Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 12. November 1898. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 91.) No. 32. 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.

Schmiermittel für Glashähne.

Von Francis C. Phillips.

Ein Schmiermittel für Glashähne muss, ausser Beseitigung der Reibung, folgenden Anforderungen genügen: 1. Es soll am Glase haften und nicht durch Wasser abgelöst werden. 2. Es soll durch Temperaturänderungen wenig beeinflusst werden. 3. Es soll nicht durch Alkali verseift werden. 4. Es soll hinreichend durchsichtig oder durchscheinend sein, um jede Verstopfung in der Bohrung des Hahnes während des Gebrauches sichtbar zu machen. Verf. empfiehlt nun folgende Mischung: 70 Th. reinen Kautschuk, 25 Th. Spermaceti, 5 Th. Vaseline. Ein anderes Präparat, welches noch bessere Resultate gab, wurde hergestellt durch Mischen von 70 Th. reinen Kautschuks und 30 Th. gelben, ungebleichten Bienenwachses. Der Kautschuk wird in einem bedeckten Gefässe gründlich geschmolzen und das Wachs zugesetzt. Dieses Schmiermittel ist sogar gegen conc. Aetzalkalien beständig und in dünnen Schichten durchscheinend. Dabei kann es von dem Glase leicht entfernt werden, indem es durch wenig conc. Salpetersäure angegriffen und gelockert wird und dann mit Wasser abgewaschen werden kann. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898.* **20**, 678.) γ

Ueber das vermuthliche Vorkommen eines bis jetzt unbekannten Stoffes in der Atmosphäre.

Von O. Neovius.

Bei den Spectraluntersuchungen der Luft unter atmosphärischem Drucke bei Anwendung verschiedener Elektroden wurde beobachtet, dass nicht nur Stickstoff und Sauerstofflinien auftraten, sondern dass auch noch eine ganze Anzahl Linien vorhanden waren, welche anderen Stoffen angehören mussten. Erstens wurde eine grössere Anzahl von Linien gefunden, die unstreitig dem Argon angehören, und zwar sind es ausschliesslich die stärksten Argonlinien des sogen. blauen Spectrums. Zweitens glaubt der Verf. aus seinen Messungen und denen von Kayser über das Argonspectrum schliessen zu können, dass im Argonspectrum eine Anzahl Linien nicht dem Argon, sondern einem anderen unbekannten Bestandtheile der Luft zukomme. Drittens bestätigt er, dass die Kohlebanden identisch sind mit den Metargonbanden, so dass dieses neue Element Metargon wieder sehr fraglich geworden ist. (Wied. Ann. Phys. Chem. *1898.* **66**, 162.)

Nachdem Rydberg das Argonspectrum in Gruppen zerlegt hat, scheint der zweite Schluss, dass nämlich im Argongas noch ein anderer Bestandtheil in ziemlicher Menge vorhanden sein soll, sehr gewagt. n

Einige Beobachtungen an Frittröhren.

Von E. Dorn.

Die in der letzten Zeit viel untersuchten „Frittröhren“ (Cohärer oder Branly'sche Röhren) zeigen die Eigenschaft, ihren Widerstand bei Absorption von elektrischen Wellen zu vermindern. Diese Widerstandsverminderung, die so lange bestehen bleibt, bis die Röhre geschüttelt wird, ist immer noch nicht aufgeklärt; ferner erhebt sich auch die Frage, wieso an einander liegende Metalltheilchen einen solch hohen Widerstand besitzen können. Es scheint sich aus zahlreichen Versuchen zu ergeben, dass der elektrische Strom das Haupthinderniss an den schlecht leitenden Oberflächenschichten auf den Metallspähnen findet, und zwar zum Theil auch Gasschichten, die an der Oberfläche adsorbirt sind. Dieser Schluss liess sich aus Versuchen ziehen, wobei die Frittröhren mit verschiedenen Gasen gefüllt oder evacuirt geprüft wurden. (Wied. Ann. Phys. Chem. *1898.* **66**, 146.) n

Ueber das Verhalten einiger Gruppen cyklischer Verbindungen zu metallischem Natrium. Von H. Kunz-Krause. (Arch. Pharm. *1898.* **236**, 542.)

2. Anorganische Chemie.

Herstellung von Aluminiumchlorid ($AlCl_3 + 6\,H_2O$).

Von S. P. L. Sörensen.

In einer längeren Abhandlung über Reinheitsproben für verschiedene Präparate erwähnt Verf. eine von ihm benutzte Methode zur Herstellung von Aluminiumchlorid, nach der dieses Salz — seiner Meinung nach — sich am leichtesten rein herstellen lässt. Als Ausgangspunkt hat Verf. metallisches Aluminium, wie es gehandelt wird, benutzt, indem diese Form des Metalles in der Regel keine oder nur geringe Spur von Magnesium oder Alkalimetallen enthält, und ferner des billigen Preises wegen: 3 Gramm-Aequivalente Aluminium (27,1 g) werden in einem kleinen Ueberschusse von halbverdünnter Salzsäure aufgelöst. Die Auflösung wird dann durch ein Filter, welches keinen Kalk und Magnesia enthält, filtrirt, wonach das Filtrat mit dem gleichen Volumen conc. Salzsäure gemischt wird. Die Flüssigkeit wird dann mit Eiswasser abgekühlt und danach unter ununterbrochener Abkühlung mit gasförmigem Chlorwasserstoff gesättigt, und schliesslich 1 Stunde ruhig hingestellt. Der Bodensatz von Aluminiumchlorid hat sich nun gesetzt. Die Flüssigkeit wird durch Decantiren entfernt und der Rückstand unter Abkühlung und Schütteln mit dem gleichen Volumen Aether vermischt. Die Masse lässt sich auf einer Filterscheibe von gehärtetem Filtrirpapier filtriren. Der Bodensatz wird erst mit einem Gemisch von Aether und conc. Chlorwasserstoff, später mit Aether, durch welchen man Chlorwasserstoffgas geleitet hat, und zuletzt mit reinem Aether gewaschen. Der Bodensatz wird im Exsiccator über conc. Schwefelsäure und festem Kaliumhydroxyd gestellt, bis der Geruch von Aether und Chlorwasserstoff verschwunden ist. Das Salz verlor dabei kein Wasser. — Um die Reinheit zu prüfen, muss man namentlich untersuchen, ob das Aluminiumchlorid Calcium, Magnesium, Alkalisalze oder Eisen enthält, und Verf. geht dann dazu über, diese verschiedenen Proben näher zu beschreiben. (Tidsskrift Physik og Chemi *1898.* **3**, 268.) h

Wirkung des Schwefligsäureanhydrids auf Ruthenium oxydsulfat

Von U. Antony und A. Lucchesi.

Wird Schwefeldioxyd auf Rutheniumsulfat $Ru(SO_4)_2$ in wässeriger Lösung einwirken gelassen, dann die Lösung mit starkem Alkohol versetzt, so setzt sich ein gelblich-weisses Pulver ab, welches durch Concentration seiner wässerigen Lösung in kleinen Krystallen erhalten werden kann. Der Gehalt an Schwefel und Ruthenium führt zu einer der Formeln $Ru(SO_3)_2$, RuS_2O_5, RuS_2O_6, welche dem Ruthenoxydsulfit, dem Ruthenoxydulpyrosulfit bezw. dem Ruthenoxyduldithionat gehören. Aus dem Verhalten der Verbindung unter Einwirkung der Wärme, aus ihrer schwachen Oxydirbarkeit und aus der Thatsache, dass dieselbe durch Baryumchlorid in angesäuerter Lösung nicht niedergeschlagen wird, leitet der Verf. ab, dass dieselbe als das noch unbekannte Ruthenoxyduldithionat angesehen werden muss, das sich wahrscheinlich nach den folgenden Gleichungen bildet: $Ru(SO_4)_2 + 2\,H_2O + SO_2 = RuSO_4 + 2\,H_2SO_4$, $RuSO_4 + SO_2 = RuS_2O_6$. (Gazz. chim. ital. *1898.* **28**, 2. Vol., 139.) ζ

3. Organische Chemie.

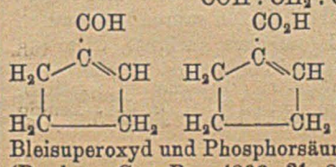
Ueber den Doppelaldehyd der Adipinsäure.

Von Adolf Baeyer und Hans von Liebig.

Baeyer hat in seiner Arbeit über den Doppelaldehyd der Korksäure[1]) gezeigt, dass dieser Körper durch Behandlung der Dioxysebacinsäure mit Bleisuperoxyd entsteht. Die Untersuchung, welche die Verf. in analoger Weise auf die Dioxykorksäure ausdehnten, hat nun ergeben, dass, obgleich der Verlauf der Reaction bei der Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Dioxykorksäure derselbe zu sein scheint, wie bei der Dioxysebacinsäure, der gebildete Doppelaldehyd der Adipinsäure doch nicht isolirt werden konnte. Er bildet aber sofort Condensationsproducte, von denen das innere Condensationsproduct, der Aldehyd des Cyklopentens, leicht abzuscheiden war. Dieser bildet eine farblose Flüssigkeit von stechendem, Benzaldehyd ähnlichem Geruche, die in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Die Zusammensetzung des Aldehyds wurde durch Analyse des Semicarbazons und der aus dem Aldehyd gewonnenen Säure festgestellt. — Der Zusammenhang der Dioxykorksäure mit dem Doppelaldehyd der Adipinsäure, dem Aldehyd und der Säure des Cyklopentens wird durch folgende Formeln dargestellt:

$$CO_2H\,.\,CH(OH)\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH(OH)\,.\,CO_2H$$

$$COH\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,COH$$



— Die Verf. bemerken noch, dass die Bleisuperoxydmethode mit sehr gutem Erfolge bei einbasischen α-Oxysäuren angewendet werden kann. So liefert auch α-Oxyisovaleriansäure beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Phosphorsäure Isobutyraldehyd in sehr guter Ausbeute. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* **31**, 2106.) β

[1]) Chem.-Ztg. Repert. *1897.* **21**, 244; D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 1962.

Ueber die Salz- und Hydrat-Bildung der Azophenole.

Von J. T. Hewitt, T. S. Moore und A. E. Pitt.

Die Verf. haben die Chlor-, Brom-, Methyl-, Methoxyl- und Nitrosubstituirten Benzolazophenole hinsichtlich ihres Hydratbildungsvermögens untersucht. Aus den interessanten Versuchen sind folgende Schlüsse zu ziehen: I. Mit Ausnahme von *o*-Nitrobenzolazophenol sind die *p*-Oxyazokörper im Stande, Salze mit 1 Mol. Chlorwasserstoff zu bilden. Von diesen Salzen zeigen jene, welche sich von *m*- und *p*-substituirten Benzolazophenolen ableiten, ungefähr dieselbe Stabilität, wie jene des Chlorhydrats des Benzolazophenols selbst. Tritt aber der Substituent in die *o*-Stellung zur Azogruppe, so wird ihre Stabilität geschwächt, indem sie gewöhnlich schon gegen 130° Salzsäure abgeben. II. Die Salze der *o*- und *m*-substituirten Benzolazophenole liefern gewöhnlich durch Versetzen mit Wasser Hydrate, welche aus 1 Mol. Wasser und 2 Mol. des Azophenols bestehen. Die *p*-substituirten Benzolazophenole liefern gewöhnlich keine Hydrate; Ausnahmen sind aber das *p*-Aethoxybenzolazophenol und das entsprechende Di-*p*-hydroxyazobenzol, welche im Stande sind, sich mit einem ganzen Molecül Wasser zu verbinden. — Die erhaltenen Resultate zeigt folgende Tabelle der untersuchten *p* Oxyazokörper der allgemeinen Formel $R.N:N.C_6H_4.OH$.

