Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 30. Juni 1900. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 52.) No. 22. 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.

Destillation von Amalgamen und Reinigung des Quecksilbers.

Von George A. Hulett.

Verf. bespricht eingehend die Reinigung von Quecksilber sowohl durch Destillation als auch auf nassem Wege. Zur Prüfung des gereinigten Quecksilbers auf unedlere (stärker elektroaffine) Metalle wird eine Kette von constanter elektromotorischer Kraft beschrieben, welche einen sehr empfindlichen Apparat zum Nachweis von Metallspuren an Quecksilber darstellt (beispielsweise ist Zink im Verhältniss $1:10^8$, also ein Hundertmillionstel, noch deutlich nachweisbar). Aus der Destillation von gesättigtem Zinkamalgam ergiebt sich, dass bei 210° der Dampfdruck des Quecksilbers sicher mehr als 3.10^7 (30 Millionen) Mal grösser ist als der des Zinks. Die Angaben in der Literatur, dass fremde Metalle mit dem Quecksilber überdestilliren, sind irrthümlich, sofern das Stossen und Spritzen vermieden wird; dagegen werden etwaige trockene Metalloxyde von den Quecksilberdämpfen in die Vorlage mit hinübergerissen. Verf. hat einen einfachen Apparat zur Destillation von Quecksilber construirt, der aus zwei Destillirkolben und einer gewöhnlichen Wasserstrahlluftpumpe besteht; zur Vermeidung des Stossens wird aus einer Capillare ein feiner Strom eines indifferenten Gases durch das Quecksilber gesaugt. Als einfache Methode, Quecksilber auf nassem Wege zu reinigen, empfiehlt Verf. Schütteln des Metalles im Scheidetrichter mit einer angesäuerten Quecksilbernitratlösung. 0,5 Proc. Zink enthaltendes Quecksilber wurde auf diese Weise binnen 20 Min. so weitgehend gereinigt, dass selbst mit der empfindlichen Methode des Verf. kein Zinkgehalt mehr nachweisbar war. (Ztschr. physikal. Chem. *1900.* **33**, 611.) *n*

Ueber den Isomorphismus von Selen und Tellur.

Von James F. Norris und Richard Mommers.

Die bisher vorliegenden Fälle von isomorphen Verbindungen beider Elemente wollte Retgers gegenüber der Dismorphie der Kaliumsalze von Selen- und Tellursäure nicht gelten lassen, weil sie sich auf Verbindungen beziehen, die im cubischen System krystallisiren. Das krystallographische Verhalten des Kaliumtellurats weist das Tellur eher in die Platingruppe. Die Verf. verglichen nun die orthorhombisch krystallisirenden Doppelbromide des Dimethylamins mit Platin, Selen und Tellur unter einander nach der Methode von Retgers, wobei sie als viertes, in der Farbe wesentlich abweichendes Salz das Doppelchlorid von Tellur und Dimethylamin benutzten. Es zeigte sich, dass dieses mit den genannten Bromsalzen von Selen und Tellur, nicht aber mit dem des Platins Mischkrystalle bildet. Ein fernerer Beweis für die engen Beziehungen von Selen und Tellur ist, dass die anormal zusammengesetzten Doppelchloride des ersteren mit Di- und Trimethylamin sich mit den durch die stärker basische Natur gebotenen Abweichungen beim Tellur wiederfinden. (Amer. Chem. Journ. *1900.* **23**, 486.) *sp*

Ueber die physikalisch-chemischen Beziehungen zwischen Aragonit und Calcit.

Von H. W. Foote.

Gegenstand der Untersuchung war, zu entscheiden, welches von den beiden Mineralien unter den bestehenden Temperatur- und Druckverhältnissen das beständigere ist, und ob die Umwandlungstemperatur über oder unter den gewöhnlichen Temperaturen liegt. Es zeigte sich: 1. Auf Grund von Zersetzungsversuchen mit Kaliumoxalat und von Löslichkeitsversuchen in kohlensäurehaltigem Wasser ist Calcit bei gewöhnlichen Temperaturen beständiger als Aragonit. 2. Die Löslichkeitscurven nähern sich mit steigender Temperatur. 3. Bei Atmosphärendruck ist Calcit unterhalb seines Schmelzpunktes stets die beständigere Form. 4. Die experimentell bestätigten Beziehungen zwischen der elektrolytischen Leitfähigkeit der Bicarbonatlösungen und den aus der Umsetzung mit Kaliumoxalat abgeleiteten Gleichgewichtsconstanten für die beiden Mineralien stimmen mit den von van't Hoff und Nernst aufgestellten Principien überein. 5. Die Umwandlung von Calcit in Aragonit entwickelt eine geringe Wärmemenge. 6. Paramorphosen von Calcit sind nach Aragonit theoretisch möglich, dagegen 7. in umgekehrter Richtung unmöglich. Schliesslich kann 8. Krystallisationsgeschwindigkeit zur Bildung von Aragonit Veranlassung geben. Von besonderem Interesse ist in der Arbeit noch die Beschreibung eines einfachen Thermoregulators für Thermostaten unter Zimmertemperatur. (Ztschr. physikal. Chem. *1900.* **33**, 740.) *n*

Das Verhalten des „Radiums" bei tiefer Temperatur.

Von O. Behrendsen.

Verf. führt den Nachweis, dass die entladende Wirkung von Radiumpräparaten bei der Temperatur der flüssigen Luft stark abnimmt. Zur Hervorbringung des gleichen entladenden Effectes waren bei Zimmertemperatur 44,2 und 38,1 Sec. erforderlich, während der Vorgang bei der Temperatur der flüssigen Luft 110 und 98,3 Sec. dauerte. — Verf. berichtet ausserdem über die zeitliche Abnahme in der Wirksamkeit von Poloniumpräparaten. (Drude's Ann. *1900.* **2**, 335.) *n*

Ueber die Absorption von Stickstoff und Wasserstoff in wässerigen Lösungen verschieden dissociirter Stoffe.

Von Leonhard Braun.

Es wurden die Löslichkeiten von Wasserstoff und Stickstoff in verdünnten Lösungen von Harnstoff, Propionsäure, Chlornatrium und Chlorbaryum untersucht. Zwei von Jahn abgeleitete Gesetzmässigkeiten wurden geprüft und bestätigt gefunden. Es ist nämlich für Elektrolyte die Erniedrigung des Absorptionscoëfficienten einer Lösung gegen den des reinen Wassers proportional der $^2/_3$-Potenz der Concentration des gelösten Stoffes, was sich bei Lösungen von Natrium- und Baryumchlorid vollauf bestätigt fand. Ebenso fand sich für die äusserst schwach dissociirten Stoffe Propionsäure und Harnstoff die Regel gut bestätigt, dass die moleculare Concentration des Gases in rein wässeriger Lösung und in der Lösung einer indifferenten Substanz dieselbe sein soll. (Ztschr. physikal. Chem. *1900.* **33**, 721.) *n*

Die Theorie der Eisen-Kohlenstofflegirungen nach Osmond und Roberts-Austen.

Von E. Heyn.

Um in erstarrenden oder erstarrten Legirungen Aenderungen des Energie-Inhaltes (Wärmeentwickelung oder -bindung) festzustellen, lässt man dieselben von einer bestimmten Temperatur abkühlen und verfolgt mit Uhr und Pyrometer die Zeit, welche zum Durchlaufen eines bestimmten Temperaturabfalles nöthig ist. Osmond stellte solche „Recalescenzcurven" von Eisen mit 0,08 Proc. C her und fand den einen Haltepunkt oder kritischen Punkt bei 850°. Roberts-Austen hat in der Münze von London eine selbstthätige Einrichtung zur Aufnahme solcher Curven getroffen. Er fand den Erstarrungspunkt bei 1530°. Später hat er einen sehr sinnreichen Selbstaufzeichner construirt, dessen Einrichtung genau beschrieben wird. Die damit gefundenen Haltepunkte liegen bei 862°, 767° und 690° für Eisen mit 0,1 Proc. C. Es wurde der Temperaturbereich bis herab zu 200° aufgenommen. Die Ergebnisse sind in ein gemeinsames Schaubild vereinigt, in welchem die Abscissen die Kohlenstoffgehalte, die Ordinaten die Temperaturen darstellen. Mit der Wärmeentwickelung ist eine wesentliche Aenderung des magnetischen Verhaltens festzustellen, es erfolgt also offenbar eine chemische Aenderung, eine Umgruppirung der Atome der verschiedenen Elemente. Bei der Abkühlung erstarrter Eisen-Kohlenstofflegirungen ergiebt sich: Sehr kohlenstoffhaltige Legirungen haben zwei Haltepunkte, deren erster die Umwandlung von γ-Eisen (Martensit) in β-Eisen, bei dem andern von β- in α-Eisen entspricht. Legirungen unter 3,5 Proc. C haben 3 Haltepunkte, zuerst scheidet sich β-Eisen aus der Lösung von Kohlenstoff in γ-Eisen aus, dann geht β-Eisen in α-Eisen über, und schliesslich zerfällt die feste Lösung in Ferrit und Cementit. Legirungen mit 0,35 bis 0,80 Proc. C zeigen 2 Punkte; bei dem ersten Punkte verlaufen die ersten beiden Stadien der vorigen Legirung direct hintereinander, Punkt 2 entspricht dem vorigen Punkt 3. Legirungen mit 0,8 Proc. C haben einen Haltepunkt, bei dem der Zerfall direct in Ferrit und Cementit vor sich geht. (Stahl u. Eisen *1900.* **20**, 625.) *nn*

Ueber die Wirkung sehr niedriger Temperaturen auf die Farbe von Brom- und Jodverbindungen.

Von J. H. Kastle.

