Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 22. October 1898. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 85.) No. 31. 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.

Vorlesungsversuche mit flüssiger Luft.

Von A. Ladenburg.

In der flüssigen Luft hat man ein Mittel, fast alle gasförmigen und flüssigen Körper in den flüssigen bezw. festen Zustand überzuführen; dies wird durch folgende Beispiele erläutert: 1. Kohlendioxyd wird in eine mit filtrirter flüssiger Luft theilweise gefüllte Dewar'sche Flasche geleitet, es fällt sofort als weisser Schnee herab und giebt so der Luft wieder ihre ursprüngliche Beschaffenheit. 2. Quecksilber geht beim Uebergiessen von flüssiger Luft und kurzem Verweilen darin in einen lange andauernden festen Zustand über, so dass alle Eigenschaften desselben bequem zu demonstriren sind. 3. Alkohol bildet beim Eingiessen in flüssige Luft grosse Tropfen, die alsbald hart und krystallinisch werden, ohne aber scharf begrenzte Flächen zu zeigen. Beim Schütteln des Becherglases, in dem der Versuch zweckmässig ausgeführt wird, hört man das Klappern der Krystalle. 4. Ozon condensirt sich leicht in flüssiger Luft. Man sieht nach Einleiten von Ozon in flüssige Luft neben einander die schwach blau gefärbte flüssige Luft, den leichtflüssigen himmelblauen Sauerstoff und das ölige schwarzblaue Ozon. 5. Acetylen erstarrt sofort krystallinisch, es kann aus der Röhre herausgestossen und wie eine Kerze angesteckt werden. Offenbar liegt auch hier wie beim Kohlendioxyd der Schmelzpunkt über dem Siedepunkte bei Atmosphärendruck. — Das Ausbleiben heftiger chemischer Reactionen bei niederen Temperaturen wird am besten demonstrirt durch die Einwirkung von Kalium auf rauchende Salzsäure, die bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung, aber ohne jede Explosion verläuft. Wird die Salzsäure vorher einige Minuten in flüssiger Luft gekühlt, so ist sie vollständig krystallisirt, und beim Hineinwerfen von Kalium entsteht keinerlei Einwirkung. Lässt man dann das Rohr bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so hört man bald eine schwache Detonation, das Kalium wirkt ein, wobei das Rohr gesprengt wird. — Auch der Leidenfrost'sche Versuch lässt sich recht anschaulich demonstriren, wenn man flüssige Luft auf Wasser giesst. Die hellblauen Luftblasen sinken unter, werden aber immer wieder durch die Gasentwicklung nach oben getrieben. Falls beim Aufgiessen der Luft die ganze Wasseroberfläche gefriert, so genügt es, die Eisdecke zu durchstossen, um den Versuch sofort in Gang zu bringen. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1968.) β

Ueber das Vorkommen von Schwefelwasserstoff in dem Naturgase von Point Abino, Canada, und über eine Methode zur Bestimmung des Schwefels in Gasmischungen. Von Francis C. Phillips. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898.* 20, 696.)

Ueber das kryoskopische Verhalten der Pikrate. Von G. Bruni und R. Carpené. (Gazz. chim. ital. *1898.* 28, 2. Vol., 71.)

2. Anorganische Chemie.

Ueber einige Reactionen der Fluor- bezw. Fluoroxysalze.

Von E. Paternò und U. Alvisi.

Bei diesen, fast immer mit Fluor- und Fluoroxysalzen des Kaliums angestellten, zur Erweiterung der früheren Studie über einige Reactionen der natürlichen Fluoride dienenden Versuchen finden die Verf., dass solche Salze, gleich wie Fluoride, beim mehrstündigen Erwärmen ihrer wässerigen, auch mit Flusssäure angesäuerten Lösungen mit einer der Summe der elektronegativen Bestandtheile äquivalenten Menge Oxalsäure einer Zersetzung unterliegen unter Freiwerden der Fluor- bezw. Fluoroxysäure und Bildung von Kaliumtetraoxalat $KHC_2O_4, H_2C_2O_4, 2\,H_2O$, das sich zum grössten Theile niederschlägt. Die Versuche betreffen das Fluorhydrat, Fluorsilicat, sowie das Fluoroxywolframat des Kaliums WO_2F_2, $2KF$, $2\,H_2O$. Ein analoges Verhalten zeigen einige natürliche Fluorverbindungen, wie Kryolith und Triplit, wenn dieselben im Zustande der feinsten Vertheilung der gleichen Behandlung unterworfen werden. (Gazz. chim. ital. *1898.* 28, 2. Vol., 24.) ζ

Zur Kenntniss der niedrigsten Oxydationsstufe des Molybdäns.

Von W. Muthmann und W. Nagel.

Bei seinen Untersuchungen über die Halogenverbindungen des Molybdäns erhielt Blomstrand durch Erhitzen von Trichlorid bezw. Tribromid im Kohlensäurestrome neben den Tetrahalogenverbindungen Körper, welche auf 1 Molybdän 2 Halogenatome enthalten. Es sind dies äusserst beständige Substanzen, die selbst von rauchender Salpetersäure, sowie von Königswasser kaum angegriffen werden; die Cl-Verbindung bildet ein gelbes, die Br-Verbindung ein orangerothes, amorphes Pulver. Aus dem chemischen Verhalten dieser Substanzen schloss Blomstrand, dass denselben (von ihm Chloromolybdänchlorid, Bromomolybdänbromid etc. genannt) die dreifache Formel, also Mo_3Cl_6 bezw. Mo_3Br_6, zukomme, und dass sie ein Radical von der Formel Mo_3Cl_4 bezw. Mo_3Br_4 enthalten. Sie lösen sich nämlich in verdünnten Alkalien auf; aus diesen Lösungen erhält man beim Ansäuern Hydroxyde von der Zusammensetzung $Mo_3Cl_4(OH)_2$ und $Mo_3Br_4(OH)_2$, die in Salpetersäure löslich sind und in dieser Lösung mit $AgNO_3$ keine Cl-Reaction geben. Später haben Liechti und Kempe bei analogen Untersuchungen den gelben Körper ebenfalls erhalten, geben ihm aber die Formel $MoCl_2$ = Molybdändichlorid. — Die Verf. haben nun die beiden Körper nach Blomstrand's Vorschrift dargestellt und mit denselben zwecks endgültiger Entscheidung der Frage weitere Versuche angestellt. Die Moleculargewichtsbestimmung des Chloromolybdänchlorids sprach für die Formel Mo_3Cl_6. Bei der Elektrolyse (in 96-proc. Alkohol) schied sich an der Kathode reines Chloromolybdänhydroxyd $Mo_3Cl_4(OH)_2$ ab unter Wasserstoffentwicklung, während anodisch die Bildung von Aldehyd und Chloräthyl constatirt werden konnte. Die Ansicht Blomstrand's bezüglich eines Radicales Mo_3Cl_4 erhält dadurch volle Bestätigung; es verhält sich dasselbe in Lösung genau wie ein Metall. Die Hydroxyde $Mo_3Cl_4(OH)_2$ u. $Mo_3Br_4(OH)_2$ haben indessen auch saure Eigenschaften, da sie sich in Alkalien leicht lösen. — Erwärmt man die alkalische Lösung des Chloromolybdänchlorides oder des Bromomolybdänbromides, so entsteht bald ein tiefschwarz gefärbter Niederschlag; ist in der Lösung sehr viel freies Alkali vorhanden, so erhält man den Körper, den Bl. für ein Hydrat von MoO, später für $Mo_3(OH)_6$ hielt, manchmal auch bei gewöhnlicher Temperatur. Die Verf. beobachteten bei diesem Versuche, dass die Zersetzung unter Wasserstoffentwicklung vor sich ging, das entstehende Oxyd ist Molybdänsesquioxydhydrat $Mo(OH)_3$: $Mo_3Br_4(OH)_2 + 4\,KOH + 3\,H_2O = 3\,Mo(OH)_3 + 4\,KBr + 3\,H$. — Die nun entstehende Frage, ob überhaupt von zweiwerthigem Molybdän die Rede sein kann, ist entschieden zu verneinen; Molybdänmonoxyd existirt überhaupt nicht. Da im Chloromolybdänchlorid bei allen Reactionen zwei Cl-Atome anders reagiren als die vier übrigen, so hat für das zweiwerthige Radical Mo_3Cl_4 die Formel $\begin{matrix} Cl_2.Mo.Mo.MoCl_2 \\ \cdot\cdot \\ ClCl \end{matrix}$ einige Wahrscheinlichkeit für sich. — Zur Analyse der Halogenomolybdänverbindungen wendeten die Verf. folgendes Verfahren an: Zur Halogenbestimmung wurde mit chlorfreier Kalilauge gekocht, von dem schwarzen Niederschlage abfiltrirt und im Filtrate nach Ansäuern mit Salpetersäure das Halogen mit Silbernitrat gefällt. Zur Molybdänbestimmung kocht man am besten mit Kalilauge unter Zusatz von Bromwasser, bis Oxydation zu Molybdat eingetreten ist, leitet $^1/_2$ Stunde lang Schwefelwasserstoff ein, giesst die Sulfomolybdatlösung in überschüssige 20-proc. Salzsäure, filtrirt das ausgeschiedene Molybdänsulfid in einen Goochtiegel und führt es durch Rösten in Molybdäntrioxyd über. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 2009.) β

Ueber den Zustand des Siliciums und Chroms im Eisen und Stahl.

Von Carnot und Goutal.

Löst man manganarmes Siliciumeisen lange Zeit (15 Tage) in kalter 5-proc. Schwefelsäure, so erhält man einen zusammenhängenden Rückstand aus Kohlenstoff, Siliciumhydroxyd und verschiedenen Eisensilicium-Verbindungen. Durch Behandeln mit Kalilauge entfernt man das Hydroxyd und die Eisensiliciumverbindung FeSi, durch Schwefelsäure das Mangan- und Eisenhydroxyd; der Rückstand ergab 19,75—19,86 Proc. Si und 79,63—79,84 Proc. Fe, hatte also die Formel $SiFe_2$. Letztere Verbindung hat Moissan im elektrischen Ofen hergestellt; erstere bildet sich im Hochofen. Die Eigenschaften beider Arten sind verschieden. Das Bimetallsilicid ist säurebeständig; das andere wird schon bei mässiger Temperatur von verdünnten Säuren angegriffen. Aus mangan- und siliciumreichen Producten isolirt man mit freiem Kohlenstoffe ein Doppelsilicid des Eisens und Mangans, auf welches die Formel SiM_3 passt, wobei M die Summe von Eisen und Mangan bezeichnet. Aus gepulverten

Ferromangansorten liessen sich ca. 3 Proc. Partikeln mit dem Magnet entfernen, die relativ manganarm, aber viel eisen- und siliciumreicher waren, als die ganze Masse, die als Rückstand wieder $SiFe_2$ ergab. Die Eisenproducte enthalten also 2 Verbindungen von Eisen und Silicium, nämlich FeSi und Fe_2Si, wenn sie aber manganreich sind, auch eine Verbindung von SiM_3 mit viel Mangan. — Die Chromuntersuchungen bezogen sich auf Chromstahl und Ferrochrom, letzteres mit 57—59 Proc. Cr und 9,1—9,9 Proc. C. Nach längerer Einwirkung von Salzsäure erhielt man Rückstände von der Zusammensetzung $Fe_3Cr_9C_7$. Die Formel kann auch $CFe_3 . 3 C_2Cr_3$ geschrieben werden. Nun ist CFe_3 die Zusammensetzung des Cementits und C_2Cr_3 die von Moissan gefundene Zusammensetzung des Chromcarbids. Wahrscheinlich liegt also eine Verbindung beider Carbide vor. Stahlsorten mit geringem Chromgehalte lösen sich je nach Kohlenstoffgehalt verschieden; die Rückstände stimmten aber trotzdem auf die Formel $Fe_9Cr_3C_5$ oder $3 CFe_3 . C_2Cr_3$. Eine Ferromanganprobe mit wenig Chrom gab, in Kupferkaliumchlorid gelöst, ebenfalls Rückstände, die auf dieselbe Formel deuten. Alles Chrom findet sich also im Eisen in Form von Carbiden; im Chromeisen hat man aber 3 Mol. Chromcarbid mit 1 Mol. Eisencarbid, im Stahl 1 Mol. Chromcarbid mit 3 Mol. Eisencarbid. (Echo des mines; Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1898*. 46, 592.) *nn*

3. Organische Chemie.

Ueber Veränderung der Oelsäure bei jahrelangem Aufbewahren.

