansichten einer ausführlichen und sehr eingehenden Kritik, erklärt sie als durchaus ungenügend begründet, als logisch und sachlich falsch abgeleitet, und zeigt, dass sie den Thatsachen widersprechen und einen Folgezustand (die mangelhafte Saftleitung) zur Ursache der Erscheinung machen wollen. Nach des Verf. Ansicht wird die Seréhkrankheit durch einen Parasiten hervorgerufen, der entweder nur die kranken Gefässe befallen hat, oder event. auch die Wurzeln. (D. Zuckerind. *1898.* **23**, 225.) λ

Baranowski's Ankeimung des Rübensamens. Von Lubansky. (Blätter Rübenbau *1898.* 5, 20.)

Zuckerrübenbau in Südschweden. Von. G. W. (Blätter Rübenbau *1898.* 5, 27.)

Analysen einiger Rübensorten. Von Pagnoul. (Sucr. indigène *1898.* **51**, 131.)

Die Krankheiten des Zuckerrohrs. Von Barber. (Sugar Cane *1898.* **30**, 64.)

Fütterung mit Melasse-Maiskeimölkuchen. Von Müller. (Blätter Rübenbau *1898.* 5, 42.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Studie über das französische Pfeffermünzöl.

Von Eugène Charabot.

Verf. hat die physikalischen Constanten einiger reiner französischer Oele und die Esterverbindungen des Menthols, das freie Menthol und das Menthon in diesen Producten bestimmt. Das französische Pfeffermünzöl enthält, wie die englischen und amerikanischen Oele, die Essigsäure- und Valeriansäureester des Menthols. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle niedergelegt:

	I. Oel, 1895er Ernte.	II. Oel, 1896er Ernte.	III. Dasselbe rectificirt.	IV. Oel, 1896er Ernte.
Dichte bei 18°	0,921	0,918	0,918	0,913
Drehungsvermögen bei 18° (100 mm-Rohr)	—6°38′	—5°54′	—7°6′	—6°40′
Ester in Proc.	9,5	10,0	9,8	7,1
Freies Menthol in Proc.	39,4	35,7	37,8	38,7
Total-Menthol in Proc.	46,0	43,7	45,5	44,3
Menthon in Proc.	9,0	8,8	9,6	8,9

Power und Kleber haben mit fremdländischen Oelen folgende Zahlen erhalten:

Pfeffermünzöl.	Japanisches.	Amerikanisches.	Englisches.
Dichte bei 18°	0,895—0,905	0,910—0,920	0,900—0,910
Drehungsvermögen (100mm-Rohr)	—26 bis —37°	—25 bis —33°	—22 bis —31°
Ester	3—7 Proc.	4—15 Proc.	4—8 Proc.
Total-Menthol	60—77 „	45—60 „	58—67 „
Menthon	— „	12—3 „	—

Umney hat im englischen Oele 9—12 Proc. Menthon gefunden. Der Unterschied zwischen dem französischen Oele und den ausländischen Producten beruht, wie man sieht, in den physikalischen Constanten, namentlich im Drehungsvermögen. Ferner bemerkt Verf., dass der Blüthenstand der Mentha piperita unter dem Einflusse eines Insectenstiches verändert werden kann; das daraus hergestellte Oel ist dann rechtsdrehend (+ 7°), seine Dichte ist höher (0,924), sein Gehalt an Menthol und Menthon (41 bezw. 3 Proc.) ist geringer als bei einem normalen Oele. (Bull. Soc. Chim. *1898.* 3. sér., **19**, 117.) γ

Ueber Cacaobutter.

Von E. White.

Verf. hat festgestellt, dass das spec. Gewicht der Cacaobutter, wenn dieselbe geschmolzen und in Formen gegossen ist, allmälich von etwa 0,950 bis 0,995 steigt und seinen höchsten Werth erst nach einigen Tagen erreicht. Zu einem constanten Zeitpunkte nach der Erstarrung ist das spec. Gewicht beeinflusst durch die Länge der Zeit, während welcher die Erhitzung des Fettes dauerte, und zwar verursacht längeres Erhitzen eine Verringerung des spec. Gewichtes, welches indess in allen Fällen nach einigen Tagen einen constanten Werth zu erreichen scheint. (Pharm. Journ. *1898*, 69.) w

Antipyrin und Spiritus Aetheris nitrosi.

Von Ch. Caspari jun.

Werden Antipyrin und Spiritus Aetheris nitrosi zusammmen in Mischungen dispensirt, so tritt bald die auf der Bildung von Isonitrosoantipyrin $C_{11}H_{11}(NO)N_2O$ beruhende grüne Färbung auf. Die Reaction kann nur erfolgen, wenn freie salpetrige Säure zugegen ist; diese aber wird stets allmälich aus dem Aethylnitrit abgespalten, das bereits durch Wasser langsam zersetzt wird. Verf. empfiehlt den Zusatz von etwas Kalium- oder Natriumbicarbonat, damit die frei werdende salpetrige Säure sofort wieder gebunden wird. Das Carbonat beschleunigt nicht wesentlich die Zersetzung des Aethylnitrits, und das Auftreten der Grünfärbung wird vermieden. (Pharm. Rev. *1898.* **16**, 12.) w

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Eine allgemeine Methode der Extraction der Gewebe.

Von Dastre.

Für die Extraction der in den Geweben enthaltenen Stoffe, wie Pigmente, Fette, Fermente, bedient sich Verf. mit Vortheil der Papaïn-Verdauung, durch welche die albuminoiden Stoffe in neutralem Medium löslich gemacht werden unter Erleidung einer möglichst geringen Veränderung, die in einer einfachen Hydratation besteht. Sie geben sodann die von ihnen eingeschlossenen Stoffe ab. Verf. hat gemeinsam mit Floresco zahlreiche bezügliche Versuche angestellt; u. A. wurde constatirt, dass das Product der Papaïn-Verdauung von frischer Hundeleber nach dem Filtriren und Kochen das einem Gefässe entnommene Blut am Coaguliren hindert. (La Semaine médicale *1898.* 18, 22.) w

Krankheitserscheinungen bei der Verwendung von Haarfärbemitteln, welche salzsaures *p*-Phenylendiamin enthalten.

Von Cathelineau.

Verf. hat bei 18 Personen, welche salzsaures *p*-Phenylendiamin enthaltende Haarfärbemittel gebrauchten, eigenthümliche Erscheinungen beobachtet. Bei allen zeigte sich ein Jucken, welches in manchen Fällen jeden Schlaf verhinderte, weiter Geschwulst der Augenlider, Prickeln in den Augen etc. Verf. erklärt diese Erscheinungen dadurch, dass das salzsaure *p*-Phenylendiamin in Berührung mit Luft oder oxydirend wirkenden Stoffen Chinon liefert, welches bei gewöhnlicher Temperatur stark reizend wirkende Dämpfe giebt. (La Semaine médicale *1898.* 18, 23.) w

Ueber die Anwendung des Coronillins.

Von H. Guth.