Verf. hat schon vor einiger Zeit darauf hingewiesen, dass möglicher Weise die Färbungen der Halogenverbindungen auf auch in festem Zustande vorhandener Dissociation beruhen. Wenn dies der Fall ist, so

muss die Farbe, ebenso wie sie beim Erhitzen dunkler und tiefer wird, bei starker Abkühlung schwächer werden. Versuche, bei denen die Substanzen in zugeschmolzenen Röhren durch flüssige Luft abgekühlt wurden, zeigten, dass dies in der That der Fall ist; so wurde z. B. das citronengelbe Phosphorpentabromid nahezu, das blassgelbe Quecksilberbromojodid völlig weiss. Auch Versuche mit anderen gefärbten Verbindungen zeigten, dass nach fast allgemein gültiger Regel die Färbung bei sehr niedriger Temperatur eine geringere ist. Ob dies immer auf derselben Ursache beruht wie bei den Halogenverbindungen, lässt Verf. dahingestellt. Im Lichte der Ostwald'schen Theorie der Indicatoren erscheint es jedenfalls von besonderem Interesse, dass eine durch Alkali roth gefärbte alkoholische Phenolphthaleïnlösung durch die Abkühlung völlig entfärbt wurde. Man hat vermuthet, dass das orangegelbe Product, welches schon bei Abkühlung durch flüssigen Sauerstoff aus dem rothen Quecksilberjodid entsteht, mit der aus demselben durch höhere Temperatur erhältlichen allotropen Modification identisch sei. Dies ist aber nicht der Fall. Unterwirft man die gelbe und die rothe Modification neben einander der Abkühlung durch flüssige Luft, so wird zwar die rothe orange-gelb, die gelbe aber gleichzeitig weiss oder wenigstens ganz blassgelb. (Amer. Chem. Journ. *1900.* **23**, 500.) *sp*

Untersuchungen über die Natriumsalze der Amide.

Von Henry L. Wheeler.

Es sollten durch Vergleichung der Geschwindigkeiten, mit welcher die Salzbildungen erfolgten, Fragen entschieden werden, welche sich auf die Constitution der Amide und auf den Einfluss der substituirenden Gruppen beziehen. Als allgemeine Darstellungsmethode wurde die Einwirkung von Natriumamalgam in siedender Benzollösung gewählt, wobei bessere Resultate als bei der Anwendung von metallischem Natrium erzielt wurden. Molecularäquivalente Gewichtsmengen wurden in den einzelnen Versuchsreihen stets gleiche Zeit mit den gleichen Mengen Benzol und Amalgam erhitzt, dann wurde die Menge des gebildeten Natriumsalzes in der möglichst schnell abfiltrirten Lösung bestimmt. Die Resultate führten zu den folgenden Schlüssen: 1. Die Geschwindigkeit der Salzbildung steht weder im Verhältniss zu der Stärke der Säuren, noch zu der der basischen Bestandtheile. 2. Disubstituirte Formamide neigen weniger zur Salzbildung als monosubstituirte; dabei ist der Einfluss des an Stickstoff gebundenen Radicals geringer als der des an der Ketogruppe befindlichen, woraus sich schliessen lässt, dass das Natrium an den Sauerstoff geht. Doch treten hierbei auch unerwartete Differenzen zwischen isomeren Verbindungen auf. 2,4,6-Trimethylbenzamid, bei dem die Bildung eines Natriumsalzes unter Bindung des Natriums an Sauerstoff durch sterische Behinderung sehr erschwert sein sollte, bildet dasselbe trotzdem ganz leicht, und die näheren Umstände, die vorangehende Anlagerung von 1 Mol. Natronlauge, zeigen, dass die Bindung thatsächlich am Sauerstoff stattfindet. Verf. schliesst daraus, dass die bekannten Verhältnisse bei der Verseifung nicht lediglich auf dem Schutz vor dem Angriff des Reagens in Folge räumlicher Anordnung, sondern noch auf einem anderen specifischen Grunde beruhen müssen. (Amer. Chem. Journ. *1900.* **23**, 453.) *sp*

Ueber den Dissociationsgrad und das Dissociationsgleichgewicht stark dissociirter Elektrolyte. I.

Von Hans Jahn.

Der Umstand, dass das Massenwirkungsgesetz für stärker dissociirte Elektrolyte nicht einmal in roher Annäherung zu gelten schien, obgleich es für schwache Säuren und Basen im allerweitesten Umfange bestätigt war, hat die verschiedenartigsten Versuche zur Begründung dieser scheinbaren Nichtgültigkeit gezeitigt, ist aber über die Aufstellung einiger empirischer Regeln (Rudolphi, van't Hoff) kaum hinausgekommen. Jahn führt nun hier an der Hand von zahlreichen Messungen von Concentrationsketten den Nachweis, dass es nicht das Massenwirkungsgesetz ist, welches hier ungültig ist, sondern die der Berechnung des Dissociationsgrades zu Grunde gelegte Annahme, dass bei genügend verdünnten Lösungen die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen von der Concentration unabhängig seien. Dieses ist nun aber keineswegs der Fall, denn selbst bei Lösungen von der Normalität 0,003 ist eine Beeinflussung der Ionen durch die schon vorhandenen noch deutlich bemerkbar. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist es wohl das hohe elektrostatische Feld der Ionen, welches diesen Einfluss ausübt. Es zeigt sich nämlich, dass bei Zunahme der Ionenconcentration eine Beschleunigung der Ionen eintritt, wodurch die Dissociationen grösser erscheinen als dieselben thatsächlich sind. Trägt man diesem Umstande Rechnung, dann findet sich das Massenwirkungsgesetz für verdünnte Lösungen, bis $\frac{1}{30}$-normal, gut bestätigt. So ergeben sich bei verschiedenen Concentrationen folgende Werthe und Mittelwerthe der Dissociationsconstanten:

	Chlorkalium.	Salzsäure.	Chlornatrium.
	0,1413	0,2531	0,1609
	0,1107	0,2088	0,1398
	0,1041	0,2121	0,1271
	0,1181	0,1895	0,1304
	0,1174	0,1864	0,1321
	0,1233	0,2052	
Mittel	0,1147	0,2004	0,1324

Die Zahlen der ersten Reihe zeigen schon Abweichung von der Constanz, die wahrscheinlich auf eine Aenderung der Ueberführungszahlen zurückzuführen sein dürfte, auf welche die vom Verf. der Rechnung zu Grunde gelegte Nernst'sche Gleichung für Concentrationsketten noch keine Rücksicht nimmt. (Ztschr. physikal. Chem. *1900.* **33**, 545.) *n*

Ein neuer Sublimationsapparat. Von C. N. Riiber. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1655.)

Ueber radioactives Baryum und Polonium. Von F. Giesel. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1665.)

Ueber das fünfwerthige Stickstoffatom. Von W. Vaubel. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1713.)

Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols. I. Von Hugo Kauffmann. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1725.)

Einige Beobachtungen über Luminescenz-Spectren. Von W. Muthmann und E. Baur. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1748.)

Bemerkungen zu den krystallographischen Abhandlungen von G. Linck. Von W. Muthmann. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1771.)

Ueber ein Minimum in der molecularen Gefrierpunktserniedrigung des Wassers, welche durch gewisse Säuren und Salze hervorgerufen wird. Von Victor J. Chambers und Joseph C. W. Frazer. (Amer. Chem. Journ. *1900.* **23**, 512.)

2. Anorganische Chemie.

Notiz über Wasserstoffhyperoxyd.

Von J. Brühl.

Nach des Verf. Auffassung ist das Wasser ein ungesättigter Körper $H-\overset{|}{\underset{|}{O}}-H$, und in noch höherem Grade ungesättigt ist das Wasserstoffhyperoxyd $H-O\equiv O-H$, ein Analogon des Acetylens, mit welchem es auch die endothermische Bildung und Explosivität gemein hat. Verf. hat daher die Annahme ausgesprochen, dass sich das Wasserstoffhyperoxyd durch eine noch grössere Dielektricitätsconstante als das Wasser auszeichne, dessen dielektrische Kraft (ca. 81 bei 18°) bereits von ganz singulärer Höhe und viel grösser ist, als die irgend eines anderen bekannten Stoffes. Diese Anschauung ist experimentell geprüft worden, und in der That wurde für das Wasserstoffhyperoxyd die früher nicht geahnte, hohe Dielektricitätsconstante 92,8 (bei 18°) beobachtet. Auch wurde das Wasserstoffhyperoxyd vollkommen frei von elektrischer Absorption gefunden, was mit der Constitution $H-O\equiv O-H$ übereinstimmt und mit der Annahme, dass im Wasserstoffhyperoxyd keine Hydroxylgruppen vorhanden sind. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1709.) *δ*

Ueber den angeblichen Allotropismus des Phosphorpentabromides.

Von J. H. Kastle und L. O. Beatty.

Die rothe prismatische Modification löst sich im Gegensatz zu der gelben rhombischen in Wasser unter Abgabe von freiem Brom, was nur durch eine Perbromidnatur zu erklären ist. Der Formel $PBr_3.Br_2$ kann sie nicht entsprechen, da bei der Auflösung in Wasser nur Phosphorsäure, keine phosphorige Säure entsteht. Es wurde daher angenommen, dass eine bromreichere Verbindung vorliege, wofür auch die Umstände der Bildung sprechen. Es gelang, diese Verbindung rein darzustellen durch Erhitzen von Phosphorpentabromid mit der für Bildung von PBr_7 berechneten Menge Brom im zugeschmolzenen Rohr auf 90°, und sie ergab dann auch die PBr_7 ungefähr entsprechende Zusammensetzung. Sie ist sehr unbeständig, scheint schon bei gewöhnlicher Temperatur zu dissociiren und geht in Berührung mit Brom absorbirenden Substanzen, auch schon beim Reiben unter Bromverlust in das gelbe Pentabromid über. Während der Arbeit ergaben sich Anzeichen für die Existenz noch anderer höherer Phosphorbromide, deren Untersuchung noch erfolgen soll. (Amer. Chem. Journ. *1900.* **23**, 505.) *sp*

Ueber das Verhalten des Kobaltocyankaliums und der Chromoverbindungen gegen Sauerstoffgas.

