

# Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 23. Juni 1900.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 50.)

No. 21. 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.

### Vorlesungsversuche. Umkehrbare chemische Reactionen.

Von W. Lash Miller und F. B. Kenrick.

Es wird die Versuchsanordnung für die Demonstration der folgenden Reactionen beschrieben: 1. Reaction zwischen Ammoniumrhodanat und Eisenchlorid unter dem Einflusse verschiedener Zusätze; 2. Wismuthchloridlösung bei wechselndem Zusätze von Wasser und Salzsäure; 3. Ammoniak mit Silber- und Kupfersalzen; 4. Bildung und Dissociation von Wasser und anderen Substanzen; 5. Wechselwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz, von Salzsäure auf Glaubersalz; 6. Antimonchlorid und Schwefelwasserstoff. Schliesslich wird eine Druckpumpe für Gase beschrieben, welche bei einem Theile der erwähnten Versuche zur Anwendung gelangt. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 291.) sp

### Ueber die Grenzen des festen Zustandes. IV.

Von G. Tammann.

In der vorliegenden Arbeit verfolgt Verf. die Zustände des Wassers von 0° bis -80° bei 1-3200 at, ferner von -22° bis -15° bei 3200-4000 at und von -80° bis -180° bei 1 at. Hierbei stellen sich hochinteressante Ergebnisse heraus. Innerhalb der untersuchten Gebiete vermag Wasser in vier verschiedenen Zuständen zu existiren, als flüssiges Wasser, als gewöhnliches Eis (Eis I) und ferner in zwei anderen festen Formen als Eis II und Eis III. Verf. verfolgt nun eingehend die Umwandlungsvorgänge dieser verschiedenen Eissorten in einander. Die Umwandlungskurven von Eis II und III in gewöhnliches Eis sind rückläufig, so dass es auf jeder Curve bei demselben Druck zwei Gleichgewichtstemperaturen giebt. Die Volumabnahme, welche bei der Umwandlung von gewöhnlichem Eis in Eis II eintritt, ist aussergewöhnlich gross und beträgt bei -76° 0,170 ccm pro 1 g, bei -32° 0,200 ccm pro 1 g. Eis III ist noch bei Temperaturen von -18° bis -22° beständig, allerdings nur unter Drucken von 3500-2200 at. (Drude's Ann. 1900. 2, 1.) n

### Die Aenderung der Löslichkeit durch Salze.

Von V. Rothmund.

Während die Löslichkeitsbeeinflussung von Salzen unter einander oder von Salzen durch indifferente Stoffe Gegenstand zahlreicher Arbeiten gewesen ist, ist die Löslichkeitsveränderung indifferenter Stoffe durch Zusatz von Salzen (in der Form des „Aussalzens“ eine ganz bekannte Erscheinung) kaum Gegenstand näherer Untersuchungen gewesen. Verf. untersucht nun die Löslichkeit von Phenylthiocarbamid in Wasser und Salzlösungen. Durch Zusatz von Salzen wird die Löslichkeit des Phenylthiocarbamides stark beeinflusst, zumeist erniedrigt. Am energischsten wirken Sulfate und Carbonate, am schwächsten Nitrate. Lithium- und Baryumnitrat ändern die Löslichkeit nicht merklich, während Ammoniumnitrat dieselbe sogar erhöht. Die Reihenfolge der Salze in Bezug auf die Stärke der Einwirkung stellt sich als die gleiche heraus wie bei Kohlendioxyd, Wasserstoff, Stickstoffoxydul und Aethylacetat. Die relative Löslichkeitsänderung ist von der Temperatur unabhängig, wie durch die Messungen mit Phenylthiocarbamid und mit Stickstoffoxydul gezeigt wird. Daraus folgt mit Hilfe der Gleichung der Reactionsisochore, dass die Lösungswärme in der Salzlösung ebenso gross ist wie im Wasser. (Ztschr. physikal. Chem. 1900. 33, 401.) n

### Ueber die Additivität der Atomwärmen.

Von Stefan Meyer.

Verf. zeigt, dass ein additives Verhalten der Atomwärmen zur Molecularwärme, d. h. eine genaue Erfüllung des Joule-Kopp-Neumann'schen Gesetzes, nur dort erwartet werden kann, wo auch, mindestens annähernd, Additivität der Atomvolumina zum Molecularvolumen besteht. Fällt das berechnete Molecularvolumen zu gross aus, so ergiebt sich in der Regel auch die Molecularwärme zu gross und umgekehrt. (Drude's Ann. 1900. 2, 135.) n

### Deformation durch Erwärmung als Ursache für die thermische Veränderung der Empfindlichkeit von Waagen.

Von Theodor Middel.

Gelegentlich der Bestimmung der Gravitationsconstante waren von Richarz und Krigar-Menzel starke Schwankungen der Empfindlich-

keit ihrer Waage beobachtet worden, als deren Ursache die beiden Forscher eine ungleiche thermische Ausdehnung des Waagebalkens vermutheten. Dem Verf. gelingt es nun, experimentell nachzuweisen, dass in der That Structurverschiedenheiten zwischen Ober- und Unterseite des Balkens vorhanden und ausreichend sind, um diese Veränderungen zu erklären. Diese Ungleichmässigkeiten der Structur nehmen durch wiederholtes Erwärmen und Abkühlen bedeutend ab, so dass die Krümmung des untersuchten Waagebalkens beim Erwärmen schliesslich kaum noch nachweisbar war. Von der Belastung scheint die thermische Krümmung so gut wie unabhängig zu sein. (Drude's Ann. 1900. 2, 115.) n

### Chemische Kinetik

### und freie Energie der Reaction: $2HJ + 2Ag \rightleftharpoons 2AgJ + H_2$ .

Von H. Danneel.

Das Gleichgewicht zwischen zwei Metallen und ihren Salzlösungen ist in zwei Fällen bisher vollständig untersucht worden, einmal in der Knüpfner-Bredig'schen Arbeit<sup>1)</sup> im Falle:

$TiCl_{fest} + KSCN_{aq} \rightleftharpoons TiSCN_{fest} + KCl_{aq}$ ,  
ferner für Silber und Quecksilber von A. Ogg<sup>2)</sup>. Dem Verf. der vor-

liegenden Arbeit ist es nun gelungen, ein Gleichgewicht zwischen Metall und Wasserstoff, entsprechend der allgemeinen Reaction der Auflösung eines Metalls in Säuren, vollständig zu verfolgen. Das Gleichgewicht der Reaction wurde von beiden Seiten her durch Schüttelversuche erreicht und bei einer Jodwasserstoffconcentration von 0,043 normal gefunden. Die Geschwindigkeitsconstanten  $k_1$  und  $k_2$  wurden in beiden Richtungen übereinstimmend gefunden, und ihr Verhältniss ergab sich in Übereinstimmung mit der Theorie gleich dem der Gleichgewichtsconstanten. Wasserstoff tritt in Lösung nicht als  $H_2$ , sondern einatomig als H in Action. Bei allen Reactionen, in denen ein Metall durch ein gleichwerthiges ausgefällt wird, von denen das eine mit dem vorhandenen Anion ein so schwer lösliches Salz bildet, dass dessen Concentration gegen die des anderen Metallsalzes vernachlässigt werden kann, ist die freie Energie der Reaction:  $A = 2 \frac{RT}{n} \ln \frac{c}{c_0}$ , wo n die Werthigkeit der beiden Metalle, c die Concentration des löslichen Salzes,  $c_0$  die Gleichgewichtskonzentration desselben bezeichnet. Das Verhältniss der Lösungstensionen  $\frac{P_1}{P_2}$  steht in diesem Falle mit der Löslichkeit des schwer löslichen Salzes a und der Concentration des löslichen Salzes beim Gleichgewicht  $c_0$  in der einfachen Beziehung:  $\frac{P_1}{P_2} = \frac{a^2}{c_0^2}$ . Alle Reactionen, bei denen zwei Metalle um dasselbe Anion concurriren, kommen zu dem gleichen, vom Anion unabhängigen, den Metallen eigenthümlichen Gleichgewichtszustand. Die Löslichkeit des Jodsilbers wurde zu  $0,567 \cdot 10^{-8}$  bestimmt. (Ztschr. physikal. Chem. 1900. 33, 415.) n

Zur Kenntniss der Friedel-Crafts'schen Reaction. Von H. Kronberg. (Journ. prakt. Chem. 1900. 61, 494.)

Ueber die Natur der Klunge'schen Alö-Reactionen und die Oxydationswirkungen von Kupferoxydsalzen bei Gegenwart von Cyanverbindungen. Von E. Schaer. (Arch. Pharm. 1900. 238, 279.)

Thiele's Theorie der Partialvalenzen im Lichte der Stereochemie. Von E. Knoevenagel. (Lieb. Ann. Chem. 1900. 311, 194.)

Ueber die räumliche Deutung der Partialvalenzen. Von Joh. Thiele. (Lieb. Ann. Chem. 1900. 311, 241.)

## 2. Anorganische Chemie.

### Ueber Wismuthkobaltcyanid.

Von J. A. Matthews.

Die Verbindung entsteht als krystallinischer, sich gut absetzender und gut filtrirbarer Niederschlag, doch ist die Fällung des Wismuths in dieser Form nicht vollständig. Frisch gefällt erscheint sie weiss, auf dem Filter mit leicht grünlicher Färbung. Sie enthält mehr oder weniger Wasser, das erst bei 165° vollständig abgegeben wird, wobei Blaufärbung und anscheinend auch eine Umlagerung stattfindet, da bei Wiederaufnahme von Wasser an der Luft die Farbe mehr oder weniger

<sup>1)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 1898. 26, 254; Ztschr. Elektrochem. 1898. 4, 544.

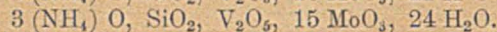
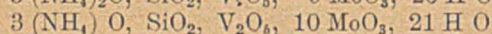
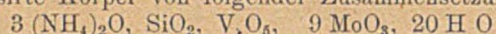
<sup>2)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 1897. 22, 536 und 1898. 27, 285.

intensiv rosenroth wird. Die wasserfreie Verbindung hat die Zusammensetzung  $\text{BiCo}(\text{CN})_6$ . (Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 274.) *sp*

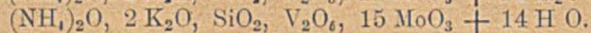
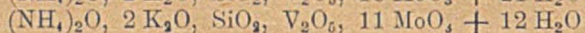
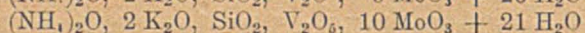
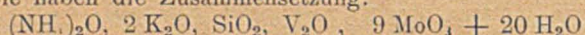
### Ueber Silicovanadinmolybdate. I.

Von Carl Friedheim und C. Castendyck.