Das von Reib und Schlagdenhauffen in verschiedenen Coronillaarten aufgefundene Glykosid Coronillin ist von mehreren Seiten als Ersatzmittel der Digitalis bei Herzkrankheiten empfohlen worden. Die Beobachtungen des Verf. ergeben indess, dass das Coronillin keine cumulirenden Eigenschaften besitzt, nur eine vorübergehende diuretische Wirkung hat und in den meisten Fällen Diarrhöen herbeiführt. Nach dem Verf. ist es ausgeschlossen, dass das Coronillin die Digitalis aus ihrer herrschenden Stellung verdrängen wird. (Therapeut. Monatsh. *1898.* **12**, 31.) w

Behandlung von Morphinvergiftung mittelst Kaliumpermanganat.

Von L. E. Sayre.

Verf. berichtet über zwei schwere Fälle von Morphinvergiftung, bei denen mit bestem Erfolge Kaliumpermanganatlösung als Antidot gegeben wurde. (Amer. Journ. Pharm. *1898.* 70, 109.) γ

Elimination bakterieller Toxine durch die Haut. Vorhandensein des Tuberkulins im Schweisse der Phthisiker.

Von A. Salter.

Verf. hat bei Meerschweinchen, welche durch Einimpfungen von virulenten und lebenden Culturen des Koch'schen Bacillus tuberkulös gemacht waren, 3—7 ccm des Schweisses von Phthisikern mit reichlichem Nachtschweiss unter die Haut gespritzt, worauf sich bei den Thieren die für das Tuberkulin Koch charakteristische Reaction zeigte. Andererseits zeigte sich diese Reaction nicht nach Injectionen der Transpirationsproducte gesunder Personen an tuberkulösen Thieren, und weiter auch nicht nach der Injection des Schweisses tuberkulöser Menschen an gesunden Thieren. Verf. schliesst aus seinen Versuchen, dass die Nachtschweisse der Phthisiker die im Organismus durch die Koch'schen Bacillen erzeugten Toxine eliminiren, und dass es deshalb durchaus unrichtig ist, diese Transpiration durch Atropin, Pikrotoxin etc. zu bekämpfen. Im Gegentheile sollte man diese Schweisse zu fördern suchen. Weitere analoge Versuche mit dem Schweisse von Diphtheriekranken bestätigten ebenfalls, dass mit dem Schweisse bakterielle Toxine aus dem Körper entfernt werden. (La Semaine médicale *1898*. 18, 29.) *w*

Desinfection von Räumen mittelst Formaldehyd. Von César Chicote. (La Higiene popular *1898*. 3, 187.)

Die chemische Analyse des Mageninhaltes. Von Henry F. Hewes. (Amer. Journ. Pharm. *1898*. 70, 94.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Synthesen der Perowskit- und Pyrochlormineralien.

Von P. J. Holmqvist.

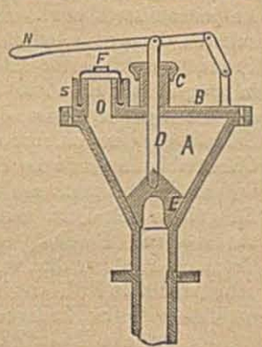
Durch Zusammenschmelzen der Componenten im Leclerc-Forguignons-Ofen erhielt Verf. eine Reihe reiner und gut krystallisirter Substanzen, die theils den natürlich vorkommenden Perowskit- und Pyrochlormineralien in krystallographischer und chemischer Beziehung sehr ähnlich sind, theils durch ihre optischen Anomalien eine nahe Verwandtschaft mit den betreffenden Mineralien zeigen. Es wurden dargestellt: $NaNbO_3$, reguläre Würfel mit anormaler Doppelbrechung; $Na_2O.3TiO_2$, rhombische Nadeln; Perowskit $CaTiO_3$, Würfel und Oktaëder mit optischen Anomalien wie das natürliche Mineral; $NaCaNb_2O_6F$, reiner Kalkpyrochlor in farblosen Oktaëdern von 5 mm Kantenlänge. Durch Anwendung von unreiner Niobsäure wurden braune Oktaëder von dem Aussehen des natürlichen Pyrochlors erhalten. Der theilweise Ersatz von Kalk durch Ceroxyd gab einen koppitartigen, gut krystallisirten Pyrochlor von complicirter Zusammensetzung. Wurde anstatt Kalk Uranoxyd eingeführt, so entstand ein hatchettolitartiger Pyrochlor $7(Na_2O.Nb_2O_5) + 2(UO_2.Nb_2O_5)$. Derselbe war fluorfrei, wie der natürliche Hatchettolit. (Svensk kemisk tidskrift *1898*. 10, 2.) *sn*

12. Technologie.

Aus der Praxis der Schwefelsäure-Kammer.

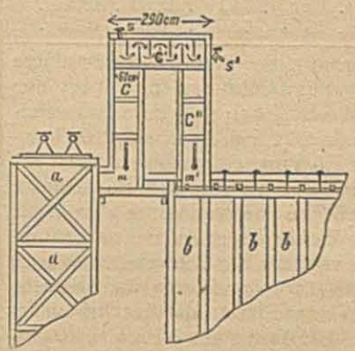
Von K. Dementjew.

I. Trichter zur Einführung von Salpeter. Verf. beschreibt eine von ihm vorgeschlagene und auf der chemischen Fabrik der Gesellschaft P. K. Uschkow & Cie.-Elabuga eingeführte Verbesserung des Trichters zur Eingabe von Salpeter in den Kammerprocess. Nach der älteren Form des Trichters entweicht bei der Einführung von Salpeter und Schwefelsäure eine Menge Gas, was einerseits die Arbeiter belästigt, andererseits zur Verminderung der Ausbeute führt. Um diesen Uebelständen zu begegnen, construirte Verf. einen Trichter in der Gestalt, wie nebenstehende Figur zeigt. Auf dem gusseisernen Trichter *A* wird der ebenfalls gusseiserne Deckel *B* mittelst Bolzen und Asbest dicht angeschraubt. Durch die Stopfbüchse *C* geht die eiserne Welle *D*, auf deren unterem Ende ein gusseisernes, conisches, inwendig hohles Ventil *E* angeschraubt ist, welches die untere Oeffnung des Trichters dicht abschliesst. Die Oeffnung *O* in dem Deckel dient zur Eingabe von Salpeter und Schwefelsäure; sie wird mit der bleiernen Haube *F* bedeckt, welche dabei in Schwefelsäure, die in dem hier angebrachten gusseisernen Cylinder *s* sich befindet, eintaucht.



Man arbeitet mit diesem Trichter, indem man, bei geschlossener unteren Oeffnung des Trichters, die Haube *F* hebt, in den Trichter die entsprechende Menge Salpeter giebt und *O* schliesst. Alsdann wird das Ventil *E* mit Hülfe des Hebers *N* geöffnet, wodurch der Salpeter in die unter dem Trichter befindliche allgemein gebräuchliche, halbcylinderförmige, gusseiserne Schale fällt. Darauf wird das Ventil *E* geschlossen, die Haube *F* gehoben, das nöthige Quantum Schwefelsäure eingegossen, die Oeffnung *O* geschlossen, das Ventil *E* gehoben und die Schwefelsäure in die Schale gelassen. Ein derartiger Trichter arbeitet in der Fabrik über 3 Jahre, verlangt fast keine Reparatur und erfüllt den von ihm erwarteten Zweck vollkommen. (Die beschriebene Vorrichtung dürfte ihrem Zwecke noch näher kommen, falls es nicht vorgezogen wird, mit flüssiger Salpetersäure zu arbeiten, wenn nur allein der Salpeter durch den Trichter gegeben, die Schwefelsäure jedoch durch ein besonderes S-förmiges Rohr in den Process eingeführt würde, was ja auch häufig bei Trichtern älterer Form angetroffen wird. D. Ref.)