Von W. Manchot und J. Herzog.

Es ist bekannt, dass Kobaltocyankalium an der Luft rasch Sauerstoff aufnimmt, indem es in Kobalticyankalium übergeht. Das Handbuch von Dammer formulirt die Reaction im Aufschluss an Zwenger durch die Gleichung: $8\,KCN + 2\,Co(CN)_2 + H_2O + O = 2\,K_3CO(CN)_6 + 2\,KOH$. Die Verf. haben nun den hierbei aufgenommenen Sauerstoff gemessen und gefunden, dass seine Menge doppelt so gross ist, als die vorstehende Gleichung angiebt, also auch doppelt so gross, als zum Uebergang der Kobaltoverbindung in die Kobaltiform erforderlich wäre. Es muss also bei dem Oxydationsprocess ein Superoxyd entstanden sein. Die qualitative Probe zeigte auch deutlich Wasserstoffsuperoxyd an. Auch wurde der bei der Oxydation entwickelte Wasserstoff direct gemessen: die Volumina dieses und des absorbirten Sauerstoffs wurden gleich gross gefunden. — Auch in einer Chromolösung ist nascenter Wasserstoff reichlich vorhanden, doch konnte in keinem Versuche bei der Autoxydation von Chromochlorür, Chromoacetat, Chromocyankalium und Chromhydroxydul Wasserstoffsuperoxyd beobachtet werden. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1742.) *δ*

Ueber Cerisulfate.

Von W. Muthmann und L. Stützel.

Es existiren nach den verschiedenen Angaben zwei verschiedene Sulfate, ein gelbes, dessen Zusammensetzung einfach ist, uund ein rothes von complicirterer Formel. Die Verf. gingen bei ihren Versuchen zur Aufklärung der Constitution der beiden Verbindungen von einem sehr reinen Ceriammoniumnitrat aus. Dasselbe wurde mit Ammoniak gefällt und das Hydroxyd nach völligem Auswaschen in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, die tief braun-rothe Lösung eingedampft und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Dabei wurde immer das gelbe Salz zuerst erhalten und dann erst, aber nicht aus allen Lösungen, schossen grosse roth-braune Krystalle an. Das erstere Salz löste sich in wenig Wasser mit rein gelber Farbe auf, während das rothe Salz von reinem Wasser sofort unter Abscheidung basischer unlöslicher Verbindungen zersetzt wurde. Die Analyse des gelben Salzes bestätigte die Formel $Ce(SO_4)_2 + 4\,H_2O$; das Salz ist ein normales Cerisulfat. — Im rothen Salz liegt ein Doppelsalz von Cero- und Cerisulfat vor, wie Mendelejeff ganz richtig vermuthet hat. Die Verf. erhielten Analysenzahlen, welche zu der Formel $Ce_2(SO_4)_2$, $2\,Ce(SO_4)_2$, $20\,H_2O$ führten. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1763.) δ

Einige Beobachtungen über Cyanselenverbindungen.

Von W. Muthmann und E. Schröder.

Bei der Darstellung von reinem Selen mit Hülfe von Selencyankalium hatten die Verf. Gelegenheit, die Bildungsweise der Verbindungen von Selen und Cyan näher zu studiren und namentlich die Methoden zur Darstellung einiger dieser Körper, die übrigens von Verneuil[1]) schon sehr eingehend bearbeitet worden sind, bedeutend zu vereinfachen. Ferner haben die Verf. gefunden, dass das Triselenid mit einer ganzen Reihe organischer Körper schon in der Kälte sehr lebhaft reagirt, und zwar hauptsächlich mit solchen, die labile Wasserstoffatome enthalten. Während der Körper aus fetten und aromatischen Kohlenwasserstoffen, Chloroform, Chlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff etc. unverändert krystallisirt werden kann, tritt beim Uebergiessen mit Aceton, Nitromethan und Acetessigester sofort Selenabscheidung ein. Es scheint, dass das Triselenid sich unverändert im Aceton auflöst, nachdem sich dasselbe mit Blausäure gesättigt hat und etwas Cyanaceton entstanden ist; wenigstens schied sich beim Abdestilliren desselben ein gelber Körper aus, der die Eigenschaften des Cyantriselenids besass und mit reinem Aceton sofort wieder unter reichlicher Selenabscheidung reagirte. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1765.) δ

Ueber die Sterilisation von Wasser durch Jod, Chlor und Brom. Von M. Kaess. (Pharm. Ztg. *1900.* **45**, 471.)

3. Organische Chemie.

Abbau von *d*-Galaktose und von Milchzucker (*d*-Lyxose und Galaktoarabinose.)

Von Otto Ruff und Gerhard Ollendorff.

Galaktose und Milchzucker wurden erst in die entsprechenden Säuren, die Galaktonsäure und Lactobionsäure, bezw. in deren Calciumsalze übergeführt, dann in der früher beschriebenen Weise[2]) mit Wasserstoffsuperoxydlösung und Eisensalz oxydirt und auf die gebildeten Zucker hin verarbeitet. Die Erwartungen, welche auf die Anwendung dieses Abbauverfahrens auf andere Aldehydzucker gesetzt waren, haben nicht getäuscht. Es ist gelungen, die *d*-Lyxose krystallisirt zu erhalten und für die Constitutionsbestimmung der Disaccharide, speciell des Milchzuckers, neues Material zu liefern. Was die Galaktoarabinose anbetrifft, das erste dargestellte Disaccharid, das als Anhydrid einer Hexose und einer Pentose zu betrachten ist, so sei auf das natürliche Vorkommen eines Galaktoarabans verwiesen, das Lippmann als „gummiähnliche, bei längerem Liegen unreifer Rüben an einem warmen und trocknen Orte ausgequollene Masse" beobachtet hat. Dieses Galaktoaraban lieferte bei der Hydrolyse *d*-Galaktose und *l*-Arabinose. Die Galaktoarabinose der Verf. lieferte bei der Spaltung *d*-Arabinose und *d*-Galaktose. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1798.) δ

Ueber aromatische Derivate der Harnsäure.

Von Emil Fischer.

Die Phenylderivate der Harnsäure sind bisher nicht zugänglich gewesen. Zur Gewinnung solcher Producte hat Verf. ein neues Verfahren eingeschlagen, welches der Synthese der Harnsäure aus Pseudoharnsäure nachgebildet ist. Als Ausgangsmaterial dient dabei das Uramil, welches zunächst mit dem Phenylcyanat zu einer Phenylpseudoharnsäure combinirt wird. Im trockenen Zustande wirken beide Körper selbst beim Siedepunkte des Cyanates nicht auf einander ein, dagegen gelingt die Vereinigung leicht, wenn die gut gekühlte alkalische Lösung des Uramils mit Phenylcyanat geschüttelt wird. Verf. hat sich überzeugt, dass das Phenylcyanat sich auch sehr leicht mit den Amidophenolen in alkalischer Lösung vereinigt und schwer lösliche Producte liefert, welche vielleicht in einzelnen Fällen zur Erkennung oder Isolirung dieser Basen dienen können. Die neue Phenylpseudoharnsäure hat nach der Synthese die Structur: $\begin{matrix} HN-CO \\ CO \quad CH.NH.CO.NH.C_6H_5 \\ HN-CO \end{matrix}$ und ist nach der vom Verf. vorgeschlagenen Nomenklatur als 9-Phenylverbindung zu bezeichnen. Durch Kochen mit 20-proc. Salzsäure wird sie in die 9-Phenylharnsäure $\begin{matrix} HN-CO \\ | \quad | \\ CO \quad C.NH \\ | \quad \| \quad >CO \\ HN-C.N.C_6H_5 \end{matrix}$ verwandelt. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1701.) δ

[1]) Ann. Chim. Phys. *1886.* 6. Sér. 9, 326.

[2]) D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1573; *1899.* 32, 550, 2269, 3672.

Diazobenzolnitrat aus Nitrosophenylhydrazin.

Von L. Rügheimer.

Leitet man in eine verdünnte Lösung von Nitrosophenylhydrazin $C_6H_5.N(NO)NH_2$ in trockenem Aether die Gase ein, welche sich beim Behandeln von arseniger Säure mit Salpetersäure bilden, nachdem sie eine Röhre mit festem Kaliumnitrit passirt haben, so trübt sich die Aetherlösung bald, und es scheidet sich allmälich ein reichlicher, farbloser oder doch nur sehr schwach gefärbter Niederschlag ab. Er wurde durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt, wodurch er in Form farbloser Nädelchen erhalten und als Diazobenzolnitrat identificirt werden konnte. Er besass explosive Eigenschaften und färbte sich beim Liegen an der Luft allmälich braun. Mit β-Naphthol zeigte er die charakteristische Farbstoffbildung. Ertheilt man dem Diazobenzolnitrat die Blomstrand'sche Formel, so erscheint seine Bildung aus Nitrosophenylhydrazin als einfacher Oxydationsprocess:

$$C_6H_5.\underset{NH_2}{N}.NO \longrightarrow C_6H_5.\underset{N}{N}.ONO_2$$

(D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1718.) δ

Ueber einige Metallverbindungen des Dibenzoylhydrazins und die Ueberführung des Dibenzoylhydrazins in Azodibenzoyl.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von R. Stollé und A. Benrath.