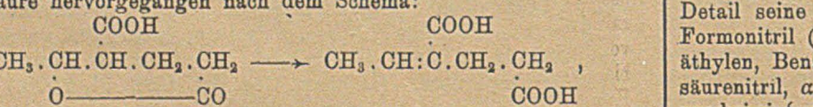
Von Mich. v. Senkowski.

Nachdem E. Salkowski die Beobachtung gemacht hatte, dass aus einer im Laboratorium seit längerer Zeit (über 19 Jahre) aufbewahrten Oelsäure sich reichliche Mengen von Krystallen bei Zimmertemperatur abgeschieden hatten, die, auf Thonplatten abgesogen, den Schmelzpunkt von 48° zeigten, untersuchte Verf. diese Säure weiter, um dadurch zu einigen Aufschlüssen über die Umwandlung der Oelsäure und vielleicht auch der Fette überhaupt, insofern sie Oelsäure enthalten, zu gelangen. Die fragliche Säure bildete eine gelbliche, ziemlich harte, spröde, krystallinische Masse, die bei 45—40° schmolz; die Säurezahl betrug 194,6, die constante Aetherzahl 16,5, die constante Verseifungszahl 211,1, die Jodzahl 28,89, die Aethylsäurezahl 175, die Acetylätherzahl 54,5 und die Acetylzahl 6,7. Der Gehalt an Oelsäure betrug 32,1 Proc., an Stearolacton 8,3 Proc. und an Oxystearinsäure 20,6 Proc.; es bleibt somit ein Rest von 39 Proc., der an den vom Verf. angeführten Reactionen keinen Antheil genommen hat. Verf. nimmt an, dass disser Rest aus Oxystearinsäure besteht, die der Anhydridbildung bezw. Acetylisirung entgangen, die aber mit kleinen Mengen Säuren von einer anderen Zusammensetzung verunreinigt ist. Auf diese letzte Thatsache deutet auch die zu hoch gefundene Säure- bezw. Verseifungszahl. Die Thatsache, dass ein Theil der Oxysäuren der Einwirkung des Essigsäureanhydrids entgeht, kann man so erklären, dass bei der Acetylirung die ganze Menge der Oxysäuren in Lacton übergeht, dass aber bei dem nachträglichen energischen Auskochen mit Wasser, welches unbedingt nothwendig ist, um letzte Spuren der Essigsäure zu entfernen, die Oxysäure sich zurückbildet. Bestimmte Thatsache ist, dass die Oelsäure bei dem langjährigen Aufbewahren sich spontan unter Aufnahme von Sauerstoff bezw. Wasser in eine sauerstoffreichere Verbindung umwandelt. (Ztschr. physiol. Chem. *1898*. 25, 434.) *ω*

Ueber die α-Aethylidenglutarsäure.

Von Fr. Fichter und August Eggert.

Bei der trockenen Destillation der δ-Caprolacton-γ-carbonsäure entstand neben der (schon früher beschriebenen) einbasischen γδ-Hexensäure eine zweibasische ungesättigte Säure von der Zusammensetzung $C_7H_{10}O_4$ und dem Schmelzp. 152°. Diese ist, wie aus vorliegenden Mittheilungen ersichtlich ist, durch Umlagerung aus der δ-Caprolacton-γ-carbonsäure hervorgegangen nach dem Schema:



also ganz analog der Bildungsweise der substituirten Itaconsäuren aus den substituirten Paraconsäuren bei der Destillation derselben. Die Verf. bezeichnen diese neue Säure als α-Aethylidenglutarsäure. Dieselbe ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich; sie löst sich ferner leicht in Aether, dagegen kaum oder fast gar nicht in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1998.) *β*

Einwirkung von Metallthiocyanaten auf aliphatische Chlorhydrine.

Von W. D. Engle.

Die Resultate seiner Versuche resümirt Verf. folgendermaassen: Das Monochlorhydrin, das αγ-Dichlorhydrin und das Acetodichlorhydrin bilden entsprechende Thiocyanate, welche sehr unbeständig sind und sich sofort in complexe secundäre Verbindungen umwandeln. Das αβ-Dibromhydrin und sein Essigsäureester bilden Dithiocyanate, welche etwas beständiger sind und abgeschieden und gereinigt werden können. Mit Zinn und Salzsäure behandelt, geben sie Doppelchloride von Zinn und Iminomethanpropylalkoholdisulfid $ZnCl_2 + \begin{array}{l} CH_2-S \\ | \\ CH-S \\ | \\ CH_2.OH \end{array} > CNH_2Cl$. Das Epichlorhydrin bildet leicht das Epithiocyanhydrin. Es ist eine nach Knoblauch riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether. Sie kann nicht destillirt werden. Mit trockenem Schwefelwasserstoffe bildet dieser Körper Epihydrinsulfid eher als einen Dithiocarbaminsäureester. Mit Methyljodid bildet er Epihydrinmethylsulfinjodid. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. 20, 668.) *γ*

Darstellung von Alloxanphenylhydrazon aus Barbitursäure.

Von O. Kühling.

Bekanntlich sind aus einer Reihe von Verbindungen, welche die Gruppe $R.CH_2.CO.R$ enthalten, durch Einwirkung von Diazochloriden Verbindungen der Formel $R.CH(N:N.C_6H_5).CO.R$ erhalten worden, welche sich mit den Monohydrazonen der Diketone $R.CO.CO.R$ identisch erwiesen haben, denen gewöhnlich die Formel $R.C(:N.NH.C_6H_5).COR$ beigelegt wird. Es erschien nun möglich, in ähnlicher Weise das Alloxanphenylhydrazon $CO<\begin{smallmatrix}NH.CO\\NH.CO\end{smallmatrix}>C:N.NH.C_6H_5$ zu erhalten, wenn die Barbitursäure, $CO<\begin{smallmatrix}NH.CO\\NH.CO\end{smallmatrix}>CH_2$, die ja zum Alloxan in demselben Verhältniss steht, wie das oben erwähnte Monoketon $R.CH_2.CO.R$ zum Diketon $R.CO.CO.R$, der Einwirkung von Diazobenzolchlorid ausgesetzt wurde. In alkalischer Lösung ist nun eine solche Condensation nicht möglich, da das Alloxanhydrazon durch Alkalien unter Aufspaltung des Ureïdringes leicht verändert wird. Verf. zeigt aber, dass die erwähnte Umsetzung in saurer (HCl-) Lösung mit grösster Leichtigkeit vor sich geht, und dass thatsächlich auf diesem Wege, und zwar in glatt verlaufender Reaction, eine mit dem Alloxanphenylhydrazon identische Verbindung entstand. — Weitere Versuche zeigten, dass auch die substituirten Diazochloride analoge Condensationsproducte mit der Barbitursäure bilden. Bei der Reduction des Alloxanphenylhydrazons durch anhaltendes Kochen mit einem grossen Ueberschusse von conc. Salzsäure und Zinn entsteht ein Körper $C_4H_5N_3O_3$, den Verf. mit Uramil identificiren konnte. Die Reduction verläuft also normal nach der Gleichung:

$$CO<\begin{smallmatrix}NH.CO\\NH.CO\end{smallmatrix}>C:N.NH.C_6H_5 + 2H_2 = CO<\begin{smallmatrix}NH.CO\\NH.CO\end{smallmatrix}>CH.NH_2 + C_6H_5.NH_2.$$

(D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1972.) *β*

Einwirkung von Kupferchlorür auf die Nitrile.

Von Ch. Rabaut.

Bekanntlich giebt Kupferchlorür krystallisirte Verbindungen mit einer grossen Zahl ungesättigter Körper, wie Phosphorwasserstoff, Kohlenoxyd, Acetylen etc. Da nun die Nitrile, wie letzterer Körper, eine dreifache Bindung aufweisen, so lag die Frage nahe, ob diese Körper sich nicht mit Kupferchlorür verbinden. In ammoniakalischer Lösung findet keine Reaction statt; dagegen vereinigen sich in salzsaurer Lösung die Nitrile mit dem Kupferchlorür zu krystallischen Verbindungen, deren Formel je nach dem angewandten Nitril schwankt. Diese Verbindungen sind in Wasser und neutralen Lösungsmitteln unlöslich. Mit einem Ueberschusse an Wasser oder einer alkalischen Lösung behandelt, werden sie dissociirt; dies erklärt auch, warum sie sich nicht in ammoniakalischer Lösung bilden können. Bei dieser Dissociation wird das angewandte Nitril in Freiheit gesetzt. Wenn man in der Wärme arbeitet, so findet Verseifung und Bildung der entsprechenden Säure statt. An der Luft sind diese Verbindungen sehr leicht oxydirbar und zersetzen sich unter Bildung des Nitrils und von Kupferchlorür. — Verf. theilt dann im Detail seine Versuche mit, die sich auf folgende Körper erstreckten: Formonitril (Cyanwasserstoff), Acetonitril, Propionitril, Cyan, Dicyanäthylen, Benzonitril, Benzylcyanid, Orthotolunitril, Paratolunitril, Xylylsäurenitril, α-Naphthonitril, β-Naphthonitril. — Doch wurden Resultate nur bei einfachen Nitrilen erhalten. (Bull. Soc. Chim. *1898*. 3. Sér. 19, 785.) *γ*

Einwirkung von organischen Säuren auf Nitrile.

Von John Alexander Mathews.

Aus vorliegender Arbeit geht Folgendes hervor: 1. Cyanessigsäure scheint sich unter gewissen Bedingungen umzulagern und das isomere Malonimid zu liefern. 2. Benzoësäure und Aethylencyanid geben Benzonitril und Succinimid. 3. Phenylessigsäure und Aethylencyanid geben Phenylacetonitril und Succinimid. Als Nebenproduct wird von Phenylessigsäure und Phenylacetonitril Diphenyldiacetamid geliefert. 4. Bei Fall 2 und 3 ist es wahrscheinlich, dass β-Cyanpropionsäure ein Zwischenproduct ist und sich zu Succinimid umlagert, und dass im Allgemeinen, wenn ein Imid durch diese Reaction erzeugt wird, es als resultirend aus einer intermediären Cyansäure angesehen werden kann. 5. Die substituirten einbasischen Säuren, Salicyl- und Anthranilsäure, geben keine ähnlichen Resultate wegen der Zersetzungen, die sie beim

Erhitzen erfahren. 6. Phthalimid resultirt aus Phthalsäure und Propionitril, und aus Phthalsäure und Aethylencyanid resultiren Phthalimid und Succinimid. 7. Phthalsäureanhydrid und Acetonitril reagiren unter den Versuchsbedingungen nicht mit einander. 8. Terephthalsäure und Propionitril reagiren auch nicht mit einander. 9. Homophthalimid wird nicht leicht gebildet aus Homophthalsäure und einem Nitril. Es resultirt nicht durch eine Umlagerung von Cyan-*o*-toluolsäure. 10. Diphenimid resultirt in fast theoretischer Menge aus Diphensäure und Acetonitril. 11. *o*-Sulfobenzoësäure und Acetonitril geben eine mit Saccharin isomere Verbindung, welche das unsymmetrische *o*-Sulfobenzimid sein kann. 12. Unter variirten Bedingungen wurden 3 der 4 möglichen Imide der Mellithsäure erzeugt durch Erhitzen dieser Säure mit Acetonitril. Die *p*-Euchronsäure ist eine neue Verbindung; *o*-Euchronsäure und Paramid waren bekannt, resultirten aber auch durch die Nitrilreaction des Verf. Es wurde auch gezeigt, dass Aluminiumamalgam die Euchronreaction giebt.