II. Vorrichtung zur Vergrösserung des Zuges in den Kiesöfen. Um den Zug in den Kilns zu vergrössern, ohne dabei seine Zuflucht zu dem Zugregulator am Ende des Systems nehmen zu müssen, da der Zug in den Kammern vollständig normal war und der Process regelmässig verlief, wendet Verf. statt der gewöhnlichen Bleiröhre, welche sonst den Glover mit der ersten Kammer verbindet, ein colonnenförmiges Rohr an, dessen horizontalen Theil er mit einem Wasserkühler versieht. In nebenstehender Zeichnung bedeutet *a* den Glover, *b* erste Kammer, *cc'c''* colonnenförmiges Rohr mit dem Kühler, *m* und *m'* sind Thermometer. Zu beiden Längsseiten des horizontalen Theiles der Röhre sind zwei bleierne Kammern mit verticalen bleiernen Scheidewänden angelöthet. Das Kühlwasser tritt bei *s* ein, erwärmt sich und tritt bei *s'* wieder aus. Hierbei kühlen sich die Gase im Winter von 70—90° C. (in dem aufsteigenden Theile der Röhre) auf 55—70° C. (in dem absteigenden Theile), im Sommer entsprechend von 90—105° C. auf 75—85° C. ab. Auf diese Weise wird in *c''* eine Schicht abgekühlter, dichterer Gase erhalten, welche in die Kammer strömen und nach *c* die weniger dichten heissen Gase nachziehen. Durch diese Vorrichtung wurde erreicht, dass in den Kilns ein guter Zug herrschte, die Ausbeute vergrössert, der Salpeterverbrauch vermindert und sogar eine grössere Beschickung von Kies ermöglicht wurde. (Westnik obschtsch. technol. *1897*. 4, 314.) *Bz*



Die Wärmebildung der Kohlendestillation.

Von H. Poole.

In Anbetracht der Leichtigkeit, mit der gegenwärtig mittelst der Calorimeter von Berthelot, Carpenter und Barrus Heizwerthsbestimmungen vorgenommen werden können, schlägt Verf. vor, in Zukunft für Gaskohlen nicht nur die Ausbeute an den verschiedenen Destillationsproducten, sondern auch eine förmliche Wärmebilanz anzugeben. Er hat den Heizwerth einer vergasten Kohle mit dem der Vergasungsproducte verglichen und bei diesen Bestimmungen gefunden, dass der Heizwerth der vergasten Kohle beinahe genau dem der gesammten Producte, Koks, Gas, Theer, gleich war. Er hofft, dass derartige leicht mit genügender Genauigkeit auszuführende Bestimmungen werthvolle Beiträge zur Chemie der Steinkohlengasbereitung liefern werden. (Amer. Gaslight. Journ. *1898*. 68, 122.) *bb*

Ueber die Vertheilung des Leuchtgases.

Von J. P. Gill.

Verf. hatte einigen bekannten Formeln für die Berechnung von Rohrdurchmessern eine veränderte Form gegeben, was Coats Niven kritisirt hatte. Er polemisirt nun dagegen und stellt fest, dass seine Abänderungen nur das Rechnen vereinfachen sollten, aber keinen Anspruch darauf machten, neue Formeln zu sein. (Amer. Gaslight. Journ. *1898*. 68, 125.) *bb*

Beiträge zur Kenntniss des chemischen Verhaltens der Erdöle.

Von R. Zaloziecki.

Verf. hat die Absorbirbarkeit der Erdölbestandtheile durch Schwefelsäure studirt. Hauptsächlich werden die über 300° siedenden Bestandtheile von der Schwefelsäure aufgenommen; während von den bis 300° siedenden Fractionen nur 0,2—1,05 Proc. (auf Roherdöl umgerechnet) absorbirt wurden, nahm die Schwefelsäure vom Rückstande 11,3 bis 27,2 Proc. (ebenfalls auf Roherdöl umgerechnet) auf. Zwar darf die Absorptionsfähigkeit nicht ganz stricte genommen werden, weil darin durch Erhitzen bedeutende Veränderungen eintreten und ausserdem die Volumabnahme der mit Schwefelsäure behandelten Rückstände in Folge der zähen Beschaffenheit derselben nicht genau ermittelt werden kann; immerhin bleibt die Thatsache bestehen, dass die Absorptionsfähigkeit des Rückstandes der Absorptionsfähigkeit des Roherdöles selbst nur wenig nachsteht. Man könnte voraussetzen, dass aus dem mit Schwefelsäure gereinigten Erdöl, also nach Wegfall eines Theiles der schweren Producte, eine im entsprechenden Verhältnisse gesteigerte Ausbeute an leichteren Fractionen resultiren werde; dem ist aber nicht so, wie die nachfolgende Tabelle zeigt (siehe umstehend).

Verf. glaubt den Mehrertrag des bis 300° nicht übergehenden Rückstandes um 8,04—12,97 Proc. (überall sind Vol.-Proc. gemeint) durch Polymerisation der im Rohöl enthaltenen Kohlenwasserstoffe ungesättigten Charakters erklären zu können; die polymerisirten Kohlenwasserstoffe sollen auch ihre Löslichkeit in conc. Schwefelsäure eingebüsst haben. Zur Reinigung der Roherdöle muss zumindest 5 Proc. ihres Gewichtes an 66° Bé. Schwefelsäure verwendet werden; dieses Quantum genügt aber

Roherdöl aus	Mittelst Schwefelsäure wird aus dem Rohöl absorbirt	Fraction bis 150°: aus Roherdöl	Fraction bis 150°: aus gereinigtem Erdöl gefunden	Fraction bis 150°: aus gereinigtem Erdöl berechnet	Fraction 150—200°: aus Roherdöl	Fraction 150—200°: aus gereinigtem Erdöl gefunden	Fraction 150—200°: aus gereinigtem Erdöl berechnet	Fraction 200—250°: aus Roherdöl	Fraction 200—250°: aus gereinigtem Erdöl gefunden	Fraction 200—250°: aus gereinigtem Erdöl berechnet	Fraction 250—300°: aus Roherdöl	Fraction 250—300°: aus gereinigtem Erdöl gefunden	Fraction 250—300°: aus gereinigtem Erdöl berechnet	Rückstand über 300°: aus Roherdöl	Rückstand über 300°: aus gereinigtem Erdöl gefunden	Rückstand über 300°: aus gereinigtem Erdöl berechnet	Die Minderausbeute an bis 300° siedenden Bestandtheilen beträgt also nach der Rohöl-Reinigung
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Sloboda Rung	26,1	8,6	8,0	11,52	9,76	7,67	13,73	8,38	12,33	11,22	13,02	13,33	17,44	60,40	58,67	46,09	12,58
Krosno	24,2	14,5	17,28	18,87	12,1	12,3	15,61	9,0	9,79	11,7	12,0	13,76	15,48	52,4	46,87	38,34	8,43
Schodnica	11,8	17,5	19,87	19,60	14,6	10,39	16,46	11,0	10,52	12,4	14,0	12,9	15,77	42,9	46,32	35,75	10,57
Balachany	26,2	2,4	6,09	3,22	6,2	5,93	8,32	9,5	10,10	12,74	16,9	15,25	22,67	65,0	62,63	53,05	9,58
Bibi-Eybat	27,4	11,0	14,3	15,1	14,1	12,66	19,37	14,7	16,61	20,19	14,3	17,7	19,64	45,9	38,67	25,7	12,97
Sabundschi	22,6	8,4	10,50	10,78	10,9	8,45	13,99	10,2	12,28	13,09	10,65	11,96	13,67	59,85	56,81	48,77	8,04