Wird Dibenzoylhydrazin (1 Mol.) in alkoholischer Lösung mit Kalihydrat (1 Mol.) einige Zeit gekocht, so scheidet sich aus dem Filtrat die Monokaliumverbindung des Dibenzoylhydrazins in flachen, glänzenden Nädelchen ab. Diese Verbindung wird in viel Wasser gelöst und durch Zusatz von Silbernitratlösung die Monosilberverbindung als schwach gelb gefärbtes, lichtbeständiges Pulver gefällt. Schüttelt man die fein verriebene Silberverbindung mit einer ätherischen Jodlösung und dunstet das Filtrat ein, so wird eine in orangegelben, feinen Nädelchen krystallisirende Verbindung erhalten, die nach Zusammensetzung und Eigenschaften Azodibenzoyl sein dürfte. Kocht man die Nädelchen mit Alkohol, so tritt Gasentwickelung auf, und die zunächst gefärbte Lösung wird nach einiger Zeit farblos. Es scheint hierbei ein Theil des Azodibenzoyls zu Dibenzoylhydrazin reducirt zu werden. Die Untersuchung soll nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt werden. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1769.) δ

Bemerkung über die Constitution des Di-*p*-brombenzylcyanamids.

Von C. Loring Jackson und R. W. Fuller.

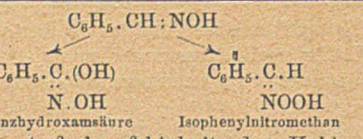
Die Frage, ob den Dialkylcyanamiden die Formel R—N=C=N—R oder R_2=N—CN zukomme, ist von Fileti und Schiff zu Gunsten der zweiten beantwortet worden, doch konnte das von ihnen benutzte Diäthylcyanamid nicht gut gereinigt werden, und die Trennung und Unterscheidung des Diäthylamins und Ammoniaks als Spaltungsproducte sind misslich. Die Verf. widerholten daher den Versuch unter Verwendung des in der Ueberschrift genannten Körpers, der bei Behandlung von 1 Mol. Silbercyanamid mit 2 Mol. *p*-Brombenzylbromid gewonnen wurde und Krystalle vom Schmelzpunkt 133° bildet. Durch Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure liefert er Di-*p*-brombenzylamin vom Schmelzpunkt 50°, Ammoniak und Kohlensäure entsprechend der Gleichung $(C_6H_4BrCH_2)_2NCN + 2\,H_2O = (C_6H_4BrCH_2)_2NH + NH_3 + CO_2$. (Amer. Chem. Journ. *1900.* **23**, 494.) *sp*

Ueber die Oxydation des Benzaldoxims.

(Erste Mittheilung über Oxydation von Oximen.)

Von Eug. Bamberger.

Durch die Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Benzaldoxim erhielt Verf. aus 20,2 g dieses Körpers: 1. Benzaldehyd (0,3 g), 2. Benzoësäure (7,6 g), 3. salpetrige Säure, 4. Dibenzenylazoxim $\begin{matrix} C_6H_5.C:N \\ | \quad >O \\ N:C.C_6H_5 \end{matrix}$ (0,9 g), 5. Benzamid (sehr wenig), 6. Benzhydroxamsäure $C_6H_5.C(OH):N.OH$ (2,6 g roh) und 7. Isophenylnitromethan $C_6H_5.CH:NOOH$ (2,3 g). Vermuthlich wird ausserdem ein Theil des Benzaldoxims verbrannt. Neu ist die Oxydation des Benzaldoxims zu den unter 6 und 7 aufgeführten 2 Isomeren, zur Benzhydroxamsäure und zum Isophenylnitromethan. Der Process



zeigt die gleichzeitige Aufnahmefähigkeit des Kohlenstoff- und des Stickstoffatoms für Sauerstoff und enthüllt neue Beziehungen zwischen Hydroxamsäuren und Isonitrokörpern einerseits und Oximen andererseits. — Die Oxydation des Benzaldoxims zum Isophenylnitromethan macht es in hohem Grade wahrscheinlich, dass jene Synthese in 2 Phasen verläuft, deren erste in der Oxydation des Acetoxims zum Isonitropropan:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:N.OH + N_2O_4 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:NOOH + N_2O_3,$$

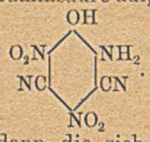
deren zweite in der Nitrosirung des letzteren besteht:

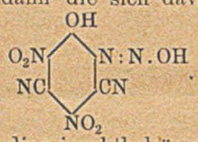
$$2\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:NOOH\right) + N_2O_3 = 2\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix}\right) + H_2O.$$

Die Oxydation der Oxime zu Hydroxamsäuren ist eine Reaction von allgemeinerer Bedeutung; Verf. hat sich bereits überzeugt, dass man auch substituirte Benzaldoxime und ebenso, dass man Acetaldoxim mittels des Caro'schen Reagens in die zugehörigen Hydroxamsäuren überführen kann. Ob auch der Reaction $>C:N.OH \longrightarrow >C:NOOH$ ein grösseres Anwendungsgebiet zukommt, soll demnächst geprüft werden. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1781.) δ

Ueber die Constitution der Isopurpursäure.

Von R. Nietzki und Wilhelm Petri.

Die Untersuchung über die Constitution der von Hlasiwetz 1859 durch Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäure erhaltenen Isopurpursäure hat gezeigt, dass dieselbe zwei Cyangruppen im Kern enthält, und dass von den Nitrogruppen der Pikrinsäure die eine zur Amidogruppe reducirt ist. Danach muss die Isopurpursäure als Nitril der Dinitroamidooxyisophthalsäure oder als Dicyanpikraminsäure aufgefasst werden, und ihre Constitution entspricht der Formel: 

. Die den gelben Salzen zu Grunde liegende Säure ist alsdann die sich davon ableitende Diazoverbindung von der Constitution 

. Die Verf. bezeichnen diesen Körper als Oxydinitrodiazoisophthalsäurenitril oder Oxydinitrodicyandiazobenzol. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1788.) δ

Ueber ätherisches Jasminblüthenöl. IV.[3])

Von Albert Hesse.

Verf. hat das aus „Jasmin pur" von L. Pillet (Société des parfums purs) gewonnene ätherische Jasminblüthenöl untersucht und Resultate gefunden, welche im Wesentlichen folgende sind: Zur Erzeugung von 1 kg ätherischem Jasminblüthenöl sind 5600 kg Jasminblüthen erforderlich. Die Eigenschaften des durch Extraction und des durch Enfleurage gewonnenen ätherischen Jasminblüthenöls zeigen ziemlich grosse Unterschiede, besonders im Estergehalte und im spec. Gewichte. Das durch Extraction von reinen Jasminblüthen gewinnbare ätherische Oel enthält keinen Anthranilsäuremethylester. Das interessanteste Resultat der Untersuchung des durch Extraction gewonnenen ätherischen Jasminblüthenöls ist die vollständige Abwesenheit von Indol. Hierfür kann wohl keine andere Erklärung gefunden werden, als dass das Indol in den Jasminblüthen erst entsteht, nachdem die Blüthen abgepflückt sind. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1585.) δ

Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilinmalonsäureäthylester. Von Richard Sydney Curtiss. (Amer. Chem. Journ. *1900.* **23**, 509.)

Untersuchungen in der Pyridinreihe II. Von W. Marckwald, W. Klemm und H. Trabert. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1556.)

Ueber die Einwirkung von Allylalkohol und Aethylen auf Mercurisalze. Von Einar Biilmann. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1641.)

Ueber Bromirungsproducte des Chinizarins. Von C. Liebermann und C. N. Riiber. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1658.)

Ueber das Phenyldiimid. Von W. Vaubel. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1711.)

Ueber einige Ammoniumverbindungen; zur Theorie der sogen. Ammoniumalkoholate. V. Von Herm. Decker. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1715.)

Ueber die Py-Benzylisochinoline. Von L. Rügheimer. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1719.)

Ueber das Chrysean. II. Von Gustaf Helsing. (D. chem. Ges Ber. *1900.* **33**, 1774.)

Synthese von Dimethylmorphol u. Isomethylmorphol. Von R. Pschorr und C. Samuleanu. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1810.)

[3]) Chem.-Ztg. Repert. *1899.* 23, 92, 128, 322.

Ueber den Nachweis der Identität von Dimethylmorphol und 3,4-Dimethoxyphenanthren. Von E. Vongerichten. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1824.)

Synthese von 4-Oxyphenanthren. Von R. Pschorr und B. Jaeckel. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1826.)

Synthese von 2,3-Dimethoxyphenanthren. Von R. Pschorr und W. Buckow. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1829.)

4. Analytische Chemie.

Die quantitative Bestimmung des Ozons.

Von O. Brunck.

Verf. hat die Einwirkung von Ozon auf eine neutrale Jodkaliumlösung, welche bekanntlich zur Ozonbestimmung vorgeschlagen ist, untersucht und gefunden, dass der chemische Vorgang hierbei ein recht complicirter ist und durch folgende Gleichungen dargestellt werden kann:

1. $O_3 + 2\,KJ = 2\,J + K_2O + O_2.$
2. $6\,J + 3\,K_2O = KJO_3 + 5\,KJ.$
3. $5\,O_3 + 2\,J = J_2O_5 + 5\,O_2.$
4. $O_3 + K_2O = K_2O_2 + O_2.$
5. $K_2O_2 + 2\,J = 2\,KJ + O_2.$
6. $K_2O_2 + H_2O = H_2O_2 + K_2O.$
7. $O_3 + H_2O_2 = H_2O + 2\,O_2.$

Die Reactionen nach Gleichung 5 und 7 sind die Ursache des Ozonverlustes, den man bei der quantitativen Ozonbestimmung in neutraler Lösung erhält. Für die analytische Praxis ergeben sich folgende Schlussfolgerungen: 1. Die quantitative Bestimmung des Ozongehaltes eines Gases unter Anwendung einer neutralen Jodkaliumlösung liefert völlig falsche, und zwar viel zu niedrige Resultate. 2. Bei Verwendung einer angesäuerten Jodkaliumlösung erhält man richtige Resultate. Nur in sehr concentrirter Lösung entsteht durch Zersetzung der Jodwasserstoffsäure ein kleiner Fehler, der aber durch einen blinden Versuch leicht ermittelt und ausgeschaltet werden kann. 3. Es ist gleichgültig, ob man mit Schwefelsäure oder Essigsäure ansäuert; indessen empfiehlt es sich, stets nur die berechnete Menge von Säure anzuwenden. — In allen Fällen dürfte es sich empfehlen, der Jodkaliumlösung keine zu hohe Concentration zu geben (eine $\frac{n}{2}$-Lösung mit 33,1 g Jodkalium in 1 l wird in den meisten Fällen ausreichen) und nach beendigtem Versuche nur einen aliquoten Theil der auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Lösung der Titration mit $\frac{n}{100}$-thioschwefelsaurem Natrium zu unterwerfen, anstatt die gesammte Jodmenge durch eine $\frac{n}{10}$-Lösung zu titriren. Das Gas kann vorher mit conc. Schwefelsäure gewaschen werden. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1832.) δ

Bestimmung von Alkalicarbonaten in Gegenwart von Bicarbonaten.

