

Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 21. April 1900.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 32.)

No. 13. Jahrgang XXIV.

Herausgeber und verantwortlicher Redacteur: Dr. G. Krause in Cöthen.

Abdruck dieser Original-Excerpte ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium“ gestattet (Gesetz vom 11. Juni 1870).

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Apparat zur Prüfung von Kohle.

Von J. R. Chapman.

Der Apparat besteht aus einem grösseren cylindrischen Gefässe, welches am Boden seitlich einen mit Hähnen verschliessbaren Wasserzufluss besitzt und im höchsten Punkte des festgeschraubten Deckels eine graduirte Scala trägt. Im Innern ist eine Art calorimetrische Bombe angebracht, welche mit Sauerstoff gefüllt werden kann. Der Boden dieser Bombe besteht aus einem Metallblock, welcher eine Höhlung zur Aufnahme des zu verbrennenden Materials und in dieses reichend die Zuleitungsdrähte für die elektrische Zündung trägt; derselbe wird durch ein Schraubengewinde festgehalten. Man füllt nach der Beschickung Wasser in den äusseren Behälter bis zum Nullpunkt der Scala. Nachdem sich alle Temperaturdifferenzen zwischen dem Metall des Apparates, des Wassers und der Luft des umgebenden Raumes ausgeglichen haben, wird die Verbrennung durch die elektrische Zündung eingeleitet. Die dabei entwickelte Wärme bewirkt eine Ausdehnung des inneren Gefässes und eine Temperaturerhöhung des Wassers. Die sämtlichen Veränderungen werden am Stande der Wassersäule der Scala abgelesen. Die erhaltenen Differenzen werden dann mit solchen von der Verbrennung von reinem Graphit, Holzkohle etc. verglichen. (Eng. and Mining Journ. 1900. 69, 322.)

Vorstehender Apparat ist eine Art eines allerdings sehr rohen Calorimeters; er wird sich höchstens für ganz ungenaue Vergleichsprüfungen eignen.

Ueber das Austrium.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von Richard Pribram.

Um festzustellen, ob und wie weit die Annahme Linnemann's¹⁾ gerechtfertigt sei, das bei dessen Untersuchung über die qualitative Zusammensetzung des Orthits von Arendal aufgefundenen und Austrium genannte Metall als ein selbstständiges neues Element anzusehen, wiederholte Verf. genau nach Linnemann's Vorschrift die Abscheidung des fraglichen Elementes. Aus den vorliegenden Untersuchungen des Verf. geht hervor, dass die von Linnemann als neues Element bezeichnete und Austrium genannte Substanz Gallium gewesen ist, dass es aber gelingen dürfte, noch mindestens ein neues Element aus dem Orthit abzuscheiden, für welches der Name Austrium beibehalten werden soll. Ferner ist es nicht ausgeschlossen, dass noch andere Elemente im Orthit vorhanden sind, was man nach dem Auftreten besonderer Linien im Spectrum anzunehmen berechtigt ist. Verf. ist damit beschäftigt, grössere Mengen von Orthit zu verarbeiten, und wünscht, dass ihm dieses Gebiet der Forschung überlassen bleibt. (Monatsh. Chem. 1900. 21, 148.) δ

Revision des Atomgewichtes von Eisen.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von Theodore William Richards und Gregory Paul Baxter.

Die Schwankungen von fast 0,8 Proc. in den besten Atomgewichts-Bestimmungen des Eisens (welche alle auf Analysen des Eisenoxyds beruhen) forderten mit Nothwendigkeit eine neuerliche Untersuchung. Die Verf. stellten zunächst Ferrioxyd aus Ferrihydroxyd dar und reducirten das Oxyd mittels elektrolytisch entwickelten Wasserstoffs. Als Mittel aus 2 Analysen wurde das Atomgewicht des Eisens zu 55,900 gefunden. Auch stellten die Verf. Eisenoxyd aus dem Nitrat dar und erhielten bei der Reduction des Oxydes zum Metall 55,883 als Atomgewicht für Eisen. Der Werth 55,88 scheint der wahrscheinlichste zu sein. Dieses Resultat kann aber nur als ein vorläufiges betrachtet werden, über dessen Richtigkeit oder Unrichtigkeit die Verf. durch weitere Untersuchungen in der nächsten Zeit entscheiden zu können hoffen. (Ztschr. anorgan. Chem. 1900. 23, 245.) δ

Löslichkeit schwefelhaltiger Salze in Zuckerlösungen.

Von Stolle.

Aus seinen sehr ausführlichen Versuchen zieht Verf. folgende Schlüsse: 1. Bei niedrigen Temperaturen lösen Zuckerlösungen weniger Gyps als das in ihnen enthaltene Wasser allein; bei 50–70° lösen verdünnte Zuckerlösungen mehr Gyps als ihr Wasser für sich, ebenso

bei 80° noch 10-proc. Zuckerlösung, während concentrirtere Lösungen stets weniger Gyps aufnehmen; die Löslichkeit des Gypses fällt also im Ganzen mit steigender Temperatur und Concentration. 2. Schwefelcalcium (CaS) ist in Zuckerlösungen leicht löslich, und die Löslichkeit (unter Zersetzung in CaO und Ca(SH)₂) wächst mit steigender Temperatur, und besonders mit steigender Concentration, jedoch nicht in gleichbleibender Weise. 3. Die Oxyde und Oxyhydrate des Eisens sind schwer, das Schwefeleisen leichter löslich. 4. Schwefelkupfer ist leicht löslich in Zuckerlösungen. (Ztschr. Zuckerind. 1900. 50, 321.) λ

Löslichkeit des Calciumoxalates in Zuckerlösungen.

Von Bresler.

Verf. ergänzte die einschlägigen Versuche Rümpler's, indem er sie bei 75° C. wiederholte. Es lösten 100 ccm einer Lösung von 25,85 Proc. Zucker und 0,773, 1,156, 1,790, 2,312, 2,993 Proc. CaO: 0,0013, 0,0171, 0,0270, 0,0448, 0,0537 g, und 100 ccm einer Lösung mit 2 Proc. CaO und 14,2, 21,3, 28,4, 35,5, 42,6, 49,7 Proc. Zucker: 0,0284, 0,0620, 0,0512, 0,0346, 0,0254, 0,0166 g; Calciumoxalat ist also in heissen Zuckerlösungen etwas löslicher als in kalten. Alkali-Alkalität wirkt der Kalk-Alkalität analog. (D. Zuckerind. 1900. 25, 439.) λ

Ueber einige complexe Salze der Weinsäure und Aepfelsäure und ihr spezifisches Drehungsvermögen. II.²⁾

Von Arthur Rosenheim und Herrmann Itzig.

Vorliegende Arbeit betrifft die Darstellung der wolfram- und molybdänweinsäuren Salze und ihr optisches Verhalten. 1. Wolframweinsäure Salze. Concentrirte wässrige Lösungen neutraler Alkalitartrate lösen in der Siedehitze sehr bedeutende Mengen gefällter Wolframsäure auf. Die ganz gesättigten Lösungen wurden von dem Ueberschuss an Wolframsäure abfiltrirt und erst auf dem Wasserbade, dann im Exsiccator eingedunstet. Es schieden sich dabei aus den syrupösen Lösungen wachsartige, weisse Krusten aus, die eine krystallinische Structur nicht besaßen, aber doch unzweifelhaft als constant zusammengesetzte Salze anzusprechen sind. Es wurden untersucht: Kaliumwolframtartrat $K_2(WO_3)_2C_4H_4O_6 + 5H_2O$, Natriumwolframtartrat $Na_2(WO_3)_2C_4H_4O_6 + 2H_2O$ und Ammoniumwolframtartrat $(NH_4)_2(WO_3)_2C_4H_4O_6 + H_2O$. Die beobachteten Drehungen sind in Tabellen mitgetheilt. Im Gegensatz zu den complexen Berylliumsalzen erleiden die complexen Anionen der Wolframtartrate bei Verdünnung ihrer Lösungen sehr starke Hydrolyse, wie aus der bedeutenden Abnahme von $[\alpha]_D$ hervorgeht. — Alkalimeta-wolframate bewirken keine Steigerung der Drehung bei Weinsäurelösungen, Parawolframat ruft dagegen ein starkes Anwachsen der Drehung hervor, und zwar ist das Maximum erreicht, sowie auf 1 Mol. Weinsäure $\frac{1}{5}$ Mol. Parawolframat vorhanden ist, d. h. wenn auf 1 Weinsäure-Ion 2 Alkali-Ionen in der Lösung vorhanden sind. — 2. Molybdänweinsäure Salze. In kalten wässrigen Lösungen wurde je 1 Mol.-Gew. Alkalimolybdat $R_2Mo_2O_7$ mit je 2 Mol.-Gew. des entsprechenden Alkalihydrotartrates gemengt und die Lösungen im Exsiccator eingedunstet. Untersucht wurden Kaliummolybdanttartrat $K_2(MoO_3)_2C_4H_4O_6 + 4H_2O$ und Natriummolybdanttartrat $(+5H_2O)$. Ebenso wie bei den Wolframtartraten nimmt das spezifische Drehungsvermögen dieser Salzlösungen bei grösserer Verdünnung ausserordentlich schnell ab. Dies ist auch hier auf einen hydrolytischen Zerfall des complexen Anions zurückzuführen. Auf die weiteren Ausführungen, die u. A. auch eine Controle der früheren Arbeiten von Gernez betreffen, kann hier nicht eingegangen werden. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 707.) β

Zur Erkennung der racemischen Verbindungen.

Von G. Bruni.

Die Arbeit erweitert die kürzlich von H. W. Bakhuis-Roozeboom veröffentlichten theoretischen Beobachtungen, nach welchen man aus einigen physikalischen Eigenschaften der Mischungen von optischen Isomeren ableiten kann, ob dieselben echte racemische Verbindungen oder inactive Conglomerate oder gemischte pseudoracemische Krystalle enthalten. Ausser der Löslichkeit und dem Schmelzpunkte, welche Roozeboom benutzt, können auch die kryohydratischen Erscheinungen zur Entscheidung der oben genannten Fragen dienen. — In einer

¹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1886. 10, 137; Sitzungsber. kais. Akad. Wissensch., Wien 96, II. 662.

²⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 2; D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 3424.

früheren Abhandlung³⁾ hat Verf. nachgewiesen, dass der Verlauf der Sättigungs-Curven (Gefrier- und Löslichkeits-Curven) in binären Mischungen und derjenige der kryohydratischen Curven in entsprechenden ternären Mischungen vollkommen analog sind. Das ist eine Folge des Umstandes, dass in beiden Fällen die Systeme nach der Phasenregel denselben Variabilitätsgrad besitzen. Hieraus folgt auch, dass die Gefriererscheinungen in einem binären System und diejenigen der Löslichkeit in einem ternären nicht vergleichbar sind, indem die letzten einen höheren Variabilitätsgrad zeigen. In der That ist in den binären Systemen die Zahl der Phasen gleich, während im ternären System ein unabhängiger Bestandtheil mehr vorhanden ist. Wenn man in ternären Systemen die Löslichkeitserscheinungen benutzen will, soll man nicht die gewöhnlichen Curven, bei denen die Löslichkeit in Function der Temperatur ausgedrückt ist, sondern (nach Roozeboom) die Löslichkeitsisothermen betrachten. Die Anschauungen von Roozeboom über die Gefriercurven sind dagegen vollkommen anwendbar auf die kryohydratischen Curven in den ternären Systemen. — Auf die Abscissenachse werden, von der Menge des Lösungsmittels abgesehen, die Mengenverhältnisse der zwei enantiomorphen Isomeren, auf die Ordinatenachse die Temperaturen aufgetragen. Aus dem Verlaufe der kryohydratischen Curven ist leicht erkennbar, ob eine echte racemische Verbindung oder ein inactives Conglomerat oder gemischte pseudoracemische Krystalle vorliegen. Die die racemischen Verbindungen oder das inactive Conglomerat enthaltende Lösung wird dargestellt durch die zur Ordinatenachse parallele Gerade, welche den Mittelpunkt der Abscissenachse schneidet. Aber die Curve, welche auch ihre Gestalt sein möge, wird von der genannten Geraden in vollkommen symmetrische Theile geschnitten werden. Handelt es sich nicht um eine echte racemische Verbindung, so wird die Curve den Verlauf *abc* (Fig. 1) nehmen: *a* und *b* werden die zwei enantiomorphen Isomeren bei gleicher Temperatur sein. Von jedem derselben wird man beim Zufügen von wachsenden Mengen des

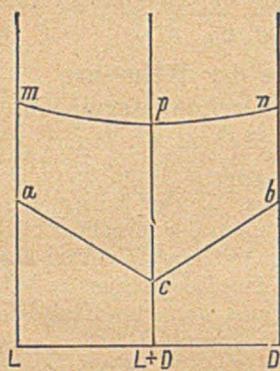


Fig. 1.

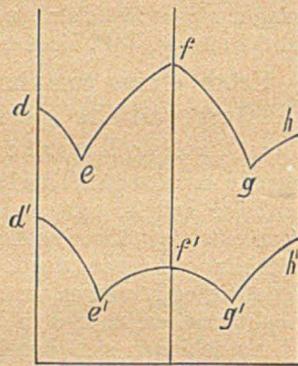


Fig. 2.

Isomeren zur Lösung zu dem Punkte *c* bei der niedrigsten Temperatur gelangen. Hat man aber einen echten racemischen Körper, so wird die Curve den Gang *defgh* oder *d'e'f'g'h'* (Fig. 2) nehmen, wo zwei Fälle vorgesehen werden, je nachdem die racemische Verbindung (je nach der grösseren oder geringeren Löslichkeit der zwei Bestandtheile) einen niederen oder höheren kryohydratischen Punkt besitzt. Im Falle des höheren kryohydratischen Punktes, wie bei der Curve *defgh*, hat man ein sicheres Merkmal, dass eine echte racemische Verbindung vorliegt. Ist aber der kryohydratische Punkt niedriger, wie bei der Curve *d'e'f'g'h'*, so wird ein weiteres Studium der Curve nöthig. Der Gang wird aber in beiden Fällen wesentlich gleich sein, d. h. man wird nicht mehr einen einzigen, sondern zwei kryohydratische Minimalpunkte haben, bei denen, wie feste Phasen bei dem Eis, die racemische Verbindung und eines der zwei enantiomorphen Isomeren bestehen. Das Kriterium zur Lösung des Problems wird daher das folgende sein: Wenn beim Versetzen der kryohydratischen Lösung oder der inactiven Mischung mit einem Ueberschusse eines der zwei Bestandtheile eine weitere Erniedrigung (Fig. 2, Curven *fe*, *fg*, *f'e'*, *f'g'*) bemerkt wird, so hat man es mit einer echten racemischen Verbindung zu thun; wenn dagegen die einen Ueberschuss eines der beiden Componenten enthaltenden Lösungen höhere kryohydratische Punkte besitzen (Fig. 1, Curven *ca*, *cb*), so hat man es mit einem einfachen inactiven Conglomerat zu thun. — In einem dritten Falle, d. h. bei der Bildung gemischter pseudoracemischer Krystalle, wenn dieselben in allen Verhältnissen mit einander bestehen können, wird man zwischen den zwei kryohydratischen Punkten der zwei enantiomorphen Isomeren eine einzige ununterbrochene Curve haben (Fig. 1, *mpn*), welche auch, wie alle anderen, vollkommen symmetrisch sein wird, und die im Allgemeinen sich nur wenig von einer Geraden entfernen wird. (Gazz. chim. ital. 1900. 30, 1. Vol., 35.) §

Der Maximal-Druck des Naphthalin-Dampfes.

Von Richard William Allen.

Da der Dampfdruck des Naphthalins bei gewöhnlicher Temperatur sehr gering ist, so benutzte Verf. zunächst nicht die gewöhnliche Methode

der Messung im barometrischen Vacuum, sondern die der Verdampfung, welche gewöhnlich bei Flüssigkeiten angewendet wird. Die erhaltenen Werthe differirten aber so sehr von den für den Dampfdruck des Naphthalins angegebenen Werthen, dass Verf. die barometrische Methode zu Hülfe nahm, um auf diese Weise entweder eine Bestätigung oder eine Widerlegung der erhaltenen Resultate herbeizuführen. Aus der vom Verf. aufgestellten Tabelle und aus der aufgezeichneten Curve geht deutlich hervor, dass die Resultate nach beiden Methoden sehr genau übereinstimmen. Verf. macht zum Schluss auf den grossen Vortheil aufmerksam, welchen die „Verdampfungsmethode“ gegen andere Methoden zur Messung des niederen Dampfdruckes von festen Körpern bei mässigen Temperaturen sowohl in Bezug auf Genauigkeit als auf leichte Ausführung besitzt. Ferner ist die Verdampfungsweise des Naphthalins in Wasserstoff, Luft und Kohlendioxid dieselbe, da sie unabhängig von der Natur des Gases ist. Dies wird durch andere Versuche bestätigt, bei welchen Kohlendioxid, Acetylen, Sumpfgas und Luft mit einem zur Sättigung genügenden Gehalt der Dämpfe von Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform oder Aethylalkohol statt der oben genannten 3 Gase verwendet wurden. Der Dampfdruck des Naphthalins wurde sehr viel niedriger bei mässigen Temperaturen vom Verf. gefunden, als bisher angenommen worden ist. Naumann⁴⁾ hatte folgende Maximaldrucke für Naphthalin angegeben: Bei 15° = 2 mm, bei 78° = 9 mm, bei 100° = 20,5 mm. Verf. veröffentlicht u. a. folgende Werthe: Bei 0° = 0,022 mm, bei 15° = 0,062 mm, bei 50° = 0,81 mm, bei 75° = 5,43 mm, bei 80° = 7,4 mm, bei 100° = 18,5 mm, bei 130° = 61,9 mm. — In einer anschliessenden Arbeit theilt Verf. seine Resultate mit, welche er bei der Bestimmung des Maximal-Druckes des Camphor-Dampfes nach beiden Methoden gefunden hat. Auch hier stimmten die Werthe in beiden Reihen von Versuchen sehr genau überein. (Journ. Chem. Soc. 1900. 77, 400, 413.) γ

Ueber das Verhalten der Geruchsstoffe gegen flüssige Luft.