Verf. glaubt hiernach, drei neue Imide dargestellt zu haben, nämlich Malonimid, *p*-Euchronsäure und ein Imid der Sulfobenzoësäure. Die bekannten Imide der Bernstein-, Phthal-, Homophthal-, Diphen- und Mellithsäure sind nach einer neuen Methode dargestellt worden. Der weitgehendste allgemeine Schluss, der aus der vorliegenden Arbeit im Verein mit früheren Mittheilungen von Colby und Dodge, sowie Miller und Seldner gezogen werden kann, ist, dass, wenn Säuren und Nitrile zusammen erhitzt werden, sie danach streben, disubstituirte Ammoniakverbindungen zu bilden, secundäre Amine aus einbasischen Säuren und Nitrilen, Imide aus zweibasischen Säuren und Nitrilen. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. 20, 648.) γ

Ueber einige aromatische Acetale und Aldehyde.

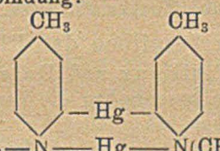
Von Emil Fischer und Erwin Hoffa.

Die Darstellung der Acetale aus den Aldehyden durch sehr verdünnte alkoholische Salzsäure[1]), welche in der Fettreihe so gute Resultate liefert, lässt bei manchen aromatischen Aldehyden vom Typus des Bittermandelöles hinsichtlich der Ausbeute zu wünschen übrig. Erst bei Einführung stark negativer Gruppen wird diese Schwierigkeit wieder beseitigt. Anders verhalten sich diejenigen aromatischen Aldehyde, bei denen die Aldehydgruppe nicht unmittelbar mit dem Benzolkerne verbunden ist; die in vorliegender Arbeit mitgetheilten Versuche beweisen, dass der Phenylacetaldehyd, der Zimmt- und der Hydrozimmtaldehyd fast ebenso leicht wie die rein aliphatischen Verbindungen acetalisirt werden. Das Zimmtacetal, welches hierdurch ein leicht darzustellendes Product geworden ist, lässt sich im Gegensatze zum Aldehyde selbst durch Natrium in alkoholischer Lösung zum Hydrozimmtacetal reduciren, und die Zersetzung des letzteren mit wässeriger Salzsäure ergiebt eine weit bequemere Darstellung des bis jetzt recht schwer zugänglichen Hydrozimmtaldehydes. Ferner kann das Zimmtacetal durch Permanganat zu Phenylglycerinacetal oxydirt werden, gerade so wie kürzlich A. Wohl[2]) aus dem Acroleïnacetal das Glycerinacetal erhalten hat. Seine Spaltung durch verdünnte Säuren liefert endlich ein Product, welches nach seinem Verhalten gegen Phenylhydrazin und Natriumbisulfit der Phenylglycerinaldehyd zu sein scheint. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1889.) β

Ueber die Organoquecksilber-Verbindungen des Dimethylparatoluidins und des Paratoluidins.

Von L. Pesci.

Durch Reaction alkoholischer Lösungen des essigsauren Quecksilberoxydes und des Dimethylparatoluidins in äquimolecularen Mengen erhält der Verf. die Verbindung:



$$(C_2H_3O)-O-(CH_3)_2-N-Hg-Hg-N(CH_3)_2-O-(C_2H_3O),$$

d. h. das Salz eines zusammengesetzten Ammoniums, welches der Verf. mit dem Namen 3-Mercuriditoluylen-4-tetramethylmercuridiammonium bezeichnet. Das Salz bildet dünne, farblose, glänzende, in Wasser unlösliche, in Aethylalkohol ziemlich, in Methylalkohol leicht lösliche Krystalle; Schmelzp. 131,5°. Ein entsprechendes Hydrat durch Wirkung von Kaliumhydroxyd und entsprechende Salze (Nitrat, Chlorür, Bromür, Jodür) werden vom Verf. dargestellt und beschrieben. In analoger Weise erhält der Verf. die entsprechenden Mercuriverbindungen des Paratoluidins. (Gazz. chim. ital. *1898*. 28, 2 Vol., 101.) ζ

Einige Alkaloidperjodide und volumetrische Bestimmung von Alkaloiden als höhere Perjodide. Von A. B. Prescott und H. M. Gordin. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. 20, 706.)

Weitere Synthesen von Xanthinderivaten aus methylirten Harnsäuren. Von Emil Fischer und Friedrich Ach. Der Inhalt dieser Arbeit ist im Wesentlichen bereits in der „Chemiker-Zeitung" durch die D. R. P. 99122 u. 99123[3]) mitgetheilt. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1980.)

[1]) Chem.-Ztg. Repert. *1898*. 22, 111.
[2]) D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1796.
[3]) Chem.-Ztg. *1898*. 22, 872, 873.

Ueber Verbindungen von Chloral mit Formaldehyd. Von A. Pinner. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1926.)

Ueber die beiden stereoisomeren 1,3-Pentamethendicarbonsäuren. Von K. Th. Pospischill. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1950.)

Ueber Azelaon und Azelaol. Von K. G. Hans Derlon. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1957.)

Zur Tautomerie des Acetessigesters. Von Karl Schaum. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1964.)

Ueber Derivate des Cykloheptans. Von Eduard Buchner und Andreas Jacobi. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 2004.)

Ueber die Hydrirung des Nicotyrins. Von Amé Pictet und P. Crépieux. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 2018.)

Ueber Sadebaumöl (Oleum Sabinae). Von Emil Fromm. Ist bereits kurz in der „Chemiker-Zeitung"[4]) mitgetheilt. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 2025.)

Ueber Methylasparagin. Von Arnaldo Piutti. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 2039.)

Ueber Additionsproducte von Diazoniumhaloiden mit Phenolen und Essigsäure. Von A. Hantzsch. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 2053.)

Ortsbestimmung in der Terpenreihe. Von Adolf Baeyer. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 2067.)

Ueber einige Acetale des Pyrocatechins. Von Ch. Moureu. (Bull. Soc. Chim. *1898*. 3. Sér. 19, 761.)

Ueber die Methylirung der Indole. Von G. Plancher. (Gazz. chim. ital. *1898*. 28, 1. Vol., 402; 2. Vol., 30.)

Condensationsproducte der Orthoameisensäure und Acetondicarbonsäureester. Von G. Errera. (Gazz. chim. ital. *1898*. 28, 1. Vol., 481.)

Darstellung des Pentamethyldihydrochinolins aus Indolen. Von A. Piccinini. (Gazz. chim. ital. *1898*. 28, 2. Vol., 40.)

Neuer Beitrag zum Studium der Constitution der Hydrochinoline aus Indolen. Von A. Piccinini. (Gazz. chim. ital. *1898*. 28, 2. Vol., 51.)

Ueber *o*-Phenylthiohydantoinsäure. Von N. Rizzo. (Gazz. chim. ital. *1898*. 28, 2. Vol., 68.)

Wirkung einiger Alkyljodide auf α-Methylindol in alkalischem Medium. Von L. Piccinini. (Gazz. chim. ital. *1898*. 28, 2. Vol., 87.)

Verhalten des Dihydro-α-methylindols bei der Reduction mittelst Jodwasserstoff. Von A. Piccinini und G. Camozzi. (Gazz. chim. ital. *1898*. 28, 2. Vol., 91.)

4. Analytische Chemie.

Elektrolytische Bestimmung von Zinn in Zinnerzen.

Von E. D. Campbell und E. C. Champion.

1 g des fein gemahlenen Erzes wird innig gemischt mit 5—6 g eines Gemisches von gleichen Theilen Natriumcarbonat und Schwefel, und das so gemischte Erz wird in einen bedeckten Porzellantiegel gebracht, der seinerseits in einem grösseren Porzellantiegel sich befindet. Ueber den letzteren stülpt man nun einen grossen hessischen oder Thontiegel, dessen Boden entfernt ist, so dass beim Glühen die Hitze sich gleichmässig auf den ganzen Porzellantiegel vertheilt. Man erhitzt nun auf volle Rothgluth und hält hierbei ca. 1 Stunde. Nach dem Erkalten bringt man den inneren Tiegel in ein Becherglas und löst das Natriumsulfostannat durch Erhitzen mit 40—50 ccm Wasser. Nach vollkommener Zersetzung der Schmelze filtrirt man die unlöslichen Oxyde und Sulfide ab; die Lösung enthält fast alles Zinn als Natriumsulfostannat. Da der unlösliche Rückstand meist noch eine geringe Menge Zinn enthält, so muss er nochmals mit Natriumcarbonat und Schwefel geschmolzen und, wie eben beschrieben, behandelt werden. Zu den vereinigten Lösungen von Natriumsulfostannat setzt man Salzsäure, bis die Lösung schwach sauer und das Zinn als Zinnsulfid gefällt ist. Man kocht schnell ein, bis der Ueberschuss an Schwefelwasserstoff verjagt und das Volumen der Lösung auf 75—80 ccm reducirt ist. Zu der heissen Lösung fügt man 10 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1,20) und rührt in kleinen Mengen Natriumsuperoxyd hinein, bis das Zinnsulfid vollständig zu Zinnchlorid oxydirt und die Lösung klar geworden ist, bis auf etwas Schwefel, welcher sich bei 2 oder 3 Minuten langem Kochen sammelt und leicht durch Filtriren entfernt werden kann. Nach der Oxydation des Zinnsulfids zu Zinnchlorid, welche sehr leicht mittelst 2—3 g Na_2O_2 bewirkt wird, kocht man, wie eben erwähnt, 2—3 Min., filtrirt vom Schwefel ab in eine grosse Platinschale und wäscht mit etwas heissem Wasser. Zu der Lösung setzt man Ammoniak, bis ein schwacher bleibender Niederschlag entsteht, und dann 50 ccm einer 10-proc. Lösung von saurem Ammonoxalat hinzu. Man erhält so eine klare Lösung, aus welcher das Zinn leicht niedergeschlagen wird. Man elektrolysirt über Nacht mit einem Strome von ND_{100} = 0,10 A. und 4 V. Am Morgen wird man das Zinn vollkommen gefällt finden als rein weisses, auf der Platinschale fest anliegendes Metall. Wenn das Zinn gänzlich niedergeschlagen ist, unterbricht man den Strom und wäscht das Zinn erst mit Wasser, dann mit Alkohol. Letzteren entfernt man so weit als möglich und trocknet zwischen 80 und 90° C. Nach dem Wägen von Platinschale + gefälltem Zinn wird letzteres aufgelöst

[4]) Chem.-Ztg. *1898*. 22, 789.

durch Erhitzen mit wenig Salzsäure und dann das Gewicht der Platinschale nach dem Auswaschen und Trocknen etc. ermittelt. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898.* 20, 687.) γ

Zinkstaub zur Fällung des Bleies beim Polarisiren.

Von Schander.