auch, um die Hauptmenge der durch Schwefelsäure absorbirbaren Producte zu entfernen. Eine Vergrösserung der Schwefelsäuremenge trägt nur verhältnissmässig wenig zur Weiterabscheidung bei; 100 Proc. Schwefelsäure nahmen aus dem Erdöle von Sloboda 26,1 Vol.-Proc. auf, 10 Gew.-Proc. Schwefelsäure absorbirten 23,1 und 5 Proc. Schwefelsäure 22 Vol.-Proc. vom Erdöl. 10 Gew.-Proc. Schwefelsäure von 65° Bé. nehmen vom Erdöl 22 Vol.-Proc., 5 Gew.-Proc. 63° Bé. Schwefelsäure aber sogar nur 13,2 Vol.-Proc. weg. Je geringer die angewendete Schwefelsäuremenge ist, desto consistenter und zäher resultirt der Schwefelsäuretheer, weil sich ein kleineres Quantum Schwefelsäure durch eine und dieselbe Menge der absorbirten Bestandtheile mehr verdickt, als dies bei einem grösseren Quantum Säure der Fall wäre. Bei Zusatz von 5 Proc. Schwefelsäure geben alle Rohöle, mit Ausnahme von hellen Arten, bereits so consistente Säuretheere, dass dieselben sich schwierig absetzen und durch Abfliessen nicht entfernt werden können, vielmehr muss man das Oel von der Säuretheerkruste, welche viel Oel mechanisch einschliesst, abgiessen. Bei Verwendung von 10 Proc. Säure tritt bereits die Abhängigkeit der Consistenz der Säuretheere von der Natur der Roherdöle, d. i. von der Menge und dem Charakter der absorbirten Bestandtheile, hervor; einmal ist der Theer halbflüssig (Rohöl von Krosno), das andere Mal fest und spröde (Rohöl von Sloboda), meistens jedoch zähflüssig, vorwiegend elastisch, besonders im frischen Zustande, beim längeren Stehen wird er mürbe, brüchig. Durch Anwendung einer höheren Temperatur bei der Behandlung wird die Abscheidung des Säuretheers nicht besonders begünstigt. Schwächere Säure giebt weichere, flüssigere Theere, und diese Eigenschaft nimmt mit dem abnehmenden Gehalte an Monohydrat zu. Durch Behandlung der Destillationsrückstände mit Schwefelsäure erhält man stets harte, spröde Theere. Das mit Säure behandelte Roherdöl muss nach Entfernung des Säuretheers einer Neutralisation unterworfen werden, wenn man es destilliren will. Beim Neutralisiren treten lästige Emulsionen auf, und ein längeres Absetzenlassen ist unumgänglich. Durch das Säuren und Laugen lichtet sich die Farbe der Rohöle bedeutend; der Flüssigkeitsgrad nimmt beträchtlich zu, selbst ganz zähe Oele werden nach der Behandlung leicht beweglich. Die gereinigten Rohöle zeigen Dichroismus, sind grün im auffallenden und roth im durchscheinenden Lichte. Vom technischen Standpunkte betrachtet, verringert sich durch die Vorreinigung die Ausbeute an Petroleum und Benzin, dagegen wird ein ansehnlicher Theil der sonst für Schmierzwecke untauglichen Producte durch Polymerisation in schwerere, viscosere übergeführt, und ebenso erfährt ein Theil der ursprünglich als „Mittelöle" erhaltenen Kohlenwasserstoffe eine Condensation in demselben Sinne; es wird also die Ausbeute an Solar- und Spindelölen verringert, an Maschinen- und Cylinderölen vergrössert. Die gereinigten Rohöle geben viel reinere und hellere Destillate; wenn man bei der Destillation Mittel zur Verhütung von Zersetzungen anwendet, dürften die gewonnenen Producte entweder gar nicht oder nur unter Anwendung einer sehr geringen Menge von Chemikalien gereinigt zu werden brauchen. Trotz vieler Vorzüge, welche die Destillation von vorgereinigtem Erdöl aufweist, wird sie wohl nicht zur allgemeinen Verarbeitungsmethode werden, weil die Ausführung derselben technische Schwierigkeiten bietet, und weil sich dabei grössere Verluste an Rohöl in Form von Säuretheer ergeben. Verf. versuchte, diesen Säuretheer zu verwerthen, und glaubt, eine Methode gefunden zu haben, welche den Säuretheer mancher Rohöle zu einem den natürlichen Asphalten und Bitumen analogen Producte umzuwandeln gestattet. (Nafta *1897*. 5, 82.)

Die Vorreinigung des Rohöls wurde schon in den ersten Anfängen der Mineralschmierölfabrikation von Sochanski in der Kertscher Fabrik versucht, aber bald verlassen. Auch jetzt wird zuweilen das Rohöl vorgereinigt, wenn man den nach Entfernung der leichter siedenden Kohlenwasserstoffe zurückbleibenden Rückstand ohne Weiteres als Schmierproduct verwerthen will (raffinirtes Cylinderöl, Patentgrünöl, manche Sorten natürlichen Vaselins); auf diese Weise erzeugte Producte stehen aber in ihren Eigenschaften den sog. filtrirten Erzeugnissen nach. Die theoretischen Schlussfolgerungen des Verf. sind zu wenig gerechtfertigt. Er hat weder nachgewiesen, dass in den bis 300° siedenden Fractionen eine entsprechende Menge polymerisationsfähiger Kohlenwasserstoffe enthalten war, noch durch Parallelversuche an den Destillaten aus Rohöl festgestellt, dass auch diese unter dem Einflusse von Schwefelsäure einer theilweisen Polymerisation unterliegen können; die bekannte Thatsache aber, dass die Dichte keine Zersetzungsproducte enthaltender Destillate nach der Schwefelsäurebehandlung abnimmt, spricht eher gegen eine weitgehende Polymerisation. Für das Rohöl von Balachani, wo von anderen Beobachtern factisch eine Erhöhung der Dichte der leichtest siedenden Kohlenwasserstoffe unter dem Einflusse von Schwefelsäure constatirt wurde, fand Verf. gerade eine bedeutende Mehrausbeute an leichtsiedenden Bestandtheilen nach der Schwefelsäurebehandlung; nach seinem Vorgange müsste man hier von einer Spaltung höhermolecularer Verbindungen sprechen, was ebenso wenig gerechtfertigt wäre. Die Destillation im Engler'schen Kölbchen sowohl, als auch die Beobachtung der Schwefelsäureabsorption in einem Messcylinder sind eben zu wenig exacte Methoden, als dass man sie zur Lösung von Fragen über das chemische Verhalten der Erdöle benutzen könnte. iz

Ueber Metallresinatfirnisse.

Von M. Bottler.

Amsel[11]) versteht unter ungekochten „Leinölfirnissen" die durch Auflösen von Metalloleaten und Metallresinaten in Leinöl bei einer Temperatur bis zu 180° erhaltenen Firnisse. Lippert[12]) nennt dieselben Producte „Metallresinatfirnisse", welche Benennung auch vom Verf. angenommen wird. Zur Darstellung der Metallresinate benutzte Verf. Kolophonium und Copale, deren Harzsäuren an Blei, Mangan und Zink gebunden wurden. Zu diesem Zwecke behandelte man das Kolophonium in bekannter Weise und die feinst gepulverten Copale nach des Verf. Verfahren[13]) mit wässeriger und alkoholischer Alkalilauge, fällte mit Bleiacetat, Mangansulfat und Zinksulfat, wusch die Niederschläge sorgfältig und trocknete bei 30—40°. Behufs Darstellung der Metallresinatfirnisse wurde heiss gepresstes Leinöl mit den abietinsauren Metalloxyden auf 150° erhitzt, dann das zerriebene Resinat unter Rühren portionsweise zugefügt und längere Zeit die Temperatur von 150° erhalten. Mit den zerriebenen copalharzsauren Metalloxyden verfuhr man in derselben Weise, nur wurde bei 165° und ein zweites Mal bei 180° gearbeitet. Bei einem dritten Versuche behandelte man die harzsauren Metallsalze mit rectificirtem Terpentinöl, welches bei den abietinsauren Metalloxyden auf ca. 100°, bei den übrigen Metallresinaten auf 100—120° erwärmt wurde. Die erhaltene Lösung mischte man bei 15—20° mit dem Leinöl und erwärmte auf 80—90°. Den Resultaten nach empfiehlt sich das zuerst beschriebene Verfahren, also Auflösen der harzsauren Verbindungen in den fetten trocknenden Oelen, wobei mit wenig Arbeit einwandsfreie Producte resultiren. Die Anwendung von Terpentinöl ist umständlicher und erfordert mehr Zeit, auch erleidet man Materialverlust, da die Metallresinate in dem Terpentinöle meist nur theilweise löslich sind. In Bezug auf Trockenfähigkeit scheinen die Metallresinatfirnisse den Versuchen nach den in gewöhnlicher Weise hergestellten Oelfirnissen durchaus gleichwerthig zu sein. Da sie auch hinsichtlich des Glanzes, der Durchsichtigkeit und Haltbarkeit der mit ihnen erhaltenen Ueberzüge den nach anderen Verfahren bereiteten Firnissen in keiner Weise nachstehen, so verdient ihre Herstellung und Anwendung in der Praxis eine ausgedehntere zu werden. (Dingl. polyt. Journ. *1898*. 307, 70.) w

Ueber Sulfitcelluloseablauge. III.[14])

Von Heinrich Seidel und Ludwig Hanak.

Die Verf. haben wiederholt Laugen von verschiedenen Kochungen derselben schlesischen Cellulosefabrik untersucht und die Richtigkeit ihrer früheren Angaben bestätigt gefunden. Den Schwefelgehalt fanden sie jedoch stets etwas niedriger, als in den Producten der zuerst untersuchten Lauge, nämlich zu ca. 8 Proc. Die Verf. suchten nun das Product, welches die Hauptmenge der organischen Substanz ausmacht, in möglichster Reinheit darzustellen. Aus ihren Untersuchungen ziehen sie den Schluss, dass die Hauptmenge der organischen Substanz der Sulfitlauge eine Calciumverbindung ist, die durch die Einwirkung des Calciumbisulfits auf die Nichtcellulose des Holzes (Lignin) entsteht. Die organische Substanz aschefrei zu erhalten, bietet grosse Schwierigkeiten. Es gelang den Verf. endlich, ein verhältnissmässig aschearmes Product zu erhalten. Dasselbe stellt ein braunes, glänzendes, ungemein hygroskopisches Pulver dar, welches in Wasser löslich ist. Die Lösung reagirt sauer, reducirt Fehling'sche Lösung und giebt mit Phenylhydrazin einen gelblich-weissen Niederschlag. Baryumchlorid und Bleiacetat erzeugen schwer lösliche Fällungen. Die Asche, als Baryumoxyd gerechnet, beträgt 1,26 Proc. Die Substanz ist stark zersetzlich und verbrennt sehr leicht. Die mittlere Zusammensetzung der aschefreien, organischen, schwefelhaltigen Substanz aus schlesischer Sulfitlauge ist: C = 53,69 Proc., H = 5,22 Proc., S = 8,80 Proc., O = 32,29 Proc. Die Verf. sind jedoch weit davon entfernt, eine Formel für die organische Substanz, die jedenfalls durch Metallatome vertretbaren Wasserstoff zu besitzen scheint, aufstellen zu wollen. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

[11]) Chem.-Ztg. *1897*. 21, 690, 870.
[12]) Chem.-Ztg. *1897*. 21, 775
[13]) Chem.-Ztg. Repert. *1897*. 21, 311.
[14]) Vergl. Chem.-Ztg. Repert. *1896*. 20, 271; *1898*. 22, 15.

Schliesslich machen die Verf. noch auf ein sehr merkwürdiges Vorkommen von molecularem Schwefel als Abfallproduct der Cellulosefabrikation aufmerksam. In den hölzernen Röhren, durch welche die Sulfitablauge aus den Kochern geleitet wird, setzt sich ein grauweisses, krystallinisches Sediment ab, das hauptsächlich aus Calciumsulfat besteht, welches durch Oxydation des Calciumbisulfits entstanden ist, das aber auch freien Schwefel (5,75 Proc.) enthält. (Mitth. k. k. technolog. Gew.-Mus., Wien *1897.* 7, 283.) β

Mälzungsversuche im Kleinen.

Von G. Luff.

Zur Bestimmung des Brauwerthes einer Gerste kann auch der Mälzungsversuch im Kleinen herangezogen werden und hat dann folgenden Anforderungen gerecht zu werden: 1. Er soll ein gut gelöstes Malz ergeben von dem Typus, der aus der betreffenden Gerste hergestellt werden soll, 2. soll er die Eigenart der Gerste darthun, sowie 3. jenen Mindestbetrag an Mälzungsschwand ergeben, bei welchem trotzdem die Auflösung am besten ist. Es wurde mit einer oberbayerischen Landgerste ein Mälzungsversuch im Kleinen durchgeführt. Die gleiche Gerste wurde auch im Grossen in der Brauerei gemälzt. Es ergab sich, dass die gleich stark wie im Grossen geweichte, aber im Kleinen vermälzte Gerste ein gleich gut gelöstes, aber extractreicheres Malz lieferte, bei gleich guter Keimentwicklung aber nur halb so grosse Verluste an Vergasung (Mälzungsverlust). In dem Mälzungsversuche im Kleinen wurden 1000 g Gerste verwendet. Das Darren wird auf einer kleinen, mit einem Thermoregulator versehenen Laboratoriumsdarre ausgeführt, die näher beschrieben wird. (Ztschr. ges. Brauw. *1898.* 20, 6.) ρ

Versuche mit schwefliger Säure.

Von Geese.

Aus den mit Diffusions-, Dünn- und Dicksaft angestellten Versuchen ergiebt sich, dass man die beste Entfärbung mit möglichst kalten Säften erhält (die mehr Schwefligsäure aufnehmen), und dass vor dem Verdampfen ein Aufkochen der Säfte nützlich ist, da hierdurch Abscheidung des gelösten Calciumsulfites erfolgt. Die Löslichkeit desselben wurde mit Weisberg übereinstimmend befunden, auch ergab sich, dass es beim Kochen mit alkalischem Dicksaft sehr schnell fast vollständig in Sulfat übergeht. Die Eisen- und Messing-Fabrikgeräthe und -Gefässe werden durch schwefligsaure Säfte rasch und stark angegriffen. (Ztschr. Rübenz. *1898.* 48, 100.) λ

Reinigungs- und Entfärbungsverfahren für Zuckersäfte aller Art.

Von Manoury.

Die schwach sauren Säfte sollen in der Kälte mit reducirenden Metallen (Zink, Magnesium, Mangan, Blei etc.), am besten in Pulverform, behandelt werden, wobei der nascirende Wasserstoff reinigend und entfärbend wirkt. (Sucr. indigène *1898.* 51, 103.) λ

Reinigungs- und Entfärbungsverfahren für Zuckersäfte aller Art.

Von Ranson.

Die entsprechend alkalisch gemachten Säfte sollen mit reducirenden Metallen (Zink, Magnesium, Aluminium etc.), am besten in Pulverform, behandelt werden, wobei der nascirende Wasserstoff reinigend und entfärbend wirkt. Die Reaction ist z. B.: $2\,KOH + Zn = H_2 + Zn(OK)_2$. (Sucr. indigène *1898.* 51, 102.) λ

Zuckersaft-Reinigung mit Calciumcarbid.

Von Lupa.

Verf. empfiehlt, die Säfte mit Calciumcarbid zu scheiden und das Acetylen als Wärme- und Lichtquelle zu benutzen. Diese Anwendung des Calciumcarbides, eines „produit essentiellement français" (!!), werde die von Lavoisier aufgestellten Gesetze bestätigen (!!) und eine wichtige nationale Industrie mächtig fördern. (Journ. fabr. sucre *1898.* 39, 4.) λ

Das Absüssen des Schlammes.

Von Claassen.

Aus eingehenden Parallelversuchen (deren Anstellung gewisse Schwierigkeiten bietet), schliesst Verf., dass die neuerdings empfohlene Absüssung durch den Schlammsaftcanal niemals so gleichmässig und unter so geringer Saftverdünnung gelingt, wie die durch den Wassercanal; sie gestattet in gleicher Zeit allerdings ein weiteres Absüssen, jedoch unter Aufwand von viel mehr Wasser, was bei Mangel an Pressfläche, oder bei sehr festem, schwer durchdringlichem Schlamm, unter Umständen von Nutzen sein kann, dafür aber höhere Kosten für Verdampfung etc. bedingt. (Ztschr. Rübenz. *1898.* 48, 1.) λ

Ueber Schlamm-Absüssung.

Von Hoepke.

Versuche, den Schlamm so abzusüssen, dass das Wasser denselben Weg geht, wie der Saft, haben entschieden ungünstige Ergebnisse geliefert, und die Einwände Kroog's erweisen sich als berechtigt. (D. Zuckerind. *1898.* 23, 97.)

Bei der ersten Einführung des Aussüssens der Schlammpressen durch Robert-Seelowitz (um 1860) wurde die nämliche naheliegende Methode angewendet, die gegenwärtig wieder als Fortschritt angepriesen wird! λ

Stickstoff-Bestimmungen im Rübensafte.

Von Urbain.

Vergleichende Analysen zeigen, dass die bei der Saturation entfernte Menge Stickstoff jener entspricht, die in Form von Eiweissstoffen vorhanden ist; die Amide und Amidosäuren verbleiben im Safte und bedingen durch Abgabe von Ammoniak den Rückgang der Alkalität bei der Verdampfung, der namentlich gegen Ende der Campagne oft sehr bedeutend ist. (Sucr. Belge *1898.* 26, 247.) λ

Verbesserung beim Einkochen der Zuckersäfte.

Von Winter.

Die Bildung sog. wilden oder Feinkornes soll dadurch vermieden werden, dass man den Dicksaft oder Syrup nicht durch ein Rohr von grossem Querschnitte einführt, sondern durch eine grosse Zahl feiner Oeffnungen, und ev. unter Druck, wodurch feine Vertheilung und rasche gleichmässige Mischung bewirkt wird. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1897.* 26, 1069.) λ

Das Ranson'sche Verfahren.

Von Bruhns.

In der Fabrik Löbejün wurden ca. 25 000 Mtr.-Ctr. Rüben nach diesem Verfahren verarbeitet. Der 40—45° Bé. schwere Dicksaft wird neutral geschwefelt, aufgekocht, durch Pressen filtrirt, mittelst Kühlschlange auf 45—50° abgekühlt, in geschlossenen Bottichen mit Rührwerk bis zu 1—1,5 g freier SO_2 in 1 l geschwefelt und zugleich mit 50 g Zinkstaub pro 100 l (1500 g auf den Bottich) verrührt; nach 12—15 Min. wärmt man rasch auf 70° an, filtrirt über ein Wellblechfilter (um das Zink zurückzuhalten), verdampft und verkocht, wobei schweflige und organische Säuren mit dem Brüden fortgehen und aus dem sauren Safte von selbst eine ganz schwach saure oder gar neutrale Füllmasse entsteht, ohne dass Invertzucker gebildet wird. Die sehr helle und nicht viscose Masse von 5—6 Proc. Wassergehalt gab, nach 18 Stunden geschleudert, sehr hellen, scharfen Zucker von 97,6—97,8 Pol. und über 94 Rendement. Trotzdem in Löbejün mit 3,5 Proc. Ablauf-Rückführung nach Löblich gearbeitet wird, scheint die sonst so nachtheilige Wirkung dieser Verfahren hier nicht hervorzutreten, denn der gelöste und mechanisch filtrirte Rohzucker gab, in einem Versuchsvacuum von 70 l Inhalt verkocht, eine recht helle, ohne Decke weiss zu schleudernde Füllmasse, und das (gegen sonst um die Hälfte hellere) Nachproduct verspricht ein schöne und gute Krystallisation. — Der Rohzucker war beinahe frei von Zink, im Syrupe aber häuft dieses sich an; wie es am besten zu fällen ist (durch Baryt?) bleibt noch zu prüfen. (D. Zuckerind. *1898.* 23, 221.)

Wichtige, noch zu erforschende Punkte sind die Haltbarkeit der Fabrikgeräthe und Apparate gegenüber den sauren Säften und Brüden und die Haltbarkeit der aus den sauren Säften dargestellten Rohzucker; die Fabrik Löbejün soll beabsichtigen, das Verfahren im nächsten Jahre wieder anzuwenden, und es werden dann wohl die noch schwebenden Fragen ihre Lösung durch die Praxis finden. λ

Das Ranson'sche Verfahren.

Von Vivien.