Von H. Erdmann.

Verschiedene Geruchsstoffe lösen sich in flüssiger Luft merklich auf und verdampfen mit der siedenden Luft trotz der niederen Temperatur von rund 190° unter Null in dem Maasse, dass der Geruch sich der wieder vergasenden Luft in sehr kräftiger Weise mittheilt. Diese Beobachtung scheint dem Verf. von Interesse für die Theorie der Geruchsempfindung. Verf. ist durch seine Versuche zu der Ansicht gelangt, dass für die Verdampfungsfähigkeit der Riechstoffe nicht sowohl ihre Dampftension (die bei vielen hochsiedenden Riechstoffen schon bei gewöhnlicher Temperatur offenbar sehr klein ist und bei — 190° wohl gar nicht mehr in Betracht kommt), als vielmehr eine spezifische Löslichkeit in der Luft maassgebend ist. Bis jetzt wurden Citral, Rosenöl und Jonon mit positivem Ergebniss geprüft. Bei Jonon war die Geruchsempfindung verhältnissmässig am schwächsten, was vielleicht damit zusammenhängt, dass dieser Riechstoff schon während des Einfallens in das die flüssige Luft enthaltende Dewar'sche Gefäss zu einem glatten, kugelförmigen Tropfen erstarrte, welcher der umgebenden flüssigen Luft eine relativ kleine Oberfläche darbot und daher nur sehr langsam in Lösung ging. (Journ. prakt. Chem. 1900. 61, 225.) δ

Stereoisomere und racemische Verbindungen. Von Herman C. Cooper. (Amer. Chem. Journ. 1900. 23, 255.)

Mittheilung über eine Methode zum Justiren der Gewichte. Von Theodore W. Richards. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 144.)

2. Anorganische Chemie.

Einige neue Tellur-Verbindungen.

Von Victor Lenher.

In vielen Punkten ähnelt Tellur dem Selen und seinen Derivaten. Tritt Tellur an die Stelle von Selen in Doppelhaloidsalzen, so entstehen Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung, als die des Selens sind. Tellurtetrabromid und -tetrachlorid bilden mit aliphatischen und, wie es scheint, auch mit aromatischen Aminen schöne, gut definirte Derivate. Sie entstehen durch Zusatz einer Lösung von Tellurdioxyd in Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure zu einem in der entsprechenden Säure gelösten Amin; hierbei entsteht im Allgemeinen sofort ein Niederschlag des Doppelsalzes. Alle Doppelsalze werden durch reines Wasser unter Bildung des Hydrates von TeO₂ zersetzt, in verdünnten Säuren und in Alkohol sind sie aber unlöslich. Verf. hat folgende Doppelsalze dargestellt: Methylaminbromtellurat (CH₃NH₂)₂TeBr₄, die entsprechende Chlorverbindung, das salz- und das bromwasserstoffsäure Aethylamin-tellursalz, die beiden entsprechenden Salze des Anilins, Pyridins und Chinolins. Die Salze krystallisiren alle gut, und ihre Farbe scheint von dem Halogen abzuhängen, da die Bromide durchgängig roth, die Chloride gelb gefärbt sind. Eine Lösung von Tellurdioxyd in Halogensäuren giebt fast mit allen Alkaloiden einen Niederschlag. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 136.) γ

Die vermuthlichen isomeren Kaliumnatriumsulfite.

Von Geo. S. Fraps.

In Folge der vorherrschenden Ansicht über die Structur der schwefligen Säure H—SO₂—OH hat man 2 isomere Kaliumnatriumsalze

⁴⁾ D. chem. Ges. Ber. 1871. 4, 647.

³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 97; Atti dell'Accad. dei Lincei 1898. 2, 198

K—SO₂—ONa und Na—SO₂—OK angenommen und verschiedentlich über dieselben berichtet. Dieselben müssten durch Aethyljodid von einander zu unterscheiden sein. Unter den günstigsten Bedingungen hat Verf. versucht, die in der Literatur angegebenen Salze 4C₂H₅SO₂ONa + KJ und 4C₂H₅SO₂OK + NaJ zu erhalten. Verf. konnte aber keinen Unterschied in der Zusammensetzung der Producte aus Aethyljodid und den vermeintlichen isomeren Kaliumnatriumsulfiten beobachten und ist daher der Meinung, dass es keine isomeren Kaliumnatriumsulfite giebt. (Amer. Chem. Journ. 1900. 23, 202.) γ

Einwirkung von Chlor auf eine Suspension von Kupferhydroxyd in Kalilauge.

Von F. Mawrow.

Nach Krüger⁵⁾ soll beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Cu(OH)₂ in Kalilauge sich eine schöne rothe Lösung bilden, die sich bald unter Entwicklung von Sauerstoff und Absatz von CuO zersetzt. Einige Versuche des Verf. über die Darstellung der oben erwähnten Krüger'schen rothen Lösung durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von Cu(OH)₂ in Kalilauge ergaben ein negatives Resultat. Beim Einleiten von Chlor verändert sich die Farbe der Flüssigkeit von farblos zu Gelb, wenn die blau-grüne Farbe des Cu(OH)₂ in Dunkelbraun überging. Nachdem die Flüssigkeit vollständig mit Chlor gesättigt war, wurde die Einleitung des Chlors unterbrochen. Der Niederschlag, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet, sah braun aus, jedoch nicht ganz homogen. Es wurde nun eine Reihe von Versuchen angestellt, um den Körper in reinem Zustande zu bekommen, aber es gelang nicht. Somit konnte Verf. die Angaben Krüger's in Betreff der Darstellung der rothen Lösung des Kupfersäurekaliumsalzes und die Zersetzung desselben in Kupferoxyd und Sauerstoff nicht bestätigen. (Ztschr. anorg. Chem. 1900. 23, 233.) δ

Ueber Ammoniumpermanganat.

Von Odin T. Christensen.

In einer früheren Arbeit⁶⁾ schlug Verf. vor, zur Herstellung von Manganverbindungen die Reaction zwischen Kaliumpermanganat und einem Mangansalz in Verbindung mit einem Ueberschusse der betreffenden Säure zu verwenden. Bei diesem Verfahren wird jedoch immer etwas Kalium zurückgehalten. Verf. schlägt nun in der vorliegenden Arbeit die von Böttcher verwendete Methode zur Darstellung von Ammoniumpermanganat vor, jedoch mit einigen Aenderungen, indem er davon ausgeht, dass man durch Zusatz von Salmiak zu Kaliumpermanganat und Eindampfen der Mischung zur Krystallisation ein reines Ammoniumpermanganat erzielen kann, welches durch zwei Umkrystallisationen gereinigt werden kann, erst aus einer starken Salmiaklösung und danach aus einer wässerigen Lösung. Das auf diese Weise gereinigte Ammoniumsalz hat Verf. näher untersucht. Das Salz wurde in eine Flasche mit eingeschlifftem Glasstopfen gebracht und 4 Monate lang in der Sommerwärme aufbewahrt. Nach dieser Zeit war das Salz vollständig zersetzt unter Bildung einer farblosen Lösung, Ammoniumnitrat und einer schwarzen, graphitartigen, krystallinischen Masse, die hauptsächlich aus höheren Manganoxiden in Pseudomorphosen nach Ammoniumpermanganat und etwas Ammoniak besteht. Es entsteht jedoch nicht Manganoxyd, sondern andere Manganoxye, welche zwischen Mangansuperoxyd und Manganoxyd liegen. Gleichzeitig mit dieser Zersetzung gehen auch andere Reactionen vor sich, z. B. werden Stickstoffoxyde gebildet. Dieselbe Zersetzung des Ammoniumpermanganats tritt ein, wenn das Salz einige Tage auf 42—46° C. erwärmt wird, oder durch fortgesetztes Kochen einer verdünnten Auflösung des Salzes. Erwärmt man das Ammoniumpermanganat mit Ammoniakwasser, so wird es unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt, indem gleichzeitig etwas Ammoniumnitrit, eine geringe Menge Ammoniumnitrat, sowie höhere Manganoxye gebildet werden. Wird das reine, kaliumfreie Ammoniumpermanganat mit Salpetersäure 3 Std. lang auf 75° C. erhitzt, so erhält man Mangansuperoxydhydrat, und es zeigt sich, dass diese Verbindung eine wirksame Sauerstoffmenge enthält, die folgender Zusammensetzung des Salzes entspricht: 22 MnO₂.MnO.28 H₂O, was 82,48 Proc. MnO und 17,52 Proc. wirksamem Sauerstoff entspricht. Dieses Resultat wird erreicht, sowohl wenn Ammoniumpermanganat freiwillig, als auch mittels Salpetersäure zersetzt wird. Die höheren Manganoxye, die durch Zersetzung des Ammoniumpermanganats gebildet werden, kommen immer mit demselben Oxydierungsgrad: M₂₃O₁₅ vor, dagegen kann die Wassermenge und die zurückgehaltene Ammoniakmenge variiren. Die höheren Manganoxye, welche mittels Erwärmung von Ammoniumpermanganat mit Ammoniakwasser gebildet werden, haben jedoch eine andere Zusammensetzung, indem das Ammoniak reducirend wirkt. Das Zersetzungsproduct hat eine hellbraune Farbe und die Zusammensetzung: 85,31 Proc. MnO und 14,69 Proc. wirksamer Sauerstoff. Die geringe Beständigkeit des Ammoniumpermanganates macht es zu verschiedenen Reactionen verwendbar, es muss jedoch immer in frischem Zustande benutzt werden. Die explosiven

Eigenschaften des Salzes lassen sich dadurch zeigen, dass man erst durch einen leichten Druck einige kleine Krystalle zerquetscht und dann mit einem Hammer einen kräftigen Schlag gegen dieselben führt. Man hört einen starken Knall und nimmt einen Geruch nach Ozon wahr. (Oversigt over Videnskabernes Selskabs Forhandling 1900, 3.) h

Ueber Rhodanatokobaltiake.

Von A. Miolati.

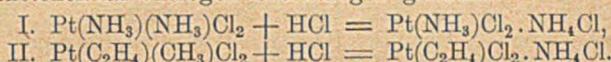
Die Doppelsalze des Luteokobaltrhodanids entsprechen mit den Rhodaniden des Quecksilbers und des Silbers nicht den Verbindungen, welche letztere mit den Alkalisulfocyanaten liefern. Ebenso entspricht die Quecksilberverbindung auch den Doppelsalzen nicht, welche das Luteokobaltchlorid und das Luteochromchlorid mit Quecksilberchlorid geben. Sie besitzen in der That die Formeln: Co(NH₃)₆Cl₃.HgCl₂; Cr(NH₃)₆Cl₃.HgCl₂; Co(NH₃)₆Cl₃.3HgCl₂.H₂O; Cr(NH₃)₆Cl₃.3HgCl₂.2H₂O. Interessant ist es, zu bemerken, dass die beschriebenen Doppelttrhodanide einigen complexen Fluoriden entsprechen, welche Rossi und Verf.⁷⁾ dargestellt und beschrieben haben: Co(NH₃)₆F₃.2SiF₄; Co(NH₃)₆F₃.2MoO₂F₂; Co(NH₃)₆F₃.2WO₂F; Co(NH₃)₆(SCN)₃.2Hg(SCN)₂; Co(NH₃)₆(SCN)₂.3Ag(SCN). Man wäre fast geneigt, anzunehmen, dass von den 3 Valenzen des Luteokobaltcomplexes 2 mehr Neigung hätten, die Doppelsalzbildung zu veranlassen. Man könnte auch dies räumlichen Verhältnissen zuschreiben, wenn man sich auf einen ähnlichen Standpunkt stellen würde, wie Werner in Bezug auf die Coordinationszahl der Elemente, welche hauptsächlich von ihren Atomvolumina abhängen würde. (Ztschr. anorgan. Chem. 1900. 23, 340.) δ

Ueber die Salze des

Platosemiäthylens von Zeise und des Platosemiammins von Cossa.

Von S. M. Jörgensen.

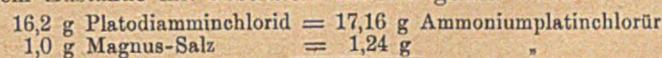
Verf. hat obengenannte zwei Salze näher untersucht. Von besonderer Bedeutung zur Erklärung der Constitution dieser beiden Salze ist ihr Verhalten gegen Silbersalze. — Den Analogien zwischen den Formeln für die Salze von Cossa und Zeise entsprechen auffallende Analogien in den Eigenschaften. — Gewiss, so bemerkt der Verf., sind die Kalium- (und Ammonium-) Salze in den zwei Reihen nicht isomorph im strengeren Sinne, indem das erstere monoklin, das letztere rhombisch ist; dagegen zeigten sowohl die Achsenverhältnisse, die Vertheilung der Flächen, die Orientirung der optischen Achsen, als auch die Art der Doppelbrechung grosse Uebereinstimmung. — Die Ammonium- und Kaliumsalze sind alle leicht löslich und enthalten 1 Mol. Wasser. Nur die Silber- und Thalliumsalze sind schwer löslich. — Die Platodiamminsalze beider Reihen sind beinahe wasserfrei und unlöslich; diese Salze werden nach nachstehenden analogen Gleichungen gebildet:



Am Schluss der Arbeit beschreibt Verf. ein vortheilhaftes Verfahren zur Herstellung zweier Platinammoniaksalze, die Anwendung bei oben-erwähnten Versuchen finden, und zwar Platosemidiamminchlorid und Platodiamminchlorid, indem es früher nicht angegeben worden ist, wie gross die Ausbeute ist, oder in welchen Mengenverhältnissen die Ursprungsmaterialien verwendet werden sollen. — Platosemidiamminchlorid: 20 g Ammoniumplatinchlorür werden in 100 ccm kaltem Wasser aufgelöst und danach mit 50 ccm ^{np}-Ammoniakwasser gemischt und 18 Std. in Eiswasser gestellt. Dadurch wird ein Brei von Platosemidiamminchlorid und ein wenig Magnus-Salz gebildet. Die Masse wird filtrirt, das Platosemidiamminchlorid auf dem Filter mit siedendem Wasser aufgelöst und aus der wässerigen Lösung wieder mittels halbcconcentrirter Salzsäure ausgeschieden. Die Ausbeute stellt sich folgendermassen: 10,70 g Platosemidiamminchlorid = 13,32 g (NH₄)₂PtCl₄
1,00 g Magnus-Salz = 1,24 g "
3,44 g wasserfreies Platodiamminchlorid = 3,84 g "
18,40 g
Verwendet 20 g (NH₄)₂PtCl₄ mit 0,9 Proc. Wasser = 19,82 g

Differenz 1,42 g = 7 Proc. Verlust.

Platodiamminchlorid: Man geht auch hier von 20 g Platinchlorür aus; nach 18 Std. bringt man aber 100 ccm 20-proc. Ammoniakwasser in die Flasche hinein und erwärmt die ganze Masse, bis nur Magnus-Salz unlöslich zurückbleibt. — Das Filtrat lässt man an der Luft eindampfen und erhält nun ein Gemisch aus Platodiamminchlorid und Salmiak. Dieser letztere wird mittels 80-proc. Weingeist entfernt, während das schneeweisse Platinsalz in warmem Wasser aufgelöst und in reinem Zustande mit absolutem Alkohol gefällt wird.



18,40 g
Verwendet 19,82 g

Verlust 1,42 g = 7 Proc.

(Videnskabernes Selskabs Skrifter. 1900. 9, 229.) h

⁷⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 1898. 17, 145.

⁵⁾ Ztschr. anorg. Chem. 1892. 2, 658.

⁶⁾ Oversigt over Videnskabernes Selskabs Forhandling 1896, 94; Chem.-Ztg. Reper. 1896. 20, 154.

3. Organische Chemie.

Ueber Ketonreactionen bei dem Cyklopentadien.

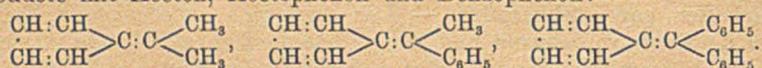
Von Johannes Thiele.

Verf. hat gefunden, dass, analog der auf Grund der Doppelbindung vorhandenen Beweglichkeit des Methylenwasserstoffs bei $O:C:CH$, eine ähnliche Beweglichkeit auch bei $C:C:CH$ nachweisbar ist. Bei der Atomgruppierung $C:C:CH_2:C:C$ ist bereits eine Beweglichkeit der Methylenwasserstoffe vorhanden, welche die in den Ketonen mindestens erreicht, wie das von Krämer und Spilker dargestellte Cyklopentadien

$\begin{array}{c} CH:CH \\ | \quad | \\ CH:CH \end{array} > CH_2$ beweist. Ketone reagiren mit Aethylnitrat und Natriumäthylat unter Bildung von Isonitrosoketonen. Ganz analog reagirt Cyklopentadien, indem das Natriumsalz eines Isonitrosocyklopentadiens entsteht. Beim Ansäuern erhält man diesen Körper in einer dimolecularen Form $\begin{array}{c} CH:CH \\ | \quad | \\ CH:CH \end{array} > C:N.OH$ vom Schmelzp. 185—186°.