$R =$	Schmp. des Azophenols	Schmp. bezw. Zersetzungsp. des Chlorhydrates	Liefert ein Hydrat mit
C_6H_5	154°	169°	—
$o = C_6H_4Cl$	96°	135°	$^1/_2 H_2O$
$m = C_6H_4Cl$	135°	162—164°	$^1/_2 H_2O$
$p = C_6H_4Cl$	154°	176°	—
$o = C_6H_4Br$	97°	116—127°	$^1/_2 H_2O$
$m = C_6H_4Br$	136°	150—152°	$^1/_2 H_2O$
$p = C_6H_4Br$	157°	171—177°	—
$o = C_6H_4.CH_3$	102—103°	141°	$^1/_2 H_2O$
$m = C_6H_4.CH_3$	144—145°	160—172°	$^1/_2 H_2O$
$p = C_6H_4.CH_3$	148°	169°	—
$o = C_6H_4.OC_2H_5$	130°	125—131°	—
$m = C_6H_4.OC_2H_5$	107°	140—150°	$^1/_2 H_2O$
$p = C_6H_4.OC_2H_5$	126°	160°	$1 H_2O$
$o = C_6H_4.NO_2$	157°	kein Chlorhydrat	—
$m = C_6H_4.NO_2$	147°	167—171°	—
$p = C_6H_4.NO_2$	211°	158—167,5°	—

(D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 2114.) β

Ueber Mercuriometacetin und Mercurio-α-naphthalid.

Von L. Prussia.

Zur weiteren Anwendung der Reaction zwischen gelbem Quecksilberoxyd und aromatischen Aminen, nach welcher Oppenheim und Pfaff[2]) das Quecksilberacetanilid und Pesci[3]) das Quecksilberanilin erhielten, stellt nun Verf. Quecksilbermetacetin und Quecksilber-α-acetonaphthalid dar, indem er das entsprechende Amin mit Quecksilberchlorid in kochendem Wasser löst und die Lösung mit Natriumcarbonat versetzt. Aus den warm filtrirten Lösungen setzen sich die Krystalle beider Verbindungen während des Erkaltens ab. Die Beschaffenheit dieser Verbindungen wird erklärt aus ihrem Verhalten gegen Natriumthiosulfat, Jodkalium, Bromammonium. Sie enthalten ammoniakalisches, nicht aromatisches Quecksilber; die Formeln sind:

$$\begin{matrix}CH_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\!\!>C_6H_4-N-Hg-N-C_6H_4<\!\!\begin{matrix}OCH_3\\C_2H_3O\end{matrix} \text{ u. } \begin{matrix}C_2H_3O\\C_{10}H_7\end{matrix}\!\!>N-Hg-N<\!\!\begin{matrix}C_2H_3O\\C_{10}H_7\end{matrix}.$$

Schmelzp. 191—191,5° bezw. 199°. (Gazz. chim. ital. *1898*. 28, 2. Vol., 122.) ζ

Ueber Lysursäure und ihre Salze.

Von Clara Wildenow.

Verf. isolirte die Lysursäure aus einem von Drechsel erhaltenen Präparat von lysursaurem Baryt durch Kochen mit kohlensaurem Natron und Zersetzen des gebildeten Natronsalzes mittelst überschüssiger Salzsäure. Da die Lysursäure die Eigenschaft hat, immer zunächst ölig auszufallen und erst bei längerem Stehen zu krystallisiren, so löste Verf. sie nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser in heissem absoluten Alkohol, was sehr leicht gelingt, und versetzte die klare, klebrige Flüssigkeit nach dem Erkalten mit geringen Mengen Wassers. Beim Stehen krystallisirt allmälich, und zwar sehr schön, ein Theil der Säure aus, worauf man wieder etwas Wasser zugiebt etc. Abkühlen der alkoholischen Lösung ist nöthig, da man sonst eine Schmiere bekommt. Das Wasser zur Fällung muss sehr allmälich und immer nur bis zur Opalescenz hinzugefügt werden, da sonst die Lysursäure auch zunächst ölig ausfällt. Die zuerst auskrystallisirte Portion Lysursäure stellt, an der Luft getrocknet, ein etwas krümeliges, rein weisses, schon mit unbewaffnetem Auge als krystallinisch erkennbares Pulver dar. Die reine Lysursäure schmilzt zwischen 144 und 145° zu einer klebrigen Flüssigkeit, die amorph erstarrt und amorph bleibt. Verf. hat weiter die Verbindungen der Lysursäure mit Baryum, Strontium, Calcium, Natrium und Silber dargestellt und eingehend beschrieben; Verf. hält den sauren lysursauren Baryt für vorzugsweise zur Isolirung der Lysursäure geeignet, da er auf einfache Weise und ohne Schwierigkeit darstellbar ist, leicht und schön umkrystallisirt werden kann, in kaltem Wasser fast gar nicht und auch in kochendem nur wenig löslich ist. (Ztschr. physiol. Chem. *1898*. 25, 523.) ω

[2]) D. chem. Ges. Ber. *1874*. 7, 624.
[3]) Gazz. chim. ital. *1897*, 27, 567.

Ueber das Hämochromogen.

Von Richard Zeynek.

Nachdem Hüfner beobachtet hatte, dass das Hydrazinhydrat, mit alkalischer Hämatinlösung zusammengebracht, nahezu augenblicklich Hämochromogen bildet und dabei selber in Wasser und freies Stickgas verwandelt wird, stellte Verf. Versuche an, um zu entscheiden, ob das Hämochromogen in festem Zustande überhaupt existenzfähig ist, d. h. ob sich ein fester Körper isoliren und in trockenem Zustande unzersetzt aufbewahren lässt, der, bei Sauerstoffabschluss in alkalischer Flüssigkeit gelöst, wieder das gleiche Spectrum liefert, wie die ursprüngliche Lösung, in der er durch Zusatz des Reductionsmittels unmittelbar entstanden war. Es gelang dem Verf. nach einem ausführlich beschriebenen Verfahren, das Hämochromogen als festen Körper zu isoliren, der an die Luft gebracht und zur Analyse verwendet werden konnte. Ferner fand Verf., dass alkoholisches Hydrazin mit Hämatin, das man in alkoholischer Ammoniaklösung suspendirt hatte, gleichfalls Hämochromogen liefert; hierdurch wird die Darstellung des Körpers erheblich abgekürzt. Die Analyse ergab im Mittel: C = 63,83 Proc., H = 5,66 Proc., Fe = 9,25 Proc., N = 11,48 Proc., O = 9,78 Proc. Bemerkenswerth ist, dass Verf. bei allen Versuchen, das Hämatin mit Hydrazinhydrat zu reduciren, als einziges Reductionsproduct immer nur Hämochromogen erhielt, so dass es scheint, als ob die Wirkung des Hydrazins mit der Bildung des Hämochromogens zu Ende sei. Anders verhalten sich dagegen Lösungen des Oxyhämoglobins und des Methämoglobins. Diese beiden werden durch einen Ueberschuss des Reagens noch weiter zerstört. Nachdem, wie sich mit dem Spectroskope verfolgen lässt, in beiden Fällen zuerst Hämoglobin, dann Hämochromogen gebildet ist, tritt nach einiger Zeit eine fast vollständige Entfärbung auf. Es müssen sich also während der Loslösung der Farbstoffgruppe vom Eiweiss an dem farbigen Complexe noch andere Angriffspunkte für das Reagens bieten, als am bereits fertigen und vollständig isolirten Hämatin, Angriffspunkte, von denen aus eine tiefere Zerstörung des Farbstoffes möglich ist. (Ztschr. physiol. Chem. *1898*. 25, 492.) ω

Ueber die Alkylirung des Hydroxylamins. Von A. Hantzsch und W. Hilland. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 2058.)

Zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffes. (III.) Von C. Liebermann. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 2079.)

Notizen zur Allozimmtsäure. Von C. Liebermann. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 2095.)

Ueber einige Condensationen von Aldehyden mit Hydrocotarnin. Von J. Kersten. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 2098.)

Notiz über die negative Natur ungesättigter organischer Radicale. Von Ferdinand Henrich. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 2103.)

Ueber die Einwirkung von Chlorfumarsäureester auf Amidoxime. (Vorläuf. Mittheil.) Von E. Wolf. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 2110.)

Einwirkung von Brom auf Monochlorbenzol in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid. Darstellung des Parabromchlorbenzols $C_6H_4\overset{(1)}{Cl}\overset{(4)}{Br}$. Von A. Mouneyrat u. Ch. Pouret. (Bull. Soc. Chim. *1898*. 3. Sér. 19, 801.)

Einwirk. von Brom auf Propylbromid in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumbromid. Von A. Mouneyrat. (Bull. Soc. Chim. *1898*. 3. Sér. 19, 803.)

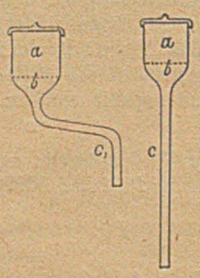
Einwirkung von Brom auf Propylenbromid CH_3-$CHBr$-CH_2Br in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumbromid. Darstellung von 1,1,2-Tribrompropan CH_3-$\overset{(3)}{C}H\overset{(2)}{Br}$-$\overset{(1)}{C}HBr_2$. Von A. Mouneyrat. (Bull. Soc. Chim. *1898*. 3. Sér. 19, 805.)

4. Analytische Chemie.

Ein neuer Tiegel, der „Rohrtiegel".

Von Ernst Murmann.

Der neue „Rohrtiegel", auf den bereits in der „Chemiker-Zeitung"[4]) hingewiesen wurde, besteht aus einem Tiegel *a* mit Siebboden (nach Art des Gooch'schen) und angesetzter gerader (*c*) oder gebogener (c_1) Röhre. Dazu gehört noch eine Siebplatte, etwas kleiner als der Boden *b*, und ein einfacher Tiegeldeckel. Der Zweck des Rohrtiegels ist, bei chemischen Arbeiten Niederschläge abzufiltriren, insbesondere auch dieselben nach dem Trocknen direct in einem beliebigen durch Rohr *c* und c_1 zugeleiteten Gase erhitzen zu können, ohne dass die Luft Zutritt hat. Hierzu wird zwischen dem Siebboden und der Siebplatte eine Filtrirschicht aus Asbest hergestellt (wie beim Gooch-Tiegel) und das Rohr in den Stopfen der Filtrirflasche gesteckt. Verf. hat diesen Tiegel mit Erfolg bei sehr vielen Bestimmungen angewendet, so z. B. bei Baryum- und Bleisulfat, bei Schwefelantimon, Schwefelkupfer, Chlorsilber, Eisen-, Nickel-, Kobalt-, Aluminium-, Manganhydroxyd, Zinnoxydhydrat, Wolframsäure und insbesondere bei Zink- und Mangansulfat. Dieser Tiegel wird von der Firma Lenoir & Forster-Wien hergestellt. (Monatsh. Chem. *1898*. 19, 403.) β



[4]) Chem.-Ztg. *1898*. 22, 808.

Ueber eine neue Bestimmungsmethode der Salpetersäure.

Von E. Bohlig.

Zur Bestimmung der Salpetersäure, besonders im Wasser, hat Verf. die bekannte Reaction herangezogen, dass sich Salzsäure und Salpetersäure unter Entwicklung von Chlor umsetzen: $6\,HCl + 2\,HNO_3 = 4\,H_2O + 2\,NO + 3\,Cl_2$. Das freie Chlor wird durch Ferrocyankalium gebunden und der Ueberschuss des letzteren mit Kaliumpermanganat zurücktitrirt. Bei der Prüfung von Wasser dampft man 100 ccm oder mehr, welche sich in einem Erlenmeyer-Kölbchen befinden, auf einer erhitzten Eisenplatte zur Trockne ein und lässt hierauf in das Kölbchen längs der Wandung langsam einige ccm conc. Schwefelsäure fliessen. Das Kölbchen wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dessen Bohrungen 2 kurze Glasröhrchen sitzen, welche einen zweiten Gummistopfen tragen (siehe Skizze). Ist die Gasentwicklung beendet, so bringt man mit dem freien Gummistopfen ein zweites mit destillirtem Wasser und einer gemessenen Menge Ferrocyankaliumlösung von bekanntem Titer beschicktes Kölbchen unter Schräghalten des anderen Kölbchens in Verbindung, so dass die verdünnte Ferrocyankaliumlösung in das untere Gefäss fliesst. Nachdem durch wiederholtes Hin- und Hergiessen der Flüssigkeit vollständige Absorption des Chlors bezw. Oxydation des Ferrocyankaliums eingetreten ist, wird die Lösung mit Kaliumpermanganat titrirt. Gut ist es, die nach obiger Weise auf Salpetersäure zu prüfenden Flüssigkeiten durch Zusatz von reinem Kaliumcarbonat von Schwermetallen und Erden zu befreien, um alle anderen Reactionen, nach denen allenfalls Chlorentwicklung eintreten könnte, auszuschliessen. (Ztschr. anal. Chem. *1898*. 37, 498.) *st*

Ueber Cyanquecksilber.