Verf. berichtet, dass sich dieses Verfahren in Frankreich gut bewährt und beträchtliche Mehrausbeuten besseren Zuckers gegeben habe, wofür er Zahlen anführt, die jedoch als stichhaltige Beweise nicht gelten können. Betreffs des sauren Kochens bestreiten Dupont und Feltz die Angaben Vivien's, und es scheint daher immer noch erhebliche Unklarheit über das ganze Verfahren zu herrschen. (Bull. Ass. Chim. *1898.* 15, 785.) λ

Ueber Verkoch- und Krystallisationsmethoden.

Von Abragam.

Verf. berichtet, dass sein Verfahren (Zufügung einer bestimmten Menge krystallisirter Füllmasse im Vacuum) sich sehr gut bewährt habe. Grosse's Verfahren beruht auf Anbringung eines, über das Niveau der Kochmasse hinausgehenden, schneckenförmigen Rührwerkes im Vacuum, und die Neuheit liegt nur in besagter Verlängerung der Schnecke; die Erfolge dieses Apparates waren sehr verschiedene, je nach der Art der sonstigen Betriebsweise, denn anfangs functionirt die Schnecke natürlich noch nicht, und später ist das Vacuum nichts weiter als eine Maische, und dazu noch eine sehr unvollkommene. Das Verfahren von Sachs (zeitweises Ablassen eines Theiles vom Sud und Weiterkochen) ist völlig von der Geschicklichkeit des Kochers abhängig und giebt qualitativ und quantitativ keine gleichmässigen Resultate. (Sucr. indigène *1898.* 51, 92.) λ

Thomas' continuirliche Centrifuge.

Von Légier.

Wie für Erstproducte, so hat sich dieses System auch für Nachproducte bestens bewährt und verdient weitere Verbreitung. (Sucr. indigène *1898.* 51, 85.) λ

Ergebnisse von Cementprüfungen aus dem Jahre 1897. Von Karl Berger. (Mitth. k. k. technolog. Gew.-Mus., Wien *1897.* 7, 269.)

Die Industrie des Dynamits. Von G. Collot. (Rev. Phys. Chim. *1898.* 2, 132.)

Verunreinigungen im Calciumcarbid. (Eng. and Mining Journ. *1898.* 65, 76.)

Ueber die Verwendung des Spiritus zu motorischem Betriebe. Von v. Ihering. (Ber. über d. Sitzung d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefl. vom 3. Januar 1898.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Ueber die Herstellung von Hypochloriten.

Von O. Beebe.

Mittelst zahlreicher Versuche hat Verf. die günstigsten Bedingungen für die Herstellung von Hypochloriten festzustellen gesucht. Er fand, dass das Gewicht des durch Elektrolyse von Chlornatriumlösungen erhaltenen activen Chlors dem Aufwande von Energie nicht proportional war, dass sein in der Ampèrestunde frei gewordenes Gewicht von der Temperatur abhing und bei 50° C. rasch abnahm, dass es sich nach der Menge der bereits im Elektrolyten gebildeten Zersetzungsproducte richtete, und dass actives Chlor in fast gleicher Menge aus concentrirten wie aus verdünnten Lösungen abgeschieden wurde. Einen Einfluss der Stromdichte auf die Ausbeute konnte er nicht beobachten (zwischen 1,5—13,5 A auf 1 ccm). Bei 7° C. konnte er eine 9,7 g activen Chlors im Liter und einer Ausbeute von 0,9 g in der Ampère-Stunde entsprechende Concentration mit einer Kochsalzlösung von der Dichte 1100 erreichen; mit einer Lösung nach Hermite oder einer ihr ähnlich zusammengesetzten und Kohlenelektroden erzielte er eine Concentration von 8,8 g im Liter bei einer Ausbeute von 0,58 g in der Ampère-Stunde, oder unter den nämlichen Bedingungen eine Ausbeute von 0,7 g in einer Ampère-Stunde, aber für eine Concentration von 6,8 g activen Chlors im Liter. Kohleelektroden zerfielen rascher in verdünnten als in concentrirten Lösungen. Aenderte Verf. zur Verminderung der Polarisation häufig die Stromrichtung, so wurde die Ausbeute geringer. Für einen Elektrolyten von gegebener Temperatur und Dichtigkeit ergab sich die Polarisation als unabhängig von der Stromdichte. (L'éclair. électr. *1898*. 14, 73; nach The Wisconsin Engineer I. 574.) *d*

Studie über die elektrolytische Trennung von Kupfer und Silber, Kupfer und Quecksilber und Kupfer und Arsen.

Von N. Revay.

Verf. hat die Versuche Freudenbergs[15]), eine elektrolytische Trennung der Metalle durch Anwendung geeigneter Zersetzungsspannungen herbeizuführen, einer Nachprüfung unterzogen, da des genannten Forschers Angaben nicht immer präcise genug sind, um eine directe Uebertragung seiner Methoden in die Praxis zu gestatten. (Ztschr. Elektrochem. *1898*. 4, 313, 329.) *d*

Elektrolytische Scheidung des Kupfers von der Gruppe der positiven Metalle (Nickel, Kobalt, Eisen, Zink) für techn. Zwecke.

Von B. Neumann.

Bei der elektrolytischen Kupferraffination dient Rohkupfer als Anode, als Elektrolyt eine mit Schwefelsäure angesäuerte Kupfersulfatlösung. Während nun das Feinkupfer an der Kathode niedergeschlagen wird, fallen die negativeren Verunreinigungen des Rohkupfers aus oder gehen in den Anodenschlamm, während die positiveren in Lösung bleiben. Da die im Rohkupfer enthaltene Menge fremder Metalle nur gering ist, so hat Verf. das Verhalten von Kupfer-Nickel- und Kupfer-Zink-Anoden in dem genannten Elektrolyten untersucht. Er gelangte zu dem Ergebnisse, dass, wenn die Spannung des Bades 0,5 V nicht überschreitet, das Kupfer allein zur Kathode wandert, die anderen Metalle in Lösung bleiben. Ist aber der Kupfergehalt des Bades unter einen gewissen Werth gesunken, so wächst des letzteren Widerstand, während zugleich die Stromausbeute und die Güte des ausgeschiedenen Kupfers sinkt. In der Praxis muss also die Elektrolyse zur richtigen Zeit abgebrochen werden. Das Ausscheiden der Kupferreste geschieht am billigsten mit Schwefelwasserstoff. Der Eisengehalt lässt sich durch Einblassen von Luft, auch in der Wärme nicht entfernen. (Ztschr. Elektrochem. *1898*. 4, 316, 333.) *d*

Versuche über die Entzündlichkeit von Schlagwettern und Kohlenstaub durch Elektricität.

Von Heise und Thiem.