Cyklopentadien lässt sich ferner durch Aethylnitrat und Natriumäthylat in ein Nitrocyclopentadien $\begin{array}{c} CH:CH \\ | \quad | \\ CH:CH \end{array} > CH.NO_2$ umwandeln, welches als

Natriumsalz und Silbersalz isolirt wurde. Beide Salze sind intensiv gefärbt; der freie Nitrokörper ist äusserst unbeständig. Es dürfte hier eine allgemeine Methode vorliegen, um Körper mit genügend reaktionsfähigen Methylengruppen zu nitriren. — Auch mit Oxalester condensirt sich Cyklopentadien, wahrscheinlich unter Bildung von Cyklopentadienoxalester, der als orangerotes Natriumsalz isolirt wurde. Sowohl Nitrocyclopentadien als auch Cyklopentadienoxalester kuppeln mit Diazoverbindungen, und zwar sogar in stark schwefelsaurer Lösung. — Sehr leicht condensirt sich Cyklopentadien unter dem Einflusse von Aetzalkali oder Aethylat mit Aldehyden und Ketonen. Die Ketoncondensationsproducte sind leidlich beständig; dargestellt wurden die Condensationsproducte mit Aceton, Acetophenon und Benzophenon:



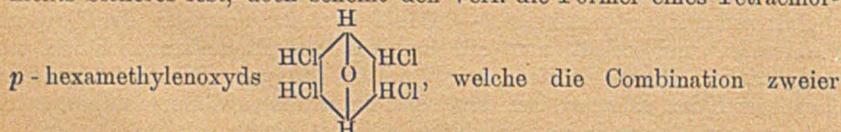
Dieselben sind ausserordentlich intensiv orange bis blutroth gefärbt, und es liegen in ihnen offenbar Repräsentanten einer ganzen Klasse von gefärbten Kohlenwasserstoffen vor, welche sich als Substitutionsproducte eines Isomeren des Benzols $\begin{array}{c} CH:CH \\ | \quad | \\ CH:CH \end{array} > C:CH_2$ auffassen lassen,

das Verf. wegen der leuchtenden Farbe seiner Derivate als Fulven bezeichnet. Obige Kohlenwasserstoffe wären dann Dimethylfulven, Methylphenylfulven und Diphenylfulven. — Die Aldehydcondensationsproducte des Cyklopentadiens sind ebenfalls sehr stark gefärbt, doch verharzen sie so leicht, dass bisher keine genügenden Mengen rein darstellbar waren. Speciell das Benzaldehydcondensationsproduct, wahrscheinlich Phenylfulven, bildet dunkelrothe Blättchen (Schmelzp. ca. 31°); das Condensationsproduct mit Formaldehyd ist ein gelbes Oel von eigenthümlichem Geruch, welches sich sehr leicht in gelbe Flocken verwandelt und schnell Sauerstoff absorbt. In ihm liegt wahrscheinlich das Fulven selbst vor. — Die Fulvene sind ein interessanter Beweis dafür, dass die Färbung organischer Verbindungen im Wesentlichen durch die Art der Anordnung von Doppelbindungen bedingt ist. — Ketone kuppeln unter geeigneten Bedingungen auch mit Diazoverbindungen. Das Cyklopentadien zeigt die gleiche Reaction: Mit Diazobenzol liefert es in alkalischer Lösung intensiv gefärbte Körper, die indessen sehr leicht verharzen. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 666.) β

Ueber die Einwirkung von Chlormonoxyd auf Benzol.

Von Roland Scholl und Wilhelm Nörr.

Chlormonoxyd wurde in langsamem Strome während $1\frac{1}{2}$ Std. durch thiophenfreies Benzol unter Eiskühlung und im Dunkeln (Bedeckung mit schwarzem Tuche) geleitet; hierbei wird das Chlormonoxyd sofort vom Benzol verschluckt, es verlaufen im Wesentlichen zwei Vorgänge neben einander. Ein Theil des Benzols verwandelt sich in α - und β -Benzolhexachlorid (Schmelzp. 157° bzw. 297°), ein anderer in eine amorphe, schwer charakterisierbare Substanz von der Zusammensetzung $C_6H_6Cl_4O$. Hinsichtlich der Constitution dieser Verbindung steht noch nichts Sicheres fest, doch scheint den Verf. die Formel eines Tetrachlor-



Tetrahydrofurfurankerne darstellen würde, vorläufig durchaus annehmbar. Durch Natronlauge wird der Körper in alkoholischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Chlornatrium zersetzt, von Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Soda in kürzester Zeit oxydirt. Beide Reactionen finden wohl übereinstimmend ihre Erklärung darin, dass durch alkalische Mittel leicht Chlorwasserstoff abgespalten wird und dadurch eine oder mehrere Aethylenbindungen entstehen. Durch Essigsäureanhydrid oder alkoholisches Phenylhydrazin wird der Körper selbst bei mehrstündigem Kochen nicht verändert. Die Bildung eines

Tetrachlor- p -hexamethylenoxyds aus Benzol und Chlormonoxyd liesse sich leicht durch die Annahme erklären, dass das Chlormonoxyd seine Bestandtheile additionell auf das Benzol übertragen habe unter Entwicklung von Sauerstoff: $C_6H_6 + 2Cl_2O = C_6H_6Cl_4O + O$. Als Nebenproducte treten in kleiner Menge Phenol und 2,4,6-Trichlorphenol auf, auch konnte ein wahrscheinlich gechlortes Chinon in Spuren nachgewiesen werden. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 723.) β

Zur Constitution des Tribromphenolbroms.

Von Johannes Thiele und Heinrich Eichwede.

Während sich Tribromphenolbrom mit den meisten Reagentien unter Rückbildung von Tribromphenol umsetzt, gelingt es leicht durch Behandeln mit Bleiacetat, 2 Bromatome gegen Sauerstoff auszutauschen. Es entsteht das 2,6-Dibromchinon (gelbe Krystalle vom Schmelzp. 131°), welches sich durch Reduction mit schwefliger Säure in das Dibromhydrochinon (Schmelzp. 63°) umwandelt. Hieraus ergibt sich für das Tribromphenolbrom die Formel $CO < \begin{array}{c} CBr:CH \\ | \\ CBr:CH \end{array} > CBr_2$, d. h. es ist ein Dibrom-Chinon, in welchem das Sauerstoffatom durch 2 Atome Brom ersetzt ist, womit auch seine starken Oxydationswirkungen in bestem Einklang stehen. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 673.) β

Anethol und seine Isomeren. II. 8)

Von W. R. Orndorff und D. A. Morton.

Die Eigenschaften und Reactionen des Anethols und des flüssigen Metanethols machten es wahrscheinlich, dass beide Substanzen Stereoisomere des Malein-Fumarsäure-Typus seien. Die ausführliche Untersuchung dieser beiden Substanzen hat aber ergeben, dass kein Unterschied zwischen ihnen besteht, dass sie vollständig identisch sind. Dass das wahre Verhalten des flüssigen Metanethols nicht früher entdeckt worden ist, hängt zweifellos mit der Schwierigkeit seiner Abscheidung vom p -Kresolmethyläther zusammen, welcher gleichzeitig gebildet wird. Diese Verunreinigung erniedrigt selbst in geringer Menge den Schmelzpunkt des Anethols um mehrere Grade und verdeckt vollständig seinen Geruch. — Die Annahme Saussure's und Cahours', dass das Product aus Salzsäure und Anethol eine chemische Verbindung von der Formel $C_{10}H_{12}O.HCl$ sei, ist von den Verf. bestätigt worden. Mit alkoholischem Kali giebt das salzsaure Anethol ein Alkoholadditionsproduct des Anethols $C_{10}H_{12}O.C_2H_5OH$. Dasselbe riecht angenehm minzartig, ist dünnflüssig, leichter als Wasser und spaltet sich beim Destilliren in Alkohol, Anethol und höher siedende Producte. Das bromwasserstoffsäure Anethol ist ein schweres Oel und ähnelt dem salzsauren Anethol. Mit alkoholischem Kali entsteht aus ihm Anethol und Isoanethol. — Das p -Propylanisol entsteht durch die Einwirkung von Natrium auf eine alkoholische Lösung von Anethol. — Anisoin wird am vortheilhaftesten dargestellt, wenn man zu einer gesättigten Jodlösung in Aceton Anethol hinzugiebt und das Gemisch wenige Minuten kocht. Beim Destilliren zersetzt sich Anisoin in Anethol, Isoanethol und den p -Kresolmethyläther. Derselbe ist ein klares, farbloses Oel von stechendem Geruch mit dem Siedep. 175°. (Amer. Chem. Journ. 1900. 23, 181.) γ

Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige Lactone.

Von J. Wedel.

Im Anschluss an die Untersuchungen von W. Wislicenus über die Reactionen zwischen Phenylhydrazin und Lactonen, welche recht mannigfaltig verliefen, hat Verf. die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Lactone untersucht. o -Oxydiphenyllessigsäurelacton liefert beim kurzen Kochen mit einer wässrigen Lösung von Hydrazinhydrat ein Additionsproduct vom Schmelzp. 220°, das o -Oxydiphenylacetylhydrazid, welchem wahrscheinlich die Formel $C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} (1) \\ CH \\ (2) \end{array} \cdot C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} (1) \\ OH \\ (2) \end{array} CO.NH.NH_2$ zukommt. Dieses Hydrazid condensirt sich mit Aldehyden unter den von Curtius und Struve⁹⁾ für andere Säurehydrazide angegebenen Bedingungen; so entsteht mit Benzaldehyd das Benzal- o -oxydiphenylacetylhydrazid (Tafeln vom Schmelzp. 171°) und mit o -Phthalaldehydsäure das o -Carboxybenzal- o -oxydiphenylacetylhydrazid (Schmelzp. 145°). — Auf eine schwach erwärmte alkoholische Lösung von Phthalid wirkt Hydrazinhydrat noch leichter ein; es entsteht ein Additionsproduct, das o -Oxy-methylbenzhydrazid $C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} CH_2.OH \\ | \\ CO.NH.NH_2 \end{array}$, lange, feine Nadeln vom Schmelzp. 128°. Auch dieses Hydrazid liefert mit Benzaldehyd und o -Phthalaldehydsäure Condensationsproducte, welche bei 145° bzw. 115° schmelzen. — Es wurden noch Valerolacton und Cumarin der Einwirkung von Hydrazinhydrat unterworfen, doch konnten die Reactionsproducte nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 766.) β

Die Constitution des Oximchlorhydrates.

Von Thor Ekekrantz.

Das Uebergangsglied zwischen der stabilen *anti*- oder α -Configuration und der labilen *syn*- oder β -Configuration der Oxime (besonders der stereoisomeren Benzaloxime) — d. h. das Oximchlorhydrat — ist bis jetzt nur sehr wenig studirt worden. Verf. hat dieses Uebergangsglied

⁸⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1898. 22, 10.

⁹⁾ Journ. prakt. Chem. 1894. 50, 301.

näher untersucht. Bei seinen Untersuchungen ist Verf. hauptsächlich vom Nitrobenzaloxim ausgegangen und hat: 1. den Schmelzpunkt des *p*-Nitrobenzaloximchlorhydrates bestimmt, indem er diese Substanz theils aus *α-p*-Nitrobenzaloxim, theils aus *β-p*-Nitrobenzaloxim darstellte; 2. die Einwirkung verschiedener Lösungsmittel, wie Amylalkohol, Benzol, Aether, Benzol + Aether, Essigäther, sowie Alkohol verschiedener Stärke, auf *β-p*-Nitrobenzaloxim untersucht; 3. das Chlorhydrat sowohl von *α*- als *β-p*-Nitrobenzaloxim mit Diazomethan behandelt; 4. hat Verf. das *p*-Nitrobenzaloximchlorhydrat methyliert. Schliesslich hat er versucht, die Krystalle des Chlorhydrates zu bestimmen. Die Krystalle geben indessen sofort Chlorwasserstoff ab und werden opak, was die Untersuchungen verhinderte. Aus den Versuchen ging hervor, dass das Oximchlorhydrat sehr leicht Chlorwasserstoff abgibt und in die stabile *α*-Configuration übergeht, und ferner, dass man durch Methylierung des Chlorhydrates dasselbe Derivat von der *α*-Form erhält. Dies giebt durchaus keine Veranlassung, anzunehmen, dass das Oximchlorhydrat zu der *β*-Configuration hingeführt werden kann. Da man immer bei den Versuchen als Schlussproduct *α*-Oxim oder Derivate desselben bekommt, so liegt es nahe, das Oximchlorhydrat auf die stabile *α*-Configuration zurückzuführen. Dieses Verhältniss erklärt aber nicht, dass das Chlorhydrat der stabilen *α*-Configuration mit Natriumcarbonatlösung leicht ein Oxim von der labilen *β*-Configuration giebt. Wird man aber annehmen, dass alle 5 Valenzen des Stickstoffs bei der Bildung des Chlorhydrates der Oxime wirksam sind, so könnte die Reaction des Chlorhydrates sich vielleicht leichter erklären lassen. Stellt man die Hypothese auf, dass die Oximchlorhydrate Verbindungen vom 5-werthigen Stickstoff sind und nur in einer Form existiren, so erhält die Reaction des Chlorhydrates eine ganz einfache und befriedigende Erklärung. Man wird dadurch leicht verstehen, dass das Chlorhydrat sowohl von der *α*- als von der *β*-Configuration aus erreicht werden kann. Die Leichtigkeit, mit welcher Chlorwasserstoff entweicht, lässt sich durch den Uebergang des 5-werthigen Stickstoffs in den 3-werthigen Stickstoff erklären. (Oefversigt Vetensk. Accad. Förhandl. 1899. 56, 984.) h

Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Phenyllessigsäure und Benzylcyanid und einige Abkömmlinge derselben zur Erzeugung von Stilben und Stilbenderivaten.

Von R. von Walther und A. Wetzlich.

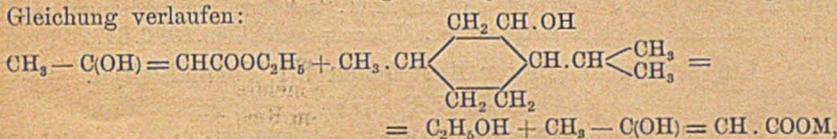
Für die Perkin'sche Reaction zur Bildung ungesättigter Säuren mit Hilfe von Aldehyden sowohl, als auch für die Victor Meyer'sche zwischen Aldehyden und Cyaniden sind nur solche Säuren bezw. Cyanide geeignet, welche als reactionsfähige Gruppe einen Methylenrest enthalten, der durch Nachbarstellung von sauren Resten in Bezug auf die Beweglichkeit der Wasserstoffatome besonders activirt ist. Mit Hilfe der Victor Meyer'schen Cyanidcondensation sollte eine grosse Anzahl secundär darzustellender Kohlenwasserstoffe zu gewinnen sein. Es war aber nur möglich, zu Kohlenwasserstoffen zu gelangen, indem man von den Producten, welche nur nach Perkin zu gewinnen sind, ausgeht und die Kohlensäure abspaltet. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, dass es für den vorliegenden Zweck unpraktisch ist, die Säuren zu isoliren und diese dann in den Kohlenwasserstoff überzuführen. Man schliesst vielmehr den Aldehyd mit der zu condensirenden Säure ohne Condensationsmittel ein und erhitzt auf höhere Temperatur. Es erfolgt dabei Wasserabspaltung und bei Gegenwart dieser und der hohen Temperatur auch die Abspaltung von Kohlensäure. Aus Benzaldehyd und Phenyllessigsäure haben die Verf. auf diese Weise Stilben erhalten. Aus dem leicht mit Brom in ätherischer Lösung erhältlichen Stilbendibromid wurde mittels Silbernitrat Hydrobenzoinidinitrat dargestellt. Ferner liessen die Verf. Anisaldehyd, Cuminol, *o*-Oxybenzaldehyd auf Phenyllessigsäure einwirken und gelangten zu den entsprechenden Stilbenderivaten. Benzaldehyd und Nitrophenyllessigsäure ergaben *p*-Nitrophenylzimmtsäure. Ebenso wurden andere Aldehyde mit *p*-Nitrophenyllessigsäure zur Reaction gebracht, und *p*-Chlorbenzylcyanid wurde ebenfalls zu Condensationen verwendet etc. (Journ. prakt. Chem. 1900. 61, 169.) δ

Ueber die Einwirkung von Menthol auf Acetessigester.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von Paul Cohn.

Bei der Einwirkung von Acetessigsäureäthylester auf Menthol, welches als Hexahydrooxy-*p*-cymal anzusprechen ist und sich wie ein secundärer Alkohol verhält, war die Bildung von Acetessigsäurementhylester zu erwarten, was durch die Versuche bestätigt worden ist. Die Reaction zwischen Menthol und Acetessigsäureäthylester dürfte nach folgender Gleichung verlaufen:



wobei M den Menthylrest bedeutet. Verf. erhielt bei der Vacuumdestillation ein bei 145° unter 11 mm Druck siedendes, farbloses, öliges Product, das in Eis sofort erstarrt. Der zu gut ausgebildeten Nadeln erstarrte Körper, Schmelzpt. 30–32°, kann aus verdünntem Alkohol in Eismischung zu silberglänzenden, weissen Nadeln umkrystallisirt werden,

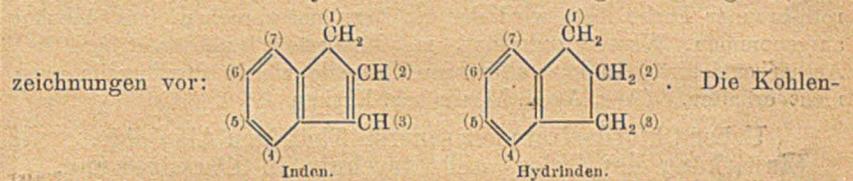
die in Wasser nicht löslich sind. Dieser Menthylester zeigt eine Ablenkung von 51,81°. Mit Phenylhydrazin entsteht das Hydrazid: $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH. COOM}$

$\text{HN. NH. C}_6\text{H}_5$. Dasselbe schmilzt bei 81–83° und bildet wunderschöne rhombische Krystalle, die einen schwachen Stich in's Gelbliche zeigen. (Monatsh. Chem. 1900. 21, 200.) δ

Zur Kenntniss des Hydrindens und über ein neues Oxyhydrinden.

Von J. Moschner.

Bei der Verarbeitung von Rohcumol auf reines Pseudocumol nach der Methode von Jacobsen¹⁰) erhielt Verf. ein in kurzen, dicken Säulen krystallisirendes Natriumsalz, welches sich als hydrindensulfonsaures Natrium erwies; hiernach musste das Hydrinden als solches in Rohcumol vorhanden gewesen sein. Das Natriumsalz krystallisirte immer mit 3 H₂O; bisweilen bildeten sich zuerst nadelförmige Krystalle mit 4 H₂O, doch gingen diese sehr bald in die obigen säulenförmigen Krystalle mit 3 H₂O über. Mit Phosphorpentachlorid erhielt Verf. aus dem hydrindensulfonsauren Natrium ein festes, bei 47° schmelzendes Sulfonylchlorid und aus diesem mit wässrigem Ammoniak ein Sulfamid, welches aus heissem Wasser in schönen, weissen, glänzenden Blättchen (Schmelzpt. 135°, uncorr.) krystallisirt. — Durch Schmelzen des hydrindensulfonsauren Natriums mit Aetzkali, Lösen der Schmelze in Wasser, Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure und Destillation erhielt Verf. ein Oxyhydrinden vom Siedepunkt 248° (uncorr.). Aus Petroläther krystallisirt es in schönen, weissen Nadeln vom Schmelzpt. 55°. In heissem Wasser ist es ziemlich, in kaltem etwas löslich, in Aether und Alkohol sehr leicht löslich. In kalter conc. Schwefelsäure löst es sich unter schwacher Gelbfärbung. Beim Erwärmen wird die Lösung rosa (Bildung einer Phenolsulfonsäure), weiter prachtvoll carminroth und bei noch stärkerem Erhitzen unter Entweichen von Schwefligsäuregas (wobei wahrscheinlich Hydrinden in Inden übergeht) schön indigoblau. — Von diesem Oxyhydrinden stellte Verf. einen Methyläther (Siedep. 233–234°) und einen Aethyläther (Siedep. 246°) dar. Die Oxydation des Oxyhydrindenmethyläthers gelang mittels ganz verdünnter Salpetersäure (5 Proc. HNO₃). Verf. erhielt hierbei lange, etwas gelblich gefärbte Nadeln (Schmelzpt. ca. 90°) einer Methoxyphthalsäure, welche durch Kalischmelze, Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure, Ausschütteln mit Aether etc. 4-Oxyphthalsäure lieferte. — Zur Unterscheidung der isomeren Inden- bezw. Hydrinden-Derivate schlägt Verf. folgende Be-



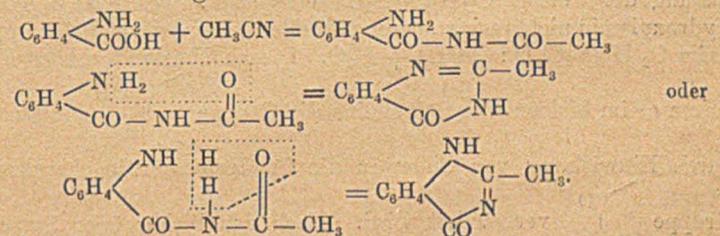
stoffatome werden, mit dem CH₂ des Indens beginnend, der Reihe nach in der Richtung des Uhrzeigers mit den Zahlen 1 bis 7 in fortlaufender Reihenfolge bezeichnet. Hiernach sind 4 Oxyhydrindene möglich: 1(3)-, 2-, 4(7)- und 5(6)-Oxyhydrinden. Das vom Verf. dargestellte Oxyhydrinden ist das 5(6)-Derivat. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 737.) β

Eine neue Synthese in der Chinazolin-Gruppe.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von Marston Taylor Bogert und August Henry Gotthelf.

Werden Anthranilsäure und Acetonitril zusammen in einer zugeschmolzenen Röhre 5 Std. lang auf 220–230° C. erhitzt, so entsteht ein krystallinisches bei 232° schmelzendes Product, welches als das 2-Methyl-4-ketodihydrochinazolin erkannt worden ist. Die Reaction nimmt wahrscheinlich folgenden Verlauf:



Die Verf. haben mit der grössten Leichtigkeit Derivate des 4-Ketodihydrochinazolins dargestellt, worüber später berichtet werden wird. Vorläufig möchten sich die Verf. das Studium der Einwirkung von Cyanverbindungen auf organische Säuren reserviren. Ferner gedenken die Verf., Nitrile auf andere ortho-substituirte Säuren etc. einwirken zu lassen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 129.) γ

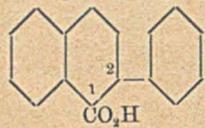
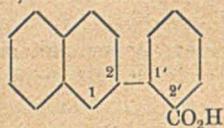
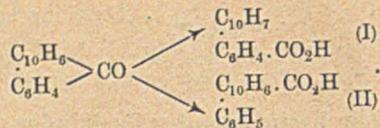
Ueber die Constitution der Chrysensäure.

Von C. Graebe.

Verf. hat gefunden, dass die Darstellung der Chrysensäure nach Bamberger und Burgdorf durch Schmelzen des Chrysochinons mit Aetzkali eine wesentlich bessere Ausbeute liefert, wenn man der Schmelze ein Oxydationsmittel, am besten Bleisuperoxyd, zusetzt. Weiter

¹⁰) Lieb. Ann. Chem. 1877. 184, 199.

hat Verf. gefunden, dass sowohl aus Chrysochinon, wie aus Chrysoketon bei Einwirkung von Kalihydrat oder Natronhydrat gleichzeitig die beiden Säuren entstehen, welche durch Aufspalten sich bilden können: Die eine dieser Säuren schmilzt bei 190° (corr.) und ist die von Bamberger und Burgdorf aufgefundene, die zweite Säure schmilzt bei 114° und ist leichter löslich. Beide Säuren liefern durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure schon in der Kälte wieder Chrysoketon. Aus vergleichenden Versuchen hat sich nun ergeben, dass die hochschmelzende Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur einen Ester $C_{10}H_{11}.CO_2CH_3$ liefert, während die niedriger schmelzende Chrysen Säure unter denselben Bedingungen vollkommen unverändert bleibt. Demnach entspricht die Formel I der Chrysen Säure von Bamberger und Burgdorf und die Formel II der zweiten vom Verf. aufgefundenen Chrysen Säure, für welche er die Bezeichnung β -Chrysen Säure wählt:



Die Chrysen Säure ist also 2-Phenyl-naphthalin-2'-carbonsäure, während die β -Chrysen Säure der 2-Phenyl-naphthalin-1'-carbonsäure entspricht. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 680.) β

Phyllorubin, ein neues Derivat des Chlorophylls.

Von L. Marchlewski.

Im Laufe von Untersuchungen über Phyllocyanin gelang es dem Verf., ein neues Derivat zu erhalten, dessen Lösungen in neutralen Lösungsmitteln ebenfalls roth gefärbt sind wie diejenigen des Phylloporphyrins, welches durch Erhitzen verschiedener näherer Abkömmlinge des Chlorophylls mit Alkali auf hohe Temperatur entsteht. Die Lösungen des Phyllorubins in Säuren, wie in concentrirter Salzsäure, erscheinen prächtig grün. Das Spectrum des neuen Körpers unterscheidet sich sehr wesentlich von dem des Phylloporphyrins. Zur Darstellung des Phyllorubins dampft man Phyllocyanin mit alkoholischem Kaliumhydrat auf dem Sandbade ein, mit der Vorsicht, dass die Masse niemals in's Sieden geräth. Sobald eine Probe des grünen Rückstandes sich mit rein roth-brauner Farbe löst, wird das Erhitzen unterbrochen, mit Alkohol aufgenommen, Wasser zugesetzt, mit Essigsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. In krystallisirtem Zustande wurde Phyllorubin noch nicht erhalten. (Anz. Akad. Wissensch. Krakau 1900. 63.) γ

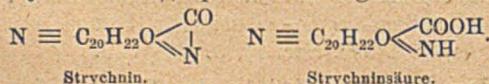
Ueber Chloride der sauerstoffhaltigen Alkaloide.

Einwirkung des Chlors auf Strychnin in Eisessiglösung.

Von G. Minunni und G. Ortoleva.

Zur Erweiterung der Studien von Zincke, Müller und Winsheimer über die Wirkung des Chlors auf Phenole, Naphthole und Oxychinoline hat Verf. das Strychnin der Einwirkung von Chlor unterworfen. Durch eine Lösung von 20 g Strychnin in 250 ccm Eisessig wurde während einer Stunde schnell ein Strom trockenes Chlor hindurch geleitet. Die Temperatur stieg zuerst, dann sank sie wieder, und es schied sich ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, welcher auf einem Filter an der Luftpumpe mit Essigsäure gewaschen wurde. Dieser Niederschlag ist das Chlorhydrat eines Tetrachlorstrychnins, aus dem die chlorirte Base, $C_{21}H_{18}N_2Cl_4O_2 + H_2O$, durch Ammoniak oder Natriumacetat befreit werden kann. Diese ist kaum löslich in Alkohol, löslich in Eisessig, sie verliert ihr Krystallwasser bei 140°. Es bleibt bei der genannten Reaction ein secundäres Product in Lösung, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{21}H_{16}N_2O_2Cl_6$ entspricht. Während Strychnin mit Hydroxylamin nicht reagirt, erzeugt das Tetrachlorderivat das entsprechende Oxim $C_{21}H_{18}N_2Cl_4O : (NOH) + H_2O$. Diesen Umstand erklärt der Verf.,

indem er im Molecül des Strychnins die Gruppe $\begin{array}{c} C.OH \\ | \\ CH \end{array}$ annimmt, welche durch Einwirkung von Chlor in die für Ketochloride charakteristische Gruppe $\begin{array}{c} CO \\ | \\ CCl_2 \end{array}$ verwandelt wird. Nach den bisher über Strychnin bekannten Thatsachen sind beide Stickstoffatome desselben tertiär. Die Eigenschaft desselben, beim Fixiren von 1 Mol. Wasser eine Imidosäure zu erzeugen (Strychninsäure), spricht für folgende Formeln:



Die chemische Function des zweiten Sauerstoffatoms, welche in diesen Formeln keine Erklärung findet, erhält durch vorstehende Ergebnisse eine erste Beleuchtung. (Gazz. chim. ital. 1900. 30, 1. Vol., 39.) ζ

Ueber Xylensulfhydrate. Von A. Kötzt. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 729.)

Ueber Acetessigsäurementhylester. Von Paul Cohn und Siegf. Tauss. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 731.)

Ueber die Umwandlung von Carvon in Limonen. Von L. Tschügäeff. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“¹¹⁾ berichtet worden. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 735.)

Die Hydroxylaminderivate der Tetrahydropyronverbindungen. (II. Mittheilung.) Von P. Petrenko-Kritschenko. Auch hierüber ist schon berichtet worden¹²⁾. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 744.)

Ueber einige Farbstoffe der Formazylreihe. Von Fr. Fichter und Em. Schiess. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 747.)

Zur Kenntniss des Trimethylenäthylendiamins und des Methylpiperazins. Von W. Esch und W. Marckwald. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 761.)

Ueber das Dimethylenimin. Von W. Marckwald. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 764.)

Ueber die Natur des Kautschuks. Von Carl Otto Weber. Der Inhalt dieser Arbeit ist im Wesentlichen schon in der „Chemiker-Zeitung“¹³⁾ mitgetheilt worden. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 779.)

Ueber die Darstellungsmethoden der Akrylsäure. Von Einar Biilmann und Alfred Wöhlk. (Journ. prakt. Chem. 1900. 69, 199, 200, 215.)

Bemerkungen zur Abhandlung von W. Fresenius und L. Grünhut: „Kritische Untersuchungen über die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Salicylsäure.“ Von J. Messinger. (Journ. prakt. Chem. 1900. 61, 237.)

Methoden zur Erkennung und Reindarstellung von Zuckern. Von O. Ruff. (D. pharm. Ges. Ber. 1900. 10, 43.)

4. Analytische Chemie.

Untersuchung von Kohlen mittels Röntgenstrahlen¹⁴⁾.

Von F. Kotte.

Der Verf. beschäftigte sich schon früher mit der Frage, ob die Untersuchung von Brennstoffen auf ihren Aschengehalt mittels Röntgenstrahlen wirklich praktischen Werth hat. Er fand, dass selbst bei Kohlenpulvern aus demselben Flötz die Durchlässigkeit nicht allgemein ein Maassstab für den Aschengehalt der Kohle sei, da Thonschiefer ziemlich gut durchlässig ist, die beigemengten Oxyde der Schwermetalle aber nicht. Zur weiteren Prüfung pulverte er Kohle, welche 1,66 Proc. Asche ergab, und 6 Gesteinsproben (grauer Schiefer, 3 Blackband, 2 eisenschüssige Kohlschiefer), deren Rückstand und Eisengehalt ebenfalls bestimmt wurden. Aus Kohlenpulver und Gesteinspulver wurden 6 Mischungen hergestellt, so dass der Gesamt-Aschengehalt 10 Proc. betrug. Die Proben wurden in Pappschächtelchen 3 Minuten belichtet. Die Schattenabtönungen sind ganz verschieden, trotz des gleichen Aschengehaltes, sie entsprechen aber dem verschiedenen Gehalt an Eisen, welcher 0,07, 5,1, 5,4, 3,8 und 2,6 Proc. betrug. Für die Praxis ist also für die Bestimmung des gesammten Aschengehaltes die Untersuchung mittels Röntgenstrahlen werthlos. (Stahl u. Eisen. 1900. 20, 292.) $\eta\eta$

Zur Analyse des Calciumcarbids.

Von H. Erdmann und M. von Unruh.

Die Verf. empfehlen die gewichtsanalytische Bestimmung des Acetylens. Berechnet man den Procentgehalt des Calciumcarbids aus der Gewichtszunahme bei der Zersetzung mit Wasser, so reducirt sich der durch die Bildung von Wasserstoffgas entstehende Fehler auf den 13. Theil und wird daher praktisch ganz bedeutungslos. Auch der durch die Bildung von Methan verursachte Fehler wird um die Hälfte kleiner, und berücksichtigt man ausserdem die bei der Titration mit Salzsäure (spec. Gew. 1,124, Ph. G. III) unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator erhaltenen Werthe, sowie das Gewicht und die Zusammensetzung des bei dieser Titration verbleibenden ungelösten Rückstandes, so gewinnt man bereits ein sehr gutes Bild über die Natur des untersuchten Carbids. Denn aus dem Ueberschuss der Alkalität gegenüber dem aus dem Gasgewicht berechneten wahren Carbidgehalt erfährt man durch eine einfache Umrechnung den Gehalt an Calciumoxyd. Der Rückstand, welcher schon hinsichtlich seines Aussehens bei verschiedenen Proben sehr ungleich ausfällt, kann in zweifelhaften Fällen weiter untersucht werden. Namentlich ist es von Interesse, ob er grössere Mengen von Thonerde enthält. Bei der Zersetzung des Carbids durch Wasser darf man nicht das Wasser zum Carbid tropfen lassen, auch fanden es die Verf. nicht zweckmässig, einen Apparat von 1/2 kg Gewicht zu benutzen, sondern sie bedienen sich eines sehr leichten, kleinen Apparates. (Journ. prakt. Chem. 1900. 61, 233.) δ

Ein Vergleich einiger Reagentien für Formaldehyd.¹⁾

Von B. M. Pilhashy.

Verf. giebt folgendes Urtheil über 9 Reagentien, die für Formaldehyd empfohlen werden, ab: a. Schiff's Reagens. Die meisten Aldehyde geben in verdünnten Lösungen violette Färbungen mit dem Reagens. b. Phenol

¹¹⁾ Chem.-Ztg. 1899. 23, 1061.

¹²⁾ Chem.-Ztg. 1900. 24, 229.

¹³⁾ Chem.-Ztg. 1899. 23, 997.