Verschiedene Zuckerlösungen wurden (nach Diamant's Verfahren) vom Ueberschusse des Bleiessigs mittelst Zinkstaubes befreit; waren stark alkalische Lösungen vor der Bleiessigzugabe neutralisirt (wie das immer geschehen soll!), so wurde stets alles Blei binnen ca. 10 Minuten gefällt und namentlich bei dunklen Melassen eine bedeutende Aufhellung erreicht. Fraglich bleibt, ob die Ausfällung überhaupt nöthig ist und ob nicht Chlorzink (nach Lindet) die Drehung des Invertzuckers bei Inversionspolarisationen vermindert. — Stift's Misserfolge liegen vielleicht an starker Alkalität der Melasse und am Zusatze von Alaun. (Centralbl. Zuckerind. *1898.* 7, 26.) λ

Zinkstaub als Klärmittel bei der Melassen-Polarisation.

Der (ungenannte) Verf. erhielt bei einigen Melassen eine vollständige Ausfällung des Bleies und eine erhebliche Aufhellung, wenn in schwach schwefligsaurer oder essigsaurer Lösung einige Minuten geschüttelt wurde. Die alkalische Reaction scheint aber allein doch nicht für alle Misserfolge ausschlaggebend zu sein. (Centralbl. Zuckerind. *1898.* 7, 25.) λ

Alkalitätsbestimmung der Zuckersäfte.

Von Pellet.

In Fortsetzung seiner früheren vergleichenden Versuche gelangt Verf. zum Schlusse, dass von allen Indicatoren allein Lackmus, und zwar in Gestalt des Lackmuspapieres von sog. empfindlicher weinrother Nüance, allen Anforderungen genügend entspricht und bei heissen und kalten, reinen und unreinen, saturirten und geschwefelten Säften u. s. f. die richtigsten Resultate liefert. Die gefundenen Alkalitäten sollten jedoch, um vergleichbar zu sein, stets auf einen Normalsaft von bestimmter Concentration bezogen und berechnet werden. (Sucr. Belge *1898.* 27, 56.) λ

Ueber die quantitative Bestimmung des Harnindicans.

Von Eyvin Wang.

Zur Bestimmung des Harnindicans bedient sich Verf. eines Verfahrens, welches fast überall anwendbar ist und äusserst genaue Resultate liefert. Die Methode besteht in der Ueberführung der gesammten Indicanmenge in Indigo, weiter in Indigosulfonsäure und titrimetrische Bestimmung dieser durch Kaliumpermanganatlösung. — Die Bestimmung wird in folgender Weise ausgeführt: 1. Der Harn wird mit einer 20-proc. Lösung von Bleizucker gefällt. 2. Das klare Filtrat wird mit dem gleichen Volumen von Obermayer's Reagens im Scheidetrichter versetzt. 3. Das Gemisch wird mit Chloroform so oft ausgeschüttelt (jedes Mal etwa 1 Minute), bis das Chloroformextract sich farblos zeigt, die Auszüge werden in kleinen Glaskolben gesammelt. 4. Das Chloroform wird abdestillirt und der Rückstand einige Minuten auf dem Wasserbade getrocknet, dann 3—4 ccm conc. Schwefelsäure zugesetzt. 5. Nach etwa 24 Stunden wird der Kolbeninhalt in ca. 100 ccm kaltes Wasser gegossen und der Kolben nachher mit Wasser ausgespült. 6. Titrirung mit Kaliumpermanganatlösung. Die Permanganatlösung wird auf Oxalsäure gestellt und die Indigomenge einfach durch Multiplication des Oxalsäurewerthes der Titrirlösung mit 1,04 gefunden. Das Permanganat hält Verf. in conc. Lösung (ca. 3 g zu 1 l) vorräthig und stellt aus derselben für jede Titrirung eine frische Verdünnung (5 ccm in 195 ccm Wasser) dar. (Ztschr. physiol. Chem. *1898.* 25, 406.) ω

Bestimmung des Sauerstoffes im Kupfer. Von Maurice Lucas. (Bull. Soc. Chim. *1898.* 3. Sér. 19, 795.)

Alkalitäts-Bestimmung der Zuckersäfte. Von Pellet. (Sucr. Belge *1898.* 27, 29.)

Analyse der Kessel- und Kalkofengase. Von Pellet. (Bull. Ass. Chim. *1898.* 16, 195.)

Ridder's Apparat zur Analyse der Kessel- und Kalkofengase. Von Dupont. (Bull. Ass. Chim. *1898.* 16, 227.)

6. Agricultur-Chemie.

Ueber Denitrification.

Von G. Ampola und C. Ulpiani.

Mit einem sterilisirten Platindrahte wurde ein Körnchen Ackererde (aus römischem Landstriche) in eine 0,30-proc. salpeterhaltige Brühe enthaltende Glasröhre eingeführt. Nach vielen fruchtlosen Versuchen wurde durch anaërobische Cultur mit Kaliumpyrogallat in einem Glase die durch Bildung eines freien Schaumes sich erweisende Salpetersäuregährung erregt. Aus diesem Glase wurden durch Gelatineculturen auf Platten 18 verschiedene Bakteriencolonien erhalten, deren jede für sich von Neuem auf 30-proc. salpeterhaltige Brühe in Glasröhren verpflanzt wurde. Aus einer dieser Glasröhren wurde ein denitrificirender Mikroorganismus erhalten, der sogleich einen feinen Schaum erzeugte. Hinsichtlich seines Verflüssigungsvermögens ist dieser Organismus von dem Bact. denitrificans agilis von Ampola u. Garino, wie auch von demjenigen von Burri und Stutzer verschieden; er unterscheidet sich auch von demjenigen von Schirokikh[5]) (welches nur aërob ist), weil er sowohl in der Luft, wie bei vollkommener Abwesenheit von Sauerstoff sich entwickeln kann. Die Verf. haben dieses Bakterium als Bact. denitrificans V bezeichnet. Die Culturen desselben in Agar zeigen es unter dem Mikroskope als ein 1,8 μ messendes, mit lebhafter Bewegung begabtes Stäbchen. Dasselbe wird gleichmässig von Anilinfarben gefärbt und nach Gram entfärbt. Die Gelatineplattenculturen zeigen stark grasgrüne Farbe. In Gelatine ist die Verflüssigung trichterförmig. — Schon seit 1877 bemerkte Béchamp, dass in einer der Luft ausgesetzten Natriumnitrat-, -Acetat- und -Phosphatlösung eine lebhafte Gährung eintrit tunter Entwickelung von Stickstoff. Aus einer gleichen, an der Luft des Laboratoriums gelassenen Lösung haben die Verf. durch mehrere Passagen in salpeterhaltiger Brühe das betreffende entnitrirende Bakterium isolirt. Es unterscheidet sich von dem mit V bezeichneten dadurch, dass es länger und dünner ist, Gelatine nicht verflüssigt und seine Colonien in Agar weiss sind. Von den Verf. wird dieses als Bact. denitrificans VI bezeichnet. Aus dem eingehenden Studium dieser Mikroorganismen ergiebt sich Folgendes: Die besten Nährsubstrate sind: von Kohlenhydraten Dextrose, von den Fettsäuren die Buttersäure, von Amidosäuren das Asparagin. Die günstigsten Bedingungen zur Entwickelung beider Bakterienarten sind ein Gehalt von 0,30 Proc. Salpetersäuresalz und eine Temperatur zwischen 30—40°. Sonnenlicht ist auf dieselbe ohne Wirkung; in reines, destillirtes Wasser übertragen, behalten die Bakterien auch nach 7 Monaten ihre Lebenskraft, sie widerstehen daher lange der Inanition (Hunger). Lässt man dieselben austrocknen, so findet man das Bakterium V schon nach 8 Wochen gestorben, während VI noch nach 5 Monaten lebendig ist und seine vollkommene denitrificirende Fähigkeit besitzt. Die Producte der von diesen Mikroorganismen erregten Gährung wurden von den Verf. sorgfältig untersucht. Aus qualitativen und quantitativen Studien über solche Producte meinen die Verf. dem Denitrificationsprocesse einen Ausdruck mit folgender Gleichung geben zu können:

$$5\,C_6H_{12}O_6 + 24\,KNO_3 = 24\,KHCO_3 + 6\,CO_2 + 18\,H_2O + 12\,N_2.$$

(Gazz. chim. ital. *1898.* 28, 1. Vol., 410.) ζ

Ueber Rüben- und Rübensamenbau.

Von Hollrung.

Dem Berichte ist zu entnehmen, dass neuere Versuche Maercker's die Kopfdüngung mit Chilisalpeter als völlig nutzlos und die von Kiehl empfohlene Einführung der Luzerne als Rüben-Vorfrucht als unvortheilhaft erwiesen. Das sog. Steinmehl ist auch nach Morgen gänzlich werthlos, während sog. halbaufgeschlossener Fischguano sich als recht brauchbar zeigte. (Blätter Rübenbau *1898.* 5, 289.) λ

Bekämpfung der Blattläuse auf Rübensamen.

Von Kuntze.

Hierzu wurde Petroleumseife (nach Hollrung's Vorschrift) sehr geeignet befunden, und zwar geschah die Bespritzung gegen Ende der Blüthezeit, beim ersten Auftreten der Blattläuse, mittelst der bekannten tragbaren Tornisterspritze, ein bis zwei Mal. (Ztschr. Rübenzuckerind. *1898.* 48, 753.) λ

Pilzinfection der Rübensamen.

Von Briem.

Briem bespricht Gefahr und Abwehr dieser Infectionen und räth zur sachgemässen Anwendung von Beizmitteln, unter denen sich Kupferkalkbrühe, Sublimat, Magnesiumsulfat, Phenol, event. auch nur Wasser, bewährt haben. (Centralbl. Zuckerind. *1898.* 7, 24.) λ

Das Vergilben der Rüben.

Von Prillieux und Delacroix.

Unter diesem Namen beschreiben die Verf. eine in Frankreich neu aufgetretene Rübenkrankheit bakterieller Natur, deren nähere Erforschung sie im Auftrage des landwirthschaftlichen Ministeriums begonnen haben. (Bull. Ass. Chim. *1898.* 16, 234.) λ

Beobachtungen beim Rübenbau.

Von Kiehl.

Verf. beobachtete neuerdings, dass Frank's Erklärungen über die Herz- und Trockenfäule, besonders auch hinsichtlich ihres Zusammenhanges mit den Trockenheitsperioden, hinfällig sind und den Thatsachen widersprechen. Seine Vorbeugungsmittel sind nach Kiehl nutzlos, ja sogar direct schädlich. — Die Kopfdüngung mit Chilisalpeter, sowie die Schafmistdüngung hat Kiehl, bei richtiger Anwendung, wieder gut bewährt gefunden, entgegen den noch herrschenden Vorurtheilen. (Centralbl. Zuckerind. *1898.* 7, 4.) λ

Amtliche Rübenbauversuche in Italien.

Von Paris.

Verf. theilt eine Reihe von Resultaten mit, die recht ungleichmässig und wenig befriedigend sind; sie beziehen sich auf 1897, doch haben auch die Versuche für 1898 nicht viel Besseres ergeben. (D. Zuckerind. *1898.* 23, 1408.) λ

[5]) Centralbl. Bakteriol. *1896*, Bd. 2.

Zucker als Nahrungsmittel. Von Brukner. (Blätter Rübenb. *1898.* 5, 259.)

Milchproduction bei Verfütterung von Rüben und Schnitzeln. (Blätter Rübenb. *1898.* 5, 263.)

Melasse-Torffutter. Von Beckström. (Blätter Rübenb. *1898.* 5, 270.)

Analyse einiger Rübensorten. Von Pagnoul. (Journ. fabr. sucre *1898.* 39, 37.)