Um ein Urtheil über die Gefahren zu gewinnen, welche in Schlagwetter- und Kohlenstaubgruben bei elektrischen Anlagen etwa durch Bruch einer Glühlampe, Funkenbildung, Erglühen von Drähten etc. entstehen können, hat der Vorstand der Westfälischen Berggewerkschaftskasse zu Bochum die folgenden Untersuchungen veranlasst. Dieselben wurden in der Explosionskammer der auf Zeche Consolidation III gelegenen Versuchsstrecke ausgeführt. Dabei wurde darauf hingearbeitet, das am stärksten explosible Schlagwettergemisch von 9—10 Proc. Methan zur Anwendung zu bringen. Aus den Versuchen mit freien Kohlenfäden ergab sich, dass solche ohne Weiteres im Stande sind, bei Weissgluth Schlagwetter zu entzünden, und dass die Zündung spätestens beim Durchbrennen des Fadens erfolgt, auch wenn eine Funkenbildung dabei in Folge der geringen Stromstärke und Spannung (z. B. nur 4 V) ausgeschlossen erscheint. Glühlampen mit dünneren Kohlenfäden sind deshalb weniger gefährlich, weil bei Zertrümmerung der Glasbirne in der Regel auch gleichzeitig der Kohlenfaden bricht und damit die Entzündungsgefahr der Schlagwetter beseitigt wird. Diese dünnen Fäden gewähren auch insofern noch grössere Sicherheit, als bei nur angebrochener Glasbirne und intactem Kohlenfaden ebenfalls eine Entzündung erfahrungsmässig sich nicht einstellte. Die einströmende kalte Luft ist bei diesen im Stande, sie unter Weissgluth abzukühlen; ehe aber dann der Kohlenfaden wieder Weissgluth erreicht, ist das in die Birne eingedrungene Methan bereits zersetzt worden, so dass der Kohlenfaden nunmehr im unexplosiblen Gasgemische gefahrlos durchbrennt. Durch Bogenlampen wurden entzündliche Schlagwettergemische in dem Augenblicke entflammt, in welchem die Lampe in Thätigkeit trat; Kohlenstaubaufwirbelungen auch bei 4—5 Proc. Methangehalt der Luft wurden dadurch nicht zur Entzündung gebracht. Auch setzte ein durch Kohlenstaub gehender Lichtbogen denselben nicht in Brand. Die grösste Gefahr der Schlagwetter-Entzündung bringt die Entstehung von Oeffnungsfunken mit sich, die am Ausschalter, beim Durchschmelzen von Sicherungen etc. entstehen können. Die Versuche zeigten, dass nicht die ausgeschaltete Energiemenge oder die Stromstärke allein dabei ausschlaggebend ist, sondern die Spannung, sei es, dass sie als ohmische oder als Selbstinduction auftritt. Da die Selbstinduction aber von den Dimensionen des Stromkreises und von der Geschwindigkeit des Ausschaltens abhängt, so können keine Regeln über die Gefahr des Oeffnungsfunkens aufgestellt werden. Gleichstrommotoren können bei stärkerer Funkenbildung an den Bürsten Entzündung herbeiführen. Drehstrommotoren erwiesen sich bei den Versuchen sehr viel günstiger, ein solcher mit Schleifringen veranlasste keine Entzündung, selbst als die eine Bürste mit Hülfe einer Schnur abgehoben wurde. Solche Drehstrommotoren und ferner die mit kurzgeschlossener Ankerwickelung oder mit luftdicht abgeschlossener Centrifugalgegenschaltung sind demnach gefahrlos, nicht aber die mit Handgegenschaltung, wegen der unvermeidlichen Funkenbildung. Glühende Drähte zeigten sich verhältnissmässig sicher gegenüber Schlagwettergemischen. Die Verf. betonen, dass die Versuche ein abschliessendes Urtheil über die Verwendbarkeit der Elektricität in Schlagwettergruben noch nicht begründen können. Sie stellen jedoch eine Reihe von Forderungen auf, die bei Elektricitäts-Anlagen in solchen Gruben zu berücksichtigen seien. (Elektrotechn. Ztschr. *1898*. 19, 3, 34 und 46.) *ε*

Eine neue Frittröhre.

Von Righi.

Um den Uebelstand der Branly'schen Frittröhre (Cohärer) zu vermeiden, sie nach jedem durch sie bewirkten Stromschlusse erschüttern zu müssen, hat Verf. die Feilspähne durch zwei Platindrähte ersetzt, die 3 Mal rechtwinklig gebogen und so gegen einander gelagert sind, dass dem aus der Axe gebrachten geradlinigen Stücke des einen das Ende des anderen in $^1/_{10}$ mm Abstand gegenübersteht. Bis zu den Stellen, wo sie aus der Axe abbiegen, sind sie in Capillarröhrchen, diese wieder in die beiden Enden eines mässig luftleer gemachten cylindrischen Glasröhrchens eingeschmolzen. In den Stromkreis von 300—600 hinter einander geschalteten Kupfer-Wasser-Zink-Elementen mit einem Galvanometer eingefügt, trat kein Durchschlagen des Zwischenraumes ein, das Galvanometer schlug nicht aus. Trafen aber elektrische Schwingungen den Apparat, so wurde die Spannung um so viel erhöht, dass ein Durchschlagen eintrat und das Galvanometer Strom anzeigte. Soll der Apparat zur Wellentelegraphie benutzt werden, so muss das Galvanometer durch ein Relais ersetzt werden. (Rend. Acc. dei Lincei *1897*. 6, 245; Oesterr. Ztschr. Elektrotechn. *1898*. 16, 46.) *d*

Blitzschutz für Starkstromanlagen.

Die Bedingungen für einen guten Schutzapparat sind folgende: 1. Er muss der Entladung einen bequemen Weg bieten. 2. Die Funkenstrecke muss so klein sein, dass die Ladung ausgeglichen wird, bevor die Leitungen und die Spulen der Transformatoren und Maschinen ein für ihre Isolirung gefährliches Potential annehmen können. 3. Der dem Entladungspfad folgende Starkstrom muss selbstthätig unterbrochen werden. Nach Erfahrungen an der gewitterreichen Westküste Nordamerikas haben sich Apparate mit beweglichen Theilen zum Auslöschen des entstehenden Lichtbogens nicht bewährt. Die Löschung wird daher daselbst durch den Dampf eines nicht leitenden Metalloxydes, wie von Antimon, Zink und Cadmium, bewirkt. Zink kann dazu auch in Gestalt von Messing verwendet werden; nur müssen dann die Entladungskugeln oder -cylinder häufiger gedreht werden, da an den Entladungsstellen das Messing allmälich kupferreicher und daher unwirksamer wird. Am besten empfehlen sich Cylinder. Die neueste Construction besteht aus einer Reihe von concentrischen Hohlcylindern, deren Wanddicke am oberen Rande abnimmt, so dass der nach oben wandernde Lichtbogen in Folge der wachsenden Entfernung der Cylinder abreissen muss. Ein solcher Apparat von drei Funkenstrecken, also 4 Cylindern, dient für 1000 V Betriebsspannung gegen Erde. Es empfiehlt sich, zwischen die Schutzvorrichtnng und den zu schützenden Apparat eine Inductionsspule einzuschalten, als welche eine eisenlose Spule von wenigen Windungen genügt. Schutzapparate sind an den Enden der Haupt- und Zweigleitungen anzubringen. In Folge des oscillatorischen Charakters der Blitzentladungen entstehen längs der Linie an vorher nicht bestimmbaren Stellen Knotenpunkte, daher ist eine reichliche Anordnung der Blitzableiter anzurathen. Die Endpunkte der Luftlinien sind erfahrungsgemäss am meisten durch Blitzschläge bedroht. Dementsprechend werden in neuerer Zeit die Linien über die letzten Verbrauchsstellen hinaus durch blinde Endstrecken einige 100 m weit verlängert, so dass der Punkt grösster Gefahr von der Verbrauchsstelle abgerückt wird. (Elektrotechn. Ztschr. *1898*. 19, 33.) *ε*

[15]) Ztschr. physikal. Chem. 12, 97.

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