

Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 5. Mai 1900.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 36.)

No. 15. Jahrgang XXIV.

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

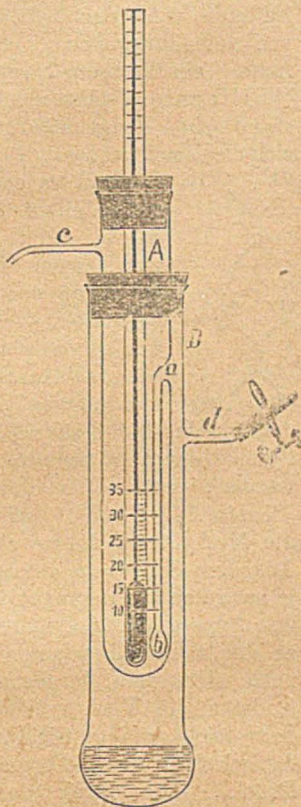
Abdruck dieser Original-Excerpte ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium“ gestattet (Gesetz vom 11. Juni 1870).

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Apparat zur Bestimmung des Moleculargewichts nach der Siedepunktmethode.

Von Herbert N. McCoy.

Der Landsberger'sche Apparat mit calibrirtem Rohr nach Walker und Lumsden wird dadurch vereinfacht, dass der Mantel zugleich als Siedegefass zur Erzeugung des Dampfes dient. Dieser Mantel *B* ist 22 cm lang, 4 cm weit, in der Nähe des Bodens etwas erweitert; ungefähr 7 cm unterhalb der Mündung befindet sich das ein wenig aufwärts gebogene Rohr *d*, das, durch Schlauch und Quetschhahn verschlossen, nach beendeter Operation den Luftzutritt ermöglicht. Das innere, das Thermometer enthaltende Gefäss, ist 20 cm lang, 2,7 cm weit, im unteren Theil von 10–35 cm graduirt. Daran befindet sich das enge Rohr *a*, das sich nach aussen öffnet, unten verschlossen und nur durch einige enge Oeffnungen mit *A* communicirend. Durch dieses tritt der in *B* erzeugte Dampf in die in *A* befindliche Flüssigkeit, *c* dient zur Verbindung mit dem Kühler. (Amer. Chem. Journ. 1900. 23, 353.) sp



Ueber einen Manostat.

Von A. Smits.

Ein Hauptgrund, weswegen die Beckmann'sche Methode der Moleculargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung sich bisher nicht zu sehr genauen Untersuchungen geeignet hat, ist der, dass die Messungen erheblich beeinflusst werden durch die fortwährenden Schwankungen und Aenderungen des Barometerstandes. Um diesem Uebelstande abzuhelfen, hat der Verf. einen Apparat zur Constanthaltung des Druckes construirt, der es ermöglicht, die Druckschwankungen auf weniger als 1 mm Wasserhöhe herabzudrücken. Eine genaue Beschreibung des Apparates lässt sich in Kürze nicht geben. Die Regulirung erfolgt auf elektromagnetischem Wege nach Art der Temperaturregulirung bei empfindlichen Thermostaten. Besonders erwähnenswerth ist noch die geschickte Vermeidung von Funken zwischen Metall und Quecksilber, die durch Verwendung eines Contact-Schwimmers erreicht wird. Da der Apparat ziemlich einfach und auch von Temperaturschwankungen relativ unabhängig ist, so dürfte er sich für mancherlei Zwecke sehr empfehlen. (Ztschr. physikal. Chem. 1900. 33, 39.) n

Ueber die Constitution des Wassers.

Von Hugo Witt.

Zur Erklärung der normalen Verhältnisse des Wassers in Bezug auf Wärmeausdehnung, spezifische Wärme etc. hat man angenommen, dass im Wasser neben den gewöhnlichen Wassermoleculen, welchen wahrscheinlich die Formel $(H_2O)_2$ zukommt,¹⁾ auch höhere Complexe — „Eismolecul“ — vorhanden sind. Insbesondere hat Röntgen diese Ansicht näher entwickelt, hat indessen nur die qualitative Seite der Sache berücksichtigt. Der Zweck der vorliegenden Abhandlung ist nun gewesen, mittels der genannten Eismolecul-Theorie die Eigenthümlichkeiten der wässrigen Lösungen zu erklären zu versuchen. Um zeigen zu können, dass die hierbei zu erwartenden Resultate mit den thatsächlichen Verhältnissen übereinstimmen, muss man den Gehalt des Wassers an Eismoleculen annähernd kennen. Bei diesen Berechnungen nimmt Verf. an, dass das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur zweierlei Molecul enthält: theils Doppelmolecul, theils Eismolecul, aber nur sehr wenig einfache („Dampf“-) Molecul. Da wir aber über die Menge der ein-

fachen Molecul nichts wissen, bleibt nur übrig anzunehmen, dass sie dem Dampfdrucke des Wassers einigermaassen proportional, also bei gewöhnlicher Temperatur sehr klein ist. — Weiter setzt Verf. voraus, dass in der Flüssigkeit jede Moleculart sowohl dasselbe Volumen, wie die übrigen Eigenschaften behält, welche sie im ungemischten Zustande haben würde. Schliesslich stellt er auch die Bedingung auf, dass die Eismolecul und die Doppelmolecul etwa dieselbe kritische Temperatur haben. Die Resultate dieser sehr eingehenden Abhandlung des Verf. sind dann: 1. Aus den Associationsfactoren hat er unter den bez. Annahmen, dass die Eismolecul aus 6, 8, 10 oder 12 H_2O bestehen, deren Procentgehalt im Wasser zu 60,6, 50,3, 44,9 bezw. 41,5 bei 0° und zu 53,1, 44,3, 39,6, 36,5 bei 20° berechnet. Von diesen Werthen ist der für 8 H_2O , welcher mit dem Resultate Coppet's übereinstimmt, am wahrscheinlichsten. 2. Verf. zeigt, dass beim Auflösen eines fremden Körpers das Gleichgewicht zwischen Eis- und Doppelmoleculen zu Gunsten der letzteren verschoben wird. Je verdünnter die Lösung ist, um so grösser ist die gesammte hervorgebrachte Verschiebung. Wenn doppelte und mehrfache Molecul ein ungleiches Volumen haben, muss eine Volumenänderung des Lösungsmittels eintreten. 3. Diese Volumenänderung ist abhängig von dem Unterschiede zwischen den specifischen Volumina der beiden Molecularten. In dem Namen „Eismolecul“ liegt, dass die Eigenschaften der complexen Molecul eine continuirliche Fortsetzung derjenigen des Eises sein sollen, und die Eismolecul-Theorie erklärt deshalb die Lösungscontraction, welche für einen Nichtleiter bei grosser Verdünnung etwa 5 ccm pro Gramm-Molecul ausmacht. Die Abweichung vom theoretischen Werthe — 5 ccm pro Gramm-Ion — wird dadurch erklärt, dass auch die gelösten Stoffe ihr Volumen ändern, so dass der theoretische Werth nur denjenigen Theil der Volumenänderung, mit welcher das Wasser theilnimmt, darstellt. Im Allgemeinen ist die Volumenänderung des Gelösten nur klein. Die grössten Abweichungen sind beim Ammoniumchlorid, bei substituirten Ammonsalzen (z. B. $N(C_2H_5)_4Cl$) und bei Natriumhyposulfit vorhanden, wo die Lösung von einer Dilatation begleitet ist. 4. Die Eismolecul-Theorie erklärt die Verschiebung der Temperatur für das Dichte-Maximum mit der Concentration der Lösungen, und ebenso 5. die zu kleine specif. Wärme der wässrigen Lösungen. In einer Lösung zerfallen nämlich pro Grad Temperaturerhöhung nicht so viele Eismolecul wie im reinen Wasser. Beispielsweise ist die specif. Wärme einer 10-proc. Kochsalzlösung 0,8909, und wenn für die des Salzes 0,22 gesetzt wird, so bleibt für die des in der Lösung enthaltenen Wassers nur 0,958 zurück. Das Wasser enthält bei 20° bis 6 Proc. weniger Eismolecul als bei 0°, die fragliche Lösung dagegen 5,4 Proc. weniger als bei 0°, und die specif. Wärme des in der Lösung enthaltenen Wassers wird $1 - \frac{1}{20} \cdot 0,006 \cdot 161 = 0,952$. 6. Die Theorie erklärt zugleich die Wärmeabsorption beim Lösungsvorgange. Gewöhnlich wird angenommen, dass der Lösungsvorgang endothermisch ist. Durch die Annahme von Eismoleculen wird er gewissermaassen exothermisch, und die Bestimmung der Lösungswärme kann vielleicht darüber Aufschluss geben, mit wie viel Krystallwasser ein Salz in Lösung geht. 7. Schliesslich erklärt die Eismolecul-Theorie die Abweichung der Dampfdruckerniedrigungen vom Raoult'schen Gesetze, ebenso wie das zu starke Zunehmen des osmotischen Druckes mit der Concentration. Die abnormen Dampfdruckerniedrigungen gehen mit den abnormen osmotischen Drucken parallel. (Oefversikt Vetensk. Acad. Förhandlingar 1900. 57, 63.) h

Der Gefrierpunkt wässriger Lösungen von Nicht-Elektrolyten.

Von E. H. Loomis.

Die Arbeit bezweckt eine Prüfung der Gültigkeit der van't Hoff'schen Constante für verdünnte wässrige Lösungen. Die vom Verf. im Jahre 1893 eingeführte Methode, den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen zu bestimmen, erfüllt, wie sich gezeigt hat, die Grundbedingung jeder exacten Kryoskopie, dass die Convergenztemperatur des Apparates mit dem wahren zu beobachtenden Gefrierpunkte übereinstimmen muss. In der früheren Handhabung der Methode hat der Verf. einen Fehler entdeckt. Das ausser Gebrauch befindliche Thermometer darf nicht ganz in Eis gepackt werden, sondern nur sein unterer Theil, da der obere ja auch bei den Versuchen sich auf Zimmertemperatur befindet.

¹⁾ Wied. Ann. Chem. Phys. 1892. 45, 91.

Dieser Fehler erklärt Abweichungen der früher bei Nichtelektrolyten erhaltenen Resultate. Die so verbesserte Methode wurde angewandt, um die Moleculardepression einer grossen Anzahl anderer Nichtelektrolyte in wässriger Lösung zu finden. Mit Ausnahme von Methylalkohol, Aethylalkohol und Aether fand sich die van'tHoff'sche Constante durchaus bestätigt und ergab den Werth 1,86. Der Verf. hofft, durch Ausdehnung seiner Versuche der Ursache der gefundenen Ausnahmen auf die Spur zu kommen. (Ztschr. physik. Chem. 1900. 32, 578.) n

Ueber die Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Säuren.

Von H. v. Oettingen.