Unter Silicovanadinmolybdaten verstehen die Verf. neue Verbindungen, welche Wasserstoff, Ammonium und bezw. Kalium, Silicium, Vanadium, Molybdän und Sauerstoff enthalten und ihrer Entstehung nach als wasserhaltige Salze von verschiedenen, bisher nicht isolirten condensirten Silicovanadinmolybdänsäuren betrachtet werden können. Silicovanadinmolybdate entstehen durch Einwirkung von Silicofluorwasserstoffsäure auf Gemenge von Vanadaten und Molybdaten oder auf Vanadinmolybdate, ferner durch Behandeln eines Gemenges von Salzen zweier dieser Säuren oder einer Verbindung, welche diese enthält, mit der dritten Säure oder durch Einwirkung von Vanadinmolybdaten auf Silicomolybdate. Am schnellsten führt die Umsetzung von Vanadaten und Silicomolybdaten zum Ziel. Die Natur der hierbei entstehenden Körper hängt ab von der Sättigungsstufe der sauren Salze, von dem Mengenverhältnisse der auf einander einwirkenden Stoffe, von der Concentration der Lösungen, der Temperatur und vielen anderen Bedingungen. Bei der Einwirkung von normalem Ammoniumvanadat auf Ammoniumsilicomolybdat krystallisiren nach und nach neben dem zuerst sich ausscheidenden Ammoniumsilicovanadinmolybdat vier Ammoniumvanadinmolybdate von wechselnder Zusammensetzung, Farbe und Structur aus. Mit steigender Concentration der krystallisirenden Lösung wächst der Vanadengehalt und fällt der Molybdängehalt dieser Körper. Die Verf. geben eine Untersuchungsmethode des Ammoniumsilicovanadinmolybdates an und beschreiben die Zusammensetzung und die Eigenschaften desselben. Die erstere wurde stets zu  $\text{H}_{54}(\text{NH}_4)_6\text{SiV}_2\text{Mo}_{11}\text{O}_{70}$  oder zu  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, 11 \text{ MoO}_3 + 27 \text{ H}_2\text{O}$  gefunden. Die Verbindung lässt sich nicht unzerstört umkrystallisiren, es entstehen hierbei neue, gut charakterisirte Körper von folgender Zusammensetzung:



Weder in der Farbe noch in der Krystallform differiren dieselben stark von einander und dem oben beschriebenen Körper. Mit zunehmendem Gehalte an Molybdäntrioxyd steigt das spec. Gewicht der festen Körper und zwar für 6 Mol.  $\text{MoO}_3$  um 0,0142. Auch die spec. Gewichte der bei 18° gesättigten Lösungen zeigen ein ähnliches regelmässiges Ansteigen. Die Körper mit dem niedrigsten und höchsten Gehalte an  $\text{MoO}_3$  sind unzerstört umkrystallisirbar, während derjenige, welcher 10 Mol.  $\text{MoO}_3$  enthält, sich hierbei wieder in die 3 anderen Körper verwandelt. — Versetzt man die kalt gesättigten Lösungen dieser vier Ammoniumverbindungen mit einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumchlorid, so entstehen bei der 9 bezw. 10 Mol.  $\text{MoO}_3$  enthaltenden Verbindung sofort, bei den beiden anderen erst nach kurzem Röhren, grob krystallinische gelb-rothe Fällungen. In diesen erhaltenen Kaliumverbindungen sind 2 Mol.  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  durch die äquivalente Menge  $\text{K}_2\text{O}$  ersetzt. Sie haben die Zusammensetzung:



Diese Ammoniumkaliumverbindungen verhalten sich wie die entsprechenden Ammoniumverbindungen, auch in der Veränderung der physikalischen Constanten. Beim Eintritt von 4 Kaliumatomen für 4  $\text{NH}_4$ -Gruppen wächst das spec. Gewicht constant um 0,0634. Das spec. Gewicht der Lösungen der Kalium-Ammonium-Verbindungen zeigt zu demjenigen der entsprechenden Ammoniumverbindungen eine Abnahme, die sich pro Mol.  $\text{MoO}_3$  in regelmässiger Weise vergrössert. Ueber die Constitution der hier beschriebenen Körper kann mit Sicherheit noch nichts gesagt werden. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 1611.)  $\delta$

### 3. Organische Chemie.

#### Ueber die Einwirkung von Cyan auf aromatische Amine.

Von W. Meves.

Cyan lagert sich an eine grosse Zahl aromatischer Amine direct an. Die ersten Untersuchungen wurden von A. W. Hofmann<sup>3)</sup> ausgeführt, welcher feststellte, dass sich Cyangas direct zu Anilin, Toluidin und Cumidin addirt, und die entstehenden Producte als Cyananilin, Cyantoluidin und Cyanumidin bezeichnete. Verf. hat nun eine sehr grosse Zahl von Aminen zur Untersuchung herangezogen. Bei allen Versuchen zeigte sich, dass Cyan auf alle Amine, welche die  $\text{NH}_2$ -Gruppe enthalten, also primär sind, leicht einwirkt. Die Art der Einwirkung ist bei den verschiedenen Körpern natürlich verschieden. Ein unter sich ganz analoges Verhalten zeigen die einfacheren Monamine, d. h. Anilin und seine Homologen, wenigstens wenn nur  $\text{CH}_3$ -Gruppen oder Methoxyl oder Aethoxyl in den Ring eingetreten sind. Sie bilden dann wesentlich zwei Producte, ein normales Additionsproduct, 2 Mol. Amin +  $(\text{CN})_2$ , und ein complicirtes

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. Chem. 1848. 66, 129.

Guanidinderivat. Bei den Diaminen kommt es darauf an, wie weit die Amidogruppen am Ringe von einander entfernt sind. Stehen sie sich nahe, sind sie orthoständig, so tritt ein Mol. Amin mit  $(\text{CN})_2$  unter Ringschliessung zusammen; so bildet *o*-Phenylendiamin mit Cyan *o*-phenylendiamin. Sind sie aber paraständig, so findet eine Addition: 2 Amin +  $(\text{CN})_2$  statt. Ganz indifferent gegen Cyan sind Verbindungen mit = NH-Gruppen; so reagirt Cyan nicht mit Hydrazobenzol. (Journ. prakt. Chem. 1900. 61, 449.)  $\delta$

#### Einwirkung von unterchloriger Säure auf tertiäre Amine.

Von Richard Willstätter und Fritz Iglauer.

In Folge der Veröffentlichung J. v. Braun's<sup>4)</sup> „Ueber die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine“ theilen die Verf. eine ganz ähnliche Reaction mit, welche sie bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf tertiäre Amine beobachtet haben. Unterchlorige Säure wirkt auf tertiäre Amine heftig ein unter Abtrennung eines Alkyls und Bildung von dialkylierten Stickstoffchloriden oder Iminchloriden, die mit den Producten der Einwirkung von Chlor oder unterchloriger Säure auf secundäre Amine identisch sind, und die sich leicht und glatt durch Reduction in secundäre Basen umwandeln lassen. Obwohl sich Zwischenproducte dieser Reaction nicht fassen liessen, so liegt es nahe, anzunehmen, dass in der ersten Phase der Reaction unterchlorige Säure an

das tertiäre Amin addirt wird: I.  $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} \text{N} + \text{ClOH} = \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} \text{N} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{matrix}$ , und

dass weiterhin die Ammoniumverbindung, welche 2 negative Substituenten enthält, alsbald in der 2. Phase unter Abspaltung eines Alkohols und

Bildung des Iminchlorids zerfällt: II.  $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} \text{N} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{matrix} = R_1 \cdot \text{OH} + \begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix} \text{N} \cdot \text{Cl}$ .

Die Einwirkung der unterchlorigen Säure haben die Verf. zu untersuchen begonnen bei tertiären aliphatischen Basen, bei cyclischen Basen (N-Methylpiperidin, Tropan, Tropicin) und bei aromatischen Aminen. Das Dimethylanilin liefert ein stechend riechendes, unbeständiges Oel, wahrscheinlich Methylphenylchlorstickstoff, welcher sich rasch durch Wanderung des Halogens in den Kern umwandelt. Ausführlichere Angaben werden über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Tropicin gemacht, ferner wird die Reaction mit Tropan und N-Methylpiperidin näher beschrieben. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 1636.)  $\delta$

#### Einwirkung von Bromcyan auf Dimethyl- und Diäthylanilin.

Von Roland Scholl und Wilhelm Nörr.

Die Verf. erklären die Reaction, welche bei der Einwirkung von Bromcyan auf Diäthyl- und Dimethylanilin stattfindet, auf gleiche Weise, wie J. v. Braun<sup>5)</sup> es gethan hat. Als bemerkenswerth heben die Verf. das geringe Additionsbestreben des Aethylbromids an Diäthylanilin im Vergleich mit dem des Aethylbromids an Diäthylanilin hervor. Diese Erscheinung ist auf dynamische Ursachen zurückzuführen, indem Gewicht, Constitution und Raumerfüllung der anzulagernden und der am Stickstoff der tertiären Base vorhandenen Alkyle bestimmend auf den Verlauf der Reaction einwirken. In derselben Weise dürfte es zu erklären sein, warum Bromcyan mit Diäthylanilin nicht so leicht reagirt wie mit Dimethylanilin, indem offenbar das Additionsproduct  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{CN} \cdot \text{Br}$  in Folge des sterischen Einflusses der Aethyle schwieriger entsteht als  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CN} \cdot \text{Br}$ . (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 1550.)  $\delta$

#### Einwirkung von Bromcyan auf Phenol.

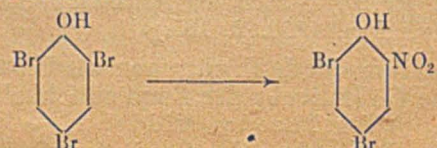
Von Roland Scholl und Wilhelm Nörr.

Bromcyan kann als schwaches Bromirungsmittel für Phenole Verwendung finden, namentlich in solchen Fällen, in denen die Anwendung freien Broms sofort zu mehrfach gebromten Derivaten führen würde. Das Bromcyan wirkt auf Phenol bei 130° in der *para*-Stelle bromirend ein. Resorcin giebt ein Monobromresorcin. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 1555.)  $\delta$

#### Ueber die Einwirkung von Aethylnitrit auf trisubstituirte Phenole.

Von Joh. Thiele und H. Eichwede.

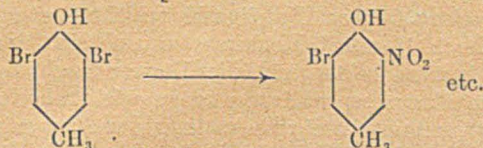
Auf Mesityl wirkt Aethylnitrit in alkoholischer Lösung schnell und ziemlich glatt oxydirend ein unter Bildung von *p*-Oxymesitylinaldehyd: Derselbe bildet perlmutterglänzende, farblose Blättchen, die in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. Es wurden von ihm das Benzoat, Triacetat, Phenylhydrazon und Oxim dargestellt. Die Einwirkung von Aethylnitrit auf gebromte trisubstituirte Phenole verlief ganz anders. Hier wurde stets 1 Atom Brom in ortho-Stellung durch  $\text{NO}_2$  ersetzt. So wurde z. B. aus Tribromphenol *o*-Nitrodibromphenol erhalten:



<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 166.

<sup>5)</sup> Chem.-Ztg. 1900. 24, 166.

ferner *o*-Nitro-*o*-brom-*p*-kresol aus *o*-Dibrom-*p*-kresol:

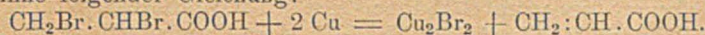


Bemerkenswerth ist, dass stets nur ein Brom austauschbar war. (Lieb. Ann. Chem. 1900. 311, 363.)