Russische Rübensamenzucht. Von Plot. (Blätter Rübenb. *1898.* 5, 753.)

Rübenbau-Versuche in England. Von Stein. (Sugar Cane *1898.* 30, 518.)

Zuckerrohrbau in Indien. Von Leather. (Sugar Cane *1898.* 30, 527.)

Zuckerrohranbau in Barbados. Von Bovell. (Sugar Cane *1898.* 30, 540.)

Ueber Melassen-Fütterung. Von Kuntze. (Neue Ztschr. Zuckerind. *1898.* 41, 101.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Ueber die Entstehung und Verwandlung des Lecithins in der Pflanze.

Von Julius Stoklasa.

Mit Rücksicht auf die interessanten chemischen Veränderungen in der Pflanze, welche durch Verdunkelung des Vegetationsraumes hervorgerufen werden, schien es nicht ohne Bedeutung, die Processe kennen zu lernen, welche mit dem Albuminstoffe und dem Lecithin in den Wurzelknöllchen der Leguminosen vor sich gehen. Die Versuche des Verf. bestätigen nur die Ansicht bezüglich der Entstehung des Asparagins und des Glutamins in dunkel vegetirenden Pflanzen, und zwar nicht nur in den Blättern, sondern auch in den Wurzelknöllchen der Leguminosen. Das Lecithin ist ein wichtiger Bestandtheil des Chlorophylls; grüne Blätter bergen immer eine grössere (bis vierfache) Lecithinmenge, gegenüber abgestorbenen, gelben, welche Xanthophyll enthalten. In Folge Verdunkelung der grünen Blätter zersetzt sich nach einiger Zeit das Lecithin, und wir finden stets dieselbe Erscheinung wie bei Beendigung der Vegetation, wenn das Chlorophyll schwindet. Allein in Folge der Verdunkelung tritt nicht nur eine bedeutende Differenz in den Blättern, sondern auch in den Wurzelknöllchen zu Tage. Es erscheint hinsichtlich dieser Erscheinung nur die Anschauung zulässig, dass in den Blättern der Phanerogamen, in gleicher Weise wie das Lecithin, auch die Eiweissstoffe entstehen. Die Regeneration der Zersetzungsproducte der Eiweissstoffe und des Lecithins findet wieder nur in den Blättern durch Absorption der Energie der Sonnenstrahlung statt und hängt mit der Bildung des Chlorophylls, dieses Ernährers des Protoplasmas, zusammen. Aus den Versuchen ist zu ersehen, dass uns der Dissimilationsprocess wie in den Blättern, so auch in den Wurzelknöllchen einen selbstthätigen Zersetzungsprocess offenbarte; namentlich sinkt in den Knöllchen die Menge der Eiweissstoffe rapid. (Ztschr. physiol. Chem. *1898.* 25, 398.) ω

Bemerkungen über Takadiastase.

Von W. E. Stone und H. E. Wright.

Die Verf. stellten verschiedene Versuche an, um die seit Kurzem so vielfach empfohlene Takadiastase hinsichtlich ihrer Wirkung auf Stärke mit der gewöhnlichen Diastase des Malzes zu vergleichen. Aus den erhaltenen Resultaten ergiebt sich, dass die Wirkung der Takadiastase von Anfang an schneller ist. Letztere verflüssigte den Stärkebrei sehr schnell, schneller als Malzdiastase. Andererseits wurde die vollständige Umwandlung der Stärke in Formen, welche mit Jod keine Farbreactionen mehr geben, weit früher durch die Malzdiastase bewirkt, während die Takadiastase dieses Resultat kaum nach mehreren Stunden erreichte. Die Producte der Einwirkung der Takadiastase waren stets von niedrigerer specifischer Drehung als die der Malzdiastase, was eine schnellere Umwandlung in Maltose anzeigt. In einer bestimmten kurzen Zeit ist das wirkliche Verzuckerungsvermögen der Takadiastase entschieden dem der Malzdiastase überlegen. Ferner ergeben die Versuche, dass Takadiastase zur quantitativen Bestimmung der Stärke unter den vorhandenen Bedingungen nicht zu verwenden ist. Trotzdem ist es möglich, dass eine Modification dieser Bedingungen oder des Materiales selbst bessere Resultate später ergeben kann. Dagegen ist es sicher, dass in der Grossindustrie die Billigkeit und Haltbarkeit des Taka-koji und der Takadiastase dieselben empfehlen werden, während ihre Fähigkeit, eine sehr grosse Menge der in einem Korne enthaltenen Stärke in Zucker innerhalb einer sehr kurzen Zeit umzuwandeln, sie zu einem sehr werthvollen Ersatze für Malz macht. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898.* 20, 639.) γ

Ueber ein glykolytisches Enzym in den Muskeln.

Von T. Lander Brunton und J. H. Rhodes.

Nachdem Brunton schon vor 23 Jahren den Versuch gemacht hatte, ein glykolytisches Enzym aus Muskeln zu extrahiren durch Maceration des Fleisches in Glycerin und nachherige Ausfällung mittelst Alkohols, haben beide Verf. von Neuem Versuche angestellt an dem durch hydraulischen Druck aus frisch geschlachtetem Fleisch ausgepressten Muskelsaft. Dieser Saft, wenn ganz frisch, besitzt eine sehr deutliche glykolytische Wirkung sowohl auf diabetischen Zucker als auf käufliche Dextrose; jedoch verliert er in wenigen Tagen diese Wirkung, ob durch Zerstörung des Enzyms oder durch Ueberführung in ein Zymogen, konnte noch nicht entschieden werden. Die Versuche werden sobald wie möglich fortgesetzt, um den Zusammenhang zwischen Enzymwirkung und Muskelzusammenziehung zu eruiren. (Centralbl. Physiol. *1898.* 12, 353.) ω

Zur Kenntniss des Caseïns und seiner peptischen Spaltungsproducte.

Von Franz Alexander.

Verf. hoffte, durch Benutzung des von Pick und Umber eingeschlagenen Weges zu einer Charakterisirung der dem Caseïn zukommenden secundären Albumosen und Peptone zu gelangen und damit Anhaltspunkte für die Beurtheilung des Baues des Caseïnmolecüles im Vergleiche mit jenem des Fibrins, der Albumine und des Serumglobulins zu gewinnen. Seine erste Aufgabe war die Gewinnung von reinem Ausgangsmateriale, um festzustellen, ob das Caseïn ein einheitlicher Körper ist oder nicht. Nach den Versuchen des Verf. liegt der Verdacht nahe, dass es sich um zwei verschiedene Körper handelt. Die Menge des albuminatähnlichen Körpers ist jedenfalls dem eigentlichen Caseïn gegenüber eine sehr geringe. Verf. hat dann eine Trennung der Verdauungsproducte des Caseïns in 6 Fractionen vorgenommen, die einzelnen Fractionen genau beschrieben und zuletzt die peptischen Spaltungsproducte des Caseïns mit jenen anderer Eiweisskörper verglichen. Wie Umber bereits hervorgehoben hat, ist der Abbau der Eiweissstoffe mit Pepsin und Salzsäure ein geeignetes Verfahren, die grossen Complexe, aus denen sich das Eiweissmolecül zusammensetzt, von einander zu lösen und so einen Einblick in den Bau desselben zu vermitteln, der bei weiterer Spaltung in die als Endproducte aufzufassenden Amido- und Diamidosäuren nicht zu gewinnen ist. Von diesem Gesichtspunkte aus muss dem Caseïn wegen des Zurücktretens des Heteroalbumosencomplexes und des kohlenhydrathaltigen Peptons A ein wesentlich anderes Gefüge zugesprochen werden, als den bisher in gleicher Richtung untersuchten Eiweisskörpern: Fibrin, Globulin, krystallisirtes Serumglobulin und krystallisirtes Eieralbumin. Nach den Untersuchungen des Verf. ist zu vermuthen, dass selbst das reinste bisher darstellbare Caseïn mit einer kleinen Menge eines albuminatähnlichen Eiweisskörpers verunreinigt ist. Es bleibt noch die Möglichkeit offen, dass ein von dieser Beimengung freies Caseïn sich als völlig frei von dem Heteroalbumosencomplexe und der Kohlenhydratgruppe erweist. Wie sich jedoch die Antwort auf diese Frage gestalten mag, an der Thatsache, dass die Structur des Caseïns von der anderer Eiweisskörper schon in den Grundzügen wesentlich abweicht, wird sie nichts ändern. Diese Thatsache ist aber für die Beurtheilung der Bildung des Caseïns einerseits, seiner Verwendung im Thierkörper andererseits von maassgebender Bedeutung. (Ztschr. physiol. Chem. *1898.* 25, 411.) ω

Beiträge z. Erforschung der Bedingungen der Harnsäurebildung.

Von J. Weiss.

Verf. konnte die Angaben Wöhler's, dass sich im Harn saugender Kälber, so lange dieselben sich ausschliesslich von Milch ernährten, Harnsäure und keine Hippursäure finde, nicht bestätigen. Der Harn eines Kalbes in der Saugperiode ergab 0,005 g Harnsäure auf 200 ccm Harn, der Harn desselben Kalbes, als die Heufütterung durchgeführt war, 0,0545 g Harnsäure auf 200 ccm Harn. Die Versuche, welche Verf. mit verschiedenen Früchten: Kirschen, Erdbeeren, Weintrauben an sich anstellte, ergaben eine wesentliche Herabsetzung der Harnsäureausscheidung. Neben der Verminderung der Harnsäure fand sich bei allen Versuchen eine bedeutende Vermehrung der Hippursäure an den Versuchstagen, während an den Normaltagen Hippursäure in kaum wägbarer Menge ausgeschieden wurde. Verf. suchte ferner festzustellen, welcher in den Früchten enthaltene Stoff diese Erscheinung bewirkt, und fand, dass die Chinasäure eine bedeutende Vermehrung der Hippursäureausscheidung bewirkt. Weitere Versuche mit Glycerin und Acidum lacticum ergaben, dass diese Stoffe keine Vermehrung der Harnsäure bewirkten. (Ztschr. physiol. Chem. *1898.* 25, 393.) ω

Ueber das Ammoniak in physiologischer und pathologischer Hinsicht und die Rolle der Leber im Stoffwechsel stickstoffhaltiger Substanzen. Von Sergej Salaskin. (Ztschr. physiol. Chem. *1898.* 25, 449.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Die Borax-Erzeugung in Chile.

Den ersten Rang in der Borax-Erzeugung nehmen die Vereinigten Staaten, unter ihnen hauptsächlich Californien ein. Darauf folgt Chile. Bei Ascotan an der bolivianischen Grenze und Maricunga, nördlich von Copiapo, kommen Lagerstätten von Ulexit, dort Tiza genannt, vor, welche das Rohmaterial für die Borax-Erzeugung bilden. Es sind Lager oder lagerartige reiche Imprägnationen alter Seeböden, wo Schlammschichten mit dem Ulexit, Kochsalz und Salzthonschichten wechsellagern. Der ehemalige See im Maricunga-District bedeckt 650 qkm. Unter einer $^1/_5$ m mächtigen Decke von Salz mit Thon und Schlamm befindet sich das Ulexitlager in der Stärke von $^1/_4$ m mit 27 Proc. Borsäure; darunter

liegt wieder eine Schicht aus Ulexit, Soda, Thon, die auf einer $^1/_{10}$ m mächtigen Boraxschicht aufruht. Die Gewinnung von Borax geschieht durch Auflösen und Umkrystallisiren. Diese eingetrockneten Boraxseen in Südamerika ähneln ganz den nordamerikanischen. Auch Argentinien und Bolivia besitzen solche Boraxsümpfe, in denen der Borax mit Kochsalz vermischt vorkommt. (Glückauf *1898.* **34**, 751.) *nn*

12. Technologie.

Die Prüfung der Maschinen-Schmieröle.

Von Carl Volk.

Volk macht auf die Thatsache aufmerksam, dass man die Bedeutung des Schmieröles in Bezug auf seine kraftsparende Wirkung unterschätzt, die Schwierigkeit oder Umständlichkeit der Prüfung aber überschätzt. Die Reibungsarbeit bei einer Maschine ist wesentlich von der Güte des Schmieröles abhängig, und wie ein paar Zahlen beispielsweise deutlich beweisen, kommt bei Auswahl eines Schmiermittels nicht die Ausgabe für das Oel, sondern die Ersparniss an Reibungsarbeit allein in Betracht. Am Gange der Maschine ist nun in keiner Weise zu erkennen, wie viel Arbeit unnöthig aufgewandt wird. Eine geringe innere Reibung des Schmiermittels genügt aber nicht, es gehört noch grosse Adhäsion zu den wichtigsten Eigenschaften eines guten Schmiermittels. Ein einfaches Verfahren zur Ermittelung dieser Eigenschaften giebt es nicht, als Maassstab der inneren Reibung kann jedoch die Ausflusszeit aus dem Engler'schen Viscosimeter dienen. Vegetabilische Oele, Rüböl und Olivenöl, sind vortreffliche Schmiermittel, denen aber als Nachtheil der Gehalt an Säure, der Preis und das Eindicken anhängen. Mineralöle besitzen meist geringere Adhäsion, sind allerdings billiger. Die Verunreinigung durch abgeriebene Metalltheilchen kann durch Filtriren beseitigt und die schmierende Kraft dadurch wieder erhöht werden. Verf. wendet sich dann gegen die halbfesten Schmiermittel, deren vielseitige Verwendung ungerechtfertigt ist; ihre reibungsvermindernde Kraft ist viel geringer als bei Oelen. Bei den üblichen hohen Kesselspannungen ist es nöthig zu prüfen, dass die Oele erst bei ca. 250° in beträchtlicher Menge verdampfen, diese Prüfung lässt sich mit den einfachsten Mitteln leicht ausführen. Für überhitzten Dampf genügt dieser Flammpunkt auch noch nicht, und man verwendet neuerdings vielfach Graphit als Schmiermittel. Beachtung verdient noch die Prüfung auf freie Säure. Diese lässt sich einfach so ausführen, dass man 20 ccm Oel mit 50 ccm Alkohol schüttelt, die Hälfte dieses Alkohols mit Phenolphthaleïn versetzt und mit $\frac{n}{10}$-Natronlauge titrirt. Die Zahl der verbrauchten ccm soll für Mineralöle 3 ccm, für fette Oele 7 ccm nicht übersteigen. Die Oeluntersuchung sollte in der Privat-Industrie entsprechend ihrer Bedeutung für die Betriebskosten und die Betriebssicherheit mehr gehandhabt werden. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1898.* **46**, 583.) *nn*

Reinigung des Schnitzel-Presswassers.

Von Wendtland.

Es wird vorgeschlagen, diesen Theil des Abfallwassers vom gelösten Eiweiss zu befreien, indem man auf je 500 Mtr.-Ctr. desselben (1000 Mtr.-Ctr. Rüben entsprechend) 30 kg gewöhnliche Kammer-Schwefelsäure zusetzt, in Absatzbassins mischt, klärt und durch Kalk neutralisirt; ev. kann das Wasser dann mit dem übrigen der Fabrik gemeinsam noch weiter gereinigt werden. (D. Zuckerind. *1898.* **23**, 1370.) λ

Vorscheidung des Rübensaftes.

Von Stutzer und Wernekinck.

Der 74—75° heisse Rohsaft wird in einem Rührwerke mit Schwefligsäure bis zur völligen Ausfällung des gesammten Eiweiss behandelt, mit Kalk oder Baryt eben vollständig neutralisirt (wodurch unlösliche Salze der Schwefligsäure und der frei gewordenen organ. Säuren ausfallen sollen), mit 2 Proc. gereinigter Kieselguhr versetzt und bei 80—85° filtrirt. (Als Fällungsmittel kann man auch andere Säuren anwenden, z. B. Weinsäure oder deren saure Salze, die Chloride der Erdmetalle etc.) Die Fabrik Güstrow wird nach diesem Verfahren arbeiten. (D. Zuckerind. *1898.* **23**, 1291.) λ

Scheidung der Rübensäfte.

Von Loiseau.

Aus zahlreichen Versuchen folgert Verf., dass die Hydratisirung von Kalk in Gegenwart überschüssigen Wassers die Haltbarkeit und Reactionsfähigkeit des entstehenden Hydrates schädigt, während die Gegenwart von Zuckerwasser diese Eigenschaften verbessert. Die Saftscheidung mit Kalkmilch ist daher nicht zu empfehlen, die mit pulverförmigem Kalkhydrat ist besser, die mit Aetzkalkstaub (jedoch nur bei fractionirter Anwendung!) noch besser, die mit Aetzkalk in Stücken aber die beste. — Um die Schnelligkeit der Auflösung von Aetzkalkstaub zu prüfen, ist es nöthig, ganz bestimmte Körnungen anzuwenden, also von bestimmten Siebnummern auszugehen, wie dies auch Pellet empfiehlt. (Bull. Ass. Chim. *1898.* **16**, 209.)

Die Ergebnisse der Praxis stimmen nicht durchaus mit diesen Schlussfolgerungen überein; so z. B. ist es fraglos, dass man mit Kalkmilch ebenso gute Resultate wie mit Trockenscheidung erzielen kann, falls nur die Arbeitsweise eine entsprechende ist; doch bietet die Trockenscheidung im Uebrigen viele Vortheile. In Oesterreich ist die Arbeit mit Kalkmilch noch ganz überwiegend im Gebrauche. λ

Zum Ranson-Verfahren.

Von Degener.

Die Anwendung von Aluminium ist jener von Zink vorzuziehen, um so mehr als die Schwefligsäure zwar auf das reine Metall schwer einwirkt, leicht aber in Gegenwart des Nichtzuckers der Lösungen, speciell der Chloride; eventuell empfiehlt sich ein kleiner Zusatz von Chloriden oder Salzsäure. (D. Zuckerind. *1898.* **23**, 1297.) λ

Versuchsarbeit nach Ranson in Kieff.

Von Lange.

Entgegen den glänzenden Versprechungen der Interessenten dieses Verfahrens, haben die Arbeiten in der Versuchsfabrik bisher nur höchst unbefriedigende Resultate ergeben und gezeigt, dass die Operationen verwickelt und schwierig zu handhaben sind; zweifellos ist aber beim Bau und beim Betriebe der Versuchsfabrik mancher Fehler unterlaufen. Die Ergebnisse waren jedenfalls weder unter Leitung der Interessenten, noch unter der späteren heimischer Chemiker irgend brauchbare. Die Versuche sollen jedoch weiter fortgesetzt werden. (D. Zuckerind. *1898.* **23**, 1303.) λ

Das Ranson'sche Verfahren in Russland.

Von Sch.

Den ausführlichen Mittheilungen des Verf. ist gleichfalls zu entnehmen, dass die Arbeit nach diesem Verfahren, entgegen den gewaltigen Reclamen der Interessenten und Vertreter, bisher keinerlei brauchbares Resultat ergab; das Anerbieten Tolpygin's (Vorsitzender der russischen Gesellschaft für Zuckerindustrie), in der Raffinerie Kieff Versuchsarbeiten vorzunehmen, falls ihm etwa entstehender Schaden vergütet würde, ist abgelehnt worden. (Centralbl. Zuckerind. *1898.* **6**, 973.) λ

Aehnliche Nachrichten theilen[6]) *auch Schnell und Pasche mit und constatiren, ebenso wie Prenzlow, dass bei der sauren Arbeit auch mit Schwefligsäure die Reinheiten der Lösungen abnehmen, was entschieden auf Zersetzungen von Zucker beruht (vermuthlich auf beginnender Inversion).* λ

Versuche mit Ranson's Verfahren.

Von Jewemieck.

Diese in der Raffinerie Neva (Russland) angestellten Proben ergaben, dass das Verfahren gut functionirt und die Unkosten durch die Vortheile mindestens ausgeglichen, vielleicht sogar überwogen werden. Eine genaue Abschätzung war nicht möglich. (Journ. fabr. sucre *1898.* **39**, 38.) λ

Rückführung der Abläufe nach Zscheye und Böcker.

Von Strohmer und Stift.

Aus den Analysen der Producte zweier Fabriken Oesterreichs, die diese Verfahren versuchsweise betrieben, lässt sich das Stattfinden einer Reinigung der Abläufe nicht ersehen. Die Schlammproben enthalten auch keine grösseren Mengen Nichtzuckerstoffe als bei der gewöhnlichen Arbeit. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1898.* **27**, 481.) λ

Melassenbildung und Viscosität.

Von Lippmann.

Anknüpfend an eine hierüber gelegentlich des 3. internationalen Congresses für angewandte Chemie in Wien entstandene Debatte, hebt Verf. nochmals hervor, dass zwar die Viscosität bei der Melassenbildung und den Krystallisations-Vorgängen eine gewisse (quantitativ übrigens so gut wie unerforschte) Rolle spielen könne, keineswegs aber, wie Einige vermeinen, den Ausschlag gebe; er führt als Beispiel an, dass osmosirte Melassen eine oft um 50 Proc. höhere Viscosität besitzen als die unosmosirten, dabei aber dennoch gute und regelmässige Krystallisationen liefern. (D. Zuckerind. *1898.* **23**, 1288.) λ

Ist die Viscosität eine Ursache der Melassenbildung?

Von Claassen.

Auf Grund seiner früheren und auch einiger sehr lehrreicher neuerer Versuche gelangt Verf. zu dem Schlusse, dass die Viscosität niemals die Ursache wirklicher Melassenbildung ist, in dem Sinne wie der chemisch-physikalische Einfluss des Nichtzuckers; dieser Einfluss bedingt, je nach Menge und Art des Nichtzuckers, die Reinheit der Melasse und ist unabänderlich. Die Umstände dagegen, von denen die Viscosität abhängt (vor Allem Concentration und Temperatur), lassen sich erkennen und praktisch regeln, so dass man die günstigsten Bedingungen für die Krystallisation und das Zurückbleiben wahrer Melasse als letzte Mutterlauge (und zwar binnen kürzester Zeit) zu ermitteln und in Anwendung zu bringen vermag. — Aus der Viscosität eines Syrups lässt sich jedenfalls kein Schluss auf sein Krystallisationsvermögen ziehen; sehr viscöse und anscheinend krystallisationsunfähige Syrupe krystallisiren unter veränderten (günstigeren) Umständen gut und reichlich. (Centralbl. Zuckerind. *1898.* **6**, 972.) λ

Caramelisirung im Saftkocher.

Um diese zu vermeiden, soll man einen Druck von 1—1,5 at keinesfalls überschreiten und dafür sorgen, dass stets genügend Saft im Saftkocher vorhanden ist. (D. Zuckerind. *1898.* **23**, 1330.)

Als Ref. schon vor vielen Jahren auf die Gefahren des höheren Druckes (bezw. der höheren Temperatur) in den Saftkochern hinwies, wurden seine Angaben für ungenügend und unzutreffend erklärt! λ

[6]) Centralbl. Zuckerind. *1898.* **6**, 976.

Directe Raffination nach Robin-Langlois.

Dieses Verfahren beruht auf dem keineswegs neuen Gedanken, aus entsprechend fein gemahlenem Krystallzucker eine künstliche Füllmasse herzustellen (durch Vermengen mit etwas Wasser bei 45—70° C.), diese zu trocknen und unmittelbar zu zerkleinern, so dass man sogleich Würfelzucker erhält. (Sucr. indigène *1898.* 52, 285.)

Kein derartiges Verfahren hat bisher dauernden Erfolg gehabt und eine den Ansprüchen der Consumenten genügende Waare geliefert. λ

Die Kalksalze im Raffineriebetriebe.

Von Jesser.

Ursachen der sehr misslichen Anhäufung solcher Salze sind: das Betriebswasser, die Kalksalze der Rohzucker (die, wenigstens bei Erstproducten, durch die Affination in den Syrup übergeführt werden, während das Alkalisulfat am Rohzucker anhängend verbleibt!), die Zugabe von Kalk behufs Erhaltung der Alkalität und mangelhafte Regeneration der Knochenkohle. Es empfiehlt sich also, das Wasser zu reinigen, die Knochenkohle sorgfältig zu behandeln, die Klären mit Chlorbaryum zu entgypsen, und jede unnöthige Kalkzugabe zu vermeiden; den Kalkgehalt der Klären kann man mit Seifenlösung regelmässig controliren. (D. Zuckerind. *1898.* 23, 1290.) λ

Rübenzuckerindustrie in Nordamerika.

In der Campagne 1897/98 waren 9 Rübenzuckerfabriken thätig, ernteten auf 16703 ha Land 353469 t Rüben und erzeugten 40398 t oder 11,4 Proc. Granulated. (D. Zuckerind. *1898.* 23, 1310.)

Dass 8,8 Mtr.-Ctr. Rüben durchschnittlich genügten, um 1 Mtr.-Ctr. Granulated zu erzeugen, ist ein höchst günstiges und für die europäische Industrie sehr beachtenswerthes Resultat! λ

Baryt bei der Rübenverarbeitung. Nach Gallet. (Bull. Ass. Chim. *1898.* 16, 187.)

Ueber fehlerhaften Rum. Von Veley. (Sugar Cane *1898.* 30, 499.)

14. Berg- und Hüttenwesen.

Weiteres zur Frage der Sicherheits-Sprengstoffe[7]).

Von Heise.

Auf der berggewerkschaftlichen Versuchsstrecke wurden neuere Versuche mit Sprengstoffen angestellt, welche die Sicherheit derselben gegen Schlagwetter und Kohlenstaub, ihre Sprengwirkung und Brisanz feststellen sollten. Während die früheren Versuche mit Kohlenstaubaufwirbelungen ohne Schlagwetter, oder mit 2,5 bezw. 6,5 Proc. vorgenommen wurden, werden die jetzigen Versuche in 8—8¼ Proc. Schlagwettergemischen ausgeführt. Dabei zeigt sich, dass, abgesehen von dem völlig sicheren Kohlencarbonit, nur Dahmenit A auch in 8 Proc. Schlagwettergemischen seine Sicherheit bewahrt hat. Schiessversuche mit freiliegenden Patronen geben andere Ergebnisse, als solche aus dem Mörser. Verf. ist der Ansicht, dass letztere Methode mehr für vergleichende Versuche geeignet ist. Weitere Versuche betreffen die Entzündlichkeit von Kohlenstaubaufwirbelungen, welche weder durch Wärmequellen, noch durch den elektrischen Lichtbogen zur Explosion gebracht werden, wohl aber durch den Druck ausblasender Schüsse. Die Grenze, bei welcher Zündung erfolgt, ist aber weder in der Natur des Kohlenstaubes, noch in der des Sprengstoffes zu suchen und kann durch Aenderung der Streckenverhältnisse stark verschoben werden. Zur Ermittelung der Sprengwirkung und Brisanz der Sicherheitssprengstoffe wurden die Versuche, um für die Sprengwirkung Vergleichszahlen zu erhalten, in Bleicylindern ausgeführt, deren Ausbauchung bei einer bestimmten Menge des Sprengstoffes als Maass dient. Die erhaltenen Zahlen zeigen, dass die rechnungsmässig gefundene Kraft mit der erhaltenen Sprengwirkung sich nicht immer deckt; diese Abweichung kann nur durch verschiedene Kraftäusserung oder die verschiedene Brisanz der Sprengstoffe erklärt werden. Der brisanteste Sprengstoff giebt die weiteste Ausbauchung. Berechnet man aus der durch Rechnung gefundenen Kraft die Menge des Sprengstoffes, die einer Kraftleistung von 2500 mkg entspricht, so müssen die erhaltenen Ausbauchungen direct ein Maass der Brisanz vorstellen. Die Theorie der Sicherheitssprengstoffe erfährt vom Verf. eine ausführliche Beleuchtung, auf welche hier nur verwiesen werden kann. (Glückauf *1898.* 34, 684, 709, 721.) *nn*

Der verbesserte Kupfer-Bessemer-Converter (Sélecteur).

Von P. L. Burthe.

Der Kupfer-Bessemer-Converter hat die Gestalt eines Cylinders, die Windeinströmungsöffnungen sind seitlich etwas unter der Oberfläche des geschmolzenen Kupfersteins. Die einzige brauchbare Verbesserung war bisher die Erhöhung des Fassungsvermögens auf 5 t. Herabsetzung der Windpressung zur Vermeidung von Metallverlusten, das Einblasen von Kieselsäure durch die Formen oder Zusatz von saurer Schlacke zur Charge, was das Wegfressen des sauren Futters verhindern sollte, und Anwendung von basischem Futter haben sich nicht bewährt. Kürzlich ist nun von Paul David eine bedeutende Verbesserung des Converters erfunden und auf der Hütte in Eguilles (Vaucluse, Frankreich) eingeführt worden. Bei dem englischen Flammofenprocess zur Verhüttung des Kupfersteins arbeitet man darauf hin, einerseits metallisches Kupfer, sog. „bottoms", welche die gesammten Verunreinigungen und alles Gold des Steines aufnehmen, und andererseits reinen Kupferstein mit dem ganzen Silbergehalte herzustellen. Der Converter-Process lässt sich ganz ebenso führen. David hat aber den Converter nun so umgestaltet, dass nicht Bottoms und Kupferstein, der dann weiter auf Kupfer zu verarbeiten ist, gewonnen werden, sondern Bottoms und reines Kupfer. Der Apparat hat die Gestalt einer Kugel, die mit einer seitlichen Tasche versehen ist; er lässt sich um eine geneigte Axe drehen, und der Wind tritt durch den Boden ein. Die Ausfütterung ist sauer. Die seitlich angeschraubte Tasche dient zur Aufnahme der Bottoms und steht durch einen Canal mit dem Converter in Verbindung; das in derselben angesammelte Metall kann nicht wieder in den Converter zurückfliessen. Der ganze Apparat ist fahrbar eingerichtet. Der Betrieb gestaltet sich in folgender Weise: Man lässt den Kupferstein einfliessen, lässt den Wind an, wodurch das Eisen im Kupferstein verschlackt wird, und giesst die Schlacke ab; nun beginnt die Bottombildung. Man dreht den Converter so, dass das specifisch schwerere Metall sich in der Tasche sammelt, während der Kupferstein darüber schwimmt. Durch Drehung des Apparates werden beide getrennt, die Bottoms fliessen aus der Tasche ab, der Kupferstein wird fertig verblasen auf reines Kupfer. Für Steine von gleicher Zusammensetzung benutzt der Erfinder einen Converter, an welchem die Tasche nur eine Ausbauchung darstellt, wobei der Canal ganz fortfällt. Bei unreinem Stein mit 30—35 Proc. Cu beträgt die Dauer der Verarbeitung für 1500 kg Einsatz 60—80 Minuten. In 24 Stunden lassen sich 10 bis 12 Chargen fertig machen. Die Kosten, welche einzeln berechnet sind, betragen pro 1 t Kupfer M 17,36, im gewöhnlichen Converter M 32,40. Die Ersparniss wird verursacht durch die eigenthümliche Lage und Anordnung der Formen und die kugelige Gestalt des Converters. Durch die Lage der Formen wird das Metallbad in eine drehende Bewegung versetzt, Bildung von Ansätzen wird vermieden, das Einfrieren des Kupfers, wie früher, ist ausgeschlossen. Die Abnutzung des Futters geschieht gleichmässig, während bei der seitlichen Formanordnung die Abnutzung hauptsächlich an der Badoberfläche stattfand. Ein Herausschleudern von Metalltheilen findet nicht statt. (Ann. des Mines *1898.* 13, 621; Berg.- u. hüttenmänn. Ztg. *1898.* 57, 366.)

Es steht zu erwarten, dass dieser Sélecteur von David ausgedehnte Verbreitung finden wird. nn

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Elektrolytische Darstellung des Lithiums.

Nachdem man aus den Lithium enthaltenden Mineralien eine Lösung hergestellt hat, welche nur noch die Chloride der Alkalien und alkalischen Erden enthält, dampft man sie, indem man darauf achtet, dass sie schwach alkalisch ist, in einem eisernen Tiegel ein und schmilzt nach Zusatz von Salmiak den Rückstand. Die Schmelze wird nun einem Strome von etwa 5 V. Spannung und 10 A. Stromdichte für 1 qdm ausgesetzt. Die aus ihr erhaltenen Metallkügelchen sind noch mit Salz verunreinigt. Sie werden in einem Paraffinbade auf 100—200° erwärmt. Dabei sinkt das Salz zu Boden, während das Metall an die Oberfläche steigt und mit einem durchlöchertem Löffel abgeschöpft werden kann. Das erhaltene Metall ist völlig rein. (L'Industr. électro-chim. *1898.* 2, 63.) *d*

Die Elektrolyse gewisser in Ammoniak gelöster Verbindungen.

Nach H. P. Cady.

Reines Ammoniak leitet die Elektricität nicht, kleine ihm beigemengte Mengen Wasser scheinen keinen Einfluss auf seine Leitungsfähigkeit zu haben. Metallisches Natrium löst sich in Ammoniak zu einer blauen, gut leitenden Flüssigkeit, deren Farbe und Leitungsvermögen mit dem Gehalte an Metall wächst. Ein durch die Lösung geschickter Strom ruft keine elektrolytische Wirkung hervor. In Ammoniak lösliche Salze machen die Lösungen, wie die wässerigen auch, leitend. Der Strom bringt eine elektrolytische Wirkung des Salzes hervor, deren Endproducte aber durch secundäre Wirkungen complicirt werden. Mit Salzen des Natriums erhält man eine blaue Lösung der Metalle, welche nach Unterbrechung des Stromes rasch die Farbe verliert. Salze des Kaliums ergeben an der Kathode einen grauschwarzen Niederschlag von Kaliumamid (NH_2K), welches sich in Berührung mit dem Wasser mit Heftigkeit zersetzt. Gelöste Jodide bilden an der Anode einen explosiven Niederschlag von N_3JH. (L'Ind. électro-chim. *1898.* 2, 59.) *d*

Ein neuer Weg zur Herstellung von Salzen der höheren Oxyde.

Von H. N. Warren.