Fügt man zu einer Natriumthiosulfatlösung eine Säure hinzu, so beginnt die anfangs klare Lösung sich nach einiger Zeit (Minuten bis Sekunden) zu trüben, indem Schwefelabscheidung eintritt. Diese Erscheinung hat der Verf. genauer studirt und kommt dabei zu folgenden Resultaten: 1. Die Zeit, nach welcher ein Gemisch von Säure und Thiosulfatlösung sich trübt, steht in gesetzmässiger und zwar logarithmischer Abhängigkeit von der Wasserstoffionen-Concentration der hinzugefügten Säure. 2. Isohydrische Säurelösungen ergeben gleiche Trübungszeiten; die Erscheinung ist also unabhängig von dem Anion der betreffenden Säuren. 3. Ein Zusatz von Natriumsulfid verzögert die Erscheinung, in einem bestimmten Gebiet jedoch behält die logarithmische Gesetzmässigkeit ihre Gültigkeit. 4. Die von Colefax²⁾ beobachteten Reactionen zwischen Natriumthiosulfat und Natriumsulfid gestatten es nicht, eine Gleichgewichtslage der umkehrbaren Reaction: Thiosulfat = Sulfid + Schwefel festzustellen. 5. Nicht nur die Trübungserscheinung, sondern auch der weitere Reactionsverlauf selbst ist eine Function der Wasserstoffionen-Concentration der hinzugesetzten Säure; isohydrische Lösungen verschiedener Säuren geben der Zersetzung der Natriumthiosulfatlösung eine gleiche Geschwindigkeit. (Ztschr. physikal. Chem. 1900. 33, 1.) n

Physikalisch-chemische Studien am Zinn. (II. Mittheilung.)

Von Ernst Cohen.

Cohen setzt die Untersuchungen über die beiden Modificationen des Zinns fort und untersucht nunmehr auch die Umwandlungsgeschwindigkeit des grauen Zinns in weisses in Bezug auf ihre Abhängigkeit von der Temperatur. Hier zeigt sich, wie zu erwarten war, eine mit steigender Temperatur immer mehr anwachsende Geschwindigkeit der Reaction. Verf. macht am Schlusse der Abhandlung darauf aufmerksam, dass zahlreiche Beobachtungen dazu einladen, auf ähnliche Vorgänge auch bei Elementen wie Antimon, Aluminium, Mangan, Silber, Kupfer und Blei zu fahnden. (Ztschr. physik. Chem. 1900. 33, 57.) n

Die chemische Dynamik der Acetoncondensation.

Von Karl Koelichen.

Da die in der organischen Literatur längst bekannte Thatsache der condensirenden Wirkung verdünnter Alkalilösungen in ihren Ursachen bisher noch unaufgeklärt war, so hat der Verf. es unternommen, an einem einfachen Beispiele diese Vorgänge eingehend zu studiren. Die der Untersuchung hauptsächlich zu Grunde liegende Reaction ist die Polymerisation des Acetons zu Diacetonalkohol unter dem Einfluss verdünnter Alkalien: $2 \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_3)_2 \text{OH}$. Es ergaben sich folgende Resultate: 1. Die Condensation des Acetons und die Spaltung des Diacetonalkohols sind reversible Vorgänge, die zu einem Gleichgewicht zwischen diesen beiden Stoffen führen. 2. Beide Vorgänge werden durch Hydroxyl-Ionen katalytisch beschleunigt. 3. Das Gleichgewicht zwischen Aceton und Diacetonalkohol findet bei genügender Verdünnung (40 Proc.) in der Gleichung: $\frac{C_{\text{Diacetonalkohol}}}{C_{\text{Aceton}}^2} = K$ seinen Ausdruck. 4. Die Gleichgewichtsuntersuchungen liefern einen experimentellen Beweis für den Satz von der Unabhängigkeit des chemischen Gleichgewichtes von der Menge des Katalysators. 5. Das Gleichgewicht ist stark von der Temperatur abhängig und verschiebt sich bei tieferen Temperaturen zu Gunsten des Diacetonalkohols. 6. Neutralsalze haben einen starken individuellen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit des untersuchten Vorganges. (Ztschr. physikal. Chem. 1900. 33, 129.) n

Ueber die Ursache der Sauerstoffentwicklung bei der Absorption oxydirbarer Gase durch Uebermangansäure. Von H. N. Morse und H. G. Byers. (Amer. Chem. Journ. 1900. 23, 313.)

Thermochemie von Eisen und Stahl. (Eine Berichtigung.) Von E. D. Campbell. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 205.)

3. Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone. III³⁾.

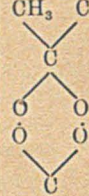
Von Adolf Baeyer und Victor Villiger.

Fügt man zu einer Lösung von Benzoylsuperoxyd in Aether die Lösung von der einem Atom entsprechenden Menge Natrium in Alkohol, so scheidet sich ein weisser, pulveriger Niederschlag einer Natriumverbindung ab; diese verhält sich wie das Natriumsalz einer äusserst

schwachen Säure, welche schon durch Kohlensäure als Krystallpulver aus der wässrigen Lösung abgeschieden wird. Der Vorgang ist folgender: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.O.O.COC}_6\text{H}_5 + \text{NaOC}_2\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO.O.ONa} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$. Dieses bisher unbekanntes Monobenzoylwasserstoffsuperoxyd verhält sich genau wie das Caro'sche Reagens. Das Acetylsuperoxyd zeigt ein ähnliches Verhalten. Dadurch erfährt die Annahme der Verf., dass das Caro'sche Reagens eine den Bleikammerkrystalle analoge

Zusammensetzung besitzt und der Formel entspricht $\text{S} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix} \cdot \text{OH}$; eine

experimentelle Bestätigung. — Die Verf. besprechen sodann die bei der Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone entstehenden Körper näher. Aceton. Wie schon mitgetheilt, entsteht durch Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Aceton ein Acetonsuperoxyd vom Schmelzpunkt 132—133°, während Wolfenstein⁴⁾ durch längere Einwirkung von Aceton auf conc. Wasserstoffsuperoxyd ein Acetonsuperoxyd vom Schmelzpt. 97° darstellte. Die Verf. haben nun gefunden, dass man durch Zufügen von conc. Salzsäure unter guter Kühlung zu einer Mischung von ungefähr gleichen Gewichten ca. 50-proc. Wasserstoffsuperoxyd und Aceton ein Superoxyd vom Schmelzpt. 90—94° erhält, welches mit dem Wolfenstein'schen identisch ist. Es ist trimolecular, während das mit dem Caro'schen Reagens dargestellte, bei 132—133° schmelzende Superoxyd sich als dimolecular erwies; es kommt ihm daher wahrscheinlich die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$ zu, und es enthält einen Sechsring, während dem Wolfenstein'schen Superoxyd ein Neunring zu Grunde liegen dürfte.



Ein gechlortes polymeres Acetonsuperoxyd erhält man, wenn man Chloraceton unter Eiskühlung mit einer Mischung von Kaliumpersulfat und Schwefelsäuremonohydrat behandelt. — Menthon liefert mit dem Caro'schen Reagens, wie schon erwähnt, ein Lacton, welches durch alkoholische Schwefelsäure quantitativ in den Aethyl ester der entsprechenden (bei 66,5° schmelzenden) Oxyssäure, den 2,6-Dimethyloktan-3-ol-8-säureäthylester, verwandelt wird. — Aus dem Methylcyclohexanon konnte in analoger Weise nicht das Lacton erhalten werden, wohl aber der entsprechende Methylhexanolsäureäthylester (Siedep. 141—142,5° bei 15 mm Druck), aus welchem durch Verseifung die Methylhexanolsäure als wasserlöslicher Syrup gewonnen wurde. — Aus dem Suberon entstehen bei Einwirkung des Caro'schen Reagens je nach den Bedingungen in wechselnder Menge alle 3 möglichen Körper, das Superoxyd, polymere Superoxyd und Lacton. Letzteres, welches zu der noch unbekanntten Klasse der ζ-Lactone gehört, konnte bisher noch nicht rein dargestellt werden. Das polymere Suberonsuperoxyd isolirten die Verf. in rhombischen Blättern vom Schmelzpt. 99—100°. Sehr leicht gelingt die Darstellung des aus dem Lacton sich bildenden Aethyl esters der ζ-Oxyoentanthsäure (Siedep. 146—155° bei 15 mm Druck). Die durch Verseifung des Esters durch Natronlauge freie gemachte ζ-Oxyoentanthsäure (Heptan-7-ol-1-säure) liefert beim Kochen mit destillirter Jodwasserstoffsäure die 7-Jodheptan-1-säure, welche, aus leichtflüchtigem Benzin umkrystallisirt, glänzende Blätter vom Schmelzpunkt 49—51° bildet. Die Oxyoentanthsäure wurde durch Verseifen des Esters mit Natronlauge, Einleiten von Kohlensäure und Erhitzen mit überschüssiger Permanganatlösung in die normale Pimelinsäure (Schmelzpt. 103—105°) übergeführt. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 858.) β

Ueber Kupferoxyd-Alkalitartrate und Fehling'sche Lösung. II.

Von Fr. Bullnheimer und E. Seitz.

Nachdem in der ersten Abhandlung⁵⁾ über Kupferoxyd-Alkalitartrate berichtet worden ist, in denen auf 1 Cu 2 Weinsäure enthalten ist, bildet die zweite Reihe von derartigen Körpern, welche auf 1 Cu 1 Weinsäure enthalten, den Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Die Kupferoxyd-Alkalimonotartrate entstehen entweder durch Auflösen von Cupritartrat in überschüssiger 4-proc. Alkalilauge unter Vermeidung einer über 50° hinausgehenden Erwärmung oder durch etwa 1-stündiges Digeriren einer concentrirten neutralen Alkalitartratlösung mit der berechneten Menge Kupferhydroxyd bei mässiger Wärme auf dem Wasserbade. Vermischt man die erhaltene Kupferlösung mit so viel einer Mischung von gleichen Theilen Methyl- und Aethylalkohol, dass die dabei eintretende Trübung eben noch verschwindet, und bringt dann in einen mit Aetzkali beschickten Exsiccator, so erhält man die betr. Verbindung in Form kleiner, wohl ausgebildeter Krystalle. Beschrieben werden: Kupferoxyd-Natriummonotartrat, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6\text{CuNa}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (hellblaue, fettglänzende Kryställchen, welche sich leicht in Wasser mit alkalischer Reaction auflösen); Kupferoxyd-Kaliummonoracemat, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6\text{CuK}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (kleine blaue, glänzende Krystalle); Kupferoxyd-Lithiummonoracemat, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6\text{CuLi}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ (kleine seidenglänzende, himmelblaue Krystalle). Ein analoges Kupferoxyd-Ammoniumtartrat konnte nicht dargestellt werden. — Eine dritte Klasse von Kupferoxyd-Alkalitartraten entsteht, wenn man Kupferartratlösung so lange mit Alkalicarbonat oder Alkalihydroxyd versetzt, bis genau neutrale Reaction eingetreten ist. Aus diesen blau-grünen Lösungen konnten die Verf.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 1892. 61, 176.

³⁾ Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 18, 54.

⁴⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1895. 19, 303.

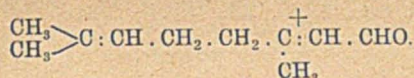
⁵⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 298; D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 2347.

aber keinen einheitlichen Körper isoliren. Besonders charakteristisch ist noch für diese Verbindungen ihre Beständigkeit gegen Kohlensäure im Gegensatz zu den Salzen der beiden anderen Klassen. — Die Verf. stellen sodann Betrachtungen über die Constitution der Kupferoxyd-Alkalitartrate an. — Zum Schlusse fassen die Verf. die wesentlichsten Ergebnisse ihrer Untersuchungen folgendermaassen zusammen: I. Es existiren drei Klassen von Kupferoxyd-Alkalitartraten, und zwar 1. einfache Salze, welche als Kupferoxyd-Monotartrate bezeichnet wurden, 2. Doppelsalze, bestehend aus 1 Mol. Monotartrat und 1 Mol. basischem Alkalitartrat, welche Kupferoxyd-Ditartrate genannt wurden, und 3. Doppelsalze, zusammengesetzt aus 1 Mol. Monotartrat und 1 Mol. basischem Cupritartrat. II. In der Fehling'schen Lösung können nur Salze der 2. Klasse enthalten sein. III. Ein wesentlicher Unterschied in Bezug auf chemische Reactionen hat sich zwischen d-Tartraten, l-Tartraten und Racematen nicht ergeben. Die Racemate sind im Allgemeinen schwerer löslich als die Tartrate. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 817.) β

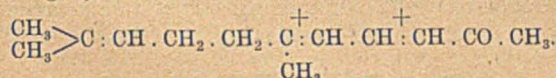
Ueber die beiden raumisomeren Formen des Citrals.

Von Ferd. Tiemann und M. Kerschbaum.

Während Tiemann das „Citral a“, d. h. diejenige Form des Citrals, welche nur das bei 164° schmelzende Semicarbazon liefert, in nahezu reinem Zustande abscheiden konnte, war das dem Semicarbazon vom Schmelzp. 171° entsprechende „Citral b“ nur in einer Reinheit von ca. 70 Proc. zu erhalten. Im weiteren Verlaufe der Untersuchungen ist es nun gelungen, eine quantitative Trennung des Citrals in seine beiden sterischen Modificationen zu erzielen, womit auch die Abwesenheit eines dritten Aldehydes im Lemongrasöle definitiv erwiesen war. Es hat sich nämlich gezeigt, dass das Citral b die Eigenschaft hat, sich weniger schnell mit Cyanessigsäure zu condensiren als Citral a. Unter Benutzung dieser Eigenschaft wurde Citral b in derselben Reinheit wie das Citral a erhalten und seine Constitution festgestellt; es siedet bei 102—104° (uncorr.) unter 12 mm Druck. Citral a und Citral b liefern beim Abbau mit Kaliumpermanganat und Chromsäure in gleicher Weise Aceton und Lävulinsäure und werden nach der Verley'schen Methode durch Potasche beide gleichmässig in Methylheptonen und Acetaldehyd gespalten. Beide Formen des Citrals besitzen danach dieselbe Constitution:



Die beobachteten Unterschiede sind lediglich auf eine Raumisomerie zurückzuführen, welche durch die doppelte Bindung + bedingt ist. — Das Citral b liefert quantitativ das Semicarbazon vom Schmelzp. 171° und giebt ein Cyanessigsäure-Condensationsproduct vom Schmelzp. 94 bis 95°. Beide Citrale geben mit saurer Natriumbisulfidlösung normale krystallisirte Verbindungen, aus welchen sie sowohl durch Natronlauge, als auch durch Soda unverändert wieder abgeschieden werden. Beide gehen mit Natriumsulfid und Natriumbicarbonat quantitativ in die labilen Sulfonsäuren über, aus welchen Natronlauge die Aldehyde regenerirt. Bei dieser Spaltung der Sulfonsäuren findet aber eine theilweise Umwandlung der beiden Formen in einander statt, so dass immer Gemische von Citral a und Citral b zurückgewonnen werden, deren Semicarbazone dann zwischen 135—140° schmelzen. Ein theilweiser Uebergang der beiden Formen des Citrals in einander findet auch bei der Spaltung ihrer Semicarbazone statt. Diese erfolgt in einer Ausbeute von ca. 70 Proc. und ohne Cymolbildung, wenn man die Semicarbazone mit Phthalsäureanhydrid im Wasserdampfstrom erhitzt. Das aus den reinen Semicarbazonen abgespaltene Citral liefert in beiden Fällen das bekannte Semicarbazongemisch vom Schmelzp. 135°. — Das Pseudojonon besitzt 2 Doppelbindungen, welche eine cis-trans-Isomerie bedingen können:

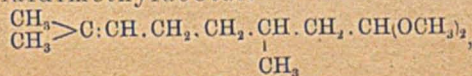


Ein Pseudojonon von dieser Structur kann demnach in 4 verschiedenen, raumisomeren Formen auftreten, und das aus gewöhnlichem Citral dargestellte Pseudojonon kann ein Gemisch dieser 4 möglichen Formen bilden. Die Raumisomerie des Pseudojonons ist auf seine Umwandlung in Jonon indessen ohne jeden Einfluss. Die stereochemische Configuration des Pseudojonons übt keinerlei Einfluss auf die Bildung von α -Jonon und β -Jonon bei der Inversion aus. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 877.) β

Ueber Citronellalacetal.

Von C. Harries.

Citronellal lässt sich sowohl nach der von E. Fischer angegebenen, als auch besonders nach der Claisen'schen Methode acetalisiren. Verf. erhielt nach ersterem Verfahren, als er Citronellal 8 Tage mit 1-proc. methylalkoholischer Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur stehen liess, 56 Proc. der Theorie an Dimethylacetal; 8-tägiges Stehen mit salzsaurem Formimidoäther lieferte dagegen 81 Proc. der Theorie an Dimethylacetal. Das Citronellaldimethylacetal:



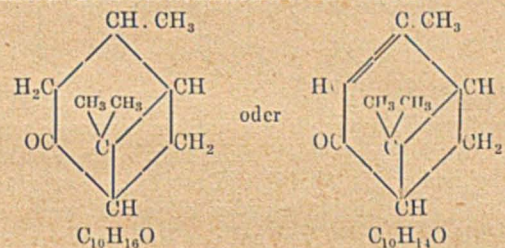
siedet nach 2-maliger Fractionirung bei 110—112° unter 12—13 mm Druck als wasserklare, stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwach aromatischem, wenig mehr an Citronellal erinnerndem Geruch und dem spec. Gew. 0,885 bei 11,5°. Es entfärbt Brom in Schwefelkohlenstoff sofort und addirt Bromwasserstoff. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 857.) β

Ueber die aldehydischen

Bestandtheile des Verbenaöles und über Verbenon.

Von M. Kerschbaum.

Veranlasst durch eine Arbeit Barbier's⁶⁾ hat Verf. zwei verschiedene, im Handel befindliche, unverfälschte Verbenaöle untersucht, welche sich in ihrer Zusammensetzung als verschieden erwiesen: 1. Verbenaöl, bezogen von Chiris-Grasse, zeigte folgende Constanten: spec. Gew. bei 17° = 0,903, $[\alpha]_D = -12^\circ 30'$. Es enthielt 26 Proc. Citral und 74 Proc. Terpene und Alkohole. Das Citral enthält neben Citral a 17—20 Proc. Citral b. 2. Verbenaöl, aus spanischen Pflanzen destillirt, bezogen von Pillet et Denfert-Paris, hatte das spec. Gewicht bei 17° = 0,926, $[\alpha]_D = +2^\circ 45'$. Es enthielt 13 Proc. Citral (davon 16—20 Proc. Citral b neben Citral a), ca. 1 Proc. eines Ketons, welches Verf. Verbenon nennt, und 86 Proc. Alkohole und Terpene. Das Verbenon ist ein farbloses Oel von eigenthümlichem camphor- und pfefferminzähnlichen Geruch. Es ist unlöslich in Wasser, jedoch in allen Verhältnissen mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Spec. Gew. 0,974 bei 17°, $n_D = 1,49951$, $[\alpha]_D = +66^\circ$, Siedep. 103—104° (uncorr.) unter 16 mm Druck. Es bildet ein Semicarbazon vom Schmelzp. 208—209°. Bei der Oxydation des Verbenons mit Permanganat erhielt Verf. neben Spuren von Aceton eine Ketonsäure $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$ (Prismen vom Schmelzp. 127—128°), welche ein Semicarbazon vom Schmelzp. 212° ergab. Beim Behandeln der Ketonsäure in alkalischer Lösung mit Bromnatriumlösung resultirt eine Säure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$, welche sich als identisch mit der von Baeyer aus der Pinsäure dargestellten Norpinsäure erwies. — Hiernach kann dem Verbenon nur eine der folgenden Constitutionsformeln zukommen:



welche beide einen 4- und einen 6-Ring enthalten. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 885.) β

Ueber die Einwirkung gewisser saurer Reagentien auf die substituirten Harnstoffe. I. Mittheilung.

Von F. B. Dains.

Wenn der Anilidowasserstoff in aromatisch substituirten Harnstoffen leicht ersetzlich wäre, so wäre die directe Bildung von Acyl-Thio- und Oxyharnstoffen ermöglicht. Derartige Producte konnten jedoch bei der Einwirkung von Säuren, sowie deren Chloriden und Anhydriden nur unter besonderen Umständen isolirt werden. Werner, sowie Deninger und Hugershoff gelang die directe Bildung bei einigen Thioharnstoffen, aber die erhaltenen Körper sind sehr unbeständig, sie zersetzen sich leicht in Cyanate und Anilide. Verf. erhielt bei seinen Versuchen, in denen die Anwendung höherer Temperatur erforderlich war, nur die secundären Zersetzungsproducte und sucht durch diese die ursprüngliche Reaction plausibel zu machen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 181.) β

Ueber einige Indogenide der Pyrazolreihe.

Von J. Tambor.

Die vorliegende Arbeit bringt ein Studium der Einwirkung von Oxalaldehyden und deren Aethern auf das (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon; es sollten die Indogenide der Pyrazolreihe mit den von Kostanecki und seinen Schülern dargestellten Verbindungen, die das complexe Chromophor $\text{CO} \cdot \text{C} : \text{C}$ enthalten, verglichen werden. Bei obigen Reactionen bilden sich intensiv orange gefärbte Verbindungen, die viel tiefer gefärbt sind, als die entsprechenden Indogenide und Carbindogenide. — Bei dem Studium der Einwirkung des (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolons auf die freien Oxalaldehyde hat es sich gezeigt, dass die Reaction unter Bildung complicirter Körper, die noch einer Untersuchung bedürfen, verläuft; hingegen geht die Reaction glatt, wenn man statt der freien Oxalaldehyde deren Alkyläther verwendet. Es wird eine Anzahl derartiger Condensationsproducte näher beschrieben. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 864.) β

Zur Kenntniss der tertiären aromatischen Amine (III⁷⁾).

Von C. Haesslermann.

Verf. hat das von ihm und Bauer beschriebene Tetraphenyl-o-phenyldiamin nochmals in grösserer Menge aus Diphenylamin-

⁶⁾ Bull. Soc. Chim. 1899. 3. Sér. 21, 13, 635.