Von L. Prussia.

Krystallisirbare, gut definirte Doppelverbindungen des Cyanquecksilbers mit den Formeln $[Hg(CN)_2, HgCl_2]$, $[Hg(CN)_2, HgBr_2]$, $[Hg(CN)_2, HgN_2O_6]$ werden vom Verf. erhalten, indem er Cyanquecksilber mit den betreffenden Salzen in äquimolecularen Mengen mischt, die Mischung dann mit Wasser oder Alkohol auszieht und die Lösung langsam concentrirt und krystallisiren lässt. Während bisher von den Analytikern angenommen wird, dass Quecksilbercyanid mit Alkalihydraten nicht reagirt, wird aber behauptet, dass seine Lösung beim Versetzen mit Kalihydrat, Eisenoxyduloxydsulfat und einer verdünnten Säure Berliner Blau bildet. Nach den Versuchen des Verf. ist die Anwesenheit von Haloidsalzen in Alkalihydraten die unvermeidliche Bedingung solcher Reaction, und dieselbe vollzieht sich nicht, wenn die angewendeten Alkalihydrate ganz rein und chlorfrei sind. Die Alkalichloride ermöglichen daher die Reaction, indem dieselben mit Cyanquecksilber durch doppelte Umsetzung Quecksilberchlorid und Alkalicyanid bilden. Da das Quecksilbercyanid von schwachen Säuren nicht angegriffen wird, so ist auch die Giftigkeit dieser Verbindung auf die Anwesenheit von Haloidsalzen im Organismus zurückzuführen. Dies steht schon mit der Bemerkung Plugge's im Einklange, nach der nicht Quecksilbercyanid allein, wohl aber seine Mischung mit Chlornatrium von Oxalsäurelösung unter langsamer Entwicklung von Blausäure zersetzt wird, was von Plugge selbst zur Ermittelung dieses Giftes und zur Bestimmung der daraus zu entwickelnden Blausäure benutzt wird. Bei solcher Untersuchung findet der Verf. einen bedeutenden Vortheil in der Ersetzung des Chlornatriums durch Bromkalium oder -natrium, wodurch die Reaction sich viel schneller vollzieht, was in der grösseren Affinität des Quecksilbers zu Brom und Jod als zu Chlor seine Erklärung findet. (Gazz. chim. ital. *1898*. 28, 2. Vol., 113.) ζ

Ueber die Verwendung von Benzol bei der Bestimmung der Jodzahl der Fette und des flüssigen Antheils der Fettsäuren.

Von K. Farnsteiner.

Bei seinen Versuchen über die Verwendbarkeit des Benzols an Stelle von Chloroform für die Bestimmung der Jodzahl bei Fetten beobachtete Verf., dass thiophenhaltiges Benzol beträchtliche Mengen Jod absorbirt, während die Analysen unter Anwendung von reinem, thiophenfreiem Benzol mit den nach der gewöhnlichen Methode erhaltenen Resultaten befriedigend übereinstimmten. Die Anwendung von Benzol empfiehlt sich hauptsächlich bei der Ermittelung der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren, da die Arbeit auf diese Weise in verhältnissmässig kurzer Zeit ausgeführt werden kann. Bei der Ausführung werden von Schmalz ca. 2 g, von Oelen ca. 1,2—1,5 g verwendet und in der früher mitgetheilten Weise[5]) die Bleisalze der Fettsäuren dargestellt. Diese löst man in 100 ccm Benzol bei gelinder Wärme, lässt ca. 1/4 Stunde zur Einleitung einer grobkrystallinischen Fällung stehen, kühlt 2 Stunden auf 8—12° C. ab und filtrirt die Lösung der Bleisalze durch ein Papierfilter in einen Scheidetrichter. Zur Abscheidung der flüssigen Fettsäuren wird das Filtrat mit 100 ccm 10-proc. Salzsäure geschüttelt, hierauf 2 Mal mit je 100 ccm Wasser gewaschen und schliesslich die Benzollösung der flüssigen Fettsäuren filtrirt. Zur Bestimmung der Jodzahl misst man je 2 Mal 25 ccm des Filtrates ab, welches in bekannter Weise behandelt wird; weitere 25 ccm giebt man in ein gewogenes Kölbchen, destillirt das Benzol im Wasserstoffstrome ab, verjagt die letzten Spuren Benzol durch Einstellen des Kölbchens in ein kochendes Wasserbad und stellt durch Wägen das Gewicht der zur Analyse verwendeten flüssigen Fettsäuren fest. Die vom Verf. mitgetheilten Jodzahlen der flüssigen Fettsäuren, welch letztere theils nach der beschriebenen Art und Weise, theils nach der alten Methode unter Anwendung von Aether erhalten wurden, stimmen befriedigend überein. *(Zweifelsohne ist jedoch behufs Isolirung der ungesättigten Säuren der viel einfacheren Arbeitsweise des Verf. der Vorzug zu geben.)* (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm. *1898*. 1, 530.) *st*

[5]) Chem.-Ztg. Repert. *1898*. 22, 218.

Ueber eine Farben-Reaction des Holzes.

Von A. Piutti.

Ortho-Bromphenetidin färbt das Holz stark gelb. Da die gewöhnlichen Spinnfasern und im Allgemeinen die Cellulose, wie auch Chitin und Keratin eine solche Färbung nicht geben, und andererseits das Holz auch nach vielmals wiederholten Abspülungen dieselbe mit unverminderter Intensität zeigt, so kann die Reaction als specifisch für das Lignin betrachtet und zur Erkennung desselben, z. B. im Teige des Papiers, benutzt werden. Diese Eigenschaft kommt jedoch vielen anderen Substanzen analoger Beschaffenheit zu, z. B. den Chlorhydraten des *o*-Bromanisidins, des Ortho- und Paraamidophenols, des *p*-Anisidins, des *p*-Phenetidins etc. Da die Aldehyde sich leicht mit den die Gruppe NH_2 enthaltenden Substanzen verbinden und mit den Amidophenolen gelbe Körper bilden, so konnte man vermuthen, dass eine Aldehydgruppe im Lignin enthalten ist. (Gazz. chim. ital. *1898*. 28, 2. Vol., 168.) ζ

Colorimetrische Bestimmung des Kupfers. Von Maurice Lucas. (Bull. Soc. Chim. *1898*. 3. Sér. 19, 815.)

Trennung von Kupfer und Antimon. Von Maurice Lucas. (Bull. Soc. Chim. *1898*. 3. Sér. 19, 817.)

Zum Nachweise des Perchlorates im Chilisalpeter. Von H. Fresenius und H. Bayerlein. (Ztschr. anal. Chem. *1898*. 37, 501.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Zur Süsswein-Analyse.

Von F. Glaser.

Entgegen der Kritik v. Raumer's[6]) hält Verf. die Brauchbarkeit der von ihm mitgetheilten Methoden[7]) zur Bestimmung der Phosphorsäure in Süssweinen aufrecht, da die allenfalls bei der Einwirkung von Salpetersäure auf den Zucker entstehende Oxalsäure durch nachträgliches Erhitzen mit Schwefelsäure und Quecksilber zerstört wird. Allerdings soll die Phosphorsäure in dem oxydirten Weine nicht nach der Citrat-, sondern nach der Molybdänmethode bestimmt werden. An Stelle des unbequemen Eindampfens conc. Süssweine auf dem Drahtnetze empfiehlt Verf., vor dem Eindampfen 10 ccm conc. Salpetersäure hinzuzufügen und zunächst nur gelinde zu erwärmen. Nach Beendigung der Hauptreaction kann das Eindampfen ohne Gefahr eines Ueberschäumens fortgesetzt und die Oxydation durch wiederholten Zusatz von Salpetersäure weitergeführt werden. Auch ein Zusatz von Quecksilber zu dem bereits mit Schwefelsäure versetzten Weine ist entbehrlich, wenn man dem beim Erhitzen wieder dunkel werdenden Reactionsproducte so oft kleine Mengen Salpetersäure hinzufügt, bis beim Erhitzen keine Dunkelfärbung mehr eintritt. Dieses Verfahren der Phosphorsäurebestimmung soll sich nicht nur für Süssweine eignen, sondern überall da anwendbar sein, wo die Gegenwart grosser Mengen organischer Substanzen den Gang der Analyse beeinflussen könnte. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm. *1898*. 1, 553) *st*

Beiträge zur Analyse der Fette.

Von A. Bömer.

Nach des Verf. Ansicht kann eine hohe Jodzahl an sich keinen Anhalt für die Beanstandung eines Schweinefettes als ein mit Oelen vermischtes Product geben; im Gegentheile müssten amerikanische Schweinefette wegen ihres höheren Gehaltes an leichter verdaulichen Estern der flüssigen Fettsäuren für werthvoller als unsere einheimischen Producte betrachtet werden. Bessere Anhaltspunkte für die Beurtheilung eines Schweinefettes liefern die Jodzahlen der flüssigen Fettsäuren; jedoch ist die Aufstellung von Grenzzahlen wegen des verhältnissmässig geringen vorliegenden Materiales noch verfrüht. Verf. fand bei amerikanischen Schweinefetten, die aus zuverlässiger Quelle stammten, Jodzahlen von 58—63,1; die isolirten flüssigen Fettsäuren zeigten Jodzahlen von 95,2—104,9. Bei einheimischen Fetten schwankten die Jodzahlen der flüssigen Fettsäuren zwischen 93,5 und 103,7. Mit dem Refractometer geprüft, ergaben die flüssigen Fettsäuren von amerikanischen Schweinefetten Ablenkungen von 43,1—44,7°, die aus einheimischen Fetten isolirten flüssigen Säuren solche von 42,8—44,2° bei einer Temperatur von 40° C. Nimmt man einen Unterschied in der Höhe der Jodzahlen der flüssigen Fettsäuren zwischen einheimischen und amerikanischen Schweinefetten

[6]) Chem.-Ztg. Repert. *1898*. 22, 19. [7]) Chem.-Ztg. *1896*. 20, 723.

an, so ist dies für die Beurtheilung ohne Werth, da die Herkunft der zu prüfenden Fette gewöhnlich nicht bekannt ist. Unter diesen Verhältnissen können selbst bei der Ermittelung der Jodzahlen der flüssigen Fettsäuren Zusätze von 10—20 Proc. Baumwollsamenöl dem Nachweise entgehen. Die von dem Verf. bei der Isolirung der flüssigen Fettsäuren angestellten Versuche ergaben Folgendes: 1. Die Anwendung verschieden grosser Mengen Aether bei der Extraction der Bleiseifen ist ohne Einfluss auf die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren; ebenso verhält es sich, wenn man die Bleiseifen in einer Wasserstoffatmosphäre oder ohne Wasserstoff in einem Stöpselglase über Nacht extrahirt. Wesentlich höhere Jodzahlen geben dagegen flüssige Fettsäuren, welche unter Anwendung eines indifferenten Gases getrocknet wurden im Vergleiche zu den nur kurze Zeit (1/4 Stunde) im Wassertrockenschranke getrockneten Säuren. Es findet in letzteren Fällen Oxydation bezw. Polymerisation statt. Die Isolirung der flüssigen Fettsäuren durch Behandlung der in bekannter Weise hergestellten Gesammtfettsäuren mit Zinkoxyd erscheint dem Verf. nicht praktisch, da bisweilen selbst beim Erwärmen keine vollständige Verseifung erzielt, und ferner den Fettsäuren zu lange Gelegenheit zur Oxydation gegeben wird. Bessere Resultate sind in der Weise zu erzielen, dass man die mit Alkali verseiften Fette analog wie bei dem Verfahren mit Bleiacetat mit einer 10-proc. Zinksulfatlösung versetzt, wobei glatt Bildung von ölsaurem Zink, das in Aether löslich ist, eintritt. Die Anwendung von Zinksulfat an Stelle von Bleisalzen hat auch den Vortheil, dass bei der Zersetzung der Seife mit Säure keine Abscheidung eines unlöslichen Zinksalzes eintritt. Verf. hat auch versucht, das ölsaure Zink direct zur Bestimmung der Jodzahl zu verwenden, indem die ätherische Lösung verdunstet und der gewogene Rückstand benutzt wurde. Durch Division der gefundenen Jodzahl mit 0,8994 lässt sich die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren berechnen. Als sichersten Nachweis von Baumwollsamenöl und überhaupt Pflanzenölen in Schweinefett erachtet Verf. die Isolirung des Phytosterins bezw. Cholesterins,[8]) und hierbei dürfte der Hauptwerth auf die Krystallform zu legen sein. In diesem Falle wird die Arbeitsweise bedeutend einfacher als die früher mitgetheilte, und der Nachweis gelingt schon unter Anwendung von nur 10 g Fett. Man kann hierbei die zweite Verseifung, sowie das wiederholte Umkrystallisiren des Rohcholesterins umgehen. Nach diesen Untersuchungen erhält man aus Fettgemischen, welche nur einen geringen Zusatz von pflanzlichen Oelen erhalten haben, beim langsamen Auskrystallisiren der alkoholischen Lösung kleine dreiseitige Prismen mit flacher Endbegrenzung. Unter günstigen Bedingungen lassen sich auf diese Weise in einheimischen Fetten noch 1—2 Proc., sicher jedoch 3—4 Proc. Baumwollsamenöl, in Fetten amerikanischer Herkunft ca. 5 Proc. des Oeles nachweisen. So gelang es dem Verf., in einem Schweinefette von ganz normaler Jodzahl 57,6, welches nach Becchi eine schwache, nach dem Welmans'schen Verfahren eine deutliche Reaction gab, einen Zusatz von Baumwollsamenöl nachzuweisen. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm. *1898.* 1, 532.)

Die abfällige Kritik, welche Verf. der Jodzahl bezüglich ihrer Brauchbarkeit als Kriterium für die Reinheit eines Schweinefettes zu Theil werden lässt, bedarf doch noch einer eingehenderen Begründung, nachdem sich die Beurtheilung der meisten Nahrungsmittel auf die an reinen Producten ermittelten Grenzzahlen stützt und gerade die vom Verf. mitgetheilten Jodzahlen amerikanischer Schweinefette sich innerhalb der allgemein angenommenen Normen bewegen. Wenn auch die von verschiedenen Theilen des Körpers gewonnenen Fette beträchtliche Schwankungen in ihren Jodzahlen zeigen, so geht daraus noch nicht hervor, dass bei der Fabrikation amerikanischer Schweinefette, wobei Mischschmalze hergestellt werden, nicht Producte von ähnlicher Zusammensetzung erhalten werden sollen. Dass die amerikanischen Schweinefette wegen ihres höheren Oleïngehaltes werthvoller sein sollen, als die einheimischen, glaubt wohl im Ernste Niemand. Ebenso zweifelhaft dürfte die Ansicht des Verf. sein, dass sich amerikanische Schweinefette des Handels nicht von einheimischen Producten unterscheiden lassen; wenigstens zeigen unsere süddeutschen Metzgerschmalze beim Schmelzen einen sogar angenehmen Geruch, während zahlreiche amerikanische Fette, welche Ref. in die Hand bekam, beim Schmelzen widerlich rochen, was eigentlich schon ein Kriterium der Minderwerthigkeit ist. Die Methode des Verf. verspricht zweifelsohne Gutes zu leisten; nur hat Ref. ein Bedenken, ob in Amerika nicht etwa mit Baumwollstearin gearbeitet wird, bei dessen Darstellung es doch nicht absolut ausgeschlossen erscheint, dass das Phytosterin im flüssigen Theile des Oeles bleibt. Versuche konnten in dieser Richtung leider noch nicht gemacht werden, da Baumwollstearin von bekannten Firmen nicht zu erhalten war. st

Ueber ranzige Butter und den Nachweis von Formaldehyd in der Butter.

Von J. Mayrhofer.

Die vom Bundesrath erlassene Vorschrift zur Prüfung von Fetten und Käsen auf Formaldehyd, nach welcher die Gegenwart von Formaldehyd erwiesen sein soll, wenn das durch Einleiten von Wasserdampf in das geschmolzene Fett erhaltene Destillat ammoniakalische Silberlösung reducirt, kann nicht als einwandfrei betrachtet werden, da jede Butter leicht oxydirbare flüchtige Bestandtheile von aldehyd- bezw. ketonartigem Charakter enthält. Hierauf hat bereits A. Schmid[9]) aufmerksam gemacht, welcher auf Grund dieser reducirend wirkenden Substanzen einen Schluss auf die Ranzigkeit eines Fettes zu ziehen suchte. Auch Farnsteiner[10]) hat schon früher beobachtet, dass beim Sauerwerden der Milch sich regelmässig ein neutraler flüchtiger Körper bildet, welcher ammoniakalische Silberlösung reducirt. Verf. hat die Menge der mit Wasserdämpfen flüchtigen, reducirenden Bestandtheile eines Fettes mittelst Permanganats in alkalischer Lösung zu bestimmen versucht, und diese Versuche scheinen brauchbare Resultate zu liefern, jedoch sind die Untersuchungen hierüber noch nicht abgeschlossen. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm. *1898.* 1, 552.) st

[8]) Chem.-Ztg. Repert. *1898.* 22, 70. [10]) Chem.-Ztg. Repert. *1896.* 20, 314.
[9]) Chem.-Ztg. Repert. *1898.* 22, 171.

6. Agricultur-Chemie.

Einfluss der Mineralsalze auf Gestalt und Structur der Gewächse.

Von Ch. Dassonville.

Nachdem Verf. früher den Einfluss der Mineralsalze auf Gestalt und Structur der Gräser studirt hatte[11]), erweitert er jetzt den Umfang seiner Forschungen, indem er die verschiedensten Pflanzen theils in destillirtem Wasser, theils in bestimmten Nährlösungen cultivirt und dann vergleichend äusserlich wie anatomisch prüft. Aus der Fülle des gewonnenen Thatsachenmaterials mag Folgendes hervorgehoben werden. Magnesiumsulfat verlangsamt im Anfange das Wachsthum, später, nach Erstarkung der Pflanzen, wird es zum unentbehrlichen Bedürfnisse. Kaliumphosphat ist immer nothwendig; fehlt es, so werden die Wurzeln in vielen Fällen atrophisch. Seine Wirksamkeit zeigt sich auch vor Allem darin, dass es die Verholzung in den Wurzeln und Grundtheilen der Stengel fördert; es ist also ein wirksamer Schutz gegen das sog. „Legen" des Getreides. Kaliumsilicat äussert sich in seiner Bedeutung nur in einer dunkleren, saftigeren Grünfärbung der Blätter. Die Nitrate haben je nach Art, nach Menge und Vegetationsepoche eine sehr verschiedene Wirksamkeit, so dass keine allgemeineren Regeln aufgestellt werden können. Die Säuren ordnen sich nach ihrem Werthe für das Wachsthum des Hanfes und Buchweizens in dieser Reihenfolge: Salpetersäure, Phosphorsäure, Salzsäure. (Rev. générale de Botan. *1898.* 10, 15.) v

Ein Beitrag zur Giftwirkung des Chilisalpeters.

Von Frdr. Krüger und G. Berju.

Schädigungen, besonders von Roggen, wurden ebenso wie nach den Angaben von Sjollema und Stutzer bei Pflanzen beobachtet, welche eine Düngung mit Chilisalpeter erfahren hatten; dieser enthielt in den Fällen, wo eine Untersuchung noch zu ermöglichen war, 1,6 bezw. 1,51 und 1,41 Proc. Kaliumperchlorat, nach Sjollema's Methode bestimmt. Freiland- und Topfversuche bewiesen, dass die Schädigungen thatsächlich durch diese Salpetersorten bedingt waren und auch durch reinen Natronsalpeter mit entsprechendem Perchloratzusatz hervorgerufen werden konnten. Die mehrfach hervorgehobenen eigenthümlichen Drehungserscheinungen der Pflanzen können auch durch reinen Salpeter in grossen Gaben hervorgerufen werden. Charakteristisch für die Perchloratwirkung scheint hingegen das Steckenbleiben der Blattspitzen in der Blattscheide des vorhergehenden Blattes und daraus hervorgehende Schleifenbildung. Die Vergiftungssymptome zeigen übrigens bisweilen Aehnlichkeit mit den durch Tylenchus devastatrix hervorgerufenen. Bei den aus der Landwirthschaft eingesandten Roggenproben zeigte sich regelmässig neben den durch Perchlorat hervorgerufenen Krankheitserscheinungen eine Fleckenkrankheit, als deren Ursache sich ein bisher nicht beobachteter Pilz, Rhynchosporium graminicola, erwies. (Centralbl. Bakteriol. *1898.* 2. Abth., 4, 674.) sp

Wurzelbrand der Zuckerrübe.

Von Julius Stoklasa.

Die Zuckerrüben sind während der Entwickelung der Keimpflänzchen am wenigsten widerstandsfähig gegen Krankheiten. Doch sind hierin nicht alle Samensorten gleich, es zeigen vielmehr einige besondere Widerstandskraft; bei der Rübensamenzucht sollte mehr als bisher darauf gesehen werden, Samen zu erzielen, welcher nicht nur zuckerreiche Wurzeln liefert, sondern auch einen Rübenorganismus, der gleich zu Beginn der Entwickelung den zahllosen Krankheiten zu widerstehen vermag. Die Samen sind von Natur durch das „Knäuelchen" vor plötzlichen pathologischen Einflüssen geschützt. Dieses enthält eine grosse Menge vegetativer Keime von fäulnisserregenden Mikroben, von denen viele durch Zersetzung der in den Knäuelchen vorhandenen organischen Substanz dieselbe für die Wurzel leicht resorbirbar machen. Die Resorption wird weiter bewirkt durch vom Protoplasma des Embryo ausgeschiedene Enzyme; die Lebensenergie des Embryo ist in dieser Zeit auf die Bildung des Chlorophylls gerichtet, welches später die Ernährung vermittelt. Kann diese Bildung in der normalen Zeit erfolgen, so ist dann die Pflanze wesentlich widerstandsfähiger. Andernfalls unterliegt sie einem pathologischen Vorgange und wird dann durch Einwirkung von Mikroben leicht zersetzt. Es ist daher erklärlich, dass die Pflanzen weniger leicht dem Wurzelbrande unterliegen, wenn die im Knäuelchen vorhandenen Mikroben abgetödtet wurden. Hierzu empfiehlt Verf. die Knäuelchen 1/2 Stunde in 5-proc. Magnesiumsulfatlösung zu lassen. Die schnelle Entwickelung und die Widerstandsfähigkeit der Keimpflänzchen werden durch Phosphorsäure in leicht löslichen Formen und durch Kalk unterstützt. Erstere ist erforderlich zur Bildung des Chlorophylls, letzterer zur Bindung der entstehenden Oxalsäure, ferner, wie demnächst in einer besonderen Abhandlung nachgewiesen werden soll, zur Metamorphose der Kohlenhydrate und zur

[11]) Chem.-Ztg. *1897.* 21, 558.

Skelettbildung. Wurzelbrand wird ferner veranlasst durch besondere Parasiten, von denen unter den Pilzen namentlich Pythium de Baryanum und Phoma betae constatirt wurden, in kleineren Mengen Rhizoctonia violacea; der erstgenannte Pilz fand sich in Böhmen namentlich an Keimpflänzchen in Böden, welche vorher mit Klee bebaut waren. Infectionen dieser Art treten namentlich bei einer durch verschiedene Beschädigungen hervorgerufenen Disposition ein; diese Schädigungen entstehen theils durch plötzliche klimatische Veränderungen, bei Mangel an Sauerstoff in lettigen Böden oder durch Ausscheidung von Eisenhydroxyden an der Wurzel. Schwarzwerden durch Verletzung der Zellen des Stengels oder der Wurzel wird hervorgerufen durch Enchytraeiden, Dorylaimen und Tylenchen. (Centralbl. Bakteriol. *1898*. 2. Abth. 4, 687.) *sp*

Untersuchungen über Kartoffelkrankheiten. III. Die Bakterienfäule der Knollen (Nassfäule). Von C. Wehmer. Ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“[12]) mitgetheilt worden. (Centralbl. Bakteriol. *1898*. 2. Abth. 4, 540, 570, 627, 694.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Trichloressigsäure.

Von O. Langkopf.

Verf. empfiehlt, in das neue Arzneibuch folgende Prüfungsvorschrift aufzunehmen: „1 g Trichloressigsäure bedarf zur Sättigung nicht mehr als 6,1 ccm Normalalkalilösung“. Hierdurch kann ein Gehalt an Monochloressigsäure, wovon 1 g 10,58 ccm Normalalkalilösung zur Sättigung gebraucht, leicht nachgewiesen werden. (Pharm. Ztg. *1898*. 43, 754.) *s*

Ueber eine Verwendungsweise des Pyrogallols.

Von Ch. Bompied.

Das Pyrogallol wird häufig in der Dermatologie angewendet. Aber seine Präparate (Lösungen, Pasten, Pomaden etc.) schwärzen sich schnell durch Absorption des Sauerstoffs der Luft. Verf. empfiehlt folgendes Product, welches vollkommen haltbar und absolut farblos ist: Man mischt 1 g Pyrogallol mit 2 g Canadabalsam und 17 g Collodium. Man erhält so einen glänzenden Firniss, der auf der Haut einen sehr geschmeidigen Ueberzug giebt, welcher leicht mittelst wenig Alkohol oder Aether-Alkohol-Gemisch entfernt werden kann. Dieser Firniss ist auch ein gutes Auflösemittel für Zinkoxyd, besser als Gummilack. Ebenso ist es mit Chrysarobin. (L'Union pharmaceut. *1898*. 39, 436.) *γ*

Ueber einige neuere Untersuchungsmethoden der Balsame und Harze.

Von Karl Dieterich.

Auf Grund zahlreicher Versuche kommt Verf. zu dem Resultate, dass die neueren Methoden zur Bestimmung der Acetylzahlen (K. Dieterich), Carbonylzahlen (Kitt), Methylzahlen (Gregor-Bamberger) gewiss als quantitative Methoden für die Charakteristik der Harze, die richtige Anwendung bei den zugehörigen Harzen vorausgesetzt, bis zu einem gewissen Grade auch zur Identificirung als Ergänzung und Bereicherung des schon Bekannten und Vorhandenen zu begrüssen sind, dass sie aber in ihrer sehr beschränkten Verwendbarkeit und Umständlichkeit keinesfalls im Stande sind und sein werden, die jetzt gebräuchlichen, zur Identificirung und für den Nachweis von Verfälschungen ausprobirten praktischen und verhältnissmässig einfachen Constantenbestimmungen, wie Säure-, Ester-, Verseifungszahlen etc., zu ersetzen, geschweige denn zu verdrängen oder überflüssig zu machen. — Zum Schlusse theilt Verf. noch mit, dass er eine neue, ebenfalls quantitative Methode ausprobire, welche auf der Isolirung der bei der Verseifung der esterhaltigen Harze resultirenden Alkoholkörper, Resinotannole etc. und der Bestimmung der Constanten von diesen beruht. (Nach einges. Separat-Abdr. aus Chem. Rev. *1898*.) *c*

Tropon.

Von Aufrecht.

Dieses von den Troponwerken in Mülheim a. Rh. in den Handel gebrachte Pflanzeneiweiss ist ein hellgelbes, luftbeständiges, in den üblichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Es zeigte eine leichte Verdaulichkeit, indem es durch künstlichen Magensaft bis auf ganz geringe Mengen vollkommen peptonisirt wurde. Die Untersuchung ergab: Wasser 8,58, Proteïnsubstanz 87,53, ätherlösliche Stoffe 0,26, stickstoffreie Substanz 2,33 und Mineralsalze 1,30 Proc. Die Asche bestand vorzugsweise aus Phosphaten und Calciumsalzen. (Pharm. Ztg. *1898*. 43, 759.) *s*

Para-Kautschuk.

Die Arbeit ist eine wichtige, auf amtliche Quellen gestützte Zusammenfassung alles dessen, was über Herkunft und Herstellung des Parakautschuks, nicht minder was über Verbreitung und Anpflanzung des erzeugenden Gewächses, der Hevea brasiliensis, bekannt ist. Zum Theil Neues bringen die Berichte über die Erfolge, welche man mit der Cultur des Baumes in Ceylon, Indien, Burma etc. erzielt hat. (Bull. miscellan. inform. Royal gardens Kew *1898*. 142, 241.) *v*

Qualitative Prüfung von gepulverten vegetabilischen Drogen. Von Henry Kraemer. (Amer. Journ. Pharm. *1898*. 70, 506.)

[12]) Chem.-Ztg. Repert. *1898*. 22, 248.

Die Baumwollsamenöl-Industrie in Georgia. Von Joseph Jacobs. (Amer. Journ. Pharm. *1898*. 70, 497.)

Rhizoma und Extractum Filicis in therapeutischer, chemischer und toxikologischer Beziehung. Von F. Düsterbehn. (Apoth. Ztg. *1898*. 13, 713, 720, 729, 734.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Untersuchungen über die Zusammensetzung des Colostrums mit besonderer Berücksichtigung der Eiweissstoffe desselben.

Von Hugo Tiemann.

Aus den Untersuchungen des Verf. geht hervor, dass das Colostrum verschiedener Kühe erhebliche Schwankungen in seiner Zusammensetzung aufweist. Der Stickstoffgehalt nimmt von Gemelk zu Gemelk beständig ab. Die ungelösten Stickstoffsubstanzen bezw. Eiweisskörper überwiegen die gelösten Stickstoffsubstanzen durchgehends um das 10- bis 30-fache ihres Betrages, ja in einem Falle sogar um das 100-fache, wobei die ungelösten Stickstoffsubstanzen regelmässig abnehmen, während die gelösten geringe Schwankungen, aber überwiegend eine Zunahme zeigen. Sieht man die Löslichkeit als das für das Albumin Charakteristische an, so ergiebt sich, dass das Albumin Werthe aufweist, wie solche bei normal zusammengesetzter Milch auftreten. Die Caseïnmenge bewegte sich in den Grenzen, wie solche bei normaler Milch auftreten, theils war dieselbe etwas grösser. Die Globulinmenge war stets grösser als die des Caseïns und überstieg das letztere um das 2—4-fache. Ebenso wie das Caseïn ist auch das Globulin im Colostrum in unlöslicher Form enthalten. Die bei der Erhitzung des Colostrums eintretende Gerinnung ist hauptsächlich auf die Anwesenheit des Globulins zurückzuführen, dessen Coagulationstemperatur bei 72° C. gelegen ist. Verf. hat aus dem Colostrum einen durch schwefelsaure Magnesia fällbaren Eiweisskörper isolirt, der mit keinem der bereits bekannten Eiweisskörper identisch ist. Die Eigenschaften desselben, sich in verdünnter Essigsäure und verdünnten Salzlösungen zu lösen, durch Erhitzen aus denselben zu coaguliren und durch Sättigen der verdünnten Salzlösungen ausgefällt zu werden, lassen denselben als eine globulinartige Substanz erkennen; Verf. bezeichnet denselben als Colostrum-Globulin. Aus dem bedeutenden Unterschiede in der elementaren Zusammensetzung des Serum-Globulins (Blut-Globulin) (C 52 Proc., H 7,01 Proc., N 15,85 Proc., S 1,11 Proc., O 23,32 Proc.) gegenüber der des Colostrum-Globulins (C 49,8 Proc., H 7,77 Proc., N 15,28 Proc., S 1,24 Proc., O 25,88 Proc.) geht aber auch hervor, dass das Serum-Globulin ebenso wenig, wie die meisten übrigen Blutbestandtheile, in das Colostrum unverändert übertritt, sondern dass dasselbe in den Milchdrüsen eine wesentliche Umänderung erleidet. (Ztschr. physiol. Chemie *1898*. 25, 363.) *ω*

Ueber die Bildung von Lävulinsäure aus Nucleïnsäuren.

Von Alfred Noll.

Bei den Nucleïnstoffen hat man zu unterscheiden zwischen zwei in denselben enthaltenen Kohlenhydratcomplexen: einem an einige Nucleïne locker angefügten reducirenden Kohlenhydrat, das sich bei der Bildung von Nucleïnsäure aus Nucleïn abspaltet, und einer zweiten im Molecül der Nucleïnsäure festgebundenen Atomgruppe, welche die Bildung von Lävulinsäure neben Ameisensäure veranlasst, die aber kein reducirendes Kohlenhydrat bildet. Nachdem diese letztere Atomgruppe nur bei der Thymusnucleïnsäure beobachtet worden war, fragte es sich, ob sie sich auch bei Nucleïnsäuren anderer Herkunft nachweisen lässt, und ob sie als allgemeiner Bestandtheil der Nucleïnsäuren aufzufassen ist. Verf. untersuchte zunächst Nucleïnsäure aus den Spermatozoen des Störs und hat durch die Bildung der Lävulinsäure aus derselben bewiesen, dass diese Nucleïnsäure in gleicher Weise, wie die Thymusnucleïnsäure, in ihrem Molecül eine Kohlenhydratgruppe enthält. Danach ist an eine weitgehende Verschiedenheit der aus den Spermatozoen der einzelnen Thierklassen stammenden Nucleïnsäuren so wenig zu denken, dass auch ein Fehlen der Kohlenhydratgruppe in der einen oder anderen nicht zu erwarten ist. (Ztschr. physiol. Chem. *1898*. 25, 431.) *ω*

Das Verhalten der Phosphorsäurephenolester im Thierkörper.

Von W. Authenrieth und Zoltan von Vamossy.

Es schien von Interesse zu sein, das Verhalten der Phosphorsäurephenolester im Thierkörper kennen zu lernen, was um so mehr angezeigt war, als sich dieselben vielleicht vortheilhaft als Darmdesinficientien verwenden lassen. Nach Verfütterung von Phosphorsäurephenylester konnte die Bestimmung der Phosphorsäure, der Sulfatschwefelsäure und Aetherschwefelsäure im Harn darüber Aufschluss geben, ob eine Spaltung des Esters, und zwar ob eine vollständige oder nur theilweise eingetreten ist oder nicht. Verf. fand, dass der neutrale Phosphorsäurephenylester im Thierkörper zum grossen Theile eine partielle Verseifung in Phenol und Diphenylphosphorsäure erleidet. Aber nicht die ganze dem Körper einverleibte Menge Triphenylphosphat wird hierbei resorbirt und in der angegebenen Weise gespalten; ein erheblicher Theil des Esters geht unverändert in die Fäces über. Um zu erfahren, ob auch Phosphorsäureester anderer Phenole sich im Thierkörper ähnlich verhalten, wie das Triphenylphosphat, wurden noch Versuche mit Tri-*p*-chlorphenylphosphat gemacht; auch bei diesen ist ohne Zweifel ein grosser

Theil des verfütterten Esters in die Fäces übergegangen. Es scheint hiernach die Gesetzmässigkeit zu bestehen, dass die neutralen Phosphorsäureester der Phenole im Thierkörper so gespalten werden, dass als das eine Spaltungsproduct stets eine diphenylirte Phosphorsäure von der allgemeinen Formel $OP(OR)_2OH$ entsteht. (Ztschr. physiol. Chem. *1898.* 25, 440.) *ω*

Die Erkennung von Spermaflecken auf mikrochemischem Wege.

Von C. Kippenberger.

Um die Reaction, welche das Sperma[13]) mit einer jodkaliumarmen Jodlösung giebt, und welche von Florence zum Nachweise desselben zuerst empfohlen wurde, aufzuklären, wurden die verschiedenen in den Hoden enthaltenen Körper auf ihre Reactionsfähigkeit gegen das Reagens geprüft, und hierbei Folgendes beobachtet: Tyrosin und Leucin reagiren mit einer Jodjodkaliumlösung nicht, auch Lecithin liefert unter normalen Verhältnissen kein durch Jod abscheidbares Product; dagegen geben die Xanthinkörper (Hypoxanthin, Guanin) mit Jodjodkaliumlösung Niederschläge, die mehr oder weniger krystallisirt sind; so beobachtet man bei einer schwach salzsauren Lösung von Guanin auf Zusatz des Reagens zunächst ölige Tropfen, die allmälich in kleine Kryställchen übergehen. Kreatin reagirt nicht mit einer jodhaltigen Lösung, ebenso wenig das Sarkosin, welches durch Spaltung des Kreatins entstehen kann. Im Kreatinin glaubt jedoch Verf. den Körper gefunden zu haben, welcher im Sperma die charakteristische Reaction mit Jod zeigt: Eine schwach salzsaure wässerige Lösung von Kreatinin giebt auf Zusatz einer jodkaliumarmen Jodlösung (bestehend aus 1,65 g Jodkalium, 2,54 g Jod und 30 ccm Wasser), bei 400-facher Vergrösserung betrachtet, zunächst ölige Producte, die in steter Bewegung sind, und welche sich bei reichlichem Jodüberschuss bald in lange, stabförmige, oft zu Büscheln vereinigte Krystalle umwandeln. Ohne Säurezusatz verläuft die Reaction äusserst träge. Auch das Spermin Poehl giebt mit der erwähnten Lösung, wenn dasselbe schwach mit Salzsäure angesäuert wurde, die charakteristischen Kryställchen. Mit Piperazin (Diäthylendiamin) erhält man bei entsprechender Behandlung mit Jodlösung ebenfalls Kryställchen; diese sind jedoch zum Unterschiede von den mit den andern Körpern erhaltenen Niederschlägen in Jodkaliumlösung unlöslich. Setzt man zu schwach angesäuerten Proteïnlösungen, welche ja ebenfalls Bestandtheile des Spermas bilden, Jodjodkaliumlösung hinzu, so entstehen zwar Niederschläge, jedoch nie Krystalle. Zur sicheren Unterscheidung empfiehlt es sich daher, diese Eiweisskörper vor der Prüfung des Untersuchungsobjectes abzuscheiden. Zu diesem Zwecke werden die spermaverdächtigen Flecke oder der Brei mit wenig Wasser aufgeweicht, mit Salzsäure deutlich angesäuert und die allenfalls zuerst eingedampfte Flüssigkeit mit Ammoniumsulfat in der Kälte gesättigt. Von dem erhaltenen Filtrate bringt man einige Tropfen auf einen Objectträger, mischt einige Tropfen der Jodlösung hinzu und beobachtet unter dem Mikroskope. Die auf diese Weise erhaltenen Kryställchen verschwinden nach einiger Zeit; dieselben können jedoch, entgegen der Ansicht von Lecco, jeder Zeit durch neue Zufuhr von Jod wieder erhalten werden, da das Verschwinden zum Theil auf eine Verflüchtigung des Jods zurückzuführen ist. Man kann sogar das mikroskopische Präparat als corpus delicti aufbewahren, wenn man die auf dem Objectträger befindliche Flüssigkeit sammt dem Niederschlage verdunsten lässt; zur Erzeugung der Krystalle wird der Rückstand mit 1—2 Tropfen Wasser befeuchtet und an den Rand der Flüssigkeit ein Kryställchen Jod gelegt. Drückt man jetzt das Deckglas auf, so geht das Jod durch das noch vorhandene Jodkalium in Lösung, und es tritt Bildung der charakteristischen Kryställchen ein, die um so grösser werden, je weniger Jodkalium die Flüssigkeit enthält. Entgegen der Ansicht Lecco's kann Glycerin nicht als Conservirungsmittel der Jodverbindung von Sperma benutzt werden, da allmälich Lösung der Krystalle eintritt. Durch seine Untersuchungen wies Verf. ferner nach, dass die Ansicht von Florence, nur dem menschlichen Sperma komme die Fähigkeit zu, mit Jodjodkalium die charakteristischen Krystalle zu bilden, unrichtig ist; denn sowohl aus menschlichem Sperma, wie aus Hodenmasse von Thieren der verschiedensten Klassen konnten ein und dieselben Körper, wie Guanin, Xanthin, Hypoxanthin, Kreatin und Kreatinin, isolirt und mit denselben die bekannte Jodverbindung erhalten werden. Was die Zeit anbetrifft, innerhalb welcher Sperma noch nachweisbar ist, so konnten Spermaflecke auf Wäsche noch nach Verlauf eines Jahres als solche identificirt werden; Sperma, welches 3 Monate bei einer Temperatur von 22—36° mit wenig Wasser in Berührung war, gab ebenfalls noch die charakteristische Reaction. Der Mittheilung Florence's entgegen, nach welcher andere menschlichen Secrete und Gewebesäfte keine Reaction mit Jodlösung geben sollen, erhielt Verf. Krystalle mit einem osteomyelitischen Eiter, mit Menstrualblut, mehrmals auch aus Vaginaschleim und sogar aus Milch; auch bei Personen welche an Spermatorrhöe oder Prostatorrhöe litten, konnten die charakteristischen Krystalle mit Jod erhalten werden. Speichel, faulendes Eiweiss und Eidotter, sowie Flecke, welche von normalem Harn herrührten, gaben dagegen nie die bekannten Krystalle. (Ztschr. Untersuchung Nahrungs- u. Genussmittel *1898.* 1, 601.) *st*

[13]) Chem.-Ztg. *1898.* 22, 159.

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Ueber den sogen. Valleriit.

Von Jakob Petren.

Schon mehrmals wurde die einheitliche Natur des von Blomstrand 1870 beschriebenen und nach Vallerius benannten Minerals bezweifelt. Der Durchschnittswerth der Analysen Blomstrand's führte zur Formel: $2\,CuS.Fe_2S_3 + 2\,MgO.Fe_2O_3 + 4\,H_2O$. Auffallend war aber theils die stark variirende Zusammensetzung der verschiedenen Proben, theils das Befremdende eines wasserhaltigen Oxysulfids. Sowohl bei makroskopischer wie mikroskopischer Betrachtung erscheint das Mineral als eine homogene Masse, wobei jedoch zu bemerken ist, dass die völlige Undurchsichtigkeit eine optische Untersuchung gänzlich unmöglich macht. Durch Behandlung mit Salzsäure liess sich indessen nachweisen, dass der Valleriit aus einer sehr innigen mechanischen Mischung verschiedener Mineralindividuen besteht, nämlich: Covellin (Kupferindig), Magnetkies, Hydrotalkit und Siderit nebst etwas Limonit und unverändertem Spinell. Von diesen Bestandtheilen sind jedenfalls der Hydrotalkit, der Siderit und der Limonit secundäre Gebilde, die durch Umwandlung des Spinells bezw. des Magnetkieses entstanden sind. Gleichzeitig ist hier das Auftreten des Covellits in Schweden zum ersten Male nachgewiesen worden. (Geolog. Foerening in Stockholm Foerhandl. *1898.* 20, 183.) *sn*

Quecksilber in Monteponi.

Von Coda.

Die Bleiglanzstücke von Monteponi (Insel Sardinien) weisen häufig einen aussen hochrothen, nach innen zu dunkler werdenden und am Contacte mit dem Bleiglanze schwarzen Ueberzug auf. Die rothe Farbe verschwindet langsam, wird dunkler, bis sie schliesslich schwarz aussieht, was jedenfalls auf die schwefelnde Einwirkung des Bleiglanzes zurückzuführen ist. Ist der Ueberzug mit viel Eisenoxyd versetzt, so hat er Rostfarbe und enthält Bleicarbonat, Calciumcarbonat und Thon. Der reinere Ueberzug haftet fest am Bleiglanze. Eine Probe dieses braunen Ueberzuges bestand aus: Ag 9,20 Proc., Pb 29 Proc., Hg 22,80 Proc., S 10,40 Proc., Cl Spuren. Das darunter befindliche Bleiglanzstück enthielt keine Spur von Quecksilber, aber Pb 84,10, Ag 0,023, Z 0,28 und Fe 0,40 Proc. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1898.* 46, 606.) *nn*

12. Technologie.

Feuerfestigkeitsscala.

Von H. Hecht.

Verf. hat beobachtet, dass der Abstand zwischen den Segerkegeln 35 und 36 ein ziemlich grosser ist, und ist der Ansicht, dass man zuweilen noch schwerer schmelzbare Kegel gebrauche als den Kegel 36, endlich aber, da den Angaben nach Kegel 35 (Kaolin) und Kegel 36 (Schieferthon) gleichartig zusammengesetzt seien — entsprechend $Al_2O_3\,2\,SiO_2\,2\,H_2O$ —, durch die zweimalige Wiederkehr derselben Formel der Systematik nicht recht gedient sei. Verf. schlägt daher vor, durch steigenden Zusatz von gebrannter Thonerde zu Kegel 35 die Seger'sche Reihe zu erweitern. Man gewinnt dadurch eine Reihe von allmälich immer schwerer schmelzbaren Mischungen, die mit der reinen Thonerde (Al_2O_3) als schwer schmelzbarste endigen. (Thonind.-Ztg. *1898.* 22, 670.) *τ*

Probirofensystem für Thonwaaren.

Von H. Hecht.

Gegenüber den von Hotop empfohlenen muffelartigen Oefen mit überschlagender Flamme, in welchen kleine Quantitäten möglichst schnell gebrannt werden sollen, ist Verf. der Ansicht, dass derartige Oefen ihren Aufgaben nicht vollauf gerecht zu werden vermögen, denn Probiröfen müssen so eingerichtet werden, dass man 1. jeden Augenblick in der Lage ist, ein oxydirendes bezw. reducirendes Feuer erzeugen zu können, 2. die zur Erreichung eines besonderen Hitzegrades erforderliche Temperatur in kurzer oder langer Zeit erreichen kann, und 3., dass sie beim Brennen sich jederzeit dem Vorbilde des Grossbetriebes möglichst eng anlehnen. Geeignete Ofenconstructionen werden an Hand von Zeichnungen erläutert. (Thonind.-Ztg. *1898.* 22, 634.) *τ*

Organische Substanz in bei hohen Temperaturen gebrannten Thonen.

Von Robert Meldrum.

Verf. hatte des Oefteren eine grüne oder gelblich-grüne Farbe beobachtet, welche auf poröser Thonmasse auftritt, nachdem dieselbe mit Wasser gesättigt und trocknen gelassen ist. Die Farbe erscheint beinahe auf allen porösen Thonwaaren. Verf. untersuchte nun weisse Batteriezellen und rothe Terracotta, welche erst kürzlich gebrannt waren, indem er sie fein mahlte und wiederholt mit destillirtem Wasser behandelte. Auf Grund der bei dieser zwar noch unvollkommenen Untersuchung erhaltenen Resultate glaubt Verf. annehmen zu dürfen, dass der Farbstoff ein organisches Eisensalz ist. Alle diese Thone waren längere Zeit in einer oxydirenden Atmosphäre bei Temperaturen nicht unter 700° C., ja sogar bei 1000° C. gebrannt. Eine scheinbar genügende Erklärung ist die Absorption von Verbrennungsproducten während des Abkühlens

der rothglühenden Waare. Da aber verschiedene weisse Thone mit Wasser ebensolche gelb gefärbten Extracte vor dem Brennen ergeben, so scheint es, dass der gelbe Stoff im rohen Thon enthalten ist und während des Brennens nur geringe Zersetzung erleidet. (Chem. News *1898*. 78, 177.) γ

Mehrener Thon.

Von E. Cramer.

Der aus den Gruben „König Albert" und „Königin Carola" bei Löthain gewonnene plastische Thon, welcher 53,84 Proc. Kieselsäure, 30,42 Proc. Thonerde, 1,33 Proc. Eisenoxyd und 14,10 Proc. Glühverlust enthält, stellt ein gutes Rohmaterial für Chamottewaaren, vorzugsweise für Glashäfen, Wannen, Kapseln, Zinkretorten und dergl. dar. Der Thon verdichtet sich schon bei Segerkegel 1; bei Segerkegel 3 ist der Thon vollständig dicht gebrannt, was ihn bei seiner ziemlich hohen Feuerfestigkeit (entsprechend Segerkegel 33) besonders werthvoll macht. (Thonind.-Ztg. *1898*. 22, 707.) τ

Ueber die Saturation.

Von Weisberg.

Beim Saturiren kalkhaltiger Rübensäfte scheint sich von einem gewissen Momente an, der durch Verdickung der Masse, schwierige Filtration und beginnende Entfärbung charakterisirt ist, ein Zuckerkalk-Carbonat zu bilden; in Folge dessen zeigen, bei fractionirter Saturation, die betreffenden Filtrate eine geringere Polarisation und Alkalität als die vorhergehenden, während sich nach vollendeter Saturation (wie dies besondere Versuche mit reiner Zuckerlösung zeigten) der gesammte Zucker in der Lösung wiederfindet. Das Zuckerkalk-Carbonat, das 10 bis 15 Proc. des Zuckers enthalten kann, konnte nicht isolirt werden, da es durch Wasser, Alkohol und namentlich durch Wärme rasch zersetzt wird; man ersieht hieraus, dass für die Praxis die heisse Arbeit (bei 70—75°) zu empfehlen ist, die auch zuckerärmeren Schlamm, also geringere Verluste bedingen wird. (Bull. Ass. Chim. *1898*. 16, 167.)

Wie Verf. selbst hervorhebt, haben schon Feltz, sowie Boivin und Loiseau analoge Beobachtungen gemacht. Aber auch Dubrunfaut war die Erscheinung der Verdickung wohlbekannt, und er bezeichnete sie (ungerechtfertigt!) als „mystère". λ

Concentration und Krystallisation der Säfte.

Von Mittelstaedt.

Genügende Verdünnung der zu verkochenden Syrupe (auf ca. 60° Brix) hat sich als ein unschätzbares Hülfsmittel zur Erzielung gut ausgebildeter Krystalle ergeben, da bei zu hoher Concentration die Zeit zur Bildung guter und gleichmässiger Krystalle fehlt, so dass kleine und unregelmässige Aggregate entstehen. Die der Filtration über Knochenkohle seit jeher zugeschriebene Erhöhung des Krystallisationsvermögens hat ihren wahren Grund nur in der grösseren Verdünnung der Lösungen, bei welcher allein diese überhaupt filtrirbar waren. (D. Zuckerind. *1898*. 23, 1406.)

Die Erfahrungen aller Fabriken, die das Kochen guter und grosser Krystalle anstreben (z. B. aller jener, die groben, weissen Krystallzucker erzeugen), haben zu dem nämlichen Schlusse geführt, der unbedingt als praktisch richtig feststeht, wenn auch die vom Verf. gewählte theoretische Begründung keineswegs zweifellos erscheint. Dass die Knochenkohle das Krystallisationsvermögen nicht wirklich vergrösserte, hat bereits der Betrieb der ohne Knochenkohle arbeitenden Fabriken genügend erwiesen, und Verf. hat jedenfalls auch in diesem Punkte vollkommen recht. λ

Ausbeuteberechnung und Reinheitsquotient.

Von Mittelstaedt.

Verf. kommt zum Schlusse, dass, behufs Anwendung von Ausbeuteberechnungs-Formeln, die Qualität des Nichtzuckers in den meisten Fällen ganz gleichgültig ist, die Kenntniss des Quotienten also völlig genügt; auf die Qualität kommt es vielmehr erst dann an, wenn es sich um Zerlegung der Producte in feste Zucker und Syrupe handelt, weil dann diese Qualität den Melassen-Quotienten und die Ausbeute an krystallisirtem Zucker beinflusst. (Centralbl. Zuckerind. *1898*. 7, 6.) λ

Betriebsergebnisse des Loeblich'schen Verfahrens.

Von Stutzer.

Verf. giebt Mittheilungen verschiedener Fabriken wieder, denen er entnimmt, dass das Verfahren einfach, wirksam und günstig ist und eine Mehrverwerthung bis 10 Pf. und mehr pro 1 Ctr. Rüben ergiebt; es werden ferner die Zeugnisse zweier Raffinerien angeführt, die solche Zucker mit gutem Erfolge verarbeiteten, auch wird erwähnt, dass eine Fabrik, die selbst raffinirt, ihre Rüben nach Loeblich verarbeitete. (D. Zuckerind. *1898*. 23, 1402.)

Krüger stellt fest, dass Loeblich's Patent nur Abläufe von über 76 Reinheit betreffe, die er wenigstens nie vom Erstproduct gehabt habe; Ruhnke hält überhaupt die Rückführung der Abläufe nicht für zweckmässig. Dass so gewonnene Zucker kein reines Erstproduct mehr sind, giebt Stutzer zu, während Knauer es durch einige Scheingründe zu bestreiten sucht. λ

Krystallisation der Nachproducten-Füllmasse.

Von Claassen.

Verf. bestätigt zunächst, dass es sog. „Normalmelasse" nicht giebt und nicht geben kann, da nicht nur die Menge, sondern auch die Beschaffenheit des Nichtzuckers einen grossen Einfluss ausübt. Melasse ist jenes Endproduct, das, unter Einhaltung aller für die Krystallisation günstigen Bedingungen, durch weiteres Eindicken und Krystallisirenlassen keinen Zucker mehr ergiebt. Dass neben der chemischen Theorie der Melassenbildung auch eine mechanische (durch Viscosität) anzunehmen ist, bestreitet der Verf. oder hält es nur ganz ausnahmsweise für möglich. Die Viscosität verlangsamt nur die Krystallisation, hindert sie aber nicht, und umgekehrt krystallisiren geringwerthige Syrupe unter Bedingungen, welche die Viscosität erheblich vermindern (z. B. bei höherer Temperatur), keineswegs reichlicher aus. Bedingungen für gute und rasche Krystallisation sind: 1. genügende Mengen Anregekrystalle, 2. richtige Temperatur, 3. richtige Concentration. Um in jedem Krystallisationsstadium möglichst wenig viscöse Muttersyrupe zu haben, hat man die Temperatur genügend hoch zu halten und für eine möglichst geringe Uebersättigung dieser Syrupe zu sorgen. Hierzu muss man den Sättigungspunkt der Syrupe und Melassen kennen. Versuche, welche Verf. (in Ermangelung schon vorhandener) im Kleinen und im Grossen diesbezüglich anstellte, ergaben, dass seine Muttersyrupe der Campagne 1897/98, bei Melassenreinheit (ca. 58) und bei 40° C. Krystallisationstemperatur, einen Sättigungscoëfficienten von etwa 1,3 besassen. Man wird also unter diesen Umständen (unter anderen kann sich der Coëfficient etwas ändern, was zu bestimmen ist!) die letzte Nachproductfüllmasse so einzudicken haben, dass nach Auskrystallisation allen Zuckers eine Mutterlauge verbleibt, die auf 100 Th. Wasser 1,3 Mal so viel Zucker gelöst enthält, wie eine reine gesättigte Zuckerlösung gleicher Temperatur. Demgemäss kann man Zusammensetzung und Concentration richtiger Melassen bei gegebener Endtemperatur der Krystallisation (30—80° C.) berechnen, und hieraus wieder die richtigen Concentrationen (bezw. Wasser-) und Zuckergehalte der Nachproductfüllmassen selbst, wobei man wieder wahre und scheinbare Reinheiten zu Grunde legen kann. Für beide Fälle hat Verf. Tabellen berechnet, die den (z. B. mittelst Curin's Brasmoskop praktisch zu controlirenden) richtigen Brixgehalt für verschiedene Reinheiten (55—76) und Krystallisations-Endtemperaturen (40—80°) direct ersehen lassen, und nach denen man sich beim Einkochen richten kann; doch hat man selbstverständlich die äusseren Verhältnisse (Krystallisation in Kasten, Maischen, Vacuen) zu berücksichtigen und wird die Eindickung meist $^1/_4$—$^1/_2$° Brix höher halten, um Schwankungen der Sättigungs-Coëfficienten auszugleichen. — Mit Nachproducten angestellte Vergleichsversuche lieferten praktische Beweise für den Werth der richtigen Einkochung, der wesentlich hervortritt, wenn geringwerthige Syrupe von unter 62—63 Reinheit vorliegen; bei besseren Syrupen zeigt sich der Hauptvortheil nicht in einer besseren Auszuckerung, sondern in der Gewinnung besseren (reineren, grobkörnigeren) Zuckers. (Ztschr. Rübenz-Ind. *1898*. 48, 755.)

Diese äusserst verdienstvolle und höchst wichtige Arbeit wird dem genauen Studium aller praktischen Zuckerfabrikanten dringend zu empfehlen sein! λ

Die Rübenharzsäure in der Zuckerfabrikation.

Von Andrlik.

Diese Säure ist am reichlichsten (15—20 Proc. der Trockensubstanz) im Schaume der Abwässer enthalten, jedoch nur theilweise in freiem Zustande; sie findet sich ferner in den Absätzen der Vorwärmer, im Saturationsschlamme (0,3—0,6 Proc.), im Diffusionssafte und dessen Schaume, in der Melasse (nur etwa 0,01 Proc.) und auch in der Rübe selbst, deren Fett (das 0,11—0,45 Proc. der Trockensubstanz bildet und mit wachsender Reife abnimmt) sie begleitet. Die Alkalisalze dieser Säure bilden schleimige, sehr viscöse Lösungen (eine solche von 0,1° Bx. gleicht einem dicken Syrup), die ausserordentlich langsam und schwierig filtriren; ob indessen schlechtes Laufen der Filterpressen mit ihrer Anwesenheit zusammenhängt, ist fraglich. Auf die Ergebnisse der Polarisation alkoholischer Rübenextracte sind die vorhandenen Mengen der Säure ohne Einfluss. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1898*. 23, 25.) λ

Die russische Zuckerindustrie.

Von van Niessen.

Verf. weist auf die grossartige und fortwährend wachsende Entfaltung der russischen Zuckerindustrie hin, die betreffs der Anbaufläche Deutschland bald überholen wird, betreffs der Rübenqualität (nicht aber des Ernte-Ertrages) sie jedoch schon überholt hat, denn Resultate, wie die der Zuckerfabrik Trostjänetz, mit einem Rübendurchschnitt von 17,94 Pol. bei 85,47 Quot., kommen in Deutschland nicht vor. Die russische Concurrenz verdient daher die grösste Beachtung. (Centralbl. Zuckerind. *1898*. 7, 7.) λ

Vergährung raffinosehaltiger Melassen.

Von Andrlik.

Raffinose beeinflusst die Vergährung des Rohrzuckers nicht, vergährt aber selbst mit Oberhefe binnen 72 Stunden nur zu etwa 33 Proc. (indem Melibiose zurückbleibt) und mit Bierhefe erst binnen 144 Stunden vollständig. Nach vorherigem Kochen der Melasse mit etwas Schwefelsäure wirkt Oberhefe besser; Gemische von Ober- und Unterhefen ergeben eine ausgiebigere Vergährung binnen 72 Std. als die einzelnen Rassen allein.

Genaue Resultate, auch bezüglich des Alkohol-Ertrages, wären nur mittelst Hefen-Reinculturen zu erzielen. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1898.* 23, 1.) λ

Normalien für die Reinheit von Abwässerzuflüssen. Von S. Rideal. (Chem. News *1898.* 78, 173.)

Ueber das Hasselmann'sche Imprägnirungsverfahren, speciell in seiner Bedeutung für das Grubenholz. Von Max Krause. (Glückauf *1898.* 34, 760.)

Behandlung der Oelkuchen mit Schwefelkohlenstoff. Von Charles Baron. (Rev. Chim. ind. *1898.* 9, 265.)

14. Berg- und Hüttenwesen.

Moderne Cupolofen-Praxis mit Bezug auf die physikalischen Eigenschaften des Gusseisens.

Von B. S. Summers.

Nachdem man in der modernen Giessereipraxis mehr und mehr den Werth der Chemie erkennt, unternimmt es der Verf., den Einfluss der einzelnen Nebenbestandtheile im Eisen und andere Einflüsse in Bezug auf die Eigenschaften des zu erzielenden Materiales zu prüfen. Er hält den Graphit für das ausschlaggebende Element und nicht, wie bisher angenommen, das Silicium. Silicium über 3 Proc. macht das Eisen brüchig, andererseits darf man für die meisten Giessereizwecke nicht unter 1,5 Proc. gehen. Für Schwefel wird als Grenze 0,1 Proc. angegeben; doch sollte besser der Gehalt immer unter 0,08 Proc. bleiben. Der Schwefel wird häufig eingeführt durch das zur Erhöhung des Siliciumgehaltes zugesetzte Ferrosilicium. Phosphor ist bis zu 1 Proc. ein sehr angenehmer Begleiter, namentlich für leicht flüssigen Guss. An einem Beispiele wird gezeigt, dass die Schädlichkeit eines grösseren Phosphorgehaltes (ca. 1 Proc.) nicht so gross ist, wie allgemein angenommen wird. Mangan wirkt günstig, kommt aber selten in der Giesserei über 0,8 Proc. vor. Der graphitische Kohlenstoff ist das Element, welches den Guss weich macht, überhaupt das ausschlaggebende Element. Es werden die Brucherscheinungen besprochen, und der Unterschied zwischen Holzkohleneisen und Koksroheisen für Gusszwecke erklärt. Weiter findet sich eine Besprechung des Verhältnisses zwischen Kohlenstoff und Silicium, und des Einflusses, den der Zusatz verschiedener Mengen von Koks, rostigem Abfalleisen etc. hervorbringt. Besonders wird die Aufmerksamkeit auf den Windstrom und die dadurch bedingten Veränderungen gelenkt. Ferner wird der Eisenmischungen und der Specificationen gedacht. (Transact. Amer. Inst. Min. Engin.; Buffalo Meet. *1898.*) *nn*

Relative Festigkeit von Wolfram- und Molybdänstahl.

Von R. Helmhacker.

Stahl mit kleinen Mengen Wolfram wird zur Herstellung von Meisseln und anderen Gegenständen verarbeitet. V. Leepin vermuthete, dass Molydän dieselben Dienste thun möchte, da es ganz ähnliche Eigenschaften besitzt. Er stellte dann auf den Pubilov-Eisen-Werken (Russland) eine Menge Proben her. Besonderer Werth wurde darauf gelegt, dass der Molybdän- und Wolframstahl unter ganz gleichen Bedingungen hergestellt wurde. Die Herstellung geschah in einem Siemens-Regenerativ-Ofen. Für den Molybdänstahl wurden genommen: 20,6 kg basischer Martinstahl, 2 kg schwedisches Holzkohleneisen, 2,3 kg schwedisches blumiges Eisen, 0,1 kg Ferrosilicium und 1 kg Molybdänmetall, welches etwas Kohlenstoff enthielt. Für den Wolframstahl bestand die Charge aus 16 kg basischem Martinstahl, 3,7 kg schwedischem Eisen, 2,9 kg schwedischem blumigen Eisen, 0,1 kg Ferrosilicium und 1,8 kg Ferrowolfram mit 49 Proc. Wolfram. Die ausgegossenen Stahlblöcke wurden auf passende Grösse gewalzt. Die Analyse ergab 3,8 Proc. Wolfram und 3,7 Proc. Molybdän. Molybdänstahl war etwas weicher als Wolframstahl. Oelhärtung und hohes Erhitzen nach dem Härten vergrössert die Elasticitätsgrenze beim Molybdänstahl. Wolframstahl wird durch die Oelhärtung mehr beeinflusst, aber der Molybdänstahl wird härter beim Erhitzen und Härten in Wasser. Wolframstahl neigt mehr zum Zerspringen beim Hämmern, besonders bei kalter Bearbeitung. Im Allgemeinen sind die Eigenschaften beider Stahlsorten gleich; Molybdänstahl lässt sich aber besser schmieden und härten, liefert also für Specialfälle ein geeigneteres Material als Wolframstahl. Die für Panzerplatten von Krupp und in Creuzot verwendeten Stahlsorten sind jedenfalls Legirungen mehrerer dieser selteneren Metalle. (Eng. and Mining Journ. *1898.* 66, 430.) *nn*

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Das elektrothermische Verfahren in der Phosphor-Fabrikation.

Von John B. C. Kershaw.

Das Verfahren nach Readman-Parker ist auf den Oldbury- und Niagara-Werken von Albright & Wilson in Gebrauch. Es besteht darin, dass natürliche Phosphate, innig gemischt mit Kohle und passenden Flussmitteln, in dem elektrischen Ofen erhitzt werden vermittelst eines elektrischen Stromes, der zwischen zwei Kohlenpolen durch die Masse hindurchgeht. Die Erhitzung ist lediglich dem Widerstande der Masse zuzuschreiben und nicht der Bildung eines elektrischen Bogens, wie es bei Moissan's Versuchen der Fall ist. Der in Gasform sich entwickelnde Phosphor wird durch eine Ableitung aus dem Ofen den Condensern zugeführt. 80—90 Proc. des Phosphorgehaltes der Rohmaterialien werden als Phosphor durch dieses Verfahren gewonnen. Ausser diesen Werken wenden auch die Griesheim-Werke bei Frankfurt und eine neu errichtete Phosphorfabrik zu Vernier bei Genf elektrothermische Verfahren an, über welche Näheres nicht bekannt ist, die aber praktisch wahrscheinlich dem Readman-Parker-Verfahren gleich sind. Möglicherweise sind Verbesserungen des Verfahrens zu erwarten, z. B. wie Joudrain beabsichtigt, durch gleichzeitige Herstellung von Phosphor und Calciumcarbid; das Princip des Verfahrens wird jedoch zweifellos dasselbe bleiben. Die Vorzüge des elektrothermischen Verfahrens sind, dass keine Schwefelsäure, keine Ausgaben für feuerfeste Thonretorten nöthig sind, dass das Rohmaterial nur einer geringen Vorbehandlung bedarf und die Feuersgefahr sehr verringert wird. Die Ausgabe für die elektrische Energie wird dadurch mehr als aufgewogen. Die weitere Entwickelung der Phosphor-Industrie wird jedoch wesentlich davon abhängen, ob es gelingen wird, bei der Streichholzfabrikation den gelben Phosphor durch einen anderen ungiftigen Stoff in der Weise zu ersetzen, dass die Streichhölzer, wie unter Anwendung jenes, an jeder rauhen Fläche zur Entzündung zu bringen sind. (Lond. Electr. Rev. *1898.* 43, 542.) ε

Elektrolytische Herstellung von Kupferoxydul.

Man elektrolysirt mit Kupferelektroden eine Kochsalzlösung. Das an der Anode frei werdende Chlor verbindet sich mit deren Kupfer zum Chlorid, welches nach Maassgabe seiner Bildung von dem an der Kathode frei werdenden Natrium unter Neubildung von Chlornatrium und Kupferoxydul wieder zersetzt wird. (L'Ind. électrochim. *1898.* 2, 68.) *d*

Gibbs' Lichttelegraph für Morsesignale.

Zum Signalisiren während der Nacht auf weitere Entfernung bedient man sich elektrischer Lampen, die an erhöhter Stelle angebracht sind und durch Schliessung und Unterbrechung des elektrischen Stromes abwechselnd zum Leuchten und Erlöschen gebracht werden. Dieses System lässt sich auch anwenden, wenn die für einen solchen Apparat nöthigen grösseren Elektricitätsmengen nicht zur Verfügung stehen; man hat nur an Stelle der elektrischen Glühlampen Acetylen-Gasflammen zu setzen. Die Gaszufuhr dieser Flammen wird durch ein elektrisch bethätigtes Ventil geregelt. Eine kleine Pilotflamme entzündet beim Oeffnen des Ventils die grossen Flammen. Diese Pilotflamme brennt nur während des Signalisirens und wird beim Beginn desselben mit Hülfe einer elektrischen Funkenzündung angezündet. Das Ventil für die grösseren Flammen besteht aus einer Stahlplatte, welche durch eine Feder gegen die Auflage gedrückt wird und somit die Ausströmungsöffnung verschliesst. Diese Platte bildet den Anker eines Elektromagneten, mit dessen Hülfe also das Ventil geöffnet werden kann. Bei dieser Einrichtung genügt eine Schlauchleitung für die Gaszuführung, da jede Flamme einzeln entzündet oder ausgelöscht werden kann. (Elektrotechn. Ztschr. *1898.* 19, 649.) ε

Einige Bemerkungen über das elektrolytische Ausscheiden von Chrom. Von Sherard Cowper-Coles. (Lond. Electr. Rev. *1898.* 43, 477.)

17. Gewerbliche Mittheilungen.

Künstlicher Sandstein in Belgien.

Der Kunstsandstein von Uccle-Calevoet, Belgien, ist ein Kalksilicat, erhalten unter ähnlichen Bedingungen, wie sie bei der Entstehung natürlicher Sandsteine bestanden haben, d. h. Gegenwart von heissem Wasser und Druck. Zur Herstellung werden 80 Proc. reiner grobkörniger Sand mit 20 Proc. hydraulischem Kalk, wasserfrei, sorgfältig gemischt. Die Mischung kommt in Formen aus losen Eisenplatten, die in beliebiger Weise zusammengehalten werden. Die mit der Masse gefüllte Form wird dann in einen geschlossenen Kessel voll heissen Wassers gebracht und hierin 72 Stunden lang bei einem Drucke von 6 at bei 165° C. belassen. Nach dem Herausnehmen und Entfernen der Eisenplatten hat der Block das Aussehen eines natürlichen Sandsteines und ist ganz homogen. Er lässt sich zunächst mit dem Messer schneiden, erhärtet aber schnell an der Luft, giebt dabei seine Feuchtigkeit ab und wird fest. Festigkeitsversuche im Auftrage der belgischen Regierung ergaben, dass erst bei 400 kg pro 1 qcm die Zerstörung erfolgte. Frost wirkt nicht ein, und die Wasseraufnahme beträgt nur 6—7 Proc. Die Herstellungskosten sind sehr gering. Es lassen sich leicht grosse Blöcke von unregelmässiger Form herstellen. Der Stein lässt sich sägen und beliebig färben. (Eng. and Mining Journ. *1898.* 66, 307.) *nn*

Spiritus in fester Form.

Von Aufrecht.

Das Präparat, eine transparente, schlüpfrige, in Wasser und Alkohol klar lösliche Masse, erwies sich als dargestellt durch Auflösung von 15 Proc. Natronseife in 100 ccm denaturirtem 92-proc. Weingeist. (Pharm. Ztg. *1898.* 43, 759.) *s*

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