¹⁴⁾ Vgl. Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 306.

und Schwefelsäure. Die meisten Aldehyde geben mit sehr verdünntem Phenol unter Zusatz von Schwefelsäure einen scharlachrothen Ring, welcher beim Erhitzen dunkelroth wird. c. Diazobenzolsulfosäure. Die meisten Aldehyde geben mit derselben, wenn freies Alkali und Amalgam zugegen sind, eine intensive violette Färbung sofort oder innerhalb 20 Min. d. Nessler's Lösung. Acetaldehyd wie auch Formaldehyd geben mit derselben einen Niederschlag, ebenso mit Anilin. e. Dimethylanilin und Schwefelsäure. Aus den Versuchen des Verf. scheint dieses Trillat'sche Reagens nicht die Gegenwart von Formaldehyd anzuzeigen, sondern die des Dimethylanilins und seiner Salze. f. Lebbin's Reagens. Dasselbe soll 1 Th. Formaldehyd in 10 Mill. Th. Wasser nachweisen. Verf. fand als Grenze 1 Th. in 200 000 Th. g. Salzsäures Morphin mit Schwefelsäure giebt in einer verdünnteren Lösung als 1:1000 keinen purpurrothen Ring mehr. h. Salzsäures Phenylhydrazin scheint das beste Reagens für Formaldehyd zu sein. i. Rimini verwendet salzsäures Phenylhydrazin mit Nitroprussidnatrium und concentrirte Natronlauge, wobei eine Blaufärbung entsteht. Die Grenze für dieses Reagens dürfte eine Lösung 1:1 000 000 sein. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 132.) 7

Beitrag zur

Bestimmung der resorbirbaren Eiweissstoffe in Futtermitteln.

Von Carl Bülow.

Die grosse Wichtigkeit, welche die Frage der künstlichen Verdauung der Proteinkörper für die Praxis besitzt, liess es wünschenswerth erscheinen, nochmals Untersuchungen über diese Frage anzustellen. Aus denselben ergibt sich, dass durch Behandlung der Futtermittel und Kothproben mit Pepsinlösung nach Kühn das Maximum der durch Pepsin überhaupt angreifbaren Eiweisskörper in Lösung gebracht wird. Aus den nach Kühn mit Pepsin vorverdauten Substanzen wird durch alkalische Trypsinlösung noch ein Theil des zurückgebliebenen Stickstoffs gelöst. Durch scharfes Trocknen der Futtermittel wird ein Theil der Eiweisskörper derselben in Verdauungssäften unlöslich. Das zum Zerkleinern der Futterproben etwa nothwendig werdende Trocknen ist deshalb bei einer Temperatur auszuführen, die 55—60° nicht übersteigt. Die Stutzer-Pfeiffer'sche Methode zur Bestimmung der Verdaulichkeit der Eiweisskörper extra corpus stimmt in ihren Resultaten nicht mit denjenigen des Thierversuchs überein. Die Pepsin-Trypsin-Behandlung der Futtermittel giebt zu hohe Zahlen, während die Einwirkung von nur 250 ccm Pepsinlösung auf die Kothproben nicht ausreicht, um den ganzen in saurem Magensaft löslichen Stickstoff vollständig in Lösung zu bringen. Die Kühn'sche Methode dagegen ist geeignet, das darin lösliche Eiweiss auf künstlichem Wege zu ermitteln. Sie macht zwar nicht den Verdauungsversuch überflüssig, wird aber für die Praxis werthvoll, wenn es darauf ankommt, sich schnell über den Gehalt eines Futtermittels an verdaulichen Eiweissstoffen zu unterrichten. Sie ist auch für die Wissenschaft von Wichtigkeit, wenn eine lange Reihe vergleichender Untersuchungen der Verdaulichkeit eines Futtermittels, z. B. bei fortschreitender Reife oder bei wechselnder Zubereitung, gefordert wird. Die Richtigkeit der Kühn'schen Methode ist festgestellt für die Wiederkäuer. Ob sie für die anderen Klassen der Säugethiere und auch speciell für den Menschen gilt, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. (Journ. Landwirthsch. 1900. 48, 1.) 7

Die analytische Trennung und Erkennung der Säuren. Von R. Abegg und W. Herz. (Ztschr. anorgan. Chem. 1900. 23, 236.)

Die chemische Controle in den javanischen Zuckerfabriken. Von Prinsen-Geerligs. (Bull. Ass. Chim. 1900. 17, 621.)

Analyse der Rübenschnitte. Von Verbièse. (Bull. Ass. Chim. 1900. 17, 637.)

Bestimmung der schwefeligen Säure und Schwefelsäure in geschwefelten Zuckerfabrikproducten. Von Buisson. (Bull. Ass. Chim. 1900. 17, 640.)

Bestimmung des Zuckergehaltes im Melassenfutter. Von Menzel. (D. Zuckerind. 1900. 25, 552.)

Rübenanalysen im Jahre 1899. Von Herzfeld. (Ztschr. Zuckerind. 1900. 50, 341.)

6. Agricultur-Chemie.

Glykose und Fructose in Rübenblättern.

Von Lindet.

Der reducirende Zucker der Rübenblätter scheint unter dem Einflusse von Invertin aus Rohrzucker zu entstehen, und seine Menge nimmt von der Wurzel durch Stengel, Blattstiel und Blattfläche zu. Das Verhältniss von Glykose zu Fructose ist, je nach den Wachsthum-Verhältnissen und -Perioden, ein sehr wechselndes; bei lebhafter Neubildung von Zellgewebe scheint Glykose im Ueberschusse zu verbleiben, also Fructose zum Aufbau von Cellulose verwendet zu werden, bei lebhafter Athmung hingegen bleibt die Fructose im Ueberschusse, und die Glykose wird verbraucht, und zwar athmen die Blattflächen intensiver als die Blattstiele. Maltose ist vermuthlich nur in sehr kleiner Menge gegenwärtig. (Ztschr. Zuckerind. 1900. 50, 281.) 2

Werth der Rübenblätter.

Von Vibrans.

Solange die rationellste Lösung der Verwerthungsfrage, das Trocknen der Blätter, nicht gefunden ist, empfiehlt es sich, die Blätter 8 Tage liegen zu lassen und sie dann in angetrocknetem Zustande einzumieten, wobei, falls für Abfluss des entstehenden Saftes gesorgt ist, weinsaure Gährung eintritt und ein gutes bekömmliches Futter entsteht. (Blätter f. Rübenbau 1900. 7, 89.) 2

Haltbarkeit des Melassenfutters.

Von Stutzer.

Die Klagen über die zuweilen mangelhafte Haltbarkeit des Melassenfutters sind nicht unberechtigt, es kann ihnen aber leicht abgeholfen werden, wenn man darauf sieht, dass das fertig gemischte Futter stets schwach alkalisch reagirt, gründlich abgekühlt und weder in grossen Haufen, noch überhaupt in allzu hohen Lagen und Schichten aufgestapelt wird, sondern nur in gesacktem Zustande und nicht über 5 Sack hoch. (Ztschr. Zuckerind. 1900. 50, 391.)

Wo die sehr zu empfehlende Verfütterung der „grünen Melasse“ eingeführt ist, kann sich jeder Landwirth die Futtermischungen täglich selbst nach Bedarf zurechtmachen; die Aufbewahrung der nöthigen Melasse bietet keine Schwierigkeit. 2

Chemische Methoden zur Bestimmung des Kalkbedürfnisses von Böden. Von H. J. Wheeler, B. L. Hartwell und C. L. Sargent. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 153.)

Ueber den Gehalt der Platanenblätter an Nährstoffen und die Wanderung dieser Nährstoffe beim Wachsen und Absterben der Blätter. Von Dr. Tucker, mitgetheilt durch Prof. Tollens. Ist bereits kurz gebracht¹⁵). (Journ. Landwirthsch. 1900. 48, 39.)

Ueber die Vertheilung der diastatischen Enzyme in der Kartoffelpflanze. Von Adolf Mayer. (Journ. Landwirthsch. 1900. 48, 67.)

Zur Methodik der Bestimmung der Benetzungswärme des Ackerbodens. Von Alfred Mitscherlich. (Journ. Landwirthsch. 1900. 48, 71.)

Ueber Stecklingscultur der Rüben. Von Briem. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. 1900. 29, 1.)

Die Hefen im Weinbau. Von M. E. Pozzi-Escot. (Rev. Chim. ind. 1900. 11, 71.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Mittheilung über das Oel von Camellia Drupifera.

Von Pottier.

Das Oel wird aus den Samenkörnern des u. A. in Cochinchina wachsenden Baumes ausgepresst (Ausbeute 28—35 Proc.) und wurde bisher zur Haarpflege und zur Bereitung gewisser Medicamente benutzt. Die dem Verf. übersandte Probe war vollkommen klar, glänzend strohgelb, von schwachem und angenehmem Geruch und Geschmack. Spec. Gew. bei 15° = 0,980, unlöslich in Alkohol. Säuregrad 2,876 g (als Oelsäure) pro 1 kg. Es lenkt die Ebene des polarisirten Lichtstrahls im 20 cm-Rohr um 1,8° nach rechts ab. Beim Mischen von 50 g mit 10 ccm Schwefelsäure von 66° Bé. steigt die Temperatur um 44°. Bromzahl 0,435, Jodzahl 0,680. Auf fuchsinschweflige Säure wirkt es nicht oder kaum ein. Mit Kalkwasser giebt es eine weisse, beständige, mit Ammoniak eine flüssige, sich ziemlich schnell absetzende Emulsion. Es werden noch einige Reactionen beschrieben, die nichts Charakteristisches ergaben. (Les nouveaux remèdes 1900. 16, 121.) 3/4

Ueber das Samenkorn von Ko-Sam (Brucea Sumatrana, Roxb.) und über seine chemische Zusammensetzung.

Von Édouard Heckel und Fr. Schlagdenhauffen.

Nach einer botanischen Beschreibung des Strauches Brucea Sumatrana und seiner Theile folgt die chemische Untersuchung, besonders des Samenkorns. Dasselbe schliesst als wirksames Princip Quassin ein. Wahrscheinlich enthält die Stamm- und Wurzelrinde denselben wirksamen Stoff. (Répert. Pharm. 1900. 3. Sér. 12, 145.) 7

Heil- und Nutzpflanze Brasiliens.

Von Th. Peckolt.

Sterculiaceen. Diese Familie hat in Brasilien 40 Gattungen mit 134 Arten, von denen 9 Gattungen mit 39 Arten benutzt werden. Sterculia Chicha in den Tropenstaaten, einer der grössten Bäume des Urwaldes. Grosse 300—400 g schwere Früchte mit eiförmigen, mandelartig schmeckenden Samen. Letztere enthalten 10—14 Proc. fettes Oel, welches farb- und geruchlos und von mildem Fettgeschmack ist. Bei +24° wird es dickflüssig. Die frische Fruchtschale bildet zerstoßen eine schleimige Masse, welche erwärmt zu erweichenden Umschlägen gebraucht wird. Als besonders wohlschmeckend gelten die Samen von St. excelsa und St. stricta. — Helicteres sacarina, eine strauchartige, goldfarbene befilzte Pflanze der Staaten Goyaz, S. Paulo und Minas. Der Thee der Blüten und Blätter ist als Antisyphiliticum im Gebrauch; die styptisch-bitter schmeckende Wurzel dient gegen Leukorrhöe und Gonorrhöe. Die Frucht besteht aus 5 spiralig zusammengedrehten Balgkapseln. — Melochia pyramidata, strauchartige Pflanze der Staaten Bahia, Minas und Matto Grosso, wird als

¹⁵) Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 324.

„wilder Eibisch“ bezeichnet. Die Wurzel dient als Ersatz der Altheewurzel. Die Blüten sind violett und wohlriechend; die Frucht ist eine geflügelte Kapsel. Ebenso werden *M. macrophylla* und *M. venosa* gebraucht. — *Waltheria communis*, strauchartige Pflanze aller Tropenstaaten, deren Blätter als Thee bei Husten, Dysenterie u. s. w. verwendet werden. — *Walth. americana*, Halbstrauch mit weiss befalteten, fein gesägten Blättern und gelben Blüten. Blüten und Blätter sind schleimreich, erstere dienen als Brustthee, letztere äusserlich als Emollients. (D. pharm. Ges. Ber. 1900. 10, 52.) s

Ueber Myrrha. Von R. Hauke. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1900. 38, 274, 314.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Ueber die Gährung der Galaktose und über die Gewöhnung der Hefen an diesen Zucker¹⁶⁾.

Von Frédéric Dienert.

Die für diese Versuche benötigte reine Galaktose wurde aus dem Handelsproduct in der Weise gewonnen, dass man die darin enthaltene Glukose durch *Saccharomyces Ludwigii* in Malzwasser vergären liess. Die Galaktose bleibt unter diesen Bedingungen unverändert. Von 89 Hefearten, welche dem Verf. zur Verfügung standen, vermochten 23 Proc. Galaktose nicht zu vergären. Zusatz von Pepton oder Ammonphosphat zum Nährboden vermehrt die Vergährbarkeit sowohl von Glukose als von Galaktose. Säuren hemmen die Gährung der Glukose nicht, wohl aber die der Galaktose; dieser Einfluss tritt weniger hervor bei Hefen, welche auf galaktosehaltigem Nährboden ungewöhnt waren. Auch sonst liess sich ein wesentlicher Einfluss der Gewöhnung auf die Hefen feststellen, besonders durch die Untersuchung des Einflusses auf die Gährung bei verhinderter Vermehrung (durch Zusatz von Hefe in Masse). Bei nicht acclimatisirten Rassen setzt diese viel später ein, verläuft aber dann ebenso schnell. Zur Gewöhnung können statt Galaktose auch solche Zucker benutzt werden, welche bei der Hydrolyse jene abspalten, wie Lactose und Melibiose. Durch die acclimatisirten Rassen wird Galaktose stets 1,6 Mal weniger schnell vergoren als Glukose. Werden solche Rassen zur Vergärung von Glukose verwendet, so verlieren sie die Gewöhnung z. Th., aber nicht völlig. Die Angewöhnungsdauer ist für verschiedene Arten verschieden, zwischen Ober- und Unterhefen bestehen darin keine principiellen Unterschiede. Die morphologischen Eigenschaften erleiden bei der Gewöhnung keine Aenderung. Einige Substanzen hindern die Gewöhnung, nicht aber die Gährung durch schon gewöhnte Hefen: Borsäure, Toluol. Andere Substanzen hindern zwar die Gewöhnung nicht, sind aber für die Vergärung der Galaktose schädlicher als für die anderer Zuckerarten: Aepfelsäure, Alkohol, Sublimat, Phenol. Gegenwart von Glukose hindert die Gewöhnung nicht, durch Lävulose wird sie hingegen erschwert. Auch die anscheinend inactiven Hefearten lassen sich bis zu einem gewissen Grade für Galaktose activiren, andererseits wurde auch die umgekehrte Erscheinung beobachtet. Die Erscheinungen sprechen dafür, dass es nur eine Zymase giebt, dass diese aber sich während der Anpassung umwandelt, so dass sie zur Zersetzung der Galaktose befähigt wird (*sterische Umlagerung?* D. Ref.). (Ann. de l'Institut. Pasteur 1900. 14, 139.) sp

Ueber ein Verfahren zum Nachweis und zur Gehaltsbestimmung des Trypsins.

Von Linossier.

Das Verfahren zur Bestimmung des pankreatischen Trypsins besteht darin, dass man in 1—2 mm weite Röhren eine mit Methylviolett gefärbte Gelatinelösung ansaugt, danach die Röhren in 2 cm lange Stücke zerschneidet und diese in die zu prüfende Flüssigkeit bringt. Indem man nach Verlauf einer gewissen Zeit die Länge des aufgelösten Gelatinefadens unter dem Mikroskope misst, was ebenso rasch wie genau ist, kann man die Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Fermentes abschätzen. Das Verfahren lässt sich auf alle Fermente anwenden, welche Gelatine in neutralem oder alkalischem Medium aufzulösen vermögen. (La semaine médicale 1900. 20, 116.) γ

Ueber den Nachweis von Gallenfarbstoff in den Fäces, insonderheit mit der A. Schmidt'schen Probe und über die klinische Bedeutung des Vorkommens von Bilirubin in denselben.

Von Rudolf Schorlemmer.

Die Auffindung von Gallenfarbstoffen bei Darmerkrankungen sollte nach Nothnagel einen Aufschluss gewähren können, ob der Dünndarm oder nur der Dickdarm afficirt sei. Zum Nachweis diene die Gmelin'sche Probe. Diese ist aber für Fäces, auch bei Zuhilfenahme des Mikroskopes, unsicher. Für die Schmidt'sche Probe wird etwas Koth mit conc. wässriger Sublimatlösung verrieben und nach 24-stündigem Stehen in bedecktem Gefäss makroskopisch und mikroskopisch auf das Vorhandensein grüner Theilchen untersucht, die sich um so wirksamer abheben, weil durch das Reagens gleichzeitig alle hydrobilirubinhaltigen Theile roth gefärbt werden. Täuschungen sind nur durch chlorophyllhaltige Pflanzentheile möglich, die aber leicht kenntlich sind. Mit Hilfe dieser zuverlässigen Methode angestellte Untersuchungen gaben keinen Anhalt

dafür, dass man dem Auftreten bilirubinhaltiger Theile diagnostische Bedeutung beimessen kann; die Art dieser Theile kann vielleicht einen Anhalt gewähren, doch wurde auch hierüber noch nichts Sicheres ermittelt. (Münchener medicin. Wochenschr. 1900. 47, 458.) sp

Fütterungsversuche mit einem Hunde bei Verabreichung verschiedener stickstoffhaltiger Materialien.

Von K. Kornauth.

Verhalten des Phosphors im Verlaufe der Fütterung.

Die Versuche wurden mit verschiedenen stickstoffhaltigen Materialien Fleisch, Nuclein, Aleuronat, Leim, Haut, Casein und Conglutin ausgeführt und ergaben, wie schon Bischoff mitgeteilt, dass, wenn sich der Organismus im Gleichgewichte befindet, im Harn und Koth dieselbe Menge Phosphor sich wiederfindet, die im Futter verabreicht worden ist. Deutlicher wird das Verhältniss der Aufnahme des Phosphors durch den Organismus, wenn auch der gleichzeitig aufgenommene Stickstoff in Betracht gezogen und das Verhältniss $\frac{P}{N}$ berechnet wird, wie aus einer angeführten Tabelle hervorgeht. Auch aus diesen Versuchen ergibt sich die Richtigkeit der Folgerungen Marcuse's über die Vollkommenheit der Ausnutzung des in den Darmcanal eingeführten Caseinphosphors und die Thatsache, dass mit dem Ansatz von Stickstoff aus dem Casein auch ein Ansatz von Phosphor stattfindet. Hingegen fand Verf., abweichend von dem Befunde Marcuse's, kaum wesentlich bessere Ausnutzung des Phosphors im Casein als in den anderen verfütterten Materialien, selbst der Haut und dem Liebermann'schen Casein nicht, doch kann dies in der verschiedenen Versuchsordnung liegen. (Ztschr. landw. Versuchsw. Oesterr. 1900. 2, 133.) ω

Stoffwechselfersuch an einem Diabetiker mit specieller Berücksichtigung der Frage der Zuckerbildung aus Eiweiss und Fett.

Von Hugo Lühje.

Ein gegen verschiedenartige Ernährung sehr toleranter Patient bot Gelegenheit, einige noch streitige Fragen durch Versuche am Menschen zu entscheiden. Durch sehr reichliche Pankreasfütterung konnte keine Pentosurie hervorgerufen werden, Versuche an gesunden Personen hatten dasselbe Resultat, wodurch gewisse Annahmen über die Herkunft der im Harn gefundenen Pentosen hinfällig werden. Oxalsäureausscheidung erwies sich nicht von nucleinreicher, sondern von oxalatreicher Nahrung abhängig. Die Zuckerbildung aus Eiweiss scheint für die verschiedenen Eiweissarten nicht gleichmässig; nach Casein- und Pankreasnahrung war die Ausscheidung von Glukose im Harn stärker als nach Rindfleisch-, Eiereiweiss-, Kalbsthymusnahrung, nach Rindfleisch noch etwas stärker als nach den letztgenannten. Von Fett war auch bei überaus reichlicher und ausschliesslicher Ernährung mit demselben kein Einfluss auf die Zuckerausscheidung wahrzunehmen. Die Versuche liefern ferner einen Beweis dafür, dass die Oxydationsenergie bei Diabetikern nicht herabgesetzt zu sein braucht. Die Ammoniakausscheidung war fast dauernd über der normalen. An einem Pankreastage wurde Cystin, an einem Fetttage Fett im Harn gefunden. An den Eiweisstagen zeigte sich starke Fluorescenz des frischen Harns, die gemäss Untersuchung des Spectrums von Hydrobilirubin herrührte. (Ztschr. klin. Med. 1900. 39, 397.) sp

Ueber den Einfluss des Asparagins und Ammoniaks auf den Eiweissumsatz der Wiederkäuer.

Von O. Kellner.

Verf. bespricht zunächst eingehend die verschiedenen Untersuchungen, die über die Bedeutung des Asparagins für die thierische Ernährung bisher angestellt worden sind, woraus hervorgeht, dass diese Frage noch nicht vollständig geklärt ist. Er stellte daher von Neuem Versuche mit Hammeln nach dieser Richtung an und verabreichte den Thieren zunächst Asparagin zu einem eiweissarmen Futter. Diese Versuche ergaben, dass Asparagin, der kohlenhydratreichen und eiweissarmen Nahrung (Nährstoffverhältniss 1:28) zugesetzt, bei beiden Versuchsthieren den Eiweissansatz befördert hat. Die zweite Versuchsreihe, in welcher Asparagin und Ammoniumacetat zu eiweissarmem Futter gegeben wurden, zeigte, dass sowohl das Ammoniumacetat wie das Asparagin bei eiweissarmer, aber kohlenhydratreicher Nahrung beim Wiederkäuer den Eiweissansatz befördert. Die weiteren Versuche, bei denen die Thiere Asparagin zu einem Futter von mittlerem Eiweissgehalt erhielten, ergaben, dass bei einem eiweissreichen Futter das Asparagin auf die Verdauung keinen Einfluss ausübt; der Eiweissansatz war weder befördert noch der Eiweissumsatz erhöht. Als allgemeines Ergebniss darf diesen Versuchen entnommen werden, dass bei den eiweissreicheren, für Produktionszwecke zur Verwendung kommenden Rationen das in denselben enthaltene Asparagin eine den Eiweissansatz befördernde Wirkung zumeist nicht erkennen lässt, eine solche vielmehr nur äussert, wenn bei sonst ausreichender Nahrung Eiweissmangel besteht oder, wie im Erhaltungsfutter bei Stallruhe, an sich wenig Eiweiss gereicht wird. Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, liefern die von anderer Seite mit Schafen ausgeführten Versuche eine Bestätigung der obigen Schlüsse des Verf.

Wenn durch die obigen Untersuchungen die Wirkung des Asparagins und Ammoniaks auf den Eiweissansatz der Wiederkäuer nun auch einigermaassen klar gelegt worden ist, so bleibt die Frage, ob einzelne

¹⁶⁾ Vergl. die früheren Arbeiten des Verf. in Chem.-Ztg. 1899. 23, 225 251.

nicht eiweissartige Stickstoffverbindungen unter Umständen noch in anderer Hinsicht den Stoffwechsel beeinflussen, noch eine offene. (Ztschr. Biolog. 1900. 39, 313.) ω

Ueber den Einfluss des Ichthalbins auf den Stoffwechsel und die Darmthätigkeit der Kinder.

Von Rolly und Saam.

Die genannte Ichthyol-Eiweissverbindung ist noch in auffallend hohen Dosen ohne Schaden für den Stoffwechsel. Bei Gesunden wirkt sie eiweissparend und erhöht die Ausnutzbarkeit. Dabei soll trotz reichlicher Ernährung mit Gewichtszunahme Hungergefühl herrschen. Bei Darmkrankheiten zeigte sich prompt eine Verminderung der Darmfäulnis, die durch Herabsetzung der Aetherschwefelsäuren im Harn zum Ausdruck gelangte. (Münchener medicin. Wochenschr. 1900. 47, 460.) *sp*

Die Acidität des Harns und die praktische Urologie. Von A. Joulie. (Bull. gén. Thérap. 1900. 139, 353, 433.)

Zur Kenntniss der antifermentativen, lytischen und agglutinirenden Wirkungen des Blutserums und der Lymphe. Von Karl Landsteiner. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. 27, 357.)

Ueb. Pentosurie. Von Manfred Bial. (Ztschr. klin. Med. 1900. 39, 473.)

Ueber die Wirkung des Dormiols, eines neuen Schlafmittels. Von Peters. (Münchener medicin. Wochenschr. 1900. 47, 463.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Die Bedeutung des Nitrit-Nachweises im Trinkwasser.

Von L. Spiegel.

Verf. hat das von H. Erdmann¹⁷⁾ zum Nachweis geringer Mengen von salpetriger Säure angegebene Reagens, die 1,8-Amidonaphthol-4,6-disulfosäure nach vorangehender Einwirkung von Sulfanilsäure, geprüft und die Empfindlichkeit desselben etwas geringer gefunden als die von Kaliumjodid-Stärke und des Lunge-Ilosvay'schen Reagens. Was jedoch die der „Wasserprüfungsmethode Bagdad“ beigegebene Gebrauchsanweisung anbetrifft, welche diese Reaction als ausschlaggebend für die Beurtheilung von Trinkwasser hinstellt, so beruht diese, wie Verf. eingehend ausführt, auf unrichtigen bezw. übertriebenen Vorstellungen über die Bedeutung des Auftretens von Nitrit im Wasser. Es ist u. A. durchaus verfehlt, anzunehmen, dass vorwiegend pathogene Bakterienarten Nitrite bilden. So finden sich vor Allem Quantitäten Nitrit, die im Vergleich zu den durch pathogene Mikroorganismen erzeugten recht beträchtlich genannt werden müssen, in den meteorischen Niederschlägen. Die salpetrige Säure ist weiter gerade dasjenige Product, welches am allerschnellsten, und zwar vielfach auch durch Bakterienthätigkeit, wieder verschwindet. Dem Nachweis von Nitrit kommt somit weder im positiven noch im negativen Sinne die ausschlaggebende Bedeutung für die Wasserprüfung zu, welche Erdmann ihm beilegt; nur die Gesamt-Untersuchung eines Wassers unter Berücksichtigung der Bodenverhältnisse gestattet ein einigermaassen zutreffendes Urtheil.¹⁸⁾ — Für Laien empfiehlt sich jedenfalls nur ein Reagens, welches eine sehr auffällige Reaction erst bei einem wirklich verdächtigen Gehalte an Nitrit zeigt. Als solches schlägt Verf. Guajakol oder Kreosot vor; ersteres giebt noch mit $\frac{1}{100000}$ -Nitritlösung fast sofort, mit $\frac{1}{1000000}$ -Lösung innerhalb $\frac{1}{2}$ —1 Std. eine deutliche Färbung. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 639.) β

Apparat zur Erhitzung

von Culturen, um sporentragende Mikroorganismen zu isoliren.

Von C. Balfour Stewart.

Die erforderliche constante Temperatur von 70—80 ° C. lässt sich leicht durch ein Meyer'sches Luftbad erzielen. Dasselbe soll etwas grösser als üblich sein (18:9 cm) und ohne Auslass für die innere Kammer. Die äussere Kammer wird mit Benzol gefüllt, die innere zu ungefähr $\frac{1}{3}$ mit Wasser von 80 ° C., um schnelle Abkühlung beim Abheben des Deckels zu vermeiden. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. 27, 366.) *sp*

Einfluss des Sauerstoffs unter Druck auf die flüssigen Culturen des Koch'schen Bacillus.

Von F. Arloing.

Verf. liess Sauerstoff unter einem Druck von $1\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$ at auf den Koch'schen Bacillus einwirken. Eine ziemlich active Bouillonculture hatte nach 3-wöchentlicher Vegetationsdauer unter der Einwirkung von comprimirtem Sauerstoff ihre Virulenz verloren. Ausserdem übt der Druck einen intensiven hindernden Einfluss auf die Entwicklung des Tuberkelbacillus aus, welcher nach verschiedenen, aber immer sehr kurzen Zeiträumen seine Vervielfältigung unterbricht. (La semaine médicale 1900. 20, 116.) γ

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Beiträge zur Kenntniss der chemischen Constitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate. II.

Von R. Scharizer.

Lässt man eine Lösung von normalem Ferrisulfat $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SO}_3)_3$ auf lufttrockenes, fein gepulvertes Eisenhydroxyd einwirken, so wird letzteres

¹⁷⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 39.

¹⁸⁾ Vergl. die, im gleichen Sinne gerichtete Kritik von Romijn, Chem.-Ztg. 1900. 24, 145, 243.

theilweise in ein basisches Salz $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_3 \cdot \text{SO}_3$ umgewandelt, nach der Gleichung: $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_3 + 8\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3(\text{Fe}_2\text{O}_3)_3 \cdot \text{SO}_3$. Dieses wird von der Lösung aufgenommen. Die aufgelöste Menge wächst mit der Concentration der Lösung an normalem Ferrisulfat und dem Verhältniss des Fe_2O_3 im festen Hydroxyd zu Fe_2O_3 im Ferrisulfat der Lösung, erreicht aber dann ihr Maximum, wenn auf 2 Mol. $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_3$ in der Lösung 3 Mol. des basischen Sulfates $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SO}_3)_2$ kommen. Letzteres wird durch Verdünnen, sowie beim Erwärmen der Lösung wieder zersetzt. Niederschläge basischer Ferrisulfate werden ebenfalls von Lösungen des normalen Sulfates $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SO}_3)_3$ aufgenommen, und zwar anscheinend ohne Zwischenreaction. Die aufgenommene Menge ist wiederum proportional der Concentration der Sulfatlösung und erreicht ihr Maximum, sobald auf 2 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_3$ in der Lösung 3 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_2$ kommen. Beim Verdünnen oder Erwärmen tritt ebenfalls Zersetzung ein. (Ztschr. Krystallograph. u. Mineralog. 1900. 32, 338.) *m*

Titanhaltige Magneteisenerze.

Nach J. F. Kemp. Von O. Lang.

Kemp giebt einen Ueberblick über die nach ihrer Massenhaftigkeit und ihrem Eisenreichthum möglicherweise nutzbaren Lager von titanhaltigen Magneteisenerzen; hierbei werden auch die Ilmenit führenden und die aus Titaneisen bestehenden Massen einbegriffen. In Folge des zunehmenden Erz mangels wird sich in Zukunft das Augenmerk der Eisenindustrie auch auf diese Erze lenken, da das daraus gewonnene Eisen vorzügliche Eigenschaften besitzt und die Erze in grossen Massen vorkommen. Bekannt sind solche Lagerstätten hauptsächlich nur in Nordamerika und Skandinavien. Zu unterscheiden von den eigentlichen titanhaltigen Eisenerzen sind die Sanderze, diese werden jedenfalls am ehesten im Hüttenbetriebe Verwendung finden. Solche Lager von technischer Bedeutung sind auf Neu-Seeland in der Prov. Taranaki und auf der Südinsel, in Nordamerika am Lake Champlain, in Ontario, auf Long Island, an der St. Lorenz-Mündung. Die normalen Lagerstätten der titanhaltigen Eisenerze stehen alle in einem Abhängigkeitsverhältnisse zu protogenen Silicatgesteinen, die als Muttergesteine anzusehen sind, und unter denen vorzugsweise Glieder der Gabbro-Gesteinsfamilie auftreten. Der Taberg bei Jönköping in Schweden besteht aus einem Erzlager von $1,5 \times 0,5$ km Fläche und 130 m Höhe. Das Muttergestein (mit 31,45 Proc. Eisen und 6,3 Proc. Titansäure) ist hier ein olivinführender Hyperit, bei anderen schwedischen Lagern ein Olivin-Diabas. In Norwegen findet sich ein grosses Lager bei Ekersund und Soggendal an der Südwestküste in Labradorfels, dessen Eisengehalt bis 56,49 Proc., der Titansäuregehalt bis zu 46 Proc. beträgt. In Nordamerika sind eine ganze Reihe Lager bekannt: in Nord-Carolina (28—65 Proc. Fe, 50—57 Proc. TiO_2), in Virginia bei Blue Ridge, in New Jersey, in New York am Ost-Ufer des Hudson (bis 40,5 Fe, 0,15—4,15 TiO_2) und im östlichen Adirondack-Gebirge. Auf Rhode Island besteht der Cumberland Hill bei Providence aus Erz mit 29—42,3 Fe und 3,6 bis 15,3 TiO_2 . Canada ist im ganzen östlichen Theile reich an titanhaltigen Eisenerzen. In Minnesota findet sich am Iron Lake ein 15 bis 25 m mächtiges Lager; in Wyoming und Colorado sind ebenfalls grosse Lager bekannt. Kemp folgert, dass alle titanhaltigen massigen Magnetitzkörper einen bestimmten Erzkörper-Typus liefern. Die Muttergesteine der Titaneisenerzlager seien eruptive Intrusivmassen, und die Erzlager selbst seien durch Spaltung des Magmas in Folge dessen Erkaltung entstanden. Die Folgerungen erkennt Lang nicht als richtig an. (Stahl u. Eisen 1900. 20, 377.) *nn*

Der geologische

Zusammenhang von Vegetation und Goldlagerstätten.

Von E. E. Lungwitz.

Um die Frage zu entscheiden, ob aus den Golderz-Lagerstätten unter gewissen Bedingungen Gold in solchem Betrage in den Tagewässern löslich sei, dass die Ausbisse solcher Lagerstätten durch Auslaugung verarmen könnten, geht Verf. von der Ueberlegung aus: Wenn Gold in den Tagewässern gelöst ist, so muss es in den Pflanzen aufgespeichert sein, denen diese zur Nahrung dienen. Es wurden daher ganze Stämme von Bäumen, die direct auf der Lagerstätte wuchsen, in Asche verwandelt; hierbei fand sich, dass dieselben, namentlich die sogen. „Eisenhölzer“ stets Gold enthielten. Im Mittel ergab sich ein Goldgehalt im Werthe von 0,40—1,40 M pro 1 t Asche. Der den Wurzeln naheliegende Theil der Stämme war immer goldärmer als der obere Theil. In letzterem fand man Goldmengen im Werthe von 1,40 bis 4,60 M pro 1 t Asche. Verf. kommt daher zu folgenden Resultaten: Gold ist in den Tagewässern der Golderz-Lagerstätten gelöst. Die Lösung ist so ungemäss verdünnt, dass nur die osmotische Thätigkeit ungezählter Zellwände eine für den Nachweis wägbarer Mengen Goldes genügende Concentration zu bewirken vermag. Das gelöste Goldsalz ist wahrscheinlich ein organisches. — Zur Erklärung der Gegenwart des Goldes in den Pflanzen nimmt Verf. an, dass durch Einwirkung von Chlor-natrium, Salpetersäure und Schwefelsäure auf metallisches Gold zunächst Goldchlorid entsteht, welches dann weiterhin in complicirtere Verbindungen mit wässrigen Extractstoffen und Zersetzungsproducten übergeführt wird. Den merklichsten Einfluss auf Golderz-Lagerstätten übt die Vegetation

gegenwärtig in den Tropen aus. Geologisch ist daher auch dieser Einfluss am intensivsten gewesen in der Zeit vom Beginn der Steinkohlenperiode bis in die Mitte der Tertiärzeit. Daher findet man in den Schichten der Dyas-, Trias-, Jura- und Kreideformation keine Goldseifen von nennenswerthem Gehalt. Da die goldführenden Wässer schliesslich dem Meere zufließen, so findet hier seit der Carbonzeit eine Concentration von Gold statt, die zur Jetztzeit praktisch auf die Tropen beschränkt ist. (Ztschr. prakt. Geologie. 1900, 71.) *m*

12. Technologie.

Thon von Kaerlich.

Von E. Cramer.

Das hochthonige feuerfeste Material, welches 43,56 Proc. Kieselsäure, 33,04 Proc. Thonerde und 2,96 Proc. Eisenoxyd bei einem Glühverlust von 18,06 Proc. enthält, zeichnet sich durch sein frühes Dichtbrennen vor anderen Thonen aus. Bei Segerkegel 1 nimmt der Thon nur noch 0,8 Proc. Wasser auf, ist somit als dichtgebrannt zu betrachten, während der Schmelzpunkt des Thones erst bei Segerkegel 32 liegt. Da der Thon ein ausserordentlich hohes Bindevermögen besitzt, so ist derselbe befähigt, bei der Herstellung von Chamottewaren beträchtliche Mengen von Chamotte bzw. Sand aufzunehmen. Besonders eignet sich das Material für diejenigen feuerfesten Waaren, bei welchen man einen möglichst dichten Scherben verlangt, also zur Herstellung von Glashäfen und Wannen, Zinkretorten, Schmelz- und Soda-Oefen. (Thonind.-Ztg. 1900, 24, 181.) *τ*

Porzellankochgeschirr.

Bei Porzellankochgeschirren kommt es in der Hauptsache darauf an, dass die Masse recht zähe, d. h. thonerdehaltig ist und keine Neigung zum Springen hat. Diese Eigenschaft wird durch Reichthum an Thonsubstanz und Armuth an Quarz bewirkt; da aber in Folge hohen Kaolingehaltes die Massen sehr theuer werden, so empfiehlt es sich, den Kaolin durch gute weiss brennende Thone (Pfeifenthone vom Westerwald, Steingutthon von Meissen) zu ersetzen. Ausserdem ist Werth zu legen auf dünnwandige Geschirre, da diese Temperaturwechsel am besten vertragen. Auch glasirt man diese Kochgeschirre nur auf der Innenseite aus demselben Grunde. Im Falle, dass Pfeifenthone zur Kochgeschirrfabrikation Verwendung finden, ist darauf zu achten, ob sich beim längeren Lagern an den der Luft ausgesetzten Flächen gelbe oder gelblich-bräunliche Färbungen zeigen, da diese später beim Brennen Verfärbungen hervorrufen, welche von den in den Thonen in löslicher Form enthaltenen Eisensalzen herrühren. Mit Chlorbaryum oder auch Witherit kann diesem Mangel event. abgeholfen werden. Da die Kochgeschirrmassen in Folge des hohen Thonsubstanzgehaltes fett sind, so neigen sie beim Trocknen und beim Anwärmen und Abkühlen nach dem Brennen zum Reissen. Diesem Uebelstande wird dadurch abgeholfen, dass man einen Theil des Kaolins calcinirt, um demselben seine Plasticität zu nehmen. Von den angeführten Massen heben wir folgende hervor:

	I.	II.	III.	IV.
Kaolin von Halle	480	400	500	125
Kaolin von Zettlitz	—	200	—	—
Porzellanglattscherben	63	—	—	—
Quarz oder Sand	20	200	100	50
Feldspath	60	200	60	25
Steingutthon	—	—	250	250

Masse I brennt bei Segerkegel 10—11, Masse II bei Segerkegel 12, Masse III und IV bei etwas über Segerkegel 14 gar. Als Glasuren wendet man folgende Mischungen an:

Innenglasur für:	Masse I.	Masse II.	Masse III u. IV.
Feldspath	110	375	160
Quarz oder Sand	150	480	300
Porzellanglattscherben	90	37,5	200
Kalkspath oder Marmor	90	105	40
Kaolin von Zettlitz	30—50	165	100
Braune Aussenglasur			
Eisenreicher Lehm	—	25	—
Ockererde	—	5	—
Potasche	—	2	—

(Sprechsaal 1900, 33, 160.) *τ*

Zur Theorie der Sicherheitssprengstoffe.¹⁹⁾

Von Heise.

Heise hatte festgestellt, dass ein Sicherheitssprengstoff um so gefährlicher sei gegenüber Schlagwettern, je schneller er explodirt. Die Zündung der Schlagwetter hängt nämlich nicht ausschliesslich von der Explosionstemperatur ab, sondern es kann auch durch die mechanische Stossarbeit der Explosionsgase die benachbarte Schlagwetter-Atmosphäre durch Compression auf die Entzündungstemperatur kommen. Hess hat letztere Annahme experimentell weiter verfolgt; er sagt: Innerhalb der geringen Zeit, während welcher sich bei der hohen Explosionsgeschwindigkeit brisanter Sprengmittel (Dynamit und gepresste Schiessbaumwolle 5—6000 m) die Explosion vollzieht, wird die Trägheit des umgebenden Mediums fast gar nicht überwunden, die Explosionsarbeit setzt sich also an der Stossstelle in Wärme um. Dadurch kommt das Schlagwettergemisch über die Entzündungstemperatur. Der Grad der

Erwärmung an der Grenzfläche hängt von der Grösse der Ladung, aber auch von der specifischen Arbeitsleistung des Sprengmittels ab. Je kleiner die Explosionszeit, desto grösser ist die Stosswärme an der Berührungsfäche mit dem umgebenden Gasmedium. Die pneumatische Wirkung der Explosion kann sowohl bei freiliegend gesprengten Ladungen, als auch bei unbesetzten Bohrlochschüssen durch photographische Aufnahme der Explosionserscheinung bei Nacht sehr leicht studirt werden. Bei Ladungen, welche in geringer Entfernung von einander frei aufgehängt sind, lässt sich so die hochgradige Compression der zwischenliegenden Luftschicht als helleuchtende Schicht auf der Platte fixiren. Hess giebt einige solcher Aufnahmen wieder. Es treten dabei auch secundäre Phänomene auf durch Compression der Gase, die bereits unter die Glüh-temperatur abgekühlt sind. Durch vergleichende Versuche der Maximaldistanz, bei welcher das secundäre Phänomen eben noch eintritt, müssten sich noch weitere Anhaltspunkte für die Anwendbarkeit von Sicherheitssprengstoffen in Schlagwetter führenden Gruben ergeben. Heise bemerkt zu letzterem Punkte, dass nach dieser Methode alle Sprengstoffe, die in freier Luft nicht mit ihrer vollen Kraft explodiren, zu günstige Flammenbilder liefern würden. (Glückauf 1900, 36, 265.) *nn*

Ueber Theervorlagen.

Von W. Carr.

Die bei der Steinkohlengas-Fabrikation übliche Theervorlage (Hydraulik) ist bereits in mannigfacher Weise in ihrer ursprünglichen Gestalt umgeändert worden, um der misslichen Theerverdickung und dadurch bedingten Verstopfung des Apparates abzuwehren. Nach Besprechung einiger bemerkenswerther Constructionen beschreibt Verf. eine von ihm selbst gebaute Theervorlage, die bereits seit mehreren Jahren zu Stalybridge in Gebrauch steht. Der über die Ofenbatterie gelegte Sammeltrug *V* besitzt nach der einen Schmalseite hin starkes Gefälle, und er mündet dort in einem thurmartigen Behälter *T*, dessen selbstthätiger Ueberlauf *u*, sowie eine gewöhnlich geschlossene Abflussröhre *a* nach dem gemeinschaftlichen Theertopf *t* führen. Durch diese Abflussröhre wird der Thurm samt Vorlage alle 24 Stunden entleert. Der hydraulische Verschluss muss durch Wasserzufluss von oben erhalten werden. Während des Betriebes fliesst der schwerere Theer beständig nach dem Sammelthurm ab, bevor er für die Bewegung zu dick geworden ist; der nachfolgende leichtere Theer übernimmt dabei die Rolle eines Lösungsmittels. (Gas World 1899, 30, 1018.)

Die Hydraulik ist ein Schmerzenskind der Gasfabrikation, wofür die grosse Zahl der oft abenteuerlichsten Constructionen ein beredtes Zeugnis ablegt. Nicht selten kann man durch einen einfachen Kunstgriff in der Betriebsart der ganzen Calamität, welcher durch diese Constructionen begegnet werden soll, aus dem Wege gehen: Periodisches Ablassen des Theers in kürzeren Intervallen, bevor er dick geworden ist, etwa alle 6 Stunden.

Zur Kenntniss der Sättigungszustände von Syrupen.

Von Claassen.

Zur Berechnung der Zusammensetzung von Syrupen in verschiedenen Sättigungszuständen bei verschiedenen Temperaturen hat Verf. eine Formel berechnet, die vielfacher und praktisch wichtiger Anwendungen fähig scheint. (Ztschr. Zucker-Ind. 1900, 50, 290.) *λ*

Ueber Melassenbildung.

Von Schukow.

Verf. stellt sich die Aufgabe, den noch wenig geprüften Einfluss verschiedener Mengen von Salzen und Melassen-Gesamtnichtzucker auf die Löslichkeit des Zuckers in Wasser bei verschiedenen Temperaturen, 30, 50 und 70° C., zu untersuchen. Zunächst fand sich, dass bei 70° die Löslichkeit des Zuckers durch KCl und NaCl stark, durch KNO₃ und NaNO₃ schwach, durch Na₂SO₄ etwas erhöht wird, während BaCl₂ sie kaum verändert, SrCl₂ sie etwas verringert, und K₂SO₄ schwach, aber merklich aussalzend wirkt (wohl wegen seiner geringen Löslichkeit). Weitere systematische Versuche wurden angestellt mit KCl, NaCl, KNO₃, KBr, CaCl₂ und eingedickter Melassenentzuckerungslauge, sog. Schlempe, bei 30, 50 und 70°, und ergaben, dass im Ganzen die melassenbildenden Eigenschaften parallel mit der Temperatur zunehmen. Bei 30° wirken kleine Salzmengen noch aussalzend, grössere lösend, ausser KNO₃, das in jeder Menge aussalzt; bei 50° wirken nur CaCl₂ und NaCl in kleinen Mengen noch aussalzend, in grösseren lösend, die anderen Salze aber erhöhen die Löslichkeit erst schwach, dann (in grösseren Mengen) stark und rasch ansteigend, und zu diesen gehört auch KNO₃; bei 70° wirkt nur noch CaCl₂ anfangs etwas aussalzend, dann aber stark lösend, und alle anderen Salze (auch KNO₃) sogleich stark lösend. Die Schlempe wirkt im Ganzen (trotz der oft entgegengesetzten Wirkung ihrer Einzel-

¹⁹⁾ Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1898, 22, 243.

bestandtheile) den Salzen analog und erhöht die Löslichkeit des Zuckers mit steigender Temperatur und mit steigender Anhäufung des Nichtzuckers; neben constanten Mengen gegebener Basen scheint die blosser Vermehrung des organischen Nichtzuckers keinen erheblichen Einfluss auszuüben. Bei den einzelnen Salzen sinkt im Ganzen die aussalzende Wirkung mit steigender Temperatur, während die lösende wächst, und zwar oft (z. B. bei CaCl_2) sehr rasch; Grösse und Schnelligkeit dieses Zu- und Abnehmens erweisen sich aber als sehr wechselnd und von vielen Umständen abhängig. Vermuthlich kommt auch die Bildung chemischer Verbindungen in Frage, wenigstens entspricht das Maximum der aussalzenden Wirkung für CaCl_2 bei 30, 50 und 70°, und für NaCl bei 30 und 50° etwa den Verbindungen ($\text{CaCl}_2 + 3$ Zucker) und ($\text{NaCl} + 4$ Zucker). Die ganzen Verhältnisse liegen jedenfalls sehr complicirt und werden durch die bisherigen Versuche keineswegs genügend aufgeklärt. (Ztschr. Zucker-Ind. 1900. 50, 291.)

Auf den Einfluss der Temperatur auf die melassenbildenden Eigenschaften wiesen schon Scheibler, Herzfeld und Degener eindringlich hin, doch gebührt dem Verf. das Verdienst, durch die vorliegende, sehr eingehende, an Zahlenergebnissen überreiche Arbeit den Gegenstand zuerst in gründlicher Weise behandelt zu haben. Dass sich das Problem als sehr schwierig und weit verwickelter, als es bisher den Anschein hatte, erweisen werde, war nicht anders zu erwarten. λ

Zusammensetzung

und Bewerthung der Rohzucker und Verwerthung der Rübe.

Von Gröger.

Uebereinstimmend mit Melichar, und entgegen Molenda, kommt auch Verf. auf Grund höchst eingehender und umfangreicher Berechnungen und Untersuchungen zu dem Schlusse, dass die Rübe am besten bei Erzeugung hochwertiger Rohzucker verwerthet wird. Die Besprechung der Rohzucker-Verwerthung nach dem sog. Aschen-Rendement erweist abermals die Absurdität dieser Basis: für Zucker von gleichem Krystallgehalt und gleichem Quotienten des anhängenden Syrupes bezahlt der Käufer ganz verschiedene Preise je nach dem Verhältnisse zwischen Asche und Organischem, A:O, und es ergeben sich dabei Differenzen von 1,1—1,6 Proc.! Gleich hoch bezahlte Zucker können um 0,2 bis 0,4 Proc. im Nichtzuckergehalte, 0,3—0,7 Proc. in der Polarisation, und 0,7—2,2 Proc. im Krystallgehalte differiren; der anhaftende Syrup ist ausserdem in Wirklichkeit desto weniger werth, je ungünstiger A:O sich stellt. Im Grossen und Ganzen wird dieses Verhältniss bei den Rohzuckern allmählich immer ungünstiger, wengleich im Einzelnen die Arbeitsweisen und die Rübenqualitäten von erheblichem Einflusse sind. Es ist daher gerechtfertigt und nothwendig, das Aschen-Rendement durch ein Nichtzucker-Rendement zu ersetzen, das den Gesamt-Nichtzucker berücksichtigt; auf Grund des von ihm untersuchten Materials leitet Verf. als derzeit bestehendes Durchschnitts-Verhältniss für A:O 1:1,4 ab, woraus sich als Nichtzucker-Factor 2,1 ergäbe. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. 1900. 29, 7.)

Diese, mit grossem Fleisse und vieler Fachkenntniss verfasste Arbeit verdient die genaue Beachtung aller Interessenten; wird eine Abänderung der jetzt eingeführten „Usancen“ auch schwerlich gelingen, so lange die jetzige Marktlage fort dauert, so sollte doch jeder Einzelne für sich über die Consequenzen des herrschenden Systemes Klarheit gewinnen. Dass der Verf., unbeirrt durch die heutigen Tendenzen, die Wahrheit offen ausspricht, ist besonderer Anerkennung würdig. λ

Die Mikroben des trüben Rums.

Von Veley.

Verf. hält seine Behauptungen über Vorkommen und Schädlichkeit dieser Organismen aufrecht und hält sie für verwandt oder identisch mit dem *Bac. viscosus bruxellensis* van Laer's. (Int. Sugar Journ. 1900. 2, 186.) λ

Berechnung der Rohzucker-Centrifugen. Von Hoffmann. (Centralbl. Zuckerind. 1900. 8, 503.)

13. Farben- und Färberei-Technik.

Zur Kenntniss des Brillantechthroths G.

Von E. Kohner.

Zur Feststellung der Constitution des Brillantechthroths G der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik wurde zunächst die Spaltung mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung sowie mit Zinnchlorür in salzsaurer Flüssigkeit vorgenommen. Bei der ersten Spaltung erhielt Verf. 1,5-Naphthylaminsulfosäure. Dieselbe sowie ihre Salze geben mit Bromwasser eine intensiv violette Färbung, die sehr rasch durch Rothviolett in Kirschroth übergeht und dann ganz verblasst. Keine der anderen in Betracht kommenden Naphthylaminsulfosäuren giebt eine derartige Reaction. Auch bei der zweiten Spaltung entstand 1,5-Naphthylaminsulfosäure, und ausserdem wies Verf. 1-Amido-2-naphthol in den Spaltungsproducten nach. Schliesslich hat Verf. aus reiner 1,5-Naphthylaminsulfosäure durch Diazotiren und Kuppeln mit β -Naphthol den Azofarbstoff synthetisch dargestellt. Die reine 1,5-Naphthylaminsulfosäure liefert mit β -Naphthol eine brillante gelbstichige Nuance, die Naphthionsäure dagegen wie im Echthroth einen blautichigen, dem Bordeaux sich nähernden Farbenton. (Journ. prakt. Chem. 1900. 61, 228.) δ

Neue Farbstoffe.

Acetopurpurin 8B der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin; Benzochrombraun CR, Plutoschwarz A und 3B der

Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Elberfeld; Oxydianilgelb, Dianilgelb 2R, Dianildunkelblau 3R, Dianilorange G, Dianilbordeaux G und B, Dianilponceau G und 2R, Dianilroth 4 B der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.; Rosophenin 4B, 5B, 6B der Clayton Aniline Co., Ltd. sind als neue direct färbende Farbstoffe bemustert. — Floridaroth G und B des Farbwerks Mühlheim, Azofuchsin 6B und Brillant-Säuregrün 6B der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Elberfeld, sind sauerfärbende Egalisirungsfarbstoffe für Wolle. — Säureschwarz 5B und 8B sind sauerfärbende Farbstoffe der Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co., Elberfeld. — Diamantgrün SS, Säure-Anthracenbraun W und T der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. sind Nachchromirungsfarbstoffe für Wolle.

Solidogen A. Mit diesem Namen bezeichnen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. eine Substanz, die geeignet ist, einem grossen Theil der directen Färbungen eine wesentlich grössere Beständigkeit gegen Säure und gegen Wasser zu verleihen. Die Färbungen der direct färbenden Farbstoffe werden wie üblich im alkalischen Bade hergestellt. Nach dem Spülen kommt die Waare in ein Bad, welches, wie folgt, besetzt ist: 4—6 l Solidogen A, 1—2 l Salzsäure 20° Bé. (je nach der Härte des Wassers). Statt Salzsäure kann auch Alaun genommen werden. Man hantirt die Waare ca. 1/2 Std. bei Kochhitze und spült hierauf gut. Stückwaare kann auf dem Jigger oder durch Klotzen mit einer Solidogenlösung und nachheriges Dämpfen behandelt werden. λ

14. Berg- und Hüttenwesen.

Der Zellweger'sche Röstofen.

Der Röstofen gehört zur Klasse der mechanischen Röstöfen, er ist erbaut für die Cherokee Lanyon Spelter Company zu Gas City in Kansas. Der Ofen wird mit Naturgas geheizt, er dient dazu, Zinkblende abzurösten. Die benutzbare Herdfläche beträgt $4,5 \times 40,5$ m. Der Ofen kann in 24 Stunden leicht 15 t geröstetes Erz liefern. Der Schwefelgehalt wird gewöhnlich bis auf weniger als 1 Proc. abgeröstet, wenn 30 t Erz durchgesetzt werden, bis auf 0,5 Proc. bei 25 t und 1,5 Proc. bei 35 t Durchsatz. Neu und wesentlich an dem mechanischen Röstofen ist die walzenartige Vorrichtung zum Umwenden des Erzes. Eine genaue Beschreibung der Constructions-Einzelheiten und Zeichnungen erläutern die Einrichtung dieses Ofens. (Eng. and Mining Journ. 1900. 69, 261.) nn

Vorkommen von Vanadium im luxemburgischen Hochofenbetriebe.

Von L. Blum.

Die in den Eisenerzen vorkommende Vanadinsäure wird beim Verhütten grösstentheils reducirt und geht als Vanadium in das Roheisen über. Beim Abstich aller warm erblasenen Roheisenarten bildet sich auf der Oberfläche derselben durch Oxydation eine dünne Schlackendecke. In einer solchen Haut auf der Oberfläche von manganfreiem Thomas-eisen, welches ausschliesslich aus Luxemburger Minetten erblasen war, fand der Verf. grössere Mengen Vanadinsäure. Die Zusammensetzung war folgende: 8,40 Proc. Kieselsäure, 74,86 Eisenoxydul, 3,26 Manganoxydul, 0,44 Schwefel, 9,94 Phosphorsäure, 2,56 Vanadinsäure. Das Roheisen selbst enthielt nur 0,015 Proc. Da das Eisen nur höchstens 0,6 Silicium, 0,4—0,5 Mangan und unter 0,15 Schwefel enthält, so ist die Gesamtmenge der Haut geringer als bei grauem Roheisen, und das leicht oxydirbare Vanadium reichert sich ziemlich an. Der Vanadiumgehalt des Erzes dürfte 0,01 Proc. nicht übersteigen. Dieses Neben-erzeugniss der Hüttenindustrie könnte in sehr geeigneter Weise als Ausgangsmaterial für die technische Darstellung des Vanadiums dienen. (Stahl und Eisen 1900. 20, 393.) nn

Die Temperaturen, bei welchen sich gewisse Eisen- und Kalk-Silicate beim Schmelzen bilden, und der Einfluss, den das Vorhandensein gewisser Metalloxyde auf diese Temperaturen ausübt.

Von H. O. Hofman.

Bei dem Schmelzen von Blei, Kupfer und anderen Metallen, ausser Eisen, ist der grösste Theil des erhaltenen Productes Schlacke, deren Bildung mehr Wärme erfordert, als eine der anderen chemischen Reactionen. Es ist deshalb von grosser Wichtigkeit, die Temperaturen zu kennen, bei denen die verschiedenen Schlacken sich bilden. Genaue Angaben fehlten bisher hierüber. Bei den Untersuchungen des Verf. wurde die Temperatur mit Seger-Kegeln bestimmt. Die zu untersuchenden Schlackenmischungen wurden mit Dextrinlösung zu ebensolchen Kegeln geformt. Die Erhitzung geschah im Seger'schen Gasofen in reducirender Atmosphäre. Die Untersuchung betrifft die Bildungstemperatur der Subsilicate 4RO , SiO_2 und 3RO , SiO_2 , der Singulo-Silicate 2RO , SiO_2 , der Silicate 3RO , 2SiO_2 , der Sesqui-Silicate 4RO , 3SiO_2 und der Bi-Silicate RO , SiO_2 . Ferner wurden die Bildungstemperaturen bestimmt von einer grossen Reihe Schlacken, ausgehend vom Subsilicat 4RO , SiO_2 und reichend bis zum Trisilicat 2RO , 3SiO_2 ; hierbei war der Gehalt an Eisenoxydul zwei Mal so gross wie der an Kalk, wobei der Einfluss einer stetig wachsenden Kieselsäuremenge festgestellt werden sollte. Andererseits wurde ein Singulo-Silicat, welches aus möglichst gleicher Vertheilung von Kieselsäure (32,1), Eisenoxydul (35,9) und Calciumoxyd (32,0) bestand, daraufhin geprüft, welchen Einfluss der Ersatz der Bestandtheile

durch Manganoxydul, Magnesia, Baryumoxyd, Zinkoxyd und Thonerde hervorbringe. Die Resultate sind in einer Reihe Tabellen und graphischen Aufzeichnungen anschaulich zusammengestellt. (Trans. Amer. Inst. Min. Eng., California Meeting 1900.) *nn*

Kosten der Verschmelzung von Silberbleierzen.

Von Malvern W. Iles.

Die Kosten gelten für den amerikanischen Westen. Die Erze enthalten Gold und Silber, auch Kupfer, welches gewonnen wird. Eine wesentliche Rolle spielen dabei ausser der Lage des Werkes und Transportkosten für Erz-, Fluss- und Brennmaterial die Einrichtung der Materialzufuhr zum Ofen und die Abfuhr der Schmelzproducte, die Grösse und die Einrichtungen des Ofens selbst. Dadurch, dass man fand, dass zum Verbrennen der Kohle auch mehr Sauerstoff nöthig sei, kam man auf höhere Windpressungen, wodurch die Schmelzkosten heruntergingen. Durch Einführung besserer Gebläse, wie bei Eisenhochöfen, stieg das Durchsetzquantum. Den Gebläsen ist der grösste Fortschritt bei dem Bleischmelzen zu verdanken. Die Fortschritte, welche diese Industrie in den letzten 12 Jahren gemacht hat, ergibt sich aus den Durchschnitts-Schmelzkosten pro 1 t, erzielt auf einem der grössten Bleihütten des Westens: 1887 bis 1898: M 18,56, M 18,12, M 17,92, M 17,50, M 16,68, M 15,62, M 13,50, M 12,12, M 11,14, M 11,00, M 10,80, M 9,04. Einen Haupttheil der Kosten macht der schlechte Koks aus, mit 16—22 Proc. Asche, der benutzt werden muss. Die Kosten gehen herunter durch grössere Durchsetzquanta, diese hängen aber wieder von passenden Flussmitteln ab. Wo Eisen als Flussmittel zu theuer ist, muss man die Schlacke möglichst kieselsäurereich machen. Am besten sind nach Ansicht des Verf. Schlacken mit 31—34 Proc. Kieselsäure. Der Gehalt muss sich jedoch je nach vorhandenem Zink oder Thonerde ändern. Um billige Schmelzkosten zu erzielen, muss man beständig mit dem Kalkzusatz experimentiren. Kalkzuschlag verringert die Bleimenge in der Schlacke; hoher Bleigehalt in der Schlacke kann auch von mangelndem Brennstoff, zu starker Wasserkühlung oder durch Undichtigkeiten im Wassermantel herrühren. Zu sparsamer Eisenzuschlag treibt viel Blei und Silber in die Schlacke. Die hauptsächlichsten Punkte zur Erzielung niedriger Schmelzkosten sind, möglichst wenig Brennstoff, möglichst viel Luft, möglichst wenig Eisenzuschlag, wo er theuer ist, zu brauchen, alle Schlacken im Flammofen absetzen zu lassen, den Rauch durch Tücher zu filtriren und den Rauch vor dem Ofen durch Ventilatoren wegzuschaffen. Weitere Angaben betreffen die Aenderung der Oefen in den Jahren 1886—1898. (Eng. and Mining Journ. 1900. 69, 259.) *nn*

Die Zeit beim Koken. Von W. G. Irwin. (Eng. and Mining Journ. 1900. 69, 256.)

Abstich-Haube für Hochöfen. Von E. H. Messiter. (Eng. and Mining Journ. 1900. 69, 317.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Elektrosynthese von Diketonen und Ketonen.

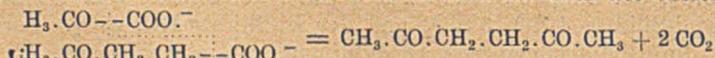
Von Hans Hofer.

Verf. hat die von ihm und v. Miller gefundene elektrosynthetische Reaction (Elektrolyse von Kaliumsalzen organischer Säuren in Mischung mit essigsäurem Kalium und anderen niederen fettsäuren Salzen) auch auf die Salze von Ketonensäuren ausgedehnt. Während die Salze der α - und γ -Ketonensäuren (Brenztraubensäure und Lävulinsäure) beständig und in Wasser leicht löslich sind, sind die Acetessigsäure (und noch mehr ihre Salze) und ihre Homologen sehr zersetzlich, so dass die Elektrolyse von β -Ketonensäuren vorläufig unterblieb. Brenztraubensaures Kalium, für sich elektrolytisch, lieferte neben kleinen Mengen Diacetyl als Hauptproduct Essigsäure. Bei der Elektrolyse von lävulinsäurem Kalium entsteht im Wesentlichen (ca. 50 Proc. der theoretischen Ausbeute) 2,7-Oktandion, daneben noch ziemliche Mengen von Essigsäure. Ein Gemisch von brenztraubensaurem (1 Mol.) und essigsäurem Kalium (3 Mol.) lieferte neben Diacetyl das nach folgender Gleichung erwartete Aceton:

$$\text{CH}_3\text{CO}\text{---}\text{COO}^- = \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3 + 2\text{CO}_2;$$
 ebenso bildete sich bei der Elektrolyse von brenztraubensaurem und buttersäurem Kalium Methylpropylketon:



und endlich entstand aus lävulinsäurem und essigsäurem Kalium dasselbe Methylpropylketon. Hiernach erschien es möglich, dass ein Gemisch von brenztraubensaurem und lävulinsäurem Kalium ausser den für jedes der Salze zutreffenden Producten auch das nach der Gleichung:



sich ergebende 1,5-Hexandion liefern müsste. Dieser Körper entstand in der That in geringen Mengen. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 650.) *\beta*

Kupfersulfat-Element, System Jeanty.

Von J. A. Montpellier.

Die Elektroden des Elementes sind Zink und Kupfer, die Flüssigkeiten die Sulfate beider Metalle. Die zwei Mal rechtwinkelig zu Rinnen

umgebogenen Kupferbleche befinden sich im oberen Theile eines hölzernen Troges; zwischen je zwei von ihnen werden die Zinkplatten so eingelegt, dass sie mit ihnen nicht in Berührung kommen. Die Kupferbleche, sowie die Zinkplatten sind an einem Ende mit einander und mit zwei Drähten verbunden, welche die Pole des Elementes bilden. In die Kupferrinne wird 35-proc. Zinksulfatlösung gegossen, in den Trog eine eben solche Lösung von 10° Bé., so dass beide während des Eingiessens sich nicht vermischen, sich aber über den Elektroden eine etwa 5 mm dicke Flüssigkeitsschicht befindet. In die Kupferrinnen münden Rohre, die in einen an ihrem Kopfende befindlichen, mit festem Kupfersulfat gefüllten Kasten reichen, in welchen die Flüssigkeit eindringt. Das Kupfersulfat löst sich und bildet in kurzer Zeit eine Schicht unter dem Zinksulfat in den Rinnen. Eine Batterie dieser Elemente kann eine kleine Beleuchtungsanlage mit Einschaltung eines Sammlers speisen. Mit einem solchen Elemente angestellte Versuche ergaben, dass es für eine Ampère-Stunde 4,80 g Kupfersulfat und 1,37 g käufliches Zink verbrauchte, während 1,055 g Kupfer niedergeschlagen wurde. Eine K. W.-Stunde erforderte demgemäss 6,550 kg Kupfersulfat und 1,867 kg Zink und verlangte also einen Kostenaufwand von 1,20 M. 5 Wochen lang können die Elemente in dauerndem Betriebe sein, bis die Zinke erneuert werden müssen. Kupfersulfat muss in dieser Zeit nach Bedarf zugegeben werden. (L'Électricien 1900. 20, 193.) *d*

Die Nernst-Lampe.

Von W. Mc A. Johnson.

Neuere Verbesserungen an der Nernst-Lampe.

Von G. D.

Es fehlt durchaus nicht an Vorschlägen, deren Zweck es ist, das Magnesiastäbchen selbstthätig auf die Temperatur zu bringen, bei welcher es unter Erhitzung bis zur Weissgluth leitend wird. Doch werden immer wieder neue gemacht. Johnson will das Stäbchen in die nuthartige Vertiefung eines dünnwandigen Cylinders aus feuerbeständigem Stoffe legen, um den eine Erhitzungsspule gewunden ist. Diese durchläuft zunächst der Strom, während ein Elektromagnet, dessen Anker den Cylinder trägt, und das Stäbchen zu ihm im Nebenschlusse liegen. Ist das Stäbchen nun so weit erhitzt, dass es den Strom leitet, so erregt dieser den Elektromagneten, der dann die Spule und den Cylinder emporzieht. Zugleich unterbricht ein zweiter, ebenfalls im Nebenschluss liegender Elektromagnet durch Anziehen eines Ankers den Strom durch die Erhitzungsspule leitenden Contact und macht so diese stromlos. — Noch weniger einfach ist die von Fessenden vorgeschlagene Einrichtung, bei der an beiden Enden des Stäbchens Cylinder von Substanzen gelegt sind, die bei niedrigeren Temperaturen als die Magnesia leitend werden, z. B. Chlormagnesium, oder eine Mischung von Magnesiumoxyd mit Thoroxyd. Ein in zwei Getriebe greifendes Zahnrad setzt das Stäbchen in Drehung um seine Achse, führt aber zugleich mittels einer Schraube ohne Ende eine durch eine Feder angedrückte Graphitplatte darüber hin, welche es so mit einem Graphitüberzug versieht. Indem dieser den Strom leitet, erhitzt er das Stäbchen, kann aber jederzeit leicht wieder erneuert werden. Am einfachsten würde es freilich sein, das Stäbchen mit einer Seele von Braunstein, den man bei der obigen Einrichtung auch statt des Graphits nehmen könnte, zu versehen. Dieser leitet den Strom genügend gut, um das Stäbchen zu erhitzen, in derselben Weise, wie man auch Kohle zu verwenden vorgeschlagen hat²⁰). (Electrical World and Engineer 1900. 35, 315; L'Électricien. 1900. 20, 183.) *d*

Selbstthätige Wiederholer.

Von E. Guarini-Foresio.

Der Wiederholer (Répétiteur) soll für die Funkentelegraphie das Nämliche leisten, was in der gewöhnlichen Telegraphie das Relais erreichen lässt. Er besteht zunächst aus einem Empfangsapparat in Verbindung mit einem Sender. Nimmt er eine Depesche auf, so ist der Inductionsapparat mit dem Funkengeber stromlos, während der Fritter den Strom eines gewöhnlichen Telegraphenrelais schliesst und dadurch mittels einer genügend starken Ortsbatterie einen Morse-Schreiber in Bewegung setzt. In einen Zweigstrom der Ortsbatterie ist der Klopfer des Fritters eingeschaltet. Soll dagegen eine Depesche sogleich weiter befördert werden, so bethätigt die Ortsbatterie den Inductionsapparat und den Funkengeber, während ein, wieder in einem Zweige des nunmehrigen Stromkreises befindlicher Elektromagnet jedes Mal, wenn der Funkengeber in Wirksamkeit gesetzt wird, durch Anziehung seines Ankers die Verbindung vom Empfangsapparat zum Fritter unterbricht. Verf. giebt nicht an, ob mit dem sehr hübsch ausgedachten Apparate angestellte Versuche ergeben haben, dass die von ihm weiter gegebenen Wellen die ankommenden Wellen nicht stören. (L'Électricien 1900. 20, 163.) *d*

Ueber die Anwendung des Faraday'schen Gesetzes bei der Elektrolyse geschmolzener Salze. Von A. Helfenstein. (Ztschr. anorgan. Chem. 1900. 23, 255.)

Ueber die Construction commutatorloser Dynamomaschinen. Von H. E. Health. (Electrical World and Engineer 1900. 35, 210.)

²⁰⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1898. 22, 92.