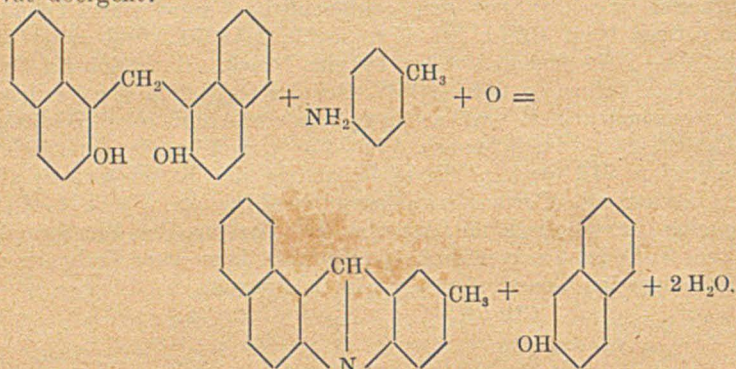
⁷⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 14, 222.

kalium und *o*-Dichlorbenzol hergestellt; der Schmelzpunkt des völlig reinen Präparates ist 137,5—138°. Durch Versetzen der Lösung dieses Körpers in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur mit conc. Natriumnitritlösung erhielt Verf. die Nitroverbindung des Tetraphenyl-*o*-phenyldiamins in bräunlich-gelben Nadeln vom Schmelzp. 186—187°. — Durch Einwirkung von *m*-Dichlorbenzol auf Diphenylaminkalium entsteht ein mit dem Tetraphenyl-*o*-phenyldiamin identischer Körper, der ebenfalls die Nitroverbindung vom Schmelzp. 186—187° gab. — Trotzdem nun die Producte der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das *o*- und auf das β -Diamin bei annähernd gleicher Temperatur (186—187° bzw. 185—186°) schmelzen und sich äusserlich nicht von einander unterscheiden, betrachtet Verf. auf Grund diesbezüglicher Versuche die beiden Diamine doch weiter als verschieden. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 939.) β

Ueber Synthesen in der Naphthakridinreihe.

Von F. Ullmann und E. Naef.

In der ersten Arbeit wird über die Darstellung des 2'-Methyl-1,2-Naphthakridins berichtet. Lässt man salzsaures Anilin oder besser *p*-Toluidin auf Dioxynaphthylmethan einwirken, so erhält man Methylnaphthylakridin (Schmelzp. 158°). Das Dioxynaphthylmethan wird hierbei unter Abspaltung von β -Naphthol zuerst in Methylhydronaphthakridin verwandelt, das durch Oxydation in das entsprechende Akridinderivat übergeht:



Dasselbe Methylnaphthakridin wird in äusserst glatter Weise gebildet durch Einwirkung von Trioxymethylen auf ein Gemenge von β -Naphthol und *p*-Toluidin. Auch hier bildet sich zuerst die Leukoverbindung, welche bei der Isolirung des Akridins (Destillation) vollständig oxydirt wird. Da sich nun Methylnaphthakridin bildet, 1. wenn man Formaldehyd mit β -Naphthol verbindet und auf das Reactionsproduct *p*-Toluidin einwirken lässt, 2. aus einem Gemenge von β -Naphthol, *p*-Toluidin und Formaldehyd, so lag der Schluss nahe, dass dasselbe Akridin sich auch bilden würde durch Behandeln der aus Formaldehyd und *p*-Toluidin entstehenden Reactionsproducte mit β -Naphthol. Dies wurde auch durch die Versuche bestätigt, indem 3. Methylendi-*p*-tolylidimid mit β -Naphthol äusserst glatt dasselbe Akridinderivat giebt, welches auch 4. aus Anhydroformaldehyd-*p*-Toluidin und β -Naphthol sich bildet. Vorstehende Methoden, die immer dasselbe Methylnaphthakridin liefern, erwiesen sich allgemeiner Anwendung fähig. An Stelle des *p*-Toluidins können andere aromatische Amine, an Stelle des Formaldehyds andere Aldehyde mittels β -Naphthols in Derivate des Naphthakridins übergeführt werden. — In einer zweiten Mittheilung wird die Darstellung des 2'-Methyl-3'-amido-1,2-naphthakridins⁸⁾ auf analogem Wege beschrieben. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 905, 912.) β

Ueber die Rolle des Aluminiumchlorids bei der Friedel-Crafts'schen Reaction. Von G. Perrier. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 815.)

Ueber einige Sulfin- und Thetin-Verbindungen. Von Daniel Strömholm. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 823.)

Ueber *as*-Jodoso-, Jodo- und Jodinium-Verbindungen aus *m*-Xylol. Von C. Willgerodt und Vincent Allen Howells. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 841.)

Ueber Condensationsproducte des Indens und Fluorens. Von Joh. Thiele. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 851.)

Ueber die Darstellung von Jodoso- und Jodo-Verbindungen. Von C. Willgerodt. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 853.)

Zur Kenntniss der Ketoxime. Von P. Petrenko-Kritschenko und P. Kasanetzky. Der Inhalt dieser Arbeit ist im Wesentlichen bereits in der „Chemiker-Zeitung“⁹⁾ mitgetheilt worden. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 854.)

Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe. IV. Von Heinrich Goldschmidt und Gustav Keppeler. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 893.)

Einwirkung von Aminen auf Dibromtriacetonamin. Von Hermann Pauly und Carl Boehm. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 919.)

Studien über Verkettungen. XLII. Phenoxypropionsäuren und Derivate. XLIII. α -Phenoxybuttersäure, -isobuttersäure und -isovaleriansäure und deren Ester. Von C. A. Bischoff. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 924, 931.)

⁸⁾ Vergl. auch Chem.-Ztg. 1899. 23, 570.

⁹⁾ Chem.-Ztg. 1900. 24, 302.

4. Analytische Chemie.

Der wiederholte Gebrauch des Kupfer-Kalium-Doppelchlorids für die Lösung von Stahl und Eisen bei der Kohlenstoffbestimmung.

Von Geo. Wm. Sargent.

In einer anonymen Arbeit¹⁰⁾ wurde unlängst festgestellt, dass Kupferammoniumchloridlösung wiederholt benutzt werden kann, wenn sie jedes Mal durch Hindurchleiten von Luft wieder oxydirt wird; es zeigte sich aber nach 4- bis 5-maliger Wiederholung schon eine entschiedene Abnahme des Lösungsvermögens und der Filtrationsgeschwindigkeit, wenn nicht in neutraler Lösung gearbeitet wurde. In der Praxis wird jetzt meist Kupferkaliumchlorid in salzsaurer Lösung benutzt. Diese durch Luftdurchleiten zu reactiviren, erwies sich als äusserst zeitraubend; besser wirkte Elektrolyse, hier erfolgt aber der Process auf Kosten der Salzsäure. Gute Resultate lieferte directes Einleiten von Chlor. So konnten bisher 11 Lösungen mit derselben Quantität Doppelchloridlösung hergestellt werden, ohne dass die Lösung oder die Filtration bei der letzten Probe mehr Zeit in Anspruch nahm, als bei der ersten. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 210.) *sp*

Die Elementaranalyse stickstoffhaltiger organischer Substanzen.

Von Francis Gano Benedict.

Es zeigte sich, dass bei Verbrennung von Verbindungen, welche Stickstoff an Sauerstoff gebunden enthalten, wie von Nitroverbindungen, Stickstoffoxyde auftreten, falls die Verbindungen nicht andererseits reducirende Gruppen enthalten. Die zur Reduction der Stickstoffoxyde gewöhnlich vorgelegten Kupferspiralen haben den Nachtheil, dass von der Reduction her leicht Wasserstoff oder kleine Mengen der verwendeten Alkohole in ihnen zurückbleiben. Verf. erzielte gute Resultate, wenn er der zu verbrennenden Nitroverbindung eine bekannte Menge reiner organischer Substanzen, wie Zucker oder Benzoesäure, zufügte. (Amer. Chem. Journ. 1900. 23, 334.) *sp*

Absorptionsapparate für organische Elementaranalyse. Von Francis Gano Benedict. (Amer. Chem. Journ. 1900. 23, 323.)

Die technische Bestimmung des Zinks. Von Albert H. Low. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 198.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Fremde Farbstoffe in der Milch.

Von Albert E. Leach.

Es kamen in amerikanischer Milch Caramel, Orlean und ein Anilinorange zur Beobachtung; eine Probe des letzteren wurde als ein Gemisch von Orange G und Echtgelb erkannt. Zum Nachweise dieser Zusätze werden 150 ccm Milch durch Hitze bei Gegenwart von Essigsäure coagulirt. In das Gerinnsel gehen Orlean und Anilinorange vollständig, Caramel theilweise über. Dasselbe wird durch Pressen von anhaftender Flüssigkeit befreit und, falls es gefärbt erscheint, mit Äther unter häufigem Schütteln stehen gelassen, bis alles Fett extrahirt ist. Orlean geht in den Aether über; der Verdunstungsrückstand desselben wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und auf ein kleines feuchtes Filter gebracht. Bei Anwesenheit von Orlean färbt sich dasselbe, und es kann dann durch Behandlung mit Stannochlorid die Rosenrothfärbung erzeugt werden. Das entfettete Coagulum wird mit conc. Salzsäure geschüttelt; bei Gegenwart von Caramel färbt sich die Säure tiefblau, während die Farbe des Coagulums unverändert bleibt, doch muss die Anwesenheit des Farbstoffs dann noch durch die bekannten Reactionen bestätigt werden. Bei Gegenwart von Anilinorange färbt sich dagegen das Coagulum selbst sofort rosenroth. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 207.) *sp*

6. Agricultur-Chemie.

Ueber die Eignung von Huminsubstanzen zur Ernährung von Pilzen.

Von Friedrich Reinitzer.

Als Huminsubstanzen im engeren Sinne bezeichnet man jene aus Torf und Ackererde dargestellten organischen Verbindungen des Humusbodens, welche sich wie schwache Säuren verhalten und dem Boden seine dunkle Farbe geben. Der Verf. stellte diese Substanz dar, indem er die ammoniakalischen Auszüge der verschiedenen Erden mit Salzsäure fällte und diesen Niederschlag sorgfältig auswusch. Alle diese Präparate und auch ihre Ammoniakverbindungen zeigten sich zur, wenn auch kümmerlichen, Cultur von Penicillium geeignet. Diese Präparate konnten jedoch noch sehr wohl freie lösliche Kohlenhydrate wie Gummiarten etc. aus den verwesenden Pflanzentheilen des Bodens enthalten. Durch andauerndes Hydrolysiren mit Salzsäure am Rückflusskühler wurden diese in Glukose verwandelt. Dann wurde das Humin äusserst sorgfältig

¹⁰⁾ Chem. News 1899. 79, 169.

gewaschen. Diese Präparate und auch ihre ammoniakalischen Lösungen zeigten sich für Pilze als alleinige Nahrung völlig unzugänglich, es waren also vorher in der That noch Kohlenhydrate vorhanden gewesen und hatten das Gedeihen des Pilzes ermöglicht. Geringer Zusatz von Zucker zum reinen Präparat bestätigte dies, die Pilze konnten nun auch die Huminsubstanzen aufschliessen und ihnen Stickstoff entziehen. Verf. kommt daher zu dem Schluss, dass die saprophytischen Humusbewohner, die Pilze und die Mykorrhizpflanzen, die Huminsubstanzen zur Deckung ihres Stickstoffbedarfs heranziehen können, dass diese jedoch zur Lieferung des Kohlenstoffs ungeeignet sind und dieser nur aus schon vorhandenen Kohlenhydraten gewonnen werden kann. — Zum Schlusse spricht der Verf. noch einige Vermuthungen über die Constitution der Huminsubstanzen aus. Auch das absolut von Kohlenhydraten befreite Humin zeigt die Fähigkeit, die Fehling'sche Lösung zu reduciren. Verf. nimmt daher in ihnen eine Aldehydgruppe an. Das aus Aldehyd mit Ammoniak gebildete braune Aldehydharz zeigt der Fehling'schen Lösung gegenüber noch seine Aldehydnatur, es enthält jedoch auch aromatische Gruppen. Diese sind auch im Humin vorhanden, was aus der Bildung von Humusstoffen aus mehrwerthigen Phenolen, Chinonen u. a. hervorgeht. Verf. vermuthet daher in den Huminsubstanzen aldehydharzähnliche Körper. (Bot. Ztg. 1900. 58, 59.) v

Nematoden-Vertilgung.

Von Schreiber.

Verf. spricht sich entschieden gegen den Gebrauch von Gaswässern aus, empfiehlt aber den des Ammoniumsulfates, und zwar in grossen wiederholten Dosen und unter weniger häufigem Anbaue der Rübe. (Journ. fabr. sucre 1900. 41, 16.) λ

Der Wurzelkropf der Zuckerrübe.

Von Bubák.

Wie Bubák bei Untersuchung eines umfangreichen Materiales fand, werden die sog. Wurzelkröpfe durch die Milbe *Histiostoma Feroniarum* (Duf.) hervorgerufen, deren Larven die Rüben anfressen und (wie in vielen analogen Fällen) durch Ausscheidung eines Enzyms den primären Kropf hervorrufen, dessen veränderte Gewebemasse vorzugsweise von neuen Milben aufgesucht wird, wodurch weitere Kröpfchen und schliesslich die charakteristischen Gesamttformen der Kropf-Conglomerate entstehen. Die Milben, die in jedem untersuchten Kropfe zu Tausenden vorgefunden wurden und anscheinend den Zucker der Gewebe verzehren, finden sich weder in gesunden Rüben, noch in den Wurzeln, an denen die Kröpfe sitzen, sondern nur im Gewebe der unverletzten Kröpfe selbst; sobald diese zerstört, durch Zersetzung beschädigt oder durch Mikroben inficirt werden, wandern die Milben aus. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1900. 24, 355.) λ

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Ueber Eiweisszerfall und Eiweissbildung in der Pflanze.

Von E. Schulze.

Bei der Keimung findet ein lebhafter Zerfall des Reserve-Eiweiss statt. Als ständiges Zerfallproduct tritt u. a. Asparagin auf, welches in den Blättern wieder zu Eiweiss verarbeitet wird. Bei jungen Keimpflänzchen von *Lupinus* findet sich nun in den ersten Tagen Leucin und Tyrosin, später verschwinden diese Amidosäuren, und es zeigt sich ein zunehmender Gehalt an Asparagin. Verf. hält daher, wenigstens in diesem Falle, Leucin und Tyrosin für die ersten Producte des Eiweisszerfalls, aus denen dann erst durch Umformung Asparagin gebildet wird. Leucin und Tyrosin sind zur Regeneration und Neubildung von Eiweiss sehr ungeeignet, das Asparagin wird jedoch mit grösster Leichtigkeit verarbeitet, wie schon Hansteen¹¹⁾ gezeigt hat. Dass jedoch Asparagin in anderen Fällen als directes Zerfallproduct auftreten kann, will Verf. nicht bestreiten. (D. bot. Ges. Ber. 1900. 18, 36.) v

Hefepresssaft und Fällungsmittel.

Von R. Albert und E. Buchner.

Durch Eintragen von frischem Hefepresssaft in ein Alkohol-Aether-Gemenge gelingt es, wie die Verf. schon mittheilten¹²⁾, die festen Bestandtheile in trockenem Zustand überzuführen, ohne Einbusse an Gährkraft, d. h. ohne Verlust an wirksamer Zymase. Der von Alkohol und Aether betreite Niederschlag erwies sich zwar in Wasser nicht völlig löslich, die trübe Flüssigkeit zeigte indessen gleich starke Wirkung wie der ursprüngliche Saft. Ein Abfiltriren der unlöslich gebliebenen Flöckchen führte aber mitunter zu nennenswerthen Verlusten an Gährkraft, welches Ergebniss die Verf. durch die Schwerlöslichkeit erst völlig getrockneter Zymase in Wasser zu erklären versuchten. In der That wurde jetzt durch Zusatz von Glycerin (Wittich's bekanntem Lösungsmittel für Enzyme) erreicht, dass die Lösung des Alkohol-Aether-Niederschlags auch nach dem Filtriren die frühere Gährkraft besitzt. Der fördernde Einfluss des Glycerinzusatzes beweist, dass es sich um Auflösung

¹¹⁾ Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 372.

¹²⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 66.

des wirksamen Stoffes handelt. Mit der Annahme von lebenden Protoplasmstückchen als Gährungsagens im Presssaft ist übrigens auch die Unempfindlichkeit der wirksamen Substanz gegen Alkohol und besonders gegen Aether unvereinbar; lebende Plasmasplitter müssen dadurch zugleich getödtet werden. Die Verf. bewiesen dies experimentell an frischer Bierhefe. — Wird die Glycerinlösung der Alkohol-Aether-Fällung aus frischem Presssaft abermals in Alkohol-Aether eingetropfelt, so resultirt ein Niederschlag von kaum verminderter Gährkraft; demnach ist 2-malige Fällung fast unschädlich für die Zymase. Eine Anreicherung des Niederschlags an Enzym findet daher aber auch nicht statt, offenbar weil die Beimengungen ebenfalls mit niedergezogen werden. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 971.) β

Ueber das Vorkommen von eigenthümlichen Krystallen in den Knochen von mit Nebennierensubstanz behandelten rachitischen Kindern.

Von Stoeltzner und Salge.

In allen 3 beobachteten Fällen derartiger Knochen wiesen die in üblicher Weise entkalkten Stücke Krystalle auf, welche sonst unter gleichen Umständen nie beobachtet worden sind. Dieselben sind in Alkohol nicht oder wenigstens sehr schwer, in Wasser ziemlich leicht löslich, haben ausserordentliche Affinität zum Silber(?) und krystallisiren aus wässrigem Alkohol unter Aufnahme von Krystallwasser in an der Luft leicht verwitternden Formen, welche vollkommen denen der Sperminkrystalle gleichen. (Berl. klin. Wochenschr. 1900. 37, 387.) sp

Kohlensäure-Assimilation und Chlorophyll. (Eine Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse.) Von F. Czapek. (Bot. Ztg. 1900. 58, 60.)
Einwirkung gewisser Alkaloide auf *Paramecium*. Von E. V. Wilcox. (Pharm. Review 1900. 18, 113.)

Klinische Beobachtungen über die Ammoniak-Ausscheidung durch den Harn. Von L. Michaelis. (D. med. Wochenschr. 1900. 26, 276.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Reinigung des Wassers durch Halogene.

Von F. Malméjac.

Aus den Versuchen des Verf., deren Resultate er in einer Tabelle zusammengestellt hat, geht u. A. Folgendes hervor: Im Allgemeinen zerstören die angewandten Oxydationsmittel (Chlor, Brom, Jod) nur höchst unvollkommen die organische Substanz; Chlor, welches noch am meisten oxydirt, entfernt nur 25 Proc. Alle Körper vermindern recht beträchtlich die Zahl der im Versuchswasser enthaltenen Keime; so fiel die Keimzahl von 17 500 auf 300 nach der Reinigung mittels Chlor, auf 190 nach der Reinigung mittels Brom und auf 90 nach der Reinigung mit Jod (in alkoholischer Lösung angewandt). Die verschiedenen Verfahren, welche die Halogene als Grundlage haben, sind einfach, doch sind Chlor und Brom schwieriger zu handhaben als Jod. Letzteres ist überhaupt wohl vorzuziehen. (Journ. Pharm. Chim. 1900. 6. Sér. 11, 364.) β

Ueber den Werth der Hankin'schen Methode zum Nachweis von Typhusbacillen im Wasser.

Von Paul Hilbert.

Die Methode¹³⁾ leistet gute Dienste bei Abwesenheit von *Bacterium coli*; es gelingt alsdann selbst bei stärkster Verdünnung noch der Nachweis des Typhusbacillus. Ist aber *Bacterium coli* gleichzeitig im Wasser enthalten, so wird selbst bei grossem Reichthum an Typhusbacillen nur jenes gefunden. (Centralbl. Bakteriol. 1900. 27, 526.) sp

Eine einfache Vorrichtung zum Abfüllen der Nährgelatine.

Von R. J. Petri.

Der zur Aufnahme der Gelatine dienende Trichter ist durch einen mittels Quetschhahnes verschliessbaren kurzen Schlauch mit einem Glasröhrchen verbunden, welches durch einen doppelt durchbohrten Kork führt. In dessen anderer Bohrung befindet sich ein kurzes, gebogenes Röhrchen mit Watteverschluss. Der Kork wird auf ein Röhrchen aufgesetzt, dass am unteren Ende eine kleine Oeffnung hat und leicht aus einem Reagensglas hergestellt werden kann. Ein Papierstreifen an demselben bezeichnet den Raum von 10 ccm. Bis zu dieser Marke lässt man, die untere Oeffnung verschliessend, Gelatine einfliessen, welche man dann nach Schliessen des Quetschhahnes in das zu füllende Röhrchen überführt. (Centralbl. Bakteriol. 1900. 27, 525.) sp

Oxalsäurebildung durch Bakterien.

Von W. Zopf.

Um zu ermitteln, ob die Bakterien in ähnlicher Weise wie so viele Pilze im Stande sind, kohlenstoffhaltige Substanzen zu Oxalsäure zu oxydiren, cultivirte der Verf. mehrere Bakterienarten, welche Aethylalkohol zu Essigsäure oxydiren, auf Gelatine (10 Proc.) mit Pepton (1 Proc.) und Fleischextract (1 Proc.) und setzte 2—3 Proc. Traubenzucker als oxydirbaren Stoff hinzu. Nach einer Woche zeigten sich

¹³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 374.

Calciumoxalat-Krystalle. Culturen ohne Traubenzucker ergaben keine Spur des Salzes, die Oxalsäure war daher aus dem ersteren entstanden. (D. botan. Ges. Ber. 1900. 18, 32.) *v*

Weitere Beiträge zur Kenntniss der säurefesten Bakterien.

Von Otto Korn.

Verf. fand in Butterproben ausser einem bereits früher¹⁴⁾ beschriebenen säurefesten Stäbchen ein zweites, das sowohl von allen bisher in Butter aufgefundenen als von den von Moëller beschriebenen Arten verschieden ist und dem echten Tuberkelbacillus näher steht, während ihn seine Form deutlich davon unterscheidet. Diese Art, *Mycobacterium lacticola friburgense*, konnte bisher im Gelatinestich bei Zimmertemperatur nicht zu deutlich sichtbarem Wachstum gebracht werden. Für Mäuse ist der Bacillus nicht pathogen, bei Kaninchen ruft er pathologische Bildungen hervor, welche vollkommen denen echter thierischer Tuberkulose gleichen. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. 27, 481.) *sp*

I. Beitrag zur Aetiologie der Geschwülste.

Von Max Schüller.

Verf. fand regelmässig in allen untersuchten Carcinomen und Sarkomen meist ovale blasige Körper von goldgelber bis bräunlicher Farbe, aus einer relativ derben, widerstandsfähigen, stark lichtbrechenden Hülle oder Kapsel von glänzend heller Farbe mit meist dunklerem, zuweilen deutlich gekörntem Inhalt, um das Drei- bis Mehrfache grösser als rothe Blutkörperchen. Dieselben lassen sich auch züchten, wobei das Geschwulstgewebe selbst als Nährboden benutzt wurde. Ob diese Gebilde pflanzlicher oder thierischer Natur sind, ist noch nicht sicher festgestellt; Verf. neigt zu der Ansicht, dass es sich um Protozoen handelt. Thierversuche zur Klarstellung der ätiologischen Bedeutung sind noch nicht abgeschlossen, scheinen aber auf eine solche hinzuweisen. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. 27, 511.)

Angedehnte Krebsreger sind schon so oft entdeckt worden, dass man die näheren Mittheilungen, sowie Bestätigung von anderer Seite abwarten muss. *sp*

II. Beitrag zur Kenntniss der Syphilis-Aetiologie.

Von Max Schüller.

Auch bei den verschiedenen Formen der Syphilis fand Verf. denen in den Geschwülsten ähnliche, aber anscheinend nicht gleiche cultivirbare Organismen in verschiedenen Entwicklungsstadien. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. 27, 516.) *sp*

10. Mikroskopie.

Ein neues Präparirmikroskop.

Von R. Pfeiffer.

Das neue Instrument wurde construirt, um aufrechtes Bild, möglichst grosse Objectdistanz, grosses Gesichtsfeld und genügende Vergrösserung zu vereinigen. Es ist ein gewöhnliches zusammengesetztes Mikroskop, bei welchem das Bild auf dem Wege zum Ocular ganz wie bei den bekannten Zeiss'schen Doppelfernrohren durch Prismen aufgerichtet wird. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. 27, 535.) *sp*

Zur Gonococcenfärbung.

Von E. Homberger.

Ebenso gute Resultate wie mit dem neuerdings empfohlenen Neutralroth erzielt Verf. mit dem Kresylechtviolett von Leonhardt. Für Deckglaspräparate wird Lösung 1:10000 benutzt, welche andere Bakterien theils gar nicht, theils nur ganz schwach färbt. Für Untersuchung von Gewebsschnitten dient 1-proc. Lösung. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. 27, 533.) *sp*

Mikroskopische Untersuchung des Harns, Auswurfs und Blutes. Von L. Napoleon Boston. (Amer. Journ. Pharm. 1900. 72, 170.)

Bakterienfärbung in gleichzeitig nach van Gieson's Methode behandelten Schnitten. Von Georges Dreyer. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. 27, 534.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Die Einwirkung von Ammoniumchlorid auf Analcit und Leucit.

Von F. W. Clarke und George Steiger.

Die Verf. zeigten kürzlich, dass Analcit von Nova Scotia beim Erhitzen mit Chlorammonium einen Theil des Natriums abgab und Ammoniak in bestimmbarer Menge aufnahm. Die Versuche wurden auf gut krystallisirten Analcit vom North Table Mountain in Colorado ausgedehnt. In der ersten Versuchsreihe, beim Erhitzen mit der 4-fachen Menge Chlorammonium in offenem Tiegel, wurden ähnliche Resultate wie früher erhalten; bei langem Erhitzen scheint wieder Abnahme des Ammoniakgehaltes einzutreten. Der Austausch von Na gegen NH₄ war z. Th. weitergehend als bei den früheren Versuchen, betrug aber doch höchstens ungefähr die Hälfte des Natriums. In einer zweiten Reihe wurde dann in geschlossenem Rohr 4—11 Std. auf 350° erhitzt. Hierbei wurde

¹⁴⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 250.

fast vollkommener Austausch erzielt. Der unlösliche Rückstand hatte die Zusammensetzung eines Anhydro-Ammonium-Analcits NH₄AlSi₂O₆. Mehr Ammoniak wird auch beim Erhitzen mit freiem Ammoniak unter Druck nicht aufgenommen. Durch Kochen mit Natronlauge lässt sich der umgekehrte Austausch durchführen. Das früher im offenen Tiegel erhaltene und als HN₂NH₄Al₂Si₂O₄ angesprochene Product wird jetzt als Gemisch von Natrium- und Ammonium-Analcit betrachtet. — Ganz entsprechende Resultate wurden beim Leucit erhalten. Hier wurden Kalium und Natrium fast vollständig gegen Ammonium ausgetauscht. Es wurde dann versucht, den resultirenden Ammonium-Leucit durch Schmelzen mit Calciumchlorid in das entsprechende Kalksalz CaAl₂Si₂O₁₂ überzuführen. Chlorammonium wurde dabei verflüchtigt, das restirende Product wich aber in der Zusammensetzung von dem gesuchten nicht unwesentlich ab, es war offenbar noch ein Gemisch, dem Maskelynit sich nähernd. Die Reaction wurde dann auf eine ganze Anzahl von Silicaten ausgedehnt. Sie scheint ziemlich allgemein zu sein, verläuft aber mehr oder weniger vollständig. Das Verhalten der Ammoniumsilicate beim Erhitzen kann Aufschluss über die Constitution geben. Die beim Ammoniumanalcit in dieser Beziehung gemachten Beobachtungen stehen mit der Annahme eines wahren Metasilicates nicht im Einklang. (Chem. News 1900. 81, 187.) *sp*

Petroleum in Californien.

Von W. L. Watts.

1855 soll Andreas Pico für die San Fernando Mission zuerst Petroleum destillirt haben, das Rohöl stammte von Pico cañon bei Newhall in Los Angeles. In dieser Zeit wurden auch Versuche zur Petroleumgewinnung in La Brea und zu Carpenteria (Santa Barbara) gemacht. 1887 waren nur 4 Petroleumgesellschaften vorhanden. 1889 betrug die Production 303 220, 1898 2 249 088 Barrels. Die Vorkommen finden sich hauptsächlich im Eocän und Neocän. Geologische Störungen erschweren sehr das Studium der Oelzone. Die californischen Oelfelder liegen in den Districten Los Angeles, Ventura, Santa Barbara, Kern, Kings und Fresno. Nördlich von San Francisco sind keine Oelfelder angetroffen worden. In dem Los Angeles-Oelfelde finden sich auf einem Gebiete von 2 1/2 Meilen Länge und 1/4 Meile Breite 1100 Bohrlöcher. Die Formation, in welcher die Bohrlöcher stehen, ist ein Streifen ölführenden Sandsteins. Während das Petroleum der Oststaaten hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe besteht, weist die Zusammensetzung des californischen Petroleums hauptsächlich Kohlenwasserstoffe mit mehr Kohlenstoff auf, als die entsprechenden Glieder der Paraffinreihe enthalten. Nur ein kleiner Theil des californischen Petroleums lässt sich auf Leuchtöl verarbeiten; dagegen lassen sich andere Producte daraus gewinnen. Hauptsächlich kann es als Heizmaterial dienen, da 2 1/2—4 Barrels Petroleum 1 t gute Kohle ersetzen können. Die Bedeutung der Petroleum-Industrie liegt also hier hauptsächlich darin, den Kohlen-Import aus dem Auslande einzuschränken. (Transact. Amer. Instit. of Min. Engin., California Meet. 1900.) *nn*

12. Technologie.

Salpetersäure-Gewinnungs-Verfahren von Lyte und Lunge.

Von Julius L. F. Vogel.

Bisher gewinnt man Salpetersäure durch Erhitzen von Natriumnitrat und Schwefelsäure. Die abdestillirende Salpetersäure wird condensirt, als Rückstand bleibt eine äquivalente Menge fast werthloses Natriumsulfat. M. Lyte und G. Lunge ist es nun gelungen, ein Verfahren ausfindig zu machen, bei dem das rückständige Natrium in einer werthvolleren Form erhalten wird. Man erhitzt Natriumnitrat und Eisenoxyd in einem Strom von Dampf und Luft; die Salpetersäure wird in der Form von Stickoxyden angetrieben und kann im Contact mit Wasser als Salpetersäure gewonnen werden. Im Rückstande bleibt eine Verbindung aus Natrium und Eisen, welche beim Behandeln mit kochendem Wasser eine Lösung von Aetznatron und einen Niederschlag von Eisenoxyd ergibt, welcher letzterer wieder in den Process zurückgeht. Das Verfahren gab beim Experimentiren in kleinem Maassstabe sehr gute Resultate. Versuche im Grossen hat das „Chemical and Electrolytic Syndicate“ unter der Leitung von O. J. Steinhardt in London ausgeführt. Zuerst wurde als Apparat ein verticaler Gusseisencylinder mit falschem Boden für den Eintritt von Luft und Dampf verwendet. Dieser und andere Apparate hatten nicht den erwünschten Erfolg, schliesslich ergab sich, dass ein brauchbares Resultat nur erzielt werden könne, wenn das Material in geringen Quantitäten, fein zerkleinert, durch den Apparat geht und zwar so, dass dieselbe Portion mehrmals mit der vom Feuer bestrichenen Seite in Berührung kommt. Der Apparat muss gasdicht sein, und selbstthätige Aus- und Eintragsvorrichtung besitzen. Die jetzige Einrichtung besteht aus einem rotirenden, geneigt liegenden Gusseisencylinder von 45 cm Durchmesser mit 16 innen angegossenen, radialen, 2,5 cm langen Rippen. Eine Strecke von 1,80 m des Rohres liegt im Feuerraum. Viel Schwierigkeiten bot die Aufgabe, den Apparat gasdicht zu halten. Da das Material gern an den Seiten festhängt, so klopfen Hämmer auf den Cylinder. Es ergab sich, dass das Natrium-Eisensalz an löslichen

Salzen enthielt: 16,2 Proc. Na_2O oder 20,9 Proc. NaOH , 0,4 Proc. NaNO_3 , 1,4 Proc. Na_2SO_4 . Von den Natriumsalzen sind also 92 Proc. NaOH , 1,7 Proc. NaNO_3 , 6,3 Proc. Na_2SO_4 . Letzterer Gehalt ist darauf zurückzuführen, dass das benutzte Eisenoxyd schwefelhaltig war. Die ganzen Versuche erstrecken sich erst über 3 Jahre, so dass über Einzelheiten noch kein abschliessendes Urtheil gefällt werden kann. (Eng. and Mining Journ. 1900. 69, 408.) nn

Zur Chemie des Portlandcementes.

Von F. Hart.

Verf. setzte seine auch an dieser Stelle schon besprochenen Versuche, die synthetische Zusammensetzung des Portlandcementes und die Ursachen der Erhärtung des Cementes aufzuklären, fort und behandelte Cement in 3 getrennten Proben, dessen Erhärtungsprocess, um die Aufnahme von Kohlensäure auszuschliessen, 3 Monate lang über verdünnter Kalilauge im Exsiccator vor sich gegangen war, 14 Tage lang, 28 Tage lang und während 6 Wochen in einem Glaskolben mit 10-proc. alkoholischer Jodlösung unter täglichem Umschütteln. Die erste Probe zeigte nach 14 Tagen 22,5 Proc. gelösten Aetzkalk, die zweite Probe nach 4 Wochen 25,92 Proc. gelösten Aetzkalk und die dritte Probe nach 6 Wochen 28,7 Proc. gelösten Aetzkalk. Es enthalten somit in Uebereinstimmung mit Meyer-Malstatt die Portlandcement-Klinker bedeutende Mengen von freiem Aetzkalk, und er dürfte der wichtigste Bestandtheil derselben sein. Die Frage, warum so bedeutende Mengen freien Aetzkalkes im Cementklinker nicht gefährlich sind, ist dadurch zu erklären, dass der im Cementklinker vorhandene freie Aetzkalk gesintert, krystallinisch ist, während der im Schwachbrand vorhandene oder auch der Luftkalk nicht gesintert, amorph ist. Jener zeigt beim Anmachen mit Wasser schwache Erwärmung und grosse Erhärtung, dieser starke Erwärmung und keine Erhärtung. Gesintertes, krystallinischer Aetzkalk und amorpher sind chemisch-analytisch gleich, chemisch-physikalisch völlig verschieden; dasselbe ist der Fall zwischen den Kalkhydraten, je nachdem sie aus gesintertem Aetzkalk oder amorphem sich gebildet haben. Die Frage, weshalb Portlandcement so bedeutende Festigkeit annimmt, ist natürlich hiermit nicht gelöst. (Thonind.-Ztg. 1900. 24, 188.) τ

Herstellung von porösen Körpern aus plastischem Material.

Von K. Ochs.

Um aus Cement, welcher nach dem Erhärten eine geringe Eigenporosität besitzt, poröse Körper herstellen zu können, muss man denselben mit Zuschlägen versehen, die man nach dem Abbinden wieder entfernen kann, so dass nun also ein poröser Körper zurückbleibt. Derartige Zusatzmittel dürfen das Abbinden des Cementes nicht nachtheilig beeinflussen und müssen sich auf einfache Weise aus dem erhärteten Material wieder entfernen lassen. Da wasserlösliche Salze gegen das Abbinden des Cementes meistens nicht indifferent sind, so macht man sie dadurch unschädlich, dass man sie nach dem dem Verf. geschützten Verfahren mit einem wasserunlöslichen, das Abbinden des plastischen Materials nicht störenden Ueberzug aus Paraffin, Wachs oder dergl. versieht. Nach der Erhärtung erfolgt zunächst die Entfernung des Ueberzugstoffes durch Auslaugen, Ausschmelzen etc. und dann die Extraction des Salzes. (Thonind.-Ztg. 1900. 24, 314.) τ

Zur Kenntniss der Eigenschaften des Glycerins.

Von H. Struve.

Aus des Verf. Versuchen ergeben sich folgende Schlüsse: Das reinste Glycerin des Handels enthält 6—8 Proc. Wasser. Beim Trocknen unter der Luftpumpe verliert das käufliche Glycerin nicht seinen ganzen Wassergehalt, sondern dasselbe hält noch 1,52 Proc. Wasser zurück. Möglichst entwässertes Glycerin ist sehr hygroskopisch und nimmt aus der Luft nach und nach 17,46 Proc. Wasser auf. Wird Glycerin mit Wasser destillirt, so verflüchtigen sich mit den Wasserdämpfen auch kleine Mengen Glycerin, ein Resultat, welches mit den Beobachtungen von Gantter im Widerspruch steht. (Ztschr. anal. Chem. 1900. 39, 95.) st

Abscheidung von Nichtzuckerstoffen aus Rübensaft.

Von Rümpler.

Ein sehr geeignetes Fällungsmittel solcher Stoffe fand Verf. im Zinkvitriol und behält sich eine nähere Erforschung der abgeschiedenen, meist leicht rein und krystallinisch zu gewinnenden Substanzen vor; es befinden sich unter diesen Eiweiss, Lecithin, Cholesterin (?) und verschiedene gut krystallisirende Pflanzensäuren. (D. Zuckerind. 1900. 25, 592.) λ

Rübensaft-Reinigung durch Silicat.

Von Harm.

Das angewendete Präparat, das „bindungsfähige Kieselsäure“ enthält und mittels dieser die Nichtzuckerstoffe und besonders die Alkalien ausscheiden soll, muss erst noch fabrikmässig hergestellt werden und dürfte, da ein Zusatz von 0,5 Proc. auf Rübe genügt, pro 100 kg Rüben nur ca. 2 Pf kosten; diese Ausgabe soll aber durch geringeren Kalk- und Tücher-Verbrauch, bessere Säfte und Zucker, Mehrverarbeitung etc. reichlich wieder gedeckt werden. Das Silicat wird mittels eines be-

sonderen, einfachen und nicht kostspieligen Apparates direct den Rohschnitzeln zugesetzt und soll während der Diffusion eine Abscheidung von Nichtzucker und bis 39 Proc. der Alkalien bewirken, vorausgesetzt, dass das benutzte Betriebswasser kalkfrei ist, da sonst zunächst Kalksilicat entsteht. (D. Zucker-Ind. 1900. 25, 591.)

Es ist bedauerlich, dass der Verf. als Stütze seiner Behauptungen nur (was er jedoch selbst ausdrücklich angiebt!) Differenz-Berechnungen anführen konnte, die sich auf verschiedene Campagnen beziehen und daher alle längst bekannten Mängel derartiger Vergleiche an sich tragen; es kann eben nie überzeugend dargethan werden, dass die auf M und Pf berechnete Differenz gerade dem benutzten Verfahren und ihm allein zuzuschreiben ist, und doch käme es darauf gerade an! λ

Elektrische Saftreinigung nach Say-Gramme.

Von H. Sch.

Das Verfahren hat weitere Fortschritte gemacht und wurde auch auf Säfte angewendet, die durch Einwerfen eines geringwerthigen Rohrzuckers (etwa 100 Proc. des im elektrolysirten Rohrsaftes enthaltenen) concentrirt waren. Verf. sagt wörtlich: „Die Rohrsäfte haben nach dem Verlassen der Elektrolyse eine schmutzig-grüne Farbe und enthalten Eisenverbindungen, die derartig reinigend und entfärbend auf die Zuckerlösung wirken, dass die concentrirten Säfte, nach einer schwachen Behandlung mit schwefliger Säure, aus den Filterpressen direct in die Raffinerie gelangen, um hier ohne Weiteres auf Block- oder Würfelzucker verkocht zu werden.“ (D. Zuckerind. 1900. 25, 622.) λ

Ueber Krystallisation in Bewegung.

Von . . . er.

Verf. theilt in ausführlicher Weise, auf genaue Zahlenbelege gestützt, seine Erfahrungen bei der Aufarbeitung von Erst- und Nachproducten nach Bock's Verfahren mit und erklärt sich sowohl in technischer als in finanzieller Richtung als durchaus befriedigt. (Centrabl. Zuckerind. 1900. 8, 583.) λ

Ueber das Abkühlen der Füllmassen.

Von Gallet.

Die von Fouquet jüngst gegebenen Formeln werden für unrichtig erklärt und durch abgeänderte (auch nicht hypothesenfrei abgeleitete) ersetzt. (Sucr. indigène 1900. 55, 482.) λ

Ueber Kochen, Rühren und Schleudern der Füllmassen.

Von Roppe.

Verf. bespricht verschiedene Umstände, die während dieser Phasen der Fabrikation nachtheilig zu wirken pflegen, und giebt eine Tabelle der Grade Brix gesättigter Zuckerlösungen verschiedener Reinheiten (100—55) bei verschiedenen Temperaturen (35—100°), die man benutzen soll, um die richtigen Grenzen der Concentration und der Abkühlung inne zu halten. (Sucrerie Belge 1900. 28, 373.) λ

Vortheile der Granulir- und Melassenentzuckerung nach Steffen.

Von Cerny.

Verf. bespricht diese (in Oesterreich noch weniger bekannten) Verfahren in sehr sanguinischer Weise und glaubt, einen Mehrgewinn von 20 kr. auf 1 Mtr.-Ctr. Rübe in Aussicht stellen zu können. Seine Ansichten werden jedoch von Broz, Stolc, Jarkowsky und Herles in technischer und finanzieller Beziehung wesentlich rectificirt; besonders wird auch auf die Schwierigkeiten und Kosten der heute unumgänglich nöthigen Eindampfung der Restlaugen hingewiesen. Nach Stolc ist ein Gewinn unter diesen Umständen, und wenn zutreffende Zahlen für die Kosten eingesetzt werden, überhaupt nicht zu erwarten. (Böhm. Ztschr. Zucker-Ind. 1900. 24, 386.)

Die beiden österreichischen Fabriken, die obige Arbeitsweise befolgten, sollen finanzielle Vortheile nicht erzielt und ihre Rüben keineswegs besser verwerthet haben als die benachbarten Fabriken, die Rohrzucker erzeugten. λ

Wohl's Bleiverfahren zur Melassenentzuckerung.

Von Huck.

Huck beschreibt dieses Verfahren in seiner jetzigen Gestalt und glaubt, dass es viele grosse Vortheile biete und vorzügliche Ergebnisse verspreche. (D. Zuckerind. 1900. 25, 594.)

Nach anderen Berichten sollen gewisse technische Schwierigkeiten immer noch nicht überwunden sein, und Betriebs- und Ausbeute-Zahlen, die endgültige Schlüsse gestatten, noch nicht vorliegen. λ

Ueber Schnitzelpressen.

Von Pini.

Das Referat des Verf. und die anschliessende Discussion lassen erkennen, dass man dem wichtigen Ziele, die Schnitte, ohne sie zu zerreißen, zu möglichst hoher Trockensubstanz abzupressen, wieder näher gekommen ist. Von den verschiedenen neuen Constructionen (Selwig & Lange, Sudenburger und Bromberger Maschinenfabrik, Bendel, Bergreen etc.) scheint besonders die letztere, die

konische gepresste Drahtmäntel anwendet, viel versprechend und wird sehr gelobt. (D. Zuckerind. 1900. 25, 586.)

Nach Selwig hat das Patentamt die Erfindung der Bromberger Maschinenfabrik patentirt, die nümliche, schon vor zwei Jahren eingereichte Erfindung Mackensen's damals aber abgewiesen — „ein eclatantes Beispiel, wie auf dem Patentamte oft verfahren wird.“

Elemente der Theorie der Explosivstoffe. Von Emile Sarrau. (Rev. gén. de Chim. pure et appliq. 1900. 2, 282.)

Die Beurtheilung der Dampfmaschine hinsichtlich ihres Dampfverbrauches. Von E. Meyer. (Ztschr. Ver. d. Ingenieure 1900. 44, 539.)

Glühstrümpfe mit Selbstzünd. Von L. Pierron. (Rev. Phys. Chim. 1900. 4, 158.)

14. Berg- und Hüttenwesen.

Verwendung von

flüssigem Brennstoff für hüttenmännische Zwecke in Russland.

Von J. Preiner.

Während bisher Petroleum nur zur Kesselheizung verwendet wurde, findet dasselbe in Russland neuerdings auch Anwendung als Brennstoff in der Eisen-Industrie. Die Petroleumfeuerung steht in Anwendung bei Martin- und Tiegelstahlöfen, bei Puddel-, Schweiss- und Glühöfen, nur bei Schachtöfen ist Petroleumfeuerung nicht anwendbar, weil zur Lockerung der Schmelzsäule fester Brennstoff nöthig ist. Von der in Baku gewonnenen Rohölmenge geht die Hälfte als Petroleumrückstände (Masut) in den Handel; diese haben ein specif. Gewicht von 0,95 und einen Brennwerth von 11 000 c, sie ersetzen also die doppelte Menge guter Braunkohle. 100 kg Naphtharückstände kosten in Baku ca. M 1, durch den Transport aber z. B. in Moskau M 3,50. In den mit Naphtha betriebenen Hüttenwerken giebt es keine rauchenden Essen, keinen Rost und Generator, keinen Russ und Asche, das Brennmaterial kommt in geschlossenen Röhren bis zur Feuerungsstelle. Die Naphthafeuerungen lassen sich am besten in 3 Gruppen eintheilen, je nach den Apparaten, mit denen die Naphtha dem Verbrennungsraume zugeführt wird, nämlich: die Schalen-Feuerung, die Tropfen-Feuerung und die Forsunken-Feuerung. Erstere Art hat im Mauerwerk 3—5 rechteckige gusseiserne Schalen, welche durch eine Rohrleitung beständig gefüllt gehalten werden. Zwischen je zwei Schalen befindet sich ein Schlitz, durch den die zur Verbrennung nöthige Luft strömt. Die Feuerung ist die einfachste, aber am wenigsten ökonomische; sie wird benutzt für Brennöfen von Kalk, Thon, Ziegeln, für das Schmelzen in Tiegeln von Kupfer und anderen Metallen; mit vorgewärmter Verbrennungsluft lässt sich aber auch Tiegelstahl erzeugen. Besser ist die Tropfen-Feuerung; hier fliesst die Naphtha in Tropfen oder dünnen Strahlen durch Röhren oder Schlitz, kommt mit der Luft in innige Berührung, verbrennt leichter und giebt rascher hohe Temperaturen. Diese Feuerung steht mit bestem Erfolge in Anwendung bei Glüh- und Schweissöfen. Bedienung ist ganz unnöthig. Bei diesen beiden Feuerungsarten wird der Brennstoff erst in einem eigenen Verdampfungsraum vergast. Dies ist nicht der Fall, wenn die Heizung mittels Forsunken geschieht. Die Forsunka ist ein Zerstäubungsapparat für Naphtha, der ursprünglich nur mit Dampf, jetzt auch mit Pressluft betrieben wird. In der Regel sind es zwei in einander gesteckte Röhren, durch deren innere die Naphtha, durch die äussere Dampf oder Luft strömt. Die Vergasung und Verbrennung geschieht im Ofen selbst. Die Feuerung ist ideal einfach, es lassen sich die verschiedensten Temperaturen erreichen, und der Flamme kann jede Richtung und Gestalt gegeben werden. Die Forsunken erhalten auch spiralförmige Mündung, wodurch die Flamme die Form eines Kegels erhält. Diese Feuerungsart steht in Verwendung bei allen Arten Schmelzöfen für Schweiss- und Flusseisen, also bei Puddel- und Martinöfen, auch bei Tiegelstahlöfen. Man baut jetzt Martinöfen, in die man Naphtha direct einbläst, und die nur 2 Kammern zur Vorwärmung der Luft besitzen. (Stahl u. Eisen 1900. 20, 424.) *nn*

Die Umwandlung des Kleingefüges beim Eisen und Kupfer durch Formveränderung im kalten Zustande und darauf folgendes Ausglühen. Von E. Heyn. (Ztschr. Ver. d. Ingenieure 1900. 44, 441, 503.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

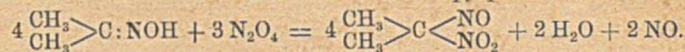
Ueber die elektrolytische Oxydation von Ketoximen — eine neue Bildungsweise aliphatischer Nitrosoverbindungen.

Von Julius Schmidt.

Nachdem Verf. die Versuche von V. Meyer, R. Scholl und Piloty zur Darstellung von Nitrosoverbindungen kurz erwähnt hat, theilt er mit, dass auch die elektrolytische Oxydation der Ketoxime ein geeignetes Mittel ist zur Gewinnung von Nitrosoverbindungen. Die Ketoxime erleiden bei der Elektrolyse in verdünnter schwefelsaurer Lösung eine Zersetzung derart, dass Pseudonitrole entstehen neben anderen Nitrosoverbindungen, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Näher beschrieben wird die Elektrolyse des Acetoxims. Als Zersetzungszelle wurde eine Thonzelle von ca. 200 ccm Inhalt angewandt, welche den Anodenraum bildete und in einem Becherglase von ca. 500 ccm Inhalt,

dem Kathodenraume, stand. Als Anode diente ein cylindrisch geformtes Platinblech in der Thonzelle von 150 qcm Oberfläche, als Kathode ein starker Platindraht im Becherglase. Die Temperatur im Anodenraume darf nicht über +10° steigen. Angewendet wurde ein Strom von 0,5—0,8 A.; die Badspannung schwankte zwischen 3,5 und 4 V. Hierbei erhielt Verf. zunächst eine feste Verbindung, weisse, glänzende Krystalle, die bei 76—77° zu einer intensiv blauen Flüssigkeit schmelzen und als Propylpseudonitrol $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO} \end{matrix}$ identificirt wurden. Die

Reaction verläuft wahrscheinlich folgendermassen: Ein Theil des Acetoxims wird bei der Elektrolyse unter Abgabe von Stickstoffoxyden (insbesondere Stickstoffperoxyd) zerfallen, und diese letzteren werden im statu nascendi noch unverändertes Acetoxim in Propylpseudonitrol überführen:



Diese Bildungsweise der Pseudonitrole hat nur theoretisches Interesse. Weiter entsteht bei der Elektrolyse des Acetoxims eine ölige Nitrosoverbindung von sehr leicht zersetzlicher Natur. Aus dem Reactionsproducte konnte Verf. mit vieler Mühe ein ausserordentlich stechend riechendes, blaues Oel isoliren, welches nach der Analyse die Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$ besitzt. — Aehnlich wie Acetoxim verhalten sich Homologe desselben, z. B. Diäthylketoxim, Methyläthylketoxim. Die Versuche werden fortgesetzt. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 871.) *β*

Ueber die elektrolytische Reduction des p-Nitranilins.

Von H. Sonneborn.

Verf. hat den Einfluss der Acetylyring des p-Nitranilins bei der elektrolytischen Reduction untersucht. Er wandte das Verfahren von Elbs¹⁵⁾ an, sorgte nur dafür, dass durch Zusatz von Essigsäure die Kathodenflüssigkeit, die z. B. aus 10,8 g p-Nitracetanilid, 175,0 ccm Alkohol (90-proc.) und 5 g Natriumacetat bestand, neutral gehalten wurde. Die Anodenflüssigkeit war kalt gesättigte Sodalösung. Beide wurden während der Elektrolyse auf dem Wasserbade heiss erhalten. Das Product war zunächst Diacetyl-p-diamidoazoxybenzol, das durch Verseifung in p-Diamidoazoxybenzol verwandelt wurde. Die elektrolytische Reduction einer mit Essigsäure deutlich angesäuerten Kathodenflüssigkeit, die mit derselben oder einer etwas grösseren Stromdichte ausgeführt wurde, ergab p-Phenylendiamin als Acetylderivat, neben wenig essigsauerm p-Phenylendiamin, aber keinen Azoxykörper. War dagegen die Kathodenflüssigkeit schwach alkalisch, so trat eine erhebliche Verminderung der Bildung von Diacetyl-p-diamidoazoxybenzol ein unter entsprechender Vermehrung der Bildung von p-Phenylendiamin. Die Untersuchung der Mutterlauge nach Entfernung des Diacetyl-p-diamidoazoxybenzols ergab als Hauptbestandtheil Acetyl-p-phenylendiamin, dessen Bildung als die Hauptreaction angesehen werden muss. Der schwer lösliche Azoxykörper liess sich direct nicht weiter reduciren. Nachdem aber die Acetylgruppen verseift waren, liess sich das erhaltene p-Diamidoazoxybenzol leicht auf elektrolytischem Wege mit Natriumacetat als Elektrolyten in p-Diamidoazoxybenzol und die entsprechende Hydrazoverbindung überführen. (Ztschr. Elektrochem. 1900. 6, 509.) *d*

Lichterscheinung an Aluminiumelektroden.

Von W. S. Andrews.

Verf. beobachtete an zwei entgegengesetzt geschalteten Aluminium-Kohlezellen, deren Flüssigkeit eine Lösung von Seignettesalz war, eine eigenthümliche Lichterscheinung, als er einen Wechselstrom von 60 Wechsellern hindurchleitete. Betrug die Spannung 90 V., so wurden die Theile der Aluminiumplatten, welche von der Lösung bedeckt oder mit Salz überzogen waren, leuchtend, bei 120 V. erschien eine Anzahl Lichtpunkte auf der leuchtenden Oberfläche, welche zugleich heller wurde. Während mit steigender Spannung auch die Helligkeit der Lichtpunkte wuchs, trat etwa bei 150 V. ein singendes Geräusch auf, das wohl von dem Auftreten von Gasbläschen auf der Aluminiumoberfläche herrührte. Höher als 165 V. konnte die Spannung nicht getrieben werden, weil dann die Platten zu heiss wurden. Verf. glaubt, dass die Erscheinung zur Erklärung des Vorganges beim elektrischen Schweiessen und beim Wehnelt-Unterbrecher beitragen könne. (Electr. World and Engineer. 1900. 35, 431.) *d*

Hughes-Apparate mit Elektromotorantrieb der vereinigten Telephon- und Telegraphenfabrik Czeija Nissl & Co.

Die bisherige Benutzung von Elektromotoren beim Betrieb der Hughes-Apparate beschränkte sich darauf, die dazu nöthigen Gewichte zu heben. Nummehr werden die Motoren direct zum Betrieb der Apparate benutzt, auf die sie durch ein Zahnrad einwirken, das mit den übrigen Apparattheilen durch eine genügend starke Spiralfeder verbunden ist. Die nach Ingangsetzung des Motors zusammengedrückte Feder nimmt dann das den Apparat treibende Rad mit. (Oesterr. Ztschr. Elektrochem. 1900. 18, 190.) *d*

Eine neue Brückenordnung für die Bestimmung der elektromotorischen Kraft mit Hilfe des Lippmann'schen Elektrometers. Von J. Livingston R. Morgan. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 202.)

¹⁵⁾ Ztschr. Elektrochem. 1898. 5, 9.