### Wasserfreie Akrylsäure.

Von E. Billmann.

Verf. erhielt wasserfreie Akrylsäure durch Erhitzen von Dibrompropionsäure in einem Kolben mit reducirtem Kupfer in einer Kohlendioxidatmosphäre. Die Reaction verläuft unter grosser Wärmeentwicklung im Sinne folgender Gleichung:

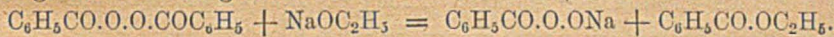


Die Akrylsäure wird im Vacuum unter 30–50 mm Druck abdestillirt. Sie erstarrt in Eiskühlung zu glänzenden Nadeln, die bei 10,1–10,2° schmelzen, und destillirt constant bei 140,8–141°. (Journ. prakt. Chem. 1900. 61, 491.)

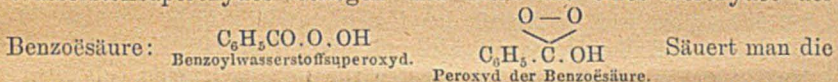
### Benzoylwasserstoffsperoxyd und die Oxydation des Benzaldehyds an der Luft.

Von Adolf Baeyer und Victor Villiger.

In der 3. Mittheilung über die Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone<sup>6)</sup> haben die Verf. die Auffindung des Benzoylwasserstoffsperoxydes angekündigt. Die weitere Untersuchung dieses Körpers hat Folgendes ergeben: Benzoylwasserstoffsperoxyd wird von Natriumäthylat nach folgender Gleichung zersetzt:



Aus der wässrigen Lösung des so gebildeten Natriumsalzes lässt sich das Benzoylwasserstoffsperoxyd durch verdünnte Schwefelsäure als in Wasser wenig lösliches Oel abscheiden, aus welchem durch Trocknen in einem geeigneten Lösungsmittel die Substanz in krystallinischem Zustande erhalten werden kann. Der Entstehung aus dem Wasserstoffsperoxyd nach muss man derselben die Formel eines einfach benzoylirten Wasserstoffsperoxydes beilegen und nicht die eines Peroxydes der



alkalische Lösung der Substanz vorsichtig an oder leitet Kohlensäure ein, so scheidet sich ein schwer lösliches Salz ab, welches die unveränderte Säure enthält, da es mit Benzoylchlorid Benzoylwasserstoffsperoxyd liefert, durch weiteren Säurezusatz die freie Säure regenerirt und daher nichts Anderes sein kann als ein saures Salz. Dieses Salz zeichnet sich durch ausserordentliche Unbeständigkeit aus, indem es namentlich bei Anwendung einer Natriumverbindung schon nach einigen Minuten unter Sauerstoffentwicklung in benzoësäures Natrium und Benzoylwasserstoffsperoxyd zerfällt. Das saure Salz des Benzoylwasserstoffsperoxydes leitet sich höchst wahrscheinlich von 3 Mol. der Säure ab (wie das Schöne'sche Salz  $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}_2$  bzw.  $\text{K}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}_2$ ) und besitzt die Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{Na} + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$ . In Bezug auf die Stärke des Oxydationsvermögens steht das Benzoylwasserstoffsperoxyd in der Mitte zwischen Wasserstoffsperoxyd und dem Caro'schen Reagens. Ferner entspricht der Zerfall der unterchlorigsauren Salze in Sauerstoff und Chlormetall der in der Wärme eintretenden Zersetzung des Benzoylwasserstoffsperoxydes in Benzoësäure und Sauerstoff, der Zerfall der unterchlorigen Säure in Chlor und Chlorsäure dem Zerfall des Benzoylwasserstoffsperoxydes in Benzoylwasserstoffsperoxyd, Benzoësäure und Sauerstoff. Ist daher das Benzoylwasserstoffsperoxyd als die Hydroxylverbindung des Benzoësäure-Ions zu betrachten, so stellt die Caro'sche Säure die Hydroxylverbindung des Schwefelsäure-Ions vor. Das Benzoylwasserstoffsperoxyd und das Benzoylacetylsperoxyd sind Körper ohne merklichen Geruch, welche nicht auf Jodkalium und Indigotinctur wirken. — Für die Bildung von Benzoësäure aus Benzaldehyd bei der Oxydation an der Luft stellen die Verf. folgende Theorie auf: 1 Mol. Benzaldehyd verbindet sich mit 1 Mol. Sauerstoff zu Benzoylwasserstoffsperoxyd. Dieses letztere oxydirt ein zweites Mol. Benzaldehyd zu Benzoësäure, indem es selbst zu Benzoësäure reducirt wird. Das Resultat ist also, dass 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Sauerstoff 2 Mol. Benzoësäure liefern, oder mit anderen Worten, dass 1 Mol. Benzaldehyd 1 Atom Sauerstoff verbraucht. Ist ein anderer Körper zugegen, der von dem Benzoylwasserstoffsperoxyd leichter oxydirt wird als Benzaldehyd, wie z. B. Indigotinctur, so giebt jedes entstandene Mol. Benzoylwasserstoffsperoxyd die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs an den Indigo ab, indem es selbst zu Benzoësäure reducirt wird. Die Sauerstoffaufnahme ist in diesem Falle also doppelt so gross wie in dem ersteren, der aufgenommene Sauerstoff vertheilt sich aber zur Hälfte auf den Benzaldehyd und zur Hälfte auf die Indigotinctur. Setzt man drittens dem Benzaldehyd einen Körper hinzu, der wie Essigsäureanhydrid das gebildete Benzoylwasserstoff-

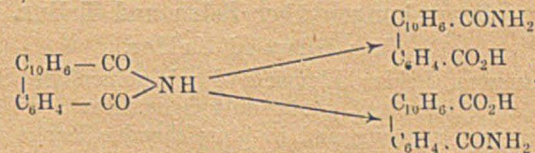
speroxyd in einen indifferenten Körper verwandelt, nämlich in Benzoylacetylsperoxyd, so nimmt jedes Mol. Benzaldehyd 1 Mol. Sauerstoff auf, also auch doppelt so viel wie bei Anwendung von reinem Benzaldehyd. Die Verf. bringen 3 Beweise für die Richtigkeit dieser Theorie. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 1569.)

### Ueber die Oxydationsproducte des Chrysens.

Von C. Graebe und F. Hönigsberger.

Die Arbeit der Verf. erstreckte sich auf: 1. Darstellung und Eigenschaften des Chrysochinons; 2. Oxydation des Chrysochinons und Chrysoketons zu Diphthalsäure; 3. Darstellung der Chrysensäure; 4. Ueberführung der Chrysensäure in Aminophenyl-naphthalin und 5. Chrysochinonoxim. Die 3 ersten Abschnitte sind bereits anderweitig bearbeitet und können hier übergangen werden. Zur Ueberführung des Chrysensäureamides in das Amin wurde ersteres in Alkohol gelöst, in Eiswasser gegossen, die erhaltene Substanz mit Natronlauge verrieben und mit Hypobromitlösung versetzt. Dann wurde einige Zeit erwärmt, der Rückstand mit Salzsäure ausgezogen und aus dem sauren Filtrate mit einem Alkali das Aminophenyl-naphthalin gefällt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln. Das Chlorhydrat  $\text{C}_{16}\text{H}_{11} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln. Chrysochinonoxim

$\text{C}_{16}\text{H}_{10} \begin{cases} \text{C}=\text{NOH} \\ \text{CO} \end{cases}$ , bisher unbekannt, wurde erhalten durch Erwärmen gleicher Moleküle Chrysochinon und Hydroxylaminhydrochlorid mit Alkohol und Natriumcarbonat am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Oxims aus, welches aus Eisessig umkrystallisirt werden kann. Es schmilzt bei 160–161° und löst sich in conc. Schwefelsäure mit intensiv violett-rother Farbe. Die Einwirkung von mit Chlorwasserstoff gesättigter Essigsäure auf das Oxim lässt bei 100° zwei isomere Amidosäuren entstehen, von denen die eine bei 220°, die andere bei 260° schmilzt.



(Lieb. Ann. Chem. 1900. 311, 257.)

### Ueber einige Abkömmlinge des Strychnins.

Von P. J. Trowbridge.

Strychnin und Aethylenbromid verbinden sich, wenn auch langsam, schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Strychninbromäthylbromid  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NO}_2 \cdot \text{N} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_4\text{Br} \\ \text{Br} \end{cases}$ . Die Verbindung wurde auf anderem Wege schon früher von Ménétrière dargestellt. Dasselbe kann, in heisser, wässriger Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber geschüttelt, sehr leicht in Strychninbromäthylchlorid  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NO}_2 \cdot \text{N} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_4\text{Br} \\ \text{Cl} \end{cases}$  übergeführt werden, welches aus dem Filtrat in weissen Nadeln krystallisirt. Verf. stellte auch das Gold- und Quecksilberdoppelsalz dar. — Strychnin und Propylenbromid vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Erst im geschlossenen Rohre bei 150° trat Reaction ein; es wird Bromwasserstoff abgespalten, so dass unter Bildung von Monobrompropylen Strychninhydrobromid als Reactionsproduct erscheint. — Strychnin und Trimethylenbromid verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn beide in Chloroformlösung zusammengebracht werden. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Verbindung in weissen, bei 297° schmelzenden Nadeln von der Zusammensetzung  $(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . In wässriger Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber digerirt, tauscht sie beide Bromatome gegen Chlor aus, und man erhält das Chlorid  $(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ ; weisse, in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln. Das Nitrat  $(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6(\text{NO}_3)_2$  wurde erhalten durch Umsetzung des Bromides mit Silbernitrat und Entfernen des geringen Silberüberschusses mit  $\text{H}_2\text{S}$ ; farblose, durchsichtige Nadeln. (Arch. Pharm. 1900. 238, 241.)

Studien über Verketungen. L. Die drei Natriumnitrophenolate. LI. Derivate von gechlorten und gebromten Phenolen und Uebersicht der quantitativen Umsetzungen von Natriumverbindungen einwerthiger Phenole mit  $\alpha$ -Bromfettsäureäthylestern. LII. Derivate des Brenzcatechins. LIII. Derivate des Resorcins und Orcins. LIV. Derivate des Hydrochinons. Von C. A. Bischoff. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 1591, 1603, 1668, 1676, 1686.)

Zur Kenntniss des Leukomethylenblaus. Von Georg Cohn. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 1567.)

Ueber neue Homologe des Alizarins, Hystazarins und Chinizarins. Von St. v. Niementowski. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 1629.)

Zur Synthese in der Terpenreihe. Von J. Konkadow und J. Schindelmeyer. (Journ. prakt. Chem. 1900. 61, 477.)

Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Chinone. Von J. Thiele u. E. Winter. (Lieb. Ann. Chem. 1900. 311, 341.)

Ueber alkylthiosulfonirte Acetessigsäure. Von J. Troeger und E. Ewers. (Arch. Pharm. 1900. 238, 309.)

<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. Report. 1900. 24, 126.

Zur Kenntniss der Rhodanessigsäuren. Von G. Frerichs und H. Beckurts. (Arch. Pharm. 1900. 238, 317.)

Synthese der Phthalidtricarbonsäure und Phthaliddicarbonsäure. Von O. Doebner. (Lieb. Ann. Chem. 1900. 311, 132.)

Ueber die *p*-Toluyl-*o*-benzoësäure. Von H. Limpricht und O. Wiegand. (Lieb. Ann. Chem. 1900. 311, 178.)

Ueber Ketchloride und Chinone heterocyclischer Verbindungen und deren Umwandlungsproducte. Von Th. Zincke. (Lieb. Ann. Chem. 1900. 311, 276.)

Ueber Azimidole. Von Th. Zincke und Ph. Schwarz. (Lieb. Ann. Chem. 1900. 311, 329.)

#### 4. Analytische Chemie.

##### Die Destillation des Ammoniaks bei der Bestimmung des Stickstoffs.

Von Francis Gano Benedict.

Destillirt man in gewöhnlicher Weise mit Kühler, so muss die Destillation nach Ansicht des Verf. ziemlich lange fortgesetzt werden, weil die Ausspülung des Ammoniumhydroxydes, zu welchem sich das entwickelte Ammoniak mit dem der Innenwand des Kühlers anhaftenden Wasser vereinigt, aus dem Kühler zu langsam vor sich geht. Destillirt man im Dampfstrom ohne Kühler, so muss das Absorptionsgefäss nachträglich abgekühlt werden, wenn man, wie in Amerika üblich sein soll, mit Ammoniak den Säureüberschuss zurücktitrirt. Verf. vermeidet beide Nachteile, indem er zunächst mit Kühler destillirt, nach 15 Min. langem Kochen aber das Wasser aus diesem ausfliessen lässt, so dass nun ein lebhafter Dampfstrom das Kühlerrohr passirt. Die Operation ist beendet, sobald das Absorptionsgefäss sich merklich erwärmt. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 259.) *sp*

##### Bemerkungen über Selen und Tellur.

Von Edward Keller.

Die Trennung beider Elemente durch schweflige Säure in stark salzsaurer Lösung kann mit genügender Genauigkeit erfolgen, wenn die Salzsäure nur stark genug und in hinreichender Menge vorhanden ist. Bei der Untersuchung von Kupfer verfährt Verf. wie folgt: 100 g Kupfer und 2–4 g Ferrosulfat werden in 400 ccm Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht gelöst, die salpetrigen Dämpfe ausgetrieben, die verdünnte und erkaltete Lösung mit genügendem Ueberschusse von Ammoniak, um alles Kupfer in Lösung zu halten, versetzt, aufgeköcht und das alles Selen und Tellur enthaltende Eisenhydroxyd abfiltrirt. Dieses wird in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst, und die Lösung wird kalt mit H<sub>2</sub>S gesättigt. Die ausgeschiedenen Sulfide werden mit Natriumsulfidlösung digerirt, welche die Sulfide von Se und Te löst, diese Lösung wird mit Salpetersäure angesäuert und vorsichtig zur Trockne gebracht. Zum Rückstande fügt man 200 ccm starke Salzsäure und kocht, bis alle Salpetersäure zerstört ist und die Elemente in selenige und tellurige Säure übergeführt sind. Nach Abkühlen wird vom Schwefel und unlöslichen Salz durch ein Goochfilter abfiltrirt, der Rückstand mit starker Salzsäure (90 Proc. Säure von 1,175 spec. Gewicht enthaltend) ausgewaschen und das Filtrat mit gasförmigem Schwefeldioxyd gesättigt. Das hierdurch ausgeschiedene Selen wird auf gewogenem Goochfilter gesammelt und mit 90-proc. Salzsäure, dann mit warmer verdünnter Salzsäure, reinem Wasser, schliesslich mit starkem Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen. Aus dem Filtrat wird das Tellur nach Verdünnung mit dem gleichen Volumen Wasser durch Kochen, zweckmässig unter weiterem Einleiten von schwefliger Säure, gefällt und wie das Selen weiter behandelt. Die Beleganalysen stimmen genügend mit der Theorie überein. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 241.) *sp*

##### Die Bestimmung von Thonerde und Eisenoxyd in natürlichen Phosphaten.

Von F. P. Veitch.

Da alle bisherigen Trennungsmethoden der Kritik nicht Stand zu halten vermochten, hat Verf. unter Benutzung dessen, was an jenen für gut befunden wurde, ein neues Verfahren ausgearbeitet, das er nach dem fallenden Agens als „Thiosulfatmethode“ bezeichnet. Nachdem sich herausgestellt hatte, dass richtige Resultate nur bei völliger Abwesenheit von Kieselsäure und Fluor erhalten werden, während Sulfate bis zu einer 1,25 g freier Säure äquivalenten Menge nicht schaden, gelangte er zu folgender, genau einzuhaltender Vorschrift: Man behandelt 1 g Substanz in einer Platinschale mit Flusssäure (5–10 ccm), lässt 2–3 Std. in der Kälte stehen, erhitzt dann auf dem Wasserbade bis zur vollkommenen Trockne, fügt 2 ccm conc. Schwefelsäure unter sorgfältiger Bepflügelung der Gefässwand hinzu und erhitzt bei niedriger Temperatur, bis die Masse nicht mehr fließt. Nach dem Abkühlen fügt man 10–20 ccm conc. Salzsäure zu, erwärmt einige Minuten und kocht dann in einem kleinen Becherglase, bis alle Aluminiumverbindungen sicher gelöst sind (15–30 Min.), filtrirt von dem etwa vorhandenen Ungelösten ab, fügt 50 ccm 25-proc. Ammoniumchloridlösung und Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zu, dann so viel Salzsäure, dass der Niederschlag sich eben wieder löst. Man kühlt ab, verdünnt auf ungefähr 250 ccm und

fügt tropfenweise 50-proc. Natriumthiosulfatlösung zu, bis die Lösung farblos ist. Nach 1/2-stünd. Kochen wird abfiltrirt, der Niederschlag in kochender Salzsäure gelöst und die Lösung nach Zusatz von 2 ccm 10-proc. Ammoniumphosphatlösung genau wie vorher gefällt, wobei an Stelle des Natriumthiosulfats zweckmässig das Ammoniumsalz verwendet werden kann. Der jetzt erhaltene Niederschlag wird 20 Mal mit 5-proc. Ammoniumnitratlösung gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz gegläht. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 246.) *sp*

##### Ermittlung geringer Mengen oder Spuren einiger Metalle.

Von F. Janda.

Die Ermittlung von Metallspuren, in Schmelzproducten (Schlacken etc.) ist praktisch wichtig namentlich für Hüttenwerke, da sich solche Spuren im Jahre zu grossen Mengen summiren. Eine Kupferhütte mit 500000 t Schlackenproduction mit 0,01 Proc. Cu stürzt beispielsweise jährlich 50 t Cu auf die Halde. Der Verf. bespricht die nöthige Empfindlichkeit der Waage, die mechanischen Anreicherungs- und Schlammverfahren und die chemische Anreicherung durch Säuren in speciellen Fällen. Einzelne angeführt wird die Ausführung der Goldprobe in armen goldhaltigen, abgerösteten Kiesen, das Probiren des Zinnsteins, das Aufschliessen von Zinnerz und Zinnschlacken. Bei der Bestimmung von kleinen Arsenmengen wird auf die Fehler bei der Marsh'schen Probe hingewiesen. Der Döring'sche Goldnachweis<sup>7)</sup> mit Hilfe des Cassius'schen Purpurs ist sehr ausführlich behandelt, ebenso die Methode, um die geringen Quecksilbermengen in den Brennrückständen genau zu ermitteln. Für arme kupferkiesige Erze wird ein combinirtes trockenens und nasses Ansammlungsverfahren empfohlen, zum quantitativen Kupfernachweis die colorimetrische Probe und die Fällung als Acetylenkupfer. In gleicher Weise bespricht der Verf. die Ermittlung geringer Wismuth-, Blei-, Cadmium- und Zinkmengen; ausführlicher sind Nickel und Kobalt behandelt. Zum Schluss wird der mikrochemischen Methode von Behrens gedacht. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1900. 48, 283, 303.) *nm*

##### Die Bereitung des Kaliumxanthogenates für Nickelbestimmungen.

Von E. D. Campbell.

Verf. hat mit der von ihm angegebenen Methode zur Bestimmung des Nickels stets gute Resultate erhalten, wenn das Xanthogenat sorgfältig bereitet war, während das Handelsproduct nicht genügte. Geschmolzenes Kaliumhydroxyd wird mit absolutem Alkohol (2,5 ccm pro 1 g) in gut verschlossener Flasche bis zur völligen Lösung kalt digerirt, die von dem zurück bleibenden Carbonat klar abgessene Lösung wird durch Eiswasser gekühlt und allmählich unter ständigem Rühren mit reinem Schwefelkohlenstoff (1 ccm pro 1 g KOH) versetzt. Das ausgeschiedene Salz wird an der Saugpumpe abfiltrirt, ein Mal mit Alkohol, dann zwei Mal mit Aether gewaschen, wobei jedes Mal die Flüssigkeit vollständig abgesaugt wird. Dann wird es sorgfältig bei 100° getrocknet. So bereitetes Xanthogenat ist vollkommen beständig. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 307.) *sp*

##### Eine maassanalyt. Bestimmungsmethode des Quecksilberchlorids.

Von E. Rupp.

Bei Gehaltsbestimmungen von gefärbten Sublimatlösungen (Sublimatpastillen) macht sich die Hartnäckigkeit, mit der die betr. Theerfarbstoffe sich durch alle Phasen der Analyse hindurchziehen, unangenehm bemerkbar. Die Endreaction der volumetrischen Methoden wird verschleiert, bei der Gewichtsbestimmung geht der Farbstoff in die Niederschläge hinein. Verf. empfiehlt deshalb die Abscheidung des Quecksilbers durch metallisches Eisen nach der Gleichung:  $HgCl_2 + Fe = FeCl_2 + Hg$ , und dann die Bestimmung der äquivalenten Menge Eisen auf dem jodtitrimetrischen Wege des Arzneibuches. Dabei zerstört die zur Ueberführung des Ferrochlorids in Ferrisalz dienende Kaliumpermanganatlösung den Farbstoff vollständig. (Arch. Pharm. 1900. 238, 298.) *s*

Zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide mittels titrirter Jodlösung. Von M. Scholtz. (Arch. Pharm. 1900. 238, 301.)

Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers in diabetischem Harn. Von J. Troeger und W. Meine. (Arch. Pharm. 1900. 238, 305.)

Bestimmung von Kalk und Schwefelsäure nach der photometrischen Methode. Von J. J. D. Hinds. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 269.)

Eine Methode zur raschen Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen oder Stahl durch Verbrennung. Von Geo. Wm. Sargent. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 277.)

Bodenhumus. Einige Quellen des Irrthums in den analytischen Methoden. Von A. L. Emery. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 285.)

Die Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel im Stahl. Von Bertram Blount. (The Analyst 1900. 25, 141.)

Ueber die Analyse von titarhaltigen Eisenerzen. Von Charles Baskerville. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1900. 19, 419.)

Nachweis und Bestimmung des Eiweiss im Harn. Von J. Amann. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1900. 38, 265.)

<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 85.

## 5. Nahrungsmittel-Chemie.

### Die Kleberconstituenten

#### des Weizens und Mehls und ihre Beziehung zur Backfähigkeit.

Von H. A. Guess.

Verf. hält auf Grund zahlreicher Untersuchungen Gliadin und Glutenin für die bestimmenden Factoren bezüglich der Backfähigkeit. Zur Bestimmung des Gliadins wurde der Stickstoff der in 90-proc. Alkohol löslichen Bestandtheile bestimmt und hiervon der in einer besonderen Probe durch Ausziehen mit 1-proc. Kochsalzlösung und nach Fällung der Proteide mittels Phosphorwolframsäure ermittelte Amidstickstoff in Abzug gebracht. Aus dem Rückstande der Alkoholextraction wurden Edestin und Leukosin durch 1-proc. Kochsalzlösung entfernt, der Stickstoff des noch verbleibenden Restes wurde für Glutenin berechnet. Aus diesen Bestimmungen wird ein besonderer Factor berechnet, welcher bei den angeführten Proben eine gewisse Proportionalität zu den durch directe Backversuche ermittelten Werthgraden zeigt. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 263.) sp

#### Ueber Integralbrot.

Von J. Biel.

Nachdem Verf. in seinem Vortrage die verschiedenen Ansichten über ein ideales Brot charakterisirt und über das Integralbrot gesprochen, sowie Versuche, die im Auslande und in Russland<sup>8)</sup> gemacht wurden, mitgetheilt hat, berichtet er ausführlich über eine ihm zugegangene Mittheilung von G. J. Elarow über das von ihm fabricirte Kornbrot. Von einem Consortium ist in Moskau eine mechanische Kornbrotbäckerei probeweise errichtet worden. Das Kornbrot wird nach einer patentirten Methode von P. A. Rachmanow bereitet, in der alle technischen Fehler der früheren Methoden so gut wie möglich beseitigt sind durch Befreiung des Korns in feuchtem Zustande von seiner äusseren Hülle, nebst Anwendung vervollkommener Teigknetmaschinen. Die Probebäckerei erzieht täglich 50—100 Pud Backproben und benutzt einen runden Metallbackofen, welcher bisher in Russland noch nicht functionirt hat. Die Bäckerei ist mit einem 40 P.S.-Gasmotor versehen, und alle Arbeiten werden ausschliesslich durch mechanische Kraft vollbracht. Aus gewöhnlichem Marktkorn wurde in 16—18 Std. ganz reines gebackenes Brot verfertigt. Ueber die Fabrikation des Brotes wird Nachstehendes gesagt: Das trockene Korn, von allen fremdartigen Mischungen durch vervollkommnete Maschinen neuesten Systems gereinigt, kommt auf eine horizontale Schnecke, die sich in einer offenen Rinne dreht, an deren Ende ein automatischer Apparat angebracht ist, welcher das trockene zuströmende Korn unaufhörlich mit einer Auflösung von Soda befeuchtet, im Verhältniss von 20 Solotnik auf einen Eimer Wasser (= 85 g auf 12,3 l). Die sich drehende Schnecke mischt das befeuchtete Korn gleichmässig und schiebt es auf die horizontale Bürstenmaschine mit Aspirator, welche die äussere Hülle (Cellulose) abreibt und mit Hilfe des Aspirators von der Graupe abweht, das Korn (Graupe) aber wird aus der horizontalen Bürstenmaschine in einen verticalen Bürstenapparat, der auch mit einem Aspirator versehen ist, befördert. Von dort kommt es auf die Abwaschungsschnecke, die sich horizontal in einer metallenen Radtrommel dreht, wird durch immer neu zufließendes reines Wasser, das auf dem Boden der Radtrommel durch kleine Oeffnungen zuströmt, rein gewaschen und fällt in eine Kufe mit innerem Siebboden. Der Hahn zwischen dem Siebe und dem unteren Boden ist für den Abfluss des Wassers stets offen, das bei dem Korn von der Abwaschungsschnecke her geblieben war, und wird erst nach dem Abfluss des Wassers geschlossen. Es erfolgt nun die Befeuchtung des abgewaschenen und getrockneten Korns mit Kwass, der, nachdem er den Raum zwischen dem Boden und der Graupe gefüllt hat, es noch mit einer Schicht Flüssigkeit bedeckt. In diesem Zustande (bei einer Temperatur des Kwasses von 30—35° R. und der umgebenden Temperatur von 14—16° R.) bleibt die gesäuerte Graupe 12 Std. Falls das Korn bei seinem Aufschwellen und seiner Vergrößerung aus der Flüssigkeit hervorragt, wird die Flüssigkeit durch den Hahn aus dem Bodenraum herausgelassen und von oben wieder in die Kufe gegossen. Nach Verlauf von 12 Std. hat die Graupe den Kwass eingesogen, ist geschwollen, erweicht, vollkommen von Gährungsstoff durchdrungen und hat denjenigen Geschmack, der dem Kwass beigebracht war, erhalten. Darauf wird der sich zwischen den beiden Böden befindende Hahn geöffnet, der durch die Graupe nicht eingesogene Kwass wird abgelassen, und das so zubereitete Korn kommt auf eine speciell construirte teigbereitende Maschine und nachdem es in feinen gleichmässigen Teig, der in Folge besonderer Einrichtungen für Abkühlung sich nicht erwärmen kann, zerrieben ist, fällt es in die teigknetende Maschine, woraus der sorgfältig geknetete Teig als gleichmässige Masse in eine Kufe zur Gährung und zum Heben kommt, was je nach der umgebenden Temperatur 2—3 Std. dauert. Der gehobene Teig sinkt in die Formmaschine, aus der er in Formen gebracht auf eine sich herausrückende Metallplatte des unaufhörlich thätigen Backofens gelegt wird, wo der Teig 2—2½ Std. gebacken wird. Ueber die Darstellung der Weich-

flüssigkeit wird mitgetheilt: Das frisch genässte und geriebene Korn wird in einer speciell mit einer Maschine verbundenen Kufe mit grünem Malz gemengt und wie gewöhnliche Maische bei der Branntweinbrennerei bei 54—58° R. abgekocht. Nach dem Abkochen bleibt die dicke und sehr süsse Gährungsflüssigkeit in ruhigem Zustande zur Abkühlung und Säuerung. Nachdem die Temperatur auf 38—42° R. gefallen ist und sich Aepfelsäure in der Gährungskufe gebildet hat, wird abgekühltes gekochtes Wasser hineingelassen und so weit verdünnt, dass auf 10 Eimer ein Pud in Arbeit genommenes Korn kommt. Der Kwass wird wieder auf 30—35° R. in der Gährungskufe angewärmt, mit Presshefe gemischt und zur oben erklärten Begiessung der abgewaschenen Graupe in der Säuerungskufe benutzt. Die Bereitung des Kwass-Gährungswassers hängt von den gebrauchten Ingredientien, der Art der Abkochen und der Temperatur ab, um die gewünschte Säuerung und das Aroma zu bilden, die Korngraupe aber nimmt den reinen Geschmack des Sauerteigs an. Daher kann das Brot verschiedenen Geschmack und Aroma erhalten. Die Vorzüge dieses aus Korn gebackenen Brotes sind, dass es absolut rein und ohne jede Beimischung ist, es bleibt lange frisch und verträgt daher den Transport auf weite Strecken, nach 4 Wochen ist es noch gut geniessbar, schimmeln soll es gar nicht. Die das Korn umhüllende Cellulose ist zum grössten Theil entfernt, während aller Kleber im Brot enthalten ist, daher ist es auch leicht verdaulich und viel nahrhafter als das gewöhnliche Brot. Es enthält keine ganzen unzerriebenen Körner, wie das aus Korn gebackene Brotnach anderen Methoden dargestellt. Ernährungsversuche an Arbeitern und in einem Irrenhause gaben befriedigende Resultate. Der Preis des Brotes stellt sich um 10—15 Kop. billiger (in Moskau) im Vergleich zum Marktpreise des gewöhnlichen Brotes. (Prot. d. St. Petersburger Polyt. Ver. 1900, 3.) a

#### Weinsäuregehalt in ein Jahr altem Himbeersaft.

Von W. Kaupitz.

In frisch ausgepresstem Saft von Himbeeren hat man bisher nur Aepfelsäure und Citronensäure aufgefunden. Der fragliche Saft hatte ein Jahr im Keller auf Flaschen gelagert, um nach Bedarf zu Himbeersyrup aufgeköcht zu werden. Beim Entkorken einiger Flaschen machte sich starker Kohlensäuredruck bemerklich, ein ziemlich starker rothbrauner Bodensatz war vorhanden. Die filtrirte Flüssigkeit gab nur schwache Reactionen auf Aepfel- und Citronensäure. Dagegen liess sich Weinsäure nachweisen und ebenso die Anwesenheit von Tartraten im Bodensatz. Ob die Weinsäure bereits bald nach der Gährung der frischen Himbeeren auftritt oder sich erst bei der Lagerung des filtrirten Rohsaftes bildet, ist noch zu entscheiden. (Pharm.C.-H. 1900. 41, 347.) s

Die Grundlagen der refractometrischen Butteruntersuchung. Von A. Partheil und J. v. Velsen. (Arch. Pharm. 1900. 238, 261.)

Die Welmans'sche Reaction zum Nachweise pflanzlicher Oele. Von Utz. (Pharm. Ztg. 1900. 45, 460.)

## 6. Agricultur-Chemie.

### Der Knöllchenorganismus der Leguminosen.

Von R. Greig Smith.

Ausgezeichnetes Wachsthum findet in schwach saurem Medium statt, welches 1 Proc. Pepton, 5 Proc. Glukose und 0,5 Proc. Chlorkalium enthält. Das mikroskopische Aussehen hängt wesentlich von dem bei der Herstellung des Präparates befolgten Verfahren ab. Fixirt man in der Weise, dass man die an der Luft getrockneten Deckgläser auf 5—10-proc. Formalinlösung schwimmen lässt, färbt man dann sorgfältig mit Carbolviolett, so erscheinen die Organismen als mehr oder weniger ovale, mit Kapseln versehene Hefezellen mit Vacuolen und endständigen Sprossen. Die verschiedene Beschaffenheit der Kapseln bewirkt die Abweichungen des Aussehens, welche die bisherigen Angaben erklären; diese Beschaffenheit wird bedingt durch das Nährmedium; die hier verwendete Glukose bewirkt Zartheit, der sonst übliche Rohrzucker grössere Zähigkeit derselben. Daher erscheint auch die Pepton-Glukosecultur trübe, mit meist einzelnen oder höchstens zu zweien gelagerten Zellen, während die Pepton-Rohrzuckercultur klar ist und die Organismen zu Zoogloeamassen vereinigt enthält. Die jüngeren Zellen sind beweglich, durch Färbung mit Coerner-Fischer'scher Farblösung konnte in jungen Pepton-Glukoseculturen nach Formalinfixirung eine ausserordentlich dünne endständige einzelne Geissel sichtbar gemacht werden, welche ungefähr 2  $\mu$  lang ist und am Ende eine Quaste trägt. Bindung von atmosphärischem Stickstoff konnte weder bei dieser Hefe in verschiedenen Nährmedien, noch bei dem sie zumeist begleitenden Bacillus Megatherium beobachtet werden. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. [II], 6, 371.) sp

#### Beiträge zur Kenntniss der Nitrification.

Von W. Migula.

1. Nitrification im Waldboden. Bei dem Versuche, das Fehlen von Nitraten in Waldbäumen zu erklären, stellte Ebermayer<sup>9)</sup> fest, dass im Waldboden, ebenso wie im Torfboden oder Moorwasser, Nitrite

<sup>9)</sup> D. botan. Ges. Ber. 1888. 6, 217.

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 41.

und Nitrate nicht, oder nur in äusserst geringen Mengen vorhanden sind. Der daraus gezogene Schluss, dass die vegetabilischen Stoffe im Wald- und Moorboden zur Nitrification ungeeignet seien, war dem Verf. unwahrscheinlich. Denn es müssen auch hier Zeiten eintreten, zu welchen die lösliche organische Substanz durch die Fäulnisbakterien hinlänglich zersetzt ist, um den Nitritbildnern keine Hindernisse zu bereiten. Untersuchungen von Waldboden aus verschiedenen Gegenden und verschiedener Tiefe ergaben in der That die Anwesenheit von Nitrit- und Nitratbildnern, so dass sich auch in solchen Boden allgemein das Bestehen von Nitrification annehmen lässt. Dieselbe dürfte am lebhaftesten bei 10–20 cm Bodentiefe, am schwächsten und wenigstens in bestimmten Jahreszeiten ganz aussetzend in den obersten Schichten sein, die noch mit in Zersetzung begriffenem Laube durchsetzt sind. Es ist anzunehmen, dass die verschiedenen Prozesse im Waldboden sich regelmässiger abspielen und mehr an bestimmte Zeiten gebunden sind, als im Ackerboden. Die Bildung von Nitriten und die auffallend langsam erfolgende von Nitraten müssen auf kurze Zeit beschränkt sein, nämlich von der Zeit ab, zu welcher organische Substanz der vorjährigen Blätter hinreichend zerstört ist, bis zum beginnenden Laubfall des neuen Jahres. Nur während dieser Zeit haben die Waldbäume daher Gelegenheit zur Aufnahme von Nitraten. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. [II] 6, 365.) *sp*

## 8. Physiologische, medicinische Chemie.

### Zur Kenntniss der Labenzyme und ihrer Antikörper.

Von J. Morgenroth.

Die Identität oder Verschiedenheit der Enzyme kann danach beurtheilt werden, ob sie gleiche oder differente Antikörper erzeugen. Es zeigte sich nun, dass Cynarase, ein aus den Blüten von *Cynara Cardunculus* bereitetes Labenzym, einen Antikörper erzeugt, welcher nicht gegen thierisches Lab schützt, und dass sie umgekehrt durch den mittels thierischen Labs erzeugten Antikörper nicht beeinflusst wird. Beide Enzyme müssen also verschiedene haptophore Gruppen besitzen. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. 27, 721.) *sp*

### Zur Kenntniss

### der agglutinirenden Fähigkeiten des menschlichen Bluteserums.

Von Julius Donath.

Aehnlich wie Ehrlich und Morgenroth die Bildung von Iso-lysinen, d. h. Stoffen, welche Blutkörperchen derselben Thierart aufzulösen vermögen, feststellten, hat Landsteiner beobachtet, dass menschliches Bluteserum auf menschliche, von anderen Individuen herkommende Blutkörperchen agglutinirend wirkt. Nach den Untersuchungen des Verf. ist dies bei dem Blute Gesunder meist nicht der Fall, wohl aber bei dem Blute von Anämischen. Hierbei zeigen sich Unterschiede, welche z. Th. mit der Art und Schwere des Falles zusammenhängen, aber auch noch durch andere, bislang unbekanntere Verhältnisse beeinflusst werden. (Wien. klin. Wochenschr. 1900. 13, 497.) *sp*

### Ueber die Rolle,

### welche das Eisen in der Schinoxidase zu spielen scheint.<sup>10)</sup>

Von J. Sarthou.

Aus der Arbeit des Verf. scheinen folgende Thatsachen sich zu ergeben: 1. Das Eisen spielt in der Schinoxidase dieselbe Rolle wie das Mangan in der Laccase Bertrand's. 2. Das Eisen besitzt als Oxydul die Eigenschaft, an gewisse leicht oxydirbare Körper einen Theil des Sauerstoffs abzutreten, welchen das Eisen der Luft entzieht. 3. Das Eisen besitzt in organischer Bindung an Kohlenstoff und Wasserstoff sehr wenig diese Eigenschaft. 4. Das Eisen in organischer Bindung an Stickstoff und Cyan besitzt jene Eigenschaft in hohem Grade. 5. Für eine gleiche Menge Eisen schwanken die Mengen an übertragenem Sauerstoff nach der Art der Bindung des Eisens. 6. Für ein und dasselbe Salz verändern sich die Oxydations-Erscheinungen nach der gebundenen Eisenmenge. (Journ. Pharm. Chim. 1900. 6. Sér. 11, 583.) *γ*

### Eine neue Harn- und Zuckerprobe.

Von Edlefsen.

Verf. hatte kürzlich in einem bisher nur durch Referate bekannt gewordenen Vortrage eine sehr empfindliche Probe angegeben, darauf beruhend, dass die alkalische Lösung nach Zusatz von Permanganat dauernd klar bleibt. Seine weiteren Versuche haben ihn aber überzeugt, dass auch andere Harnbestandtheile die gleiche Wirkung zeigen, und es ist ihm bisher nicht gelungen, diese ohne Schädigung des Zuckers zu entfernen. (Münchener med. Wochenschr. 1900. 47, 826.) *sp*

### Dionin, ein neues Morphinderivat.

Von W. Salzmann.

Verf. rühmt dem bekannten Merck'schen Präparate eine grosse Zahl werthvoller Eigenschaften auf Grund seiner klinischen Beobachtungen nach. Es wirkt hochgradig narkotisch und zwar schon in kleiner Dosis prompter als Codein, Morphin etc., befördert die Expectoration, wirkt

schmerzstillend und hemmt in gewissem Grade die Thätigkeit der Respirationsmuskeln. Dabei wird es in jeder Form gut vertragen, nur klagten die Patienten theilweise über den bitteren Geschmack. Als Einzeldosis kam 0,02 g, pro die 0,1 g zur Anwendung. Ueble Folgen oder Nebenwirkungen wurden dabei nicht beobachtet. (Wien. med. Pr. 1900. 41, 1098.) *sp*

Zur Kenntniss der Wirkung des weissen und schwarzen Fleisches bei chronischer Nierenerkrankung. Von A. Pabst. (Berl. klin. Wochenschr. 1900. 37, 547.)

Die Agglutination von Fäcalkulturen bei Typhus abdominalis durch das Bluteserum. Von F. Köhler und W. Scheffler. (Münchener medicin. Wochenschr. 1900. 47, 757, 800.)

## 9. Hygiene. Bakteriologie.

### Ueber die Werthigkeit des Alkohols als Desinfectionsmittel und zur Theorie seiner Wirkung.

Von Salzwedel und Elsner.

Die Versuche wurden hauptsächlich, um den praktischen Verhältnissen möglichst nahe zu kommen, mit Eiter, welcher *Staphylococcus aureus* in Reincultur enthielt und an Seidenfäden eingetrocknet wurde, angestellt. Zum Vergleiche wurde jedes Mal dasselbe Aussaatmaterial in Sublimat- bzw. Carbonsäurelösungen verbracht. Es zeigte sich, dass die sicherste Abtödtung erfolgte, wenn der Alkohol als Hydrat von 0,902 spec. Gew. bei 19°, d. h. als 55-proc. Spiritus zur Verwendung kam. Dieser erreicht nicht ganz die Wirksamkeit der 1-prom. Sublimatlösung, ist aber 3-proc. Carbonsäurelösung mindestens gleichwerthig. Die zur völligen Abtödtung nöthige Zeit variiert mit dem Alter der Cultur. Fettüberzug erwies sich frisch zuweilen förderlich, eingetrocknet stets hindernd für die Desinfectionswirkung. Erwärmen bis zu 30° scheint von Nutzen, darüber nicht. So lange der Eiter die natürliche saure Reaction zeigt, wird die Wirkung durch Zusatz saurer Agentien nicht gestört, durch schwache Alkalisierung aber gefördert. Ist der Eiter aber alkalisch geworden, so wird nur noch bei Ansäuerung des Spiritus eine gute Wirkung erzielt. Die Beobachtungen führen zu der Ansicht, dass dem Alkohol ausser der austrocknenden auch eine besondere Giftwirkung auf die Bakterien zukomme, da er schon bei einem Gehalte von 7 Proc. entwickelungshemmend wirkt. (Berl. klin. Wochenschr. 1900. 37, 496.) *sp*

### Gerbstoffreactionen

### an Hefezellen und deren Beimengungen aus gehopfter Würze.

Von H. Will.

Das Vorkommen von Gerbstoff in Hefezellen war von vornherein nicht ausgeschlossen, da der Gerbstoff im Substrat der gehopften Bierwürze den Hefezellen dargeboten wird. Die wenigen Literaturangaben über das Vorkommen von Gerbstoff in den Hefezellen lauten sehr verschieden. Während nach Jörgensen die Zellen von *Saccharomyces cerevisiae* im ersten Stadium der Gärung solchen enthalten, konnte von Neumann in keinem Falle mit den von ihm angewendeten Reagentien Gerbstoff nachgewiesen werden. Aus den Angaben Neumann's ist jedoch nicht ersichtlich, in welchem Stadium, ob im Entwicklungs- oder Ruhestadium, die Hefen untersucht wurden. Verf. hat deshalb an 28 Hefearten in drei verschiedenen Stadien der Entwicklung, welche näher skizzirt werden, Gerbstoffreactionen angestellt. Nach mehreren Vorversuchen mit verschiedenen Reagentien wurden von den Eisen-Verbindungen, die auch Neumann anwendete, im Hauptversuch ausschliesslich folgende in angegebener Concentration angewendet: 1. Ferrum sulfuricum 1:100, 2. Ferrum sesquichloratum 1:1000, 3. Tinctura ferri acetici 1:1000. Vor Kurzem veröffentlichte A. Seyda<sup>11)</sup> eine sehr empfindliche Gerbstoffreaction mit einer sehr verdünnten Goldchloridlösung. J. Brand bestätigte die ungemene Schärfe dieser Reaction, machte aber zugleich aufmerksam, dass auch eine Reihe von anderen reducirenden organischen Verbindungen, z. B. Hydrochinon, Pyrogallussäure etc. in gleich hohem Maasse diese purpurviolette Farbenreaction geben. Aus einer Reihe von Versuchen hat Verf. eine 0,12-proc. Goldchloridlösung als die geeignetste gefunden, da bei höherer Concentration die Hefezellen zu rasch absterben. Weil die directe Reaction auf dem Objectträger zu umständlich war, wurden die Reactionen in kleinen Gläschchen, welche auf weissen Porzellanplatten standen, in der Weise vorgenommen, dass in 4–5 ccm der Reagentien je 2 starke Platinösen voll der abfiltrirten Hefen gebracht wurden. Unter Erwägung aller Umstände ist Verf. auf Grund seiner eingehenden Beobachtungen zu dem Schlusse gekommen, dass die in frisch gepflanzten Würzeculturen neu gebildeten Hefezellen in keinem Stadium im Zellinhalte weder mit den Eisensalzen noch mit der Goldchloridlösung eine Gerbstoffreaction zeigen. Verf. hat auch an den Eiweissausscheidungen, welche den gehopften Würzen von vornherein beigemischt sind, oder erst später bei der Gärung ausgeschieden werden, die Gerbstoffreactionen ausgeführt und unter anderen interessanten Beobachtungen festgestellt, dass aus den sogenannten Klümpchen der Decke durch Alkohol Eiweissgerbstoffverbindungen ausgezogen werden können. (Ztschr. ges. Brauw. 1900. 24, 325.) *q*

<sup>10)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 159.

<sup>11)</sup> Chem.-Ztg. 1898. 22, 1085.

## Verwerthbarkeit einiger neuer Eiweisspräparate zu Culturzwecken. I. Allgemeine Eignung mit bes. Berücksichtigung der Diphtherie.

Von Paul Glaessner.

Somatose, Nutrose und Nährstoff Heyden wurden in verschiedenen Combinationen geprüft. Keins dieser Präparate erwies sich dem gebräuchlichen Pepton überlegen. Für specielle Zwecke ist von ihnen der Nährstoff Heyden am besten geeignet. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. 27, 724.) *sp*

### Ein Beitrag

zur Frage der Wachstumsgeschwindigkeit des Tuberkelbacillus.

Von P. Roemer.

Eine Nachprüfung der Angaben von Hesse<sup>12)</sup> zeigte, dass in der That zumeist der aus Reinculturen auf den mit Nährstoff Heyden bereiteten Nährboden geimpfte Tuberkelbacillus eine grössere Wachstumsenergie entfaltet als sonst. Doch tritt die Erscheinung nicht jedes Mal mit Sicherheit ein, sie ist vielmehr vom Stamme der Reincultur und ihrem Alter abhängig. Für die Untersuchung von Sputum auf die Lebensfähigkeit der darin enthaltenen Tuberkelbacillen ist die Neuerung belanglos; bei Aussaat von solchem tritt eventuell auf allen Nährböden schnelles Wachstum ein, und auch auf dem Hesse'schen zeigen sich zwischen einzelnen Sputa, ja selbst zwischen einzelnen Flocken desselben Sputums weitgehende Unterschiede. Diese sind offenbar durch die verschiedene Lebensfähigkeit der darin enthaltenen Bacillen bedingt. Es zeigte sich ferner, dass normales Sputum, auf Nährböden gebracht, das Wachstum des Tuberkelbacillus fördert. Zur Herstellung von Culturen ist dasselbe aber nicht geeignet, da es nicht ohne wesentliche Veränderung sterilisirt werden kann. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. 27, 705.) *sp*

### Der Einfluss des Organismus

kaltblütiger Thiere auf den Bacillus der menschlichen Tuberkulose.

Von V. Sion.

Die einander widersprechenden, z. Th. sehr auffälligen Angaben über die Wirkungen, welche der Tuberkelbacillus im Froschkörper hervorruft und die Veränderungen, welche er selbst in morphologischer und biologischer Beziehung darin erleiden soll, gaben Veranlassung zu einer sorgfältigen experimentellen Nachprüfung. Diese ergab, dass bei den Thieren keine charakteristischen Läsionen hervorgerufen werden, dass auch keine Allgemeinverbreitung des Bacillus in ihnen stattfindet. Andererseits wird auch der Bacillus nicht wesentlich verändert, besonders nicht bezüglich seiner Pathogenität. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. 27, 710.) *sp*

### Romanowski's Färbung bei Bakterien.

Von Zettnow.

#### Erwiderung auf vorstehenden Artikel.

Von Feinberg.

Zettnow erhebt gegenüber den Beobachtungen Feinberg's<sup>13)</sup> theils Prioritätsansprüche, theils bestreitet er ihre Richtigkeit, während Feinberg unter Aufrechterhaltung seiner Befunde darauf hinweist, der Hauptinhalt seiner Arbeit sei, dass alle Bakterienarten Chromatinfärbung annehmen, und dass man daraus auf das Vorhandensein von Kerngebilden schliessen kann. (D. med. Wochenschr. 1900. 26, 377, 378.) *sp*

Die „chinesische Hefe“ und der sogen. Amylomyces (Macor Rouxii). Von C. Wehmer. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. [II], 6, 353.)

Beitrag zur Bakteriologie der Lepra. Von J. Barannikow. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. 27, 709.)

## II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

### Der Ursprung des Salpeters in den Höhlen.

Von William H. Hess.

Schon mehrfach sind Theorien aufgestellt worden über den Ursprung der Salpeterlager in den grossen Höhlen von Virginia, Kentucky und Indiana. Im Kriege 1812 wurde der Salpeter der Mammothhöhle, im Bürgerkriege der der Höhlen in Alabama und Georgia ausgebeutet. Die Annahme, dass die Salpeteranhäufungen von thierischen Rückständen stammen, ist unhaltbar, da solche nur um den Eingang angetroffen werden, die Lager in der Mammothhöhle aber 5 Meilen vom Eingang entfernt liegen. Die Höhlenluft ist trocken, der Boden hält keine organische Substanz. Dadurch, dass man jetzt weiss, dass Nitrate im Ackerboden durch Bakterien entstehen, liegt die Frage nahe, ob nicht in dieser Weise erzeugter Salpeter durch Oberflächenwasser durch die Höhlendecke filtrirt sein kann und sich nach der Verdunstung des Wassers ausgeschieden hat. Der Verf. hält dies für die Ursache der Entstehung und hat durch Analysen gezeigt, dass die Nitrate sich über die ganze Ausdehnung der Höhle erstrecken, ganz unabhängig vom Eingange. (Eng. and Mining Journ. 1900. 69, 653.) *nn*

Gletscher-Erosion und die Entstehung des Yosemite-Thales. Von William P. Blacke. (Transact. Amer. Inst. of Min. Eng. California Meeting 1900.)

Geologische Verhältnisse der Eisenerze im Cartersville-District (Georgia). Von W. M. Hayes. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng. Washington Meeting 1900.)

Mittheilungen über die Nome-Gold-Region in Alaska. Von C. Schrader und Alfred Brooks. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng. Washington Meeting 1900.)

## 12. Technologie.

### Etagenförmiger Extractionsapparat.

Der ununterbrochen wirkende Extractionsapparat von Schlieman und von Boyen beruht auf dem in der Soda-Industrie bei der Auslaugung verwendeten Principe, nach welchem das Extractionsmittel zuerst in die fast gänzlich erschöpfte Kammer tritt und beim Durchgange durch den Apparat immer mehr angereichert wird, um zuletzt in fast vollkommen gesättigtem Zustande aus der letzten, frisch mit zu extrahirenden Substanzen beschickten Kammer auszutreten. (Zap. imp. russk. techn. obschtsch. 1900. 34, 953.)

Die beschriebene Anordnung dürfte den nach dem Soxhlet'schen Principe gebauten Extractoren gegenüber den Vortheil eines geringeren Brennmaterial-Verbrauches aufweisen, denn es fallen hier die mehrfachen Verdampfungen des Lösungsmittels weg; dagegen wird zur vollständigen Erschöpfung des behandelten Materials ein viel grösserer Aufwand an Lösungsmittel erforderlich sein, und die Extracte dürften bedeutend verdünnter resultiren. *iz*

### Glasuren mit Metallglanz für Steinzeug, Porzellan, Fayence etc.

Um lüstrirende Glasuren zu erhalten, taucht man die gebrannten, noch etwas warmen Gegenstände in einen aus Ocker mit Weinstein- oder Essigsäure hergestellten dicken Brei, welchem 5—30 Proc. sehr fein gepulverte Steinkohle, die mehr oder minder schwefelkieshaltig sein kann, zugesetzt sind. Die so hergerichteten Stücke werden in Kapseln eingesetzt, und alle Zwischenräume werden mit organischen Stoffen ausgefüllt, wie mit Sägespäne oder Holzwohle, Holzkohle, Häcksel etc. Es wird bei schwacher Rothgluth gebrannt. Die derartig behandelten Gegenstände sind mit einer dünnen, je nach der Zusammensetzung des Bades verschieden schattirten Glasur mit metallischem Glanze bedeckt. Zur Erzielung mannigfaltiger Wirkungen können dem Bade verschiedene Salze oder Oxyde von Metallen, als Silber, Kobalt, Cadmium, Chrom, Eisen, Nickel, Mangan, Kupfer, Zink zugesetzt werden. (Sprechsaal 1900. 33, 724.) *τ*

### Ausblühungen der Ziegel.

Von H. Mäckler.

Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass der Salzgehalt der gebrannten Ziegel abhängig ist von 1. dem Rohmaterial, 2. dem Brenngrad, 3. der Brennart, 4. der Feuchtigkeit des Einsatzes und des Ofens. Je nach der Beschaffenheit der Ofenatmosphäre und je höher der Brenngrad ist, desto sicherer tritt ein Zerfall der Salze ein. Wasserdampf befördert die Flüchtigkeit und Zersetzbarkeit der Salze, namentlich wenn es sich um Chloride handelt, indem bei höherer Temperatur ein Austausch zwischen dem Chlorgehalte der Salze und dem Wasserstoff des Wasserdampfes stattfindet nach der Gleichung:  $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{Na}_2\text{O}$ . Eine ähnliche Zersetzung der Salze findet statt, wenn es sich um schwefelsaure Salze handelt und reducirende Ofengase wie Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe vorhanden sind. Nehmen wir beispielsweise an, Kohlenoxyd wirke auf Calciumsulfat ein, so findet folgende Umsetzung statt:  $\text{CO} + \text{CaSO}_4 = \text{CO}_2 + \text{CaSO}_3$ . Das Calciumsulfat zerfällt aber in der Hitze in Calciumoxyd und schweflige Säure; während letztere mit den Rauchgasen entweicht, geht das Calciumoxyd mit der Kieselsäure des Thones eine unlösliche Verbindung ein. Häufig kommt es vor, dass sich während des Lagerns der gebrannten unvermauerten Steine leicht lösliche Salze bilden, obgleich eine äussere Ursache (etwa salzhaltiger Untergrund, auf dem die Steine lagern) nicht vorhanden ist. In einem besonderen Falle konnte die Bildung der leicht löslichen Salze in dem gebrannten unvermauerten Stein auf die Gegenwart von Gyps zurückgeführt werden, welcher sich unter dem Einflusse von Feuchtigkeit, welche die Steine durch atmosphärische Niederschläge aufnehmen, in alkalihaltigen Gesteinen mit den Alkalien allmählich umsetzt in schwefelsaures Alkali und kiesel-sauren Kalk. Die gleiche Umsetzung tritt häufig nach dem Vermauern der Steine ein, da der gebrannte Kalk, der heutzutage fast ausschliesslich mit schwefelhaltiger Kohle gebrannt wird, meist Gyps enthält, und dieser sich, sobald er mit feldspathhaltigem Sande längere Zeit in Berührung bleibt, mit den Alkaliverbindungen des Feldspathes in derselben Weise, wie vorhin geschildert, umsetzt. Die Folge davon ist dann das Ausblühen von schwefelsauren Alkalien aus dem Mörtel und aus den Ziegeln, da diese Alkalien bei Feuchtwerden des Mauerwerkes auch von den porösen Steinen aufgenommen werden und bei Trockenwerden des Mauerwerkes aus demselben wieder herauskrystallisiren. (Thonind.-Ztg. 1900. 24, 833.) *τ*

<sup>12)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 250. <sup>13)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 123.

## Untersuchung von Firniss und gekochtem Leinöl.

Von K. W. Charitschkow.

In Südrussland bilden Theeröle ein seltenes Product, sie werden daher zur Verfälschung von Leinölfirnis kaum verwendet, dagegen sind Erdölproducte, und insbesondere Solaröle verbreitet, daher als Verfälschungsmittel im Gebrauch. Verf. hat unter vielen untersuchten Firnissen nur 2 ausgesprochen verfälschte Producte angetroffen, und beide waren mit Solaröl vom spec. Gew. 0,870 versetzt. Eine derartige Fälschung ist leicht zu constatiren. Weil das spec. Gewicht des Solaröles bedeutend niedriger als dasjenige des Leinölfirnis ist, so wäre jeder Firnis von niedrigem spec. Gewichte als verdächtig zu betrachten. Die meisten in Südrussland im Handel befindlichen Leinölfirnisse haben eine Dichte von weit über 0,920 (0,938—0,9584), man sollte daher alle Firnisse von spec. Gew. unter 0,920 auf ihren Gehalt an unverseifbaren Stoffen prüfen. Durch Behandlung der unverseifbaren Bestandtheile mit conc. Schwefelsäure kann man feststellen, ob die Verfälschung mit Solaröl, oder aber mit Theeröl vorgenommen wurde. Verf. hat auch durch Versuche ermittelt, dass die Angabe mancher Autoren, wonach sich aus mit Harzöl verfälschten Firnissen bei Abkühlung auf 5—6° das Harzöl ausscheiden soll, nicht immer zutreffend ist. Das Fehlen einer Ausscheidung bei niedrigen Temperaturen darf also nicht als Beweis der Abwesenheit von Harzölen betrachtet werden. Macht aber der Extractgehalt einer alkoholischen Ausschüttelung über 2,5 Proc. der behandelten Firnismenge aus, so kann man das Vorhandensein von Harz oder Harzöl darin mit Sicherheit annehmen. Diese letztere Probe führt Verf. derart aus, dass er 100 ccm Firnis 2 Mal mit je 50 ccm Spiritus in einem Scheidetrichter schüttelt, die Spiritusauszüge zusammengiesst, den Firnis mit noch 20 ccm Spiritus versetzt, langsam durch Drehen und Neigen des Trichters die im Oel hängenden Spiritustheile sich vereinigen lässt und auch diese zum alkoholischen Auszuge giebt; es wird das Volumen des Auszuges ermittelt, die Hälfte davon in einer tarirten Schale abgedampft, dann bei 100° getrocknet und die Menge des gewonnenen Extractes auf das Gesamtvolumen des Alkoholauszuges berechnet. (Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch. 1900. 14, 386.) *iz*

## 14. Berg- und Hüttenwesen.

### Apparat zum Auffangen fester Substanzen aus dem Rauche.

Von Malvern W. Iles.

Im Rauche und in den Gasen der Hoch-, Röst- und Schmelzöfen der verschiedenen Hütten finden sich Mengen fester Theilchen, welche verloren gehen und so einen directen Geldverlust bedeuten. Zur Untersuchung dieser festen Theilchen empfiehlt der Verf. als brauchbarsten Apparat einen Zinnblechkasten von ca. 1 qm Grundfläche und 1,5 m Höhe mit einem sackförmigen Aufsatz aus Flanell oder Musselin, welcher beschrieben und abgebildet ist; der Ventilator, welcher die Rauchgase ansaugt und durch den Kasten treibt, wird am besten durch einen Wassermotor getrieben. Der Sack wird alle 2 Std. geschüttelt. Es wird empfohlen, die feste Masse des Rauches von Metallhütten auf Blei, Gold und Silber zu probiren und quantitativ Kieselsäure, Eisen, Mangan, Kalk, Baryum, Magnesium, Thonerde, Zink, Kalium, Natrium, Ammoniak, Blei, Kupfer, Kohle, Schwefel (als Sulfid und Sulfat) und freie Schwefelsäure zu bestimmen. Allwöchentlich soll der Versuch wiederholt werden, bis constante Resultate erzielt werden. (Eng. and Min. Journ. 1900. 69, 647.) *nn*

### Gewinnung von Kupfer aus Erzen.

Die sandigen Kupfererze der Perm'schen Formation enthalten gewöhnlich 2—3 Proc. Kupfer und vertragen die Kosten des Schmelzens und Raffinirens nicht. Nach dem Stuckenberg patentirten Verfahren sollen diese Erze vorerst gepulvert und dann mit Holzessig behandelt werden. Die Hauptmasse des Kupfers ist in diesen Erzen als Carbonat enthalten, und nur ein kleiner Theil ist an Schwefel und Kieselsäure gebunden. Man kann also mittels Holzessig beinahe das ganze Kupfer aus solchen Erzen in Form von Acetat extrahiren. Nach der Extraction trennt man die Flüssigkeit von Sand und Thon und lässt sie einige Zeit in Ruhe, um das Kupferacetat nachher durch kurzes Erwärmen bis 100° in metallisches Kupfer überzuführen. (Zap. imp. russk. techn. obschtsch. 1900. 34, 895.) *iz*

Talbot's continuirlicher basischer Flammofen - Stahlprocess<sup>14)</sup>. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1900. 48, 301.)

Anlage der Missouri Blei- und Zink-Company. (Eng. and Mining Journ. 1900. 69, 648.)

## 15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

### Elektrolyse ohne Elektroden.

Von R. v. Heuser.

Verf. giebt die Berechnung eines Apparates, in welchem die Elektrolyse dadurch bewirkt werden soll, dass ein Strom des Elektrolyten

<sup>14)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 95.

durch ein Magnetfeld senkrecht zu den Kraftlinien getrieben wird. (Elektrochem. Ztschr. 1900. 7, 51.) *d*

### Zur Frage nach dem Entladungspotential des Chlors.

Von E. Müller.

Verf. verbreitet sich über die Gründe, welche gegen das bisher angenommene Entladungspotential des Chlors, 1,31 V., sprechen und für ein höher als 2 V., liegendes anzuführen sind. Bei der Deutung der Vorgänge bei der Chloralkali-Elektrolyse an glatter Platinanode wird man deshalb an der Hand der Zersetzungsspannungen sein Augenmerk auf die Reaction richten müssen, welche oberhalb 2 V. einsetzt. (Ztschr. Elektrochem. 1900. 6, 573, 581.) *d*

### Ueber die Möglichkeit, die Ergebnisse der Elektrolyse in Lösungen zu berechnen, die zwei Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion enthalten.

Von J. G. Mac Gregor.

Die Arbeit ist eine Fortsetzung der früheren<sup>15)</sup>, und Verf. kommt zu dem Ergebniss, dass nur für Lösungen von Kochsalz und Salzsäure der Beweis für die Möglichkeit geführt werden kann, mittels der Dissociationstheorie das Verhältniss der Anzahl äquivalenter Grammationen, die vom Strom durch den Querschnitt der Zelle geführt wurden, zu berechnen. Den Betrag der an den Kathoden zuerst auftretenden Kationen kann man am sichersten finden, indem man die Annahme macht, dass die Geschwindigkeiten der Kationen die nämlichen sind, wie in einer einfachen Lösung mit einer Concentration der Ionen, die gleich ist der Concentration der complexen Lösung, bezogen auf die Ionen der Elektrolyten. Doch ist die Vermuthung, dass die Kationen ihre Geschwindigkeiten etwas beeinflussen, nicht abzuweisen. Die von Hopfgärten und Schrader erhaltenen Versuchsergebnisse sind mit der obigen Annahme verträglich, aber für sie nicht beweiskräftig, mit Ausnahme der mit Lösungen von Schwefelsäure und Kupfersulfat erhaltenen. (Elektrochem. Ztschr. 1900. 7, 26, 57.) *d*

### Ueber das Ferrosilicium.

Die Reduction eines Eisenminerals und des Siliciumdioxyds durch Kohle im elektrischen Ofen giebt ein Eisensilicid mit 25—50 Th. Eisen auf 100 Th. Silicium. Die weisse Verbindung eignet sich sehr für Gussstücke und nimmt eine schöne Politur an. Ist der Siliciumgehalt hoch, so ist auch die Beständigkeit der Verbindung eine sehr grosse. Sie widersteht den meisten chemischen Angriffen. Diese Eigenschaft in Verbindung mit ihrer guten elektrischen Leitfähigkeit lässt hoffen, sie als Elektrodenmaterial an Stelle des Platins benutzen zu können. (L'Ind. electro-chim. 1900. 4, 43.) *d*

### Galvanisirung nach dem Verfahren Duquesne.

Nach Entfernung aller Fetttheilchen durch Eintauchen in heisse Kalilauge werden die zu galvanisirenden Gegenstände durch eine Salzsäurelösung gezogen, gusseiserne durch eine Flusssäurelösung, und dann abgewaschen. Die Galvanisirung erfolgt in zwei Phasen; in der ersten werden die Platten mit einer ganz dünnen Metallschicht überzogen und dann mit Wasser behandelt, in der zweiten endgültig mit dem Zinküberzug versehen. Der Zinkniederschlag erfolgt in 15 Min. Die Anoden bilden Zinkplatten, das Bad ist eine Lösung von Zinksulfat. Die Gegenstände werden zuletzt mit warmem Wasser gewaschen. (L'Ind. électrochim. 1900. 4, 43.) *d*

Elektrolytische Zerstörung von Wasser- und Gasröhren. Von J. H. West. (Elektrochem. Ztschr. 1900. 7, 41.)

Die Starkstromanlage im elektrochemischen Laboratorium des Züricher Polytechnikums. (Elektrochem. Ztschr. 1900. 7, 42.)

Ueber Accumulatorenkästen aus Steinzeug. Von C. Schärtler. (Elektrochem. Ztschr. 1900. 7, 56.)

Studie über die Sammler. Von E. J. Wade. (L'Électricien 1900. 20, 361.) Die Fabrikation der Kohlen für Bogenlampen. (L'Électricien 1900. 20, 363.)

Das Meterkilogramm und das Watt. Von J. K. Sumec. (Oesterr. Ztschr. Elektrotechn. 1900. 18, 283.)

## 17. Gewerbliche Mittheilungen.

### Selbstentzündliche Glühstrümpfe.

Nach Killing wird ein Gewebe aus Platindraht und Baumwollfäden in das Gewebe des Glühkörpers eingenäht oder eingeflochten, mit einer Lösung von Thoriumsalzen imprägnirt und getrocknet. Das Thoriumnitrat giebt beim Glühen einen sehr lockeren, aber nichts desto weniger feuerbeständigen Rückstand. Ein Gemenge von Thoriumnitrat mit Platinchlorid hinterlässt nach dem Glühen einen feuerbeständigen Schwamm, welcher in hohem Grade die Eigenschaft besitzt, sauerstoffhaltige Gasgemische zu entzünden. Killing verwendet ein Gemisch von 1 Th. Thoriumnitrat auf 2 1/2 Th. Platinchlorid. (Zap. imp. russk. techn. obschtsch. 1900. 34, 837.) *iz*

<sup>15)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 36.