Das vom Verf. vorgeschlagene Verfahren besteht in der Umwandlung solcher Legirungen, wie Spiegeleisen, Ferromangan, Chromeisen etc., in die entsprechenden Salze, wie Chromate, Manganate etc., durch directe Berührung mit wässerigen Lösungen der Alkalien, unterstützt durch elektrische Energie. Die Bäder zur Umwandlung dieser Legirungen

[7]) Vergl. Chem.-Ztg. Repert. *1898.* 22, 243.

wurden bisher aus Glas hergestellt und theilweise bedeckt mit Graphitplatten, welche die negative Elektrode darstellen, während die positive mit der betreffenden Legirung verbunden ist. Die angewandte Lösung bezw. das Lösungsmittel besteht zum grössten Theile aus Aetzalkali von bestimmter Dichte, unter Zusatz einer geringen Menge anderer Oxydirungsmittel, welche sich als die Umwandlung befördernd erwiesen haben. Letztere findet rasch statt bei 8 V. Spannung unter Bildung von Manganaten oder Permanganaten (Ferrate können, falls erwünscht, auch so erhalten oder ein entsprechendes Oxyd gefällt werden); durch geringe Aenderung des Verfahrens kann eine Lösung von Chromat gewonnen werden (Chem. News *1898*. 78, 165.) *γ*

Jacques' Kohlen-Element.

Von John W. Langley.

W. Jacques hatte kürzlich behauptet, ein Kohlenelement erfunden zu haben, welches Elektricität direct aus Kohle gewinnen sollte, wirklich betriebsfähig sei und 32 Proc. der in der Kohle aufgespeicherten Energie ausnutzen sollte, anstatt 6—8 Proc. wie bisher. Der Apparat besteht in einem geschlossenen Ofen, welcher einen eisernen Topf erhitzt und dessen Inhalt, Aetzalkali, in geschmolzenem Zustande erhält. Als andere Elektrode taucht ein Kohlenblock in die geschmolzene Masse; ausserdem wird durch ein Eisenrohr Luft in die Schmelze gepresst, sodass dieselbe beständig in Bewegung ist. Die elektromotorische Kraft soll 1 V., die Stromstärke (bei einem Durchmesser der Kohle von 7,5 cm) 150 A. betragen. Jacques erklärt die Entstehung des Stromes durch wirkliche Verbrennung der Kohle durch Sauerstoff, Reed dagegen behauptet, dass hierbei nur Thermoströme zwischen 2 Stücken desselben Metalles, die jedoch verschiedene Temperaturen haben, auftreten, welche dann den Strom liefern. Rosewater und Oldham prüfen diesen Fall. Sie richten sich ein derartiges Element her, variiren die Höhe der Erhitzung, messen die Temperatur der Schmelze mit dem elektrischen Pyrometer, registriren genau die elektrischen Grössen und vertauschen auch die Kohle gegen Eisen, Kupfer, wobei noch der Unterschied beobachtet wird, welchen die Verwendung oder das Auslassen des Luftstromes in der Schmelze hervorbringt. Die Oxydation der Kohle wurde auch durch Zusatz von Oxydationsmitteln (Salpeter) zu beeinflussen versucht, auch durch Einleiten von Leuchtgas. Eine Reihe Diagramme zeigen die Resultate und beweisen klar und deutlich, dass die Wirkung in obigem Elemente durch thermoelektrische Erscheinungen und nicht durch galvanische hervorgerufen wird. Je kälter die eingeblasene Luft ist, desto höher steigt die elektromotorische Kraft. Leuchtgas thut dieselben Dienste wie Luft. (Journ. Franklin Institute *1898*. 146, 224.) *nn*

Die Sayers-Wicklung.

Um die Funken an den Bürsten der Dynamomaschinen und die quermagnetisirende Wirkung der stromdurchflossenen Armatur zu vermeiden, hatte Sayers Hülfsspulen verwendet, welche gegen die Hauptspulen verschoben waren und entgegengesetzte Wicklungsrichtung hatten. Neuerdings hat er sie durch Anbringung von Hülfspolen, welche an Eisenrahmen befestigt sind, die über die erregenden Wickelungen der Feldmagneten geschoben werden, noch wirksamer gemacht. Sie erzeugen ein Hülfsfeld, das nur durch die quermagnetisirende Wirkung der stromdurchflossenen Armatur hervorgerufen wird und mit dem eigentlichen Felde in keinem Zusammenhange steht. Der Mehraufwand an Kupfer ist gering, denn da der Strom in den Hülfswindungen intermittirend ist, so ist in ihnen eine hohe Stromdichte zulässig. Auch bedingt das Hülfsfeld Ersparniss an Magnetkupfer. Die Anordnung hat sehr befriedigende Resultate ergeben. (Oesterr. Ztschr. Elektrotechn. *1898*. 16, 446.) *d*

Herbert's Nebelwächter für Schiffe.

Herbert's Apparat beruht auf der Annahme, dass die äussere Schiffsverkleidung stets mehr und das Eis der Eisberge weniger Wärmestrahlen aussendet als das Meerwasser. Ein Thermoelement würde also die Annäherung eines anderen Schiffes oder Eisberges zu erkennen geben. Herbert schlägt daher vor, ein solches, welches durch einen Kasten gegen die Wärmestrahlen des eigenen Schiffes, sowie gegen die Einwirkung von Luftströmungen geschützt ist, aussenbords anzubringen. Relais und Wecker würden dann eine nahende Gefahr anzeigen. Um die Richtung zu erkennen, in welcher das andere Schiff oder der Eisberg sich befinden, ist das Thermoelement in Drehung zu versetzen. Die Halbirungslinie des Drehwinkels, innerhalb dessen der Wecker ertönt, giebt dann diese Richtung an. (Elektrotechn. Ztschr. *1898*. 19, 603.)

Selbst wenn man die Richtigkeit der Annahme Herbert's ohne Weiteres zugeben wollte, ist kaum zu erwarten, dass der Apparat stets und auch nur in der gewünschten Weise Alarm geben wird. Falls derselbe wirklich empfindlich genug sein sollte, um in der zur Sicherheit des eigenen Schiffes erforderlichen Entfernung das Vorhandensein eines anderen Schiffes oder Eisberges anzuzeigen, so ist zu erwarten, dass er aus mannigfachen anderen Ursachen öfter in Thätigkeit treten würde. *s*

Umwandlung von Mehrphasenströmen in Gleichstrom ohne Motorgenerator. Von J. Sahulka. (Oesterr. Ztschr. Elektrotechn. *1898*. 16, 405, 429.)

Ausgleich der Reibungswiderstände bei Wechselstrom-Motorzählern. Von R. (Oesterr. Ztschr. Elektrotechn. *1898*. 16, 431.)

Das elektrolytische Affiniren des Schwarzkupfers. (L'Industr. électro-chim. *1898*. 2, 53, 60.)

16. Photographie.

Die Einwirkung lebender Gebilde auf die photograph. Platte.

Von Percy Frankland.

Verf. zieht aus seinen (vorläufigen) Versuchen folgende Schlüsse: 1. Die gewöhnlichen Bakterienculturen auf Gelatine und Agar-Agar sind im Stande, die photographische Platte zu beeinflussen, selbst in einer Entfernung von $^1/_2$ (engl.) Zoll, während, wenn sie mit der Platte in Berührung gebracht werden, bestimmte Bilder der Bakteriencolonien erhalten werden können. 2. Da diese Einwirkung nicht durch Glas stattfindet, so rührt sie höchst wahrscheinlich von der Entwickelung flüchtiger chemischer Stoffe her, welche mit der lichtempfindlichen Schicht in Reaction treten; Verf. hält sie für analog der von Russell bei einigen organischen Verbindungen beobachteten Erscheinung. 3. So weit die Versuche des Verf. bisher ergeben haben, wird die Wirkung ausgeübt sowohl durch Bakterien, welche Gelatine verflüssigen (Proteus vulgaris), als auch durch solche, welche sie nicht verflüssigen (Bact. coli commune und Typhusbacillus). Doch ist es sehr leicht möglich, dass beträchtliche Unterschiede hinsichtlich der Wirksamkeit gegen eine photographische Platte bei verschiedenen Bakterien existiren können, und dass diese Eigenschaft bei deren Diagnose von Wichtigkeit werden kann. 4. Bakterien, welche im Dunkeln leuchtend sind (z. B. Photobacterium phosphorescens), üben eine weit kräftigere Wirkung auf die photographische Platte aus als die nicht leuchtenden Bakterien, welche Verf. bisher untersucht hat. Bei diesen phosphorescirenden Bakterien wird die Einwirkung auf die photographische Platte nicht merklich vermindert durch Dazwischenlegen einer Glasplatte. (Chem. News *1898*. 78, 186.) *γ*

Die Herstellung umgekehrter Negative mit Hülfe von Ammoniumpersulfat.

Eine neue Anwendung des Ammoniumpersulfates, welches nach dem Vorschlage der Gebr. Lumière[8]) mit grossem Vortheil zur Abschwächung von photographischen Silberbildern benutzt werden kann, besteht in der Herstellung umgekehrter Negative (für verschiedene Reproductionszwecke). Die nachstehend angegebene Methode gestattet die Erzeugung solcher Negative in einer einzigen Operation. Die reichlich belichtete Bromsilbergelatineplatte wird in einem gebräuchlichen Entwickler, aber viel länger als sonst üblich, entwickelt, dann in völliger Dunkelheit gründlich gewässert und hierauf eine halbe bis mehrere Minuten lang (je nach dem Charakter des Bildes) zerstreutem Zimmerlichte exponirt, wobei man die Rückseite der Platte mit schwarzem Sammet oder dergl. bedeckt. Nach dieser zweiten Belichtung wird das vorher entwickelte negative Bild mit einer 10-proc. Lösung von Ammoniumpersulfat entfernt, was eine halbe bis eine Stunde Zeit beansprucht. Schliesslich wird die Platte mit dem vorher gebrauchten oder irgend einem anderen Entwickler nochmals entwickelt, bis das nun erscheinende Bild genügend kräftig ist, und dann wie gewöhnlich gewässert und fixirt. Man erhält auf diese Weise ein vollkommen gutes, aber umgekehrtes Diapositiv, d. h. ein solches, in welchem im Vergleiche zum Originale rechts mit links vertauscht ist, und nach dem man dann in der üblichen Weise ein Duplicat-Negativ herstellen kann. (Photography *1898*. 10, 586.) *f*

Eine eigenthümliche Eigenschaft der Chromsalze.

A. Recoura hat gefunden, dass der Niederschlag von Chromhydroxyd, der sich bildet, wenn man der Lösung eines Chromsalzes Ammoniak, Natriumcarbonat etc. zusetzt, nicht entsteht, wenn der Chromsalzlösung ein grosser Ueberschuss von Natriumsulfit zugesetzt wird. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass eine Combination einer Chromalaun- und einer Natriumsulfitlösung ein vortreffliches Mittel gegen das Kräuseln der Bromsilbergelatineplatten bildet, denn eine solche Mischung könnte man direct auf die mit einem alkalischen Entwickler hervorgerufene Platte giessen, ehe sie gewässert worden ist, ohne die Entstehung eines Niederschlages befürchten zu müssen. (Brit. Journ. Phot. *1898*. 45, 533.) *f*

Das Entwickeln und Copiren von Röntgen-Aufnahmen.

Von Paul Czermak.

Beim Entwickeln von Röntgen-Aufnahmen erhielt der Verf. die günstigsten Resultate bei Verwendung von Rodinal (*concentrirte Lösung von Paramidophenol*) in der Concentration von 1:25 bis 1:15, mit grösserem Zusatze von Bromkalium. Die Entwickelung muss 20—30 Min. dauern. Die Entstehung von Schleier ist bei Verwendung von Rodinal nicht zu befürchten. Beim Copiren wird es öfter nöthig sein, gewisse Partien, die zu dünn sind, abzudecken. Dabei ist aber zu beachten, dass nur die zu geringen Contraste in gleichmässiger Weise gehoben und ja nicht neue Details, die im Negativ nicht vorhanden waren, hervorgebracht werden. (Phot. Alman. *1898*. 18, 17.) *f*

[8]) Chem.-Ztg. Repert. *1898*. 22, 224.

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