Von Frank K. Cameron.

Kaliumbisulfat wirkt als Säure auf Alkalicarbonat ein nach der Gleichung $Na_2CO_3 + HKSO_4 = HNaCO_3 + NaKSO_4$, während es gegen Bicarbonat ohne Wirkung ist. Da die beiden Reactionsproducte völlig neutral sind, lassen sich die Carbonate neben Bicarbonaten mit Bisulfat titriren, wobei am besten Phenolphthaleïn als Indicator dient. Dieselbe Methode kann zur Bestimmung von Silicaten, Boraten, Phosphaten und den Salzen schwacher Säuren im Allgemeinen dienen. Die Bicarbonate sind in wässeriger Lösung sehr unbeständig und werden allmälich mehr oder weniger vollständig in die normalen Salze zurückverwandelt. An sich sind die Alkalibicarbonate in wässeriger Lösung neutral, sie geben bei der Hydrolyse kein CO_3-Ion oder nur in geringem Maasse; daher kann man auch in ihrer Gegenwart Chloride mittels Silbernitratlösung volumetrisch genau bestimmen. (Amer. Chem. Journ. *1900.* **23**, 471.) *sp*

Ermittelung des Eisengehaltes im Liquor Ferri albuminati.

Von O. Linde.

Das D. A.-B. III enthält keine Bestimmung über die Ermittelung des Eisengehaltes der Eisenalbuminatlösung. D. A.-B. IV schreibt im Entwurf vor: 10 ccm werden eingedampft, mit Salpetersäure befeuchtet, zur Trockne verdunstet und geglüht, der Rückstand soll mindestens 0,054 g betragen, was einem Eisengehalt von mindestens 0,378 Proc. entsprechen würde, vorausgesetzt, dass der Rückstand reines Fe_2O_3 wäre. Das ist aber schon wegen des Gehaltes des Liquors an Natronlauge nicht der Fall. Verf. schlägt deshalb folgendes Verfahren vor: 20 g Eisenalbuminatlösung mischt man in einem 100 ccm-Kölbchen mit 20 ccm Wasser, giebt 30 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 + 5) hinzu, erhitzt im Wasserbade, bis der zunächst braune Niederschlag weisslich geworden ist, füllt nach dem Erkalten zu 100 ccm auf und schüttelt gut durch. Vom Filtrate werden 20 ccm mit Kaliumpermanganatlösung tropfenweise bis zur vorübergehend bleibenden Röthung versetzt und nach völliger Entfärbung, welche nöthigenfalls durch einige Tropfen Alkohol zu bewirken ist, mit 2,5—3 g Jodkalium in einem mit eingeriebenem Glasstöpsel verschlossenen Glase bei gewöhnlicher Temperatur 1 Std. lang stehen gelassen. Es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 2,7—2,8 ccm $\frac{n}{10}$-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden, entsprechend einem Eisengehalte von 0,378—0,392 Proc. (Apoth.-Ztg. *1900.* **15**, 423.) *s*

Nachweis von Salicylsäure bei Gegenwart von Citronensäure.

Von A. Conrady.

Die von Langkopf[4]) empfohlene Ausschüttelung mit Petroläther-Aether ist nicht erforderlich, wenn man 1 Tropfen Salpetersäure oder etwas Wasserstoffsuperoxyd hinzusetzt. Das Versagen der Reaction mit Ferrichlorid bei Anwesenheit von Citronen- oder Weinsäure dürfte wohl auf die Bildung eines Doppelsalzes zurückzuführen sein, worin Eisen als Ferroverbindung vorliegt. Die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd oder Salpetersäure liefert wieder Ferrisalz und verbürgt damit das Eintreten der Reaction. (Apoth.-Ztg. *1900.* **15**, 412.) *s*

Phosphorsäurebestimmung durch Titration des phosphormolybdänsauren Ammoniaks. Von Nyssens. (Bull. Ass. Belge Chim. *1900.* **14**, 132.)

Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs im Stahl mit Duboscq's Colorimeter. Von Noël. (Bull. Ass. Belge Chim. *1900.* **14**, 143.)

6. Agricultur-Chemie.

Ueber die Proteïnstoffe der Samen.

Von Th. Bokorny.

Die Eiweissstoffe werden im Samen vorzugsweise in Form von Körnern abgelagert. Die Proteïne der letzteren gehören nach dem Verf. zur Kategorie der Globuline, der wasserunlöslichen Eiweissstoffe. Wasserlösliches Eiweiss (Albumin) kommt nur ausserhalb der Körner im Zellsaft vor. Das Gleiche ist mit dem Fett der Fall; dasselbe ist in den Körnern nicht nachweisbar. Unter den Globulinen sind es vorzugsweise Myosin und Conglutin, welche die Hauptmasse des Korns ausmachen. Diese sind in 5—10-proc. Natriumchlorid-Lösung löslich und verschwinden in derselben fast vollständig. Nur in Natronlauge lösliche Proteïne (Pflanzencaseïn, Nucleïn) kommen nur ausserhalb der Körner im Plasma vor. Das Gleiche ist mit den Kleberstoffen der Fall. Active Proteïne, welche sich also in alkalischer Silberlösung von 1 : 100 000 schwärzen, sind im Samen überhaupt nicht vorhanden. Ebenso völlig fehlen die Peptone; diese scheinen überhaupt nur bei Pilzen und fleischfressenden Pflanzen vorzukommen. Verf. verwendete sehr verschiedene Samen, u. a. Leguminosen, Mandeln, Paranuss etc. zur Untersuchung. (Bot. Centralbl. *1900.* **82**, 289.) *v*

Die Giftigkeit der Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze[5]) höheren Pflanzen gegenüber.

Von Henry Coupin.

Alle Salze wirken auf Pflanzen tödtlich, sobald ein gewisser Gehalt der Nährlösung bezw. der Bodenflüssigkeit an dem Salze erreicht wird. Verf. benutzte Getreide als Versuchsobject. Es zeigt sich, dass im Allgemeinen die Kaliumsalze eine etwas geringere Giftigkeit besitzen als die des Natriums, also umgekehrt als dies Thieren gegenüber der Fall ist. Die Ammoniumsalze halten ungefähr die Mitte, das Carbonat wird jedoch verhältnissmässig schlecht vertragen. Von allen 3 Basen besitzen die Chloride, Nitrate, Sulfate und besonders die Phosphate nur geringe Giftigkeit, werden in Concentrationen erst über 1 Proc. tödtlich. Bei den Haloiden steigt die Giftigkeit mit dem Atomgewichte des Haloids, die Jodide sind starke Gifte. Noch stärker, schon bei 0,01 Proc. wirken die Chlorate und Chromate. Alle aber werden noch von den Oxalaten übertroffen, indem das saure Kaliumoxalat schon bei einer Concentration von 0,0033, das neutrale Salz bei 0,0058 tödtlich wirkt. Beide sind also noch giftiger als die freie Säure selbst mit 0,04 Proc. Diese beim Stoffwechsel auftretende Säure wird durch Ueberführung in das Kalksalz unschädlich gemacht, ein Kalkmangel führt Oxalsäurevergiftung herbei. (Rev. gén. de Botan. *1900.* **12**, 177.) *v*

Oxalsäuregehalt von Rübenblättern.

Von Wendeler.

Durch 2 Jahre fortgesetzte Versuche ergaben, dass auch schon sehr junge Rübenblätter beträchtliche Mengen Oxalsäure enthalten, deren Menge annähernd parallel der fortschreitenden Reife der Rübe, aber keineswegs genau proportional, abnimmt. Mit dem Gehalte an Oxalsäure scheint auch der an Gesammtstickstoff zu fallen und zu steigen, doch können bestimmte allgemeine Schlüsse aus den vorliegenden Zahlen noch nicht gezogen werden. (D. Zuckerind. *1900.* **25**, 969.) *λ*

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Verunreinigungen in officinellen Eisenpräparaten.

Von B. Grützner.

Verf. macht aufmerksam auf einige seltener vorkommende Verunreinigungen, die er in käuflichen Präparaten beobachtet hat. Eisensubacetatlösung enthielt Kalk und Magnesia, vielleicht daher rührend, dass zur Fällung des Liq. Ferri sesquichlorati nicht Ammoniak, sondern ein Ueberschuss von Schlemmkreide (magnesiumhaltiges Calciumcarbonat) benutzt wurde, da $CaCl_2$ sich leichter auswaschen lässt als NH_4Cl. — Eisenoxychloridflüssigkeit zeigte einen bedeutenden Gehalt an Chlorammonium, der bei der Aufbewahrung eine allmäliche Zersetzung des Eisensalzes unter Abscheidung von unlöslichen basischen Verbindungen und Eisenhydroxyd herbeiführt. Eisenchloridflüssigkeit enthielt Blei und Zink. Es stellte sich später heraus, dass zur Darstellung derselben festes Eisenchlorid gedient hatte, welches in verbleiten Zinkblechkästen aufbewahrt wurde. (Pharm. Ztg. *1900.* **45**, 481.) *s*

Ueber den Stickstoffgehalt in Harzen und Balsamen.[6])

Von Gorodkow.

Zum quantitativen Nachweis des Stickstoffs wurden die pulverisirten Drogen der Lassaigne'schen Probe und Glühen mit Natronkalk unterworfen, wobei die Dämpfe mit Lackmuspapier und Hämatoxylin geprüft wurden. Nachstehende Harze verhielten sich wie folgt: Keine Stickstoffreaction geben Resina Copal, Res. Benzoë Siam, Res. Pini, Schellack, Sandarac, Mastix, Res. Anime, Res. Dammarae elect., Res. Trachylobii Mossambic., Terebinthina cocta, Res. Oleae Europeae, Res. Xanthorrhoeae flavae. Eine Spur Stickstoff ergeben: Res. Xanthorrhoeae rubr. in gran., Lacca in tabul., Res. Guajaci, Gum. Elemi Mexic., Gum. Elemi alb. Deutliche Stickstoffreaction geben Res. Xanthorrhoeae fuscae, Lacca in gran., Res. Canarii stricti, Res. Choreae robustae, Res. Tacamathacae, Res. Labdani, Res. Icicae heptaphyllae, Res. Sanguinis Draconis. Quantitativ nach Will-Varrentrapp bestimmt, war der Stickstoffgehalt wie folgt:

Res. Sanguinis Drac.	Lacca in granis.	Res. Labdani.
I. 0,70 Proc. N	0,43 Proc. N	0,06 Proc. N
II. 0,41 „ „	0,62 „ „	0,38 „ „

nach Kjeldahl bestimmt, erstere Zahl nach Will-Varrentrapp. Nach dem Niederschlage von Berliner Blau bei der Lassaigne'schen Probe müsste der Stickstoffgehalt viel grösser sein, es ist daher möglich, dass es sich hier um Chinolin oder ein Derivat handelt.

Res. Xanthorrhoeae fuscae.	Res. Heptaphyllae.
I. 1,12 Proc. N	1,92 Proc. N
II. 1,75 „ „	0,30 „ „
	1,19 „ „

Res. Canarii stricti.	Res. Tacamahacae.
I. 0,29 Proc. N	1,42 Proc. N
II. 0,27 „ „	2,12 „ „

Eine Untersuchung der Natur dieser Stickstoffkörper wird erst zeigen, ob sie natürlicher Weise im Excret der Pflanze vorhanden oder durch die Bearbeitung der Harze hineingelangt sind. — Die untersuchten Balsame verhalten sich folgendermaassen: Keine Stickstoffreaction geben Bals. Canadense, Styrax liquidus pur. ver., Bals. Peruvianum. Spuren Stickstoff geben Ol. Balsam. Copaivae, Styrax liquidus, Bals. Gurjun., Terebinthina commun., Tereb. de Chio, Tereb. laricin. (Farmaz. Journ. *1900.* **39**, 313.) *a*

Ueber die Auffindung eines aromatischen Alkohols im deutschen Rosenöl.

Von H. v. Soden und W. Rojahn.

Schon vor einigen Jahren konnte der eine von den Verf. beobachten, dass das „Rückstandswasser" von der Darstellung des deutschen Rosenöls noch geringe Mengen eines schweren in Wasser ziemlich löslichen Oeles enthielt, das, nach einem besonderen Verfahren gereinigt, Eigenschaften zeigte, welche nur dem Phenyläthylalkohol $C_6H_5CH_2.CH_2.OH$ zukommen konnten. Diese Annahme ist durch neuere Untersuchungen, welche auch auf das „deutsche Rosenöl" selbst, sowie auf das „Rosenwasser" ausgedehnt wurden, bestätigt worden. Ersteres enthält nur Bruchtheile von Procenten an Phenyläthylalkohol; in dem „Rosenwasser" sind dagegen verhältnissmässig grössere Quantitäten davon enthalten. Für das Aroma des Rosenöls ist die Gegenwart der minimalen Menge dieses Alkohols, welcher einen eigenthümlich aromatischen nur wenig rosenartigen Geruch besitzt, belanglos. Der betr. Alkohol ist die erste im Rosenöl aufgefundene aromatische Verbindung. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1720.) *δ*

Ueber die Prüfung von Kreosot. Von A. D. Hall. (The Analyst *1900.* **25**, 148.)

Beiträge zur Kenntniss der auf Java gewonnenen Chinarinden. Von C. Hartwich und G. Meyer. (Arch. Pharm. *1900.* **238**, 253.)

Ueber Salbenpflaster (Mollplaste). Von Karl Dieterich. (Pharm. Ztg. *1900.* **45**, 482.)

Zur vergleichenden Anatomie einiger medicinisch verwendeter Meliacemrinden. Von W. Mitlacher. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. *1900.* **38**, 573.)

Chemisch-bakteriologische Untersuchung künstlicher Mineralwässer in der Stadt Dorpat. Von A. M. Zimmermann. (Dissert. Dorpat *1900.*)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Ueber einige Synthesen im Thierkörper.

Von Herm. Hildebrandt.

I. Piperidin-Derivate. Durch Einwirkung äquimolecularer Mengen von Piperidin, Formaldehyd und Phenolen erhält man neue Basen. Das Thymotin-, Carvacryl-, *p*-Kresyl-Piperidid, Körper von exquisit bitterem

[4]) Chem.-Ztg. Repert. *1900.* 24, 176.

[5]) Vergl. hierzu Chem.-Ztg. *1900.* 24, 302.

[6]) Vergl. Chem.-Ztg. Repert. *1900.* 24, 152.

Geschmacke, zeigen im Allgemeinen die von Fliess für Piperidin angegebene Wirkung, doch konnte gesteigerte Reflex-Erregbarkeit bei Fröschen nicht beobachtet werden; den Derivaten des α- und β-Naphthols fehlt die acute krampferregende Wirkung. Die erstgenannten Verbindungen werden im Kaninchenorganismus in Glukuronsäurepaarlinge unter gleichzeitiger Methylirung, die Naphthylderivate ohne solche übergeführt. Beim Hunde wurden, auch bei rein vegetabilischer Nahrung, weder die Basen noch Paarlinge derselben aufgefunden. Die Verbindungen scheinen nicht vom Magen aus resorbirt zu werden. Vorherige Darreichung gewisser Kohlenhydrate schwächt die Giftwirkung beim Kaninchen, wohl in Folge der erleichterten Paarlingsbildung. Im Anschlusse daran werden Versuche über von Pauly dargestellte, pharmakologisch den vorerwähnten nahestehende Präparate beschrieben. (Arch. experiment. Pathol. *1900.* **23**, 278.) *sp*

Ueber die Ursachen der Gewöhnung an Morphin.

Von Edwin S. Faust.

Es wurde nach der Methode von Tauber das Morphin im Kothe von Hunden sowohl nach acuter Vergiftung als auch während der Darreichung kleiner Mengen bestimmt. Es zeigte sich, dass auch bei einmaliger Darreichung des Alkaloids ein Theil desselben im Körper zerstört wird, dass die Grösse dieses Theiles aber mit steigender Gewöhnung wächst. Auch nach eingetretener Gewöhnung trat die Wirkung des Giftes hervor, sobald die Dosis vergrössert wurde, und bei zu raschem Steigern derselben trat auch der Tod ein. Es handelt sich also nicht um eine Abstumpfung der Gewebe, sondern um die sich steigernde Fähigkeit des Körpers zur Zerstörung des Giftes. Neue zerstörende Kräfte werden im Organismus durch Gifte nicht geschaffen, wie an dem abweichenden Verhalten der Oxalsäure gezeigt wird, es können nur bereits vorhandene eine Zunahme erfahren. (Arch. experiment. Pathol. *1900.* **44**, 217.) *sp*

Zur Frage der harntreibenden Wirkung des Coffeïns und seiner Salze.

Von Albert Berkowiz.

Die Frage, ob das Coffeïn ein wasser- oder harntreibendes Mittel ist, beantwortet Verf. dahin, dass das Coffeïn in allen den Fällen, wo es thatsächlich die Absonderung des Harns erhöht, als ein harntreibendes Mittel zu betrachten ist. Aus dem Körper wird nicht etwa ein grösseres Quantum Wasser abgeführt, sondern der Stickstoff- und Mineralumsatz wird im Körper erhöht, und gleichzeitig werden auch die Producte des Zerfalls fortgeschwemmt. (Dissert. Dorpat *1900.*) *a*

Chemische und biologische Untersuchungen über Sakebereitung.

Von Y. Kozai.

In den Kojikörnern wurde ausser dem, bereits mehrfach eingehenden Untersuchungen unterworfenen Aspergillus Oryzae ein weisser Schimmelpilz, der Sachisia suaveolens ähnlich, von anderen Schimmelpilzen Penicillium glaucum und häufig Mucor stolonifer gefunden, von Sprosspilzen eine besondere, die Gährung hauptsächlich bewirkende Sakehefe, welche näher beschrieben wird, zwei Kahmhefen, von denen eine zur Anomalus-Gruppe gehört, eine Torulahefe und eine rothe Hefe, welche mit der von Yabe aus frischem Reisstroh isolirten identisch zu sein scheint. Der Aspergillus vermag auch in Reincultur aus Stärke, Dextrin, Melitriose, Saccharose und Maltose, nicht aber aus Inulin und Lactose Glukose zu bilden. Diese Wirkung wird schon durch einen Gehalt von 2 Proc. Alkohol in der Nährflüssigkeit geschwächt, aber erst bei einem Gehalte von mehr als 28 Proc. ganz aufgehoben. Die Sakehefe vergährt Saccharose, Maltose, *d*-Mannose, *d*-Fructose, Glukose und Methylglukosid sehr leicht, Trehalose und *d*-Galaktose etwas schwieriger, Lactose und Rhamnose nicht. Sie vermag Melitriose in Melibiose und Fructose, nicht aber die Melibiose weiter zu spalten, ist daher zu den Oberhefen zu rechnen. Bei einer Temperatur von 60° C. wird sie innerhalb 5 Min. mit Sicherheit abgetödtet. Eintrocknen scheint die Lebensthätigkeit nicht zu beeinträchtigen. Es werden dann einige erfolgreiche Versuche zur Herstellung von Sake unter Benutzung von Reinculturen beschrieben, welche aber noch nicht als abgeschlossen gelten können. (Centralbl. Bakteriol. *1900.* [II] **6**, 385.) *sp*

Ueber eine einfache und genaue Methode zur quantitativen Bestimmung von Quecksilber im Harn.

Von P. Farup.

Das Verfahren ist eine Combination des Ludwig'schen mit dem Goldasbest-Verfahren. Nach Zusatz von etwas conc. Salzsäure wird am aufsteigenden Kühler auf dem Wasserbade auf 70—80° erwärmt, mit Zinkstaub versetzt, 2 Min. tüchtig geschüttelt, nach Erkalten und Absetzenlassen durch ein Saugfilter mit nicht zu dünner, fest angesaugter Seidenasbestschicht filtrirt, der Rückstand in Kolben und Filter mit Salzsäure und Kaliumchlorat in Lösung gebracht, diese nach Erkalten filtrirt, auf 60° erwärmt und mit Zinnchlorürlösung bis zum völligen Verschwinden der grünen Farbe versetzt. Nach Abkühlen auf etwa 40° filtrirt man durch das Filtriramalgamirröhrchen. Verf. benutzt dazu die zur Zuckerbestimmung üblichen Reductionsröhrchen, in welche unten etwas Seidenasbest, dann eine 10 mm hohe Schicht Goldasbest gebracht wird. Die Gewichtszunahme des im Luftstrom getrockneten Röhrchens entspricht der Quecksilbermenge. (Arch. experiment. Pathol. *1900.* **23**, 272.) *sp*

Zur Frage über die Florence'sche Probe zum Erkennen von Spermaflecken.

Von D. L. Dawydow.

Bekanntlich besteht die Florence'sche Probe darin, dass Jod mit den Bestandtheilen des menschlichen Spermas eine krystallinische Verbindung giebt. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als gelbbraune oder roth-braune Nadeln, Tafeln und Rhomben verschiedener Grösse. Sie sind den Teichmann'schen Häminkrystallen sehr ähnlich, unterscheiden sich aber von diesen dadurch, dass sie verhältnissmässig leicht löslich sind in Wasser, Alkohol und Glycerin, und ausserdem, dass sie sehr wenig beständig sind. Schon einige Minuten nach dem Auftreten verschwinden sie, wenigstens erscheint es so unter dem Mikroskop. Werden diese Krystalle aber von den amorphen anhaftenden Massen getrennt, in wenig Wasser unter Erwärmen gelöst und mit einem geringen Ueberschuss des Reagens versetzt, so erscheinen in einigen Minuten aus der roth-braunen Flüssigkeit silberweisse Krystalle. Sie setzen sich am Boden eines Gefässes als grüner Niederschlag ab, welcher unter dem Mikroskop als ziemlich dicke und lange charakteristische braune Krystalle zu sehen ist, einzeln oder zu mehr oder weniger complicirten Gruppen vereinigt. Auf offenem Deckgläschen ist zu sehen, dass die Krystalle allmälich ihre Grösse und Gestalt ändern und zu einer dicken gelblichen Masse zerfallen, weil das Jod sich sehr leicht abspaltet und verflüchtigt. Wird nun von Neuem Jod zugesetzt, so erscheinen die Krystalle wieder in voller Deutlichkeit. Dieses Spiel lässt sich mehrere Male wiederholen. Selbst unter hermetisch geschlossenen Deckgläschen geht eine Zersetzung vor sich. Um die Krystalle längere Zeit haltbar zu machen, ist es erforderlich, die gereinigten gelösten Krystalle mit dem Reagens in ein dünnes Glasröhrchen vorsichtig einzuschmelzen, so dass dasselbe etwa halb gefüllt ist. Am besten sind Röhrchen mit parallelen Wänden, da diese bequem schon unter der Lupe betrachtet werden können. Auf diese Weise behandelt, erkennt man nach 4 Monaten noch mit blossem Auge am Boden des Röhrchens Krystalle, während die überstehende Flüssigkeit gelb oder roth ist. Ferner ist es Verf. gelungen, aus den männlichen und weiblichen Geschlechtsorganen einiger Pflanzen, Hyazinthen, Cyclamen, Chamomilla vulgaris, mit $\frac{n}{10}$-Salzsäure eine Lösung zu erhalten, die ebensolche Krystalle wie die Spermalösung giebt, die sich gegen Jod übereinstimmend verhalten. Abblühende Hyazinthen verändern ihren anfangs angenehmen Geruch in einen unangenehmen, dem menschlichen Sperma sehr ähnlichen. Besonders reine und gut ausgebildete Krystalle wurden aus Chamomilla vulgaris erhalten. Die Natur des die Krystalle gebenden Körpers, sowie sein Vorkommen in anderen Pflanzen soll später untersucht werden. (Wratsch *1900.* **21**, 489.) *a*

Ueber den Gehalt an Stickstoff, Fett, Asche, fester Substanz und Wasser in den Fäces gesunder Säuglinge. Von G. L. Lewin. (Dissert. St. Petersburg *1900.*)

Beobachtungen über den Gaswechsel kranker Menschen und den Einfluss antipyretischer Medicamente auf denselben. Von O. Rithus. (Arch. experiment. Pathol. *1900.* **44**, 239.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Die Kohlenfelder von Tsê Chou, Shansi, China.

Von Noah Fields Drake.

Verf. hat sich an Ort und Stelle über die Geologie und den Werth der berühmten Kohlenfelder der Provinz Shansi einen Ueberblick zu verschaffen gesucht. Die Vertheilung der Kohle und die geologische Structur sind sehr regelmässig. Der Aufbau der Formation ist ungefähr der folgende: Auf eine 600—700 m starke Kohlenkalkschicht folgen 15 m bräunliche Thonschiefer mit Sandstein mit wenig Eisenerz und wenig Kohle, dann eine Schicht von massivem grauen Kalk mit Fossilien und Feuersteinkugeln, 3 m, dann Thonschiefer und Sandstein, ca. 75 m, wovon die obersten 12—15 m aus schwarzem Kohlenschiefer bestehen, weiter eine 6,6 m starke Kohlenschicht, dann wieder kohlenhaltige Thonschiefer, ca. 30 m; hierauf lagern abwechselnd Thon- und Sandsteinschichten, bedeckt von Löss. In der Gegend von Tsê Chou ist das Kohlenvorkommen nicht weniger als 6,6—6,9 m stark; bei Hsi Ta-yang wird die Kohle durch einen ca. 100 m tiefen Schacht gewonnen. Auf einer Kohlenfläche von 150 Quadratmeilen berechnet der Verf. das Vorkommen zu 3000 Mill. t. Die Kohle ist Anthracit, hat ein spec. Gewicht von 1,5 und ist hart genug, um den Transport zu vertragen. Die Analysen zeigen folgenden Gehalt:

	Wasser	Flüchtig	Fester Kohlenstoff	Asche	Schwefel
Hsi Ta-yang, Durchschnitt	1,55	5,55	82,74	10,15	0,25
Tsê Chou, beste Kohle	3,54	3,84	85,99	6,61	0,32
Tsê Chou, arme Kohle	1,95	3,59	80,86	13,58	0,35
Ta-chi, Durchschnitt	2,75	2,61	86,09	8,53	0,31
Ch'ing hua	1,84	3,11	87,63	7,41	0,54
Ping-yao, verkokt	0,49	17,81	57,70	23,98	2,80

Eine Reihe Abbildungen, Skizzen, Karten, Mittheilungen über Betrieb und Transport vervollständigen den Artikel. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng. Washington Meet. *1900.*) *nn*

Die Goldgruben von Zaruma, Ecuador. Von R. Finlay. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng. *1900.*)

Die Geologie des Mount Wilson-Districtes. Von F. L. Nason. (Eng. and Mining Journ. *1900.* **69**, 681.)

12. Technologie.

Ueber den gegenwärtigen Stand der Destillationskokerei und deren Beziehungen zur Gasindustrie.

Von H. Wichell.

In den Concurrenzbestrebungen der Gasindustrie gegen die Elektricität hat sich die erstere durch die Einfachheit der technischen Mittel, absolut zuverlässiges Functioniren und geringere Herstellungskosten, trotz vieler nicht zu verkennender Vorzüge der Elektricität, ihren hervorragenden Platz zur Beleuchtung, Wärme- und Kraftäusserung dauernd zu sichern gewusst. Der Kohlengaserzeugung als solcher in der bereits hundert Jahre alten Form der Retortendestillation erwächst allerdings in neuerer Zeit eine ernstliche Concurrentin in der Wassergasfabrikation, die technisch in dem Verfahren nach Dellwik ihren Höhepunkt erreicht hat, indem sie eine Ausnutzung der Kohle zu annähernd 76 Proc. der ihr innewohnenden Wärmeenergie gestattet. Der Billigkeit des Wassergases (*jedoch nur des nicht carburirten. D. Ref.*) und vortheilhaften Anwendung zur Glühlichtbeleuchtung steht die Giftigkeit des Gases gegenüber, welche noch immer zu einigen Bedenken Anlass giebt. So lange daher die Kohlengasindustrie durch Vereinfachung des Verfahrens der Production neben Erzeugung zufriedenstellenden Gases, besserer Ausnutzung der Kohlenenergie und Verbilligung des Gaspreises noch einer Vervollkommnung fähig erscheint, wird sie sich immer noch einen gewissen Vorsprung wahren können. Es hat den Anschein, dass das erstrebenswerthe Ziel der Kohlengasfabrikation in der schon heute vorhandenen Gestaltung der Destillationskokerei vorgesteckt ist, welche Industrie zwar die Erzeugung von hochwerthigem Hüttenkoks in erster Linie im Auge hat, daneben aber die Verwerthung der Nebenproducte und des Gases, letzteres für Verwendung im eigenen Betriebe. Demgemäss gleichen sich die Einrichtungen der Destillationskokerei und Retortengasfabrikation in den Einzelheiten ausserordentlich. Der wesentlichste Unterschied besteht in der Grösse des Vergasungsraumes. An Stelle der kleinen Retorten bedient sich die neuere Industrie grosser, gemauerter Kammern, in welchen die Kohlen gleichfalls durch Aussenheizung destillirt werden. Die naturgemässen Undichtheiten dieses Retortenmauerwerks bedingen eine weitergehende Druckentlastung durch Exhaustoren, um Gasverluste einzuschränken. Kühlung und Waschung des Rohgases zwecks Gewinnung von Theer und Ammoniak geschieht auf die von der Steinkohlengasfabrikation her bekannte Art. Originell ist die bei Destillationskokerei übliche Abscheidung des Benzols durch Waschung des Gasstromes mit Oelen. Die eingetragene Kohlenmenge beträgt bei dem Ofensystem nach Otto Hoffmann, als dem in erster Linie in Betracht kommenden, 6—7 t; die Garungszeit wechselt je nach Inhalt von 24—48 Std.; es werden bis zu 75 und sogar 79 Proc. Koks ausgebeutet. Zur Zeit sind in Deutschland etwa 2500 Otto Hoffmannsche Oefen mit Nebenproductengewinnung im Betriebe. Eine neuere Ofenconstruction desselben Urhebers mit Unterheizung, jedoch ohne Regenerativsystem, hat sich seit 3 Jahren gleichfalls rasch Eingang verschafft (in bereits 1287 Exemplaren), da sich dieselbe durch erhöhte Leistungsfähigkeit hauptsächlich in Bezug auf Qualität des Theers und Gases auszeichnet. Von anderen Ofensystemen ist noch dasjenige von Semet-Solvay zu nennen, mit etwa 1200 t jährlichem Koksausbringen (gegen 1500 t beim neueren Otto-Ofen). Die gesammte Kokserzeugung in Deutschland belief sich 1899 auf rund 15 Mill. t, davon aus Oefen mit Nebengewinnung 6,3 Mill. t (d. i. 42 Proc.). Bezüglich der Ausbeuten giebt im Allgemeinen westfälische Kohle 76 Proc., oberschlesische 67 Proc., Saarkohle 70 Proc. Koks, bezogen auf das Gewicht der trockenen Kohle. Es werden ausserdem erhalten: aus Ruhrkohlen 2,5—3 Proc. Theer und 1—1,2 Proc. Ammoniumsulfat; aus oberschlesischen Kohlen 4—4,5 Proc. Theer und 1—1,3 Proc. Ammoniumsulfat; aus Saarkohlen 4—4,4 Proc. Theer und 0,8 Proc. Ammoniumsulfat. Der Theer enthält bis 10 Proc. Wasser; durch Centrifugiren wird er bis auf 3—3,5 Proc. entwässert. Einige Kokereien (zuerst 1889) verarbeiten auch den Theer direct durch Destillation. Befreit nur von Wasser und leichteren Oelen dient er der Dachpapenfabrikation, abgetrieben bis etwa auf das Anthracenöl wird er zum Ausfüttern von Thomas-Convertern verwendet. Oft wird auch die Destillation bis auf Pech zu Ende geführt, und es dienen dann gewisse Fractionen zum Auswaschen des Benzols aus dem Gas im eigenen Betriebe. Ueber den Process der Ammoniakbildung weiss man von der Destillationskokerei her nur so viel, dass mit der Temperatur die Ausbeute zunimmt. Die Vermehrung der Ammoniakausbeute durch Zufuhr von Wasserstoff hat sich als technisch nicht verwerthbar erwiesen; desgleichen nicht der im Uebrigen erfolgreiche Zuschlag von Kalk, weil ein solcher den Koks in seiner Festigkeit beeinträchtigt. Das in den Kokereien erzielte Ammoniak, durchschnittlich 0,2—0,3 Proc. vom Kohlengewichte, wird als Gaswasser von $2^1/_2$—3° Bé. erhalten, und nun einestheils concentrirt bis zu 25 Proc. NH_3 im Feldmann-Grüneberg'schen Apparate oder dem neueren von Blum, anderentheils auf Sulfat verarbeitet zu werden. Die Nachfrage der Landwirthschaft nach Ammoniumsulfat hat in den letzten Jahren erheblich zugenommen; i. J. 1899 wurden in Deutschland 115000 t erzeugt, der Preis hat sich innerhalb dieses Jahres von M 14,50 auf M 24,60 gehoben. — Wie die Ammoniakausbeute wächst auch das Cyanausbringen mit der Destillationstemperatur. Nach diesbezüglichen Versuchen sollen bei 800—900° C. auf 1 cbm Gas „nur" 8 g Ferrocyannatrium gewonnen worden sein, bei Temperaturen über 950° C. dagegen 56—95 g; auf einem Stahlwerke in Belgien wurden bei hoher Destillationstemperatur nur 0,43 g Ferrocyannatrium erhalten (*die ersteren Angaben sind falsch. D. Ref.*). — Auch die für die Destillationskokerei wichtige Benzolgewinnung wächst mit der Retortenhitze. Man erhält 0,3—1,1 Proc. vom Kohlengewichte. Der Benzoldampf wird aus dem Rohgase durch sogen. Waschöl zur Absorption gebracht; durch Abtreiben erhält man daraus „90er" Rohbenzol, von welchem 90 Proc. unterhalb 120° C. sieden; 5 Proc. können noch durch Auswaschen beseitigt werden. Die restlichen 85 Proc. geben durch Aufarbeitung etwa $^4/_5$ Benzol I (90 Proc. davon unterhalb 100° C. siedend) und etwa $^1/_5$ Benzol II (50 Proc. davon unterhalb 100° C. und 90 Proc. unterhalb 120° C. siedend); das letztere besteht zu etwa 40 Proc. aus Toluol. Zum Schlusse streifte Verf. noch die Frage der Verwendung der Gasüberschüsse zur centralen Versorgung, unter Bezugnahme auf eine Arbeit von C. Schmidt[7]), auf welche hier verwiesen sei. Im Allgemeinen erhält man 40 Proc. Gasüberschüsse; bei den neueren Oefen mit Unterfeuerung jedoch nur 10 bis 25 Proc. von der ganzen Gasproduction, dieses ist aber von hoher Leuchtkraft und einem Heizwerth bis 4600 c. (Journ. Gasbeleuchtung *1900.* **43**, 437, 461). *r*

Die Rohrzucker-Industrie der französischen Colonien.

Von Légier.

Diese Industrie bleibt hinter der der anderen Länder in technischer und landwirthschaftlicher Beziehung immer weiter zurück und ist von einer Ignoranz und einer Missachtung wissenschaftlicher Resultate erfüllt, die bei weiterer Andauer nothwendiger Weise zum Untergange führen muss. (Sucr. indigène. *1900.* **55**, 769.)

Hauptschuld an diesem Rückschritt trägt die französische Steuergesetzgebung, die den colonialen Rohrzuckerfabriken alljährlich die nämlichen Prämien zuspricht, welche die heimischen Rübenzuckerfabriken erhalten und sie hierdurch geradezu künstlich zur Trägheit und Indolenz erzieht, — denn wozu selbst arbeiten, wenn man es nur nöthig hat, die Früchte fremden Fleisses einzuheimsen? *λ*

Zuckerfabrikation in Cuba.

Von Oudin.

Auf Grund eigener, an Ort und Stelle angestellter Erhebungen und Studien sieht Oudin die Lage der Industrie keineswegs für so wenig aussichtsvoll an, wie z. B. Paasche; politische Umstände werden allerdings den Ausschlag für den Gang der weiteren Entwickelung geben, viele Momente sind dieser aber auf alle Fälle günstiger als man vielfach glaubt, und andere weniger ungünstig, als man anzunehmen pflegt. (Journ. fabr. sucr. *1900.* **41**, 25.) *λ*

Bakteriologische Studien über normalen Zuckerfabriksbetrieb.

Von Laxa.

Durch systematische bakteriologische Untersuchung auf Glycerin und Rübensaft-Agar konnte Verf. strenge Beweise für die längst geäusserten Ansichten über die Gegenwart von Mikroben (die aus der Luft, dem Wasser und der Rübenerde stammen) in allen Producten des normalen Betriebes erbringen. Schon im Diffusionssafte sind sie so massenhaft vorhanden, dass in 1 ccm einer Mischung von 1 ccm Saft und 150 ccm Wasser die Zählung noch unmöglich ist. Es treten in verschiedenen Producten auf: zahlreiche Bakterien, Hefen (analog Artari's Sacch. Zopfii, der in feuchter Wärme noch bei 67° gedeiht), Milchsäure-Bacillen, Cladothrix- und Sarcina-Arten, stark invertirende und gallertbildende Clostridium-Arten (besonders Cl. licheniforme und Cl. gelatinosum) etc. Letztere Mikrobe, die fast allverbreitet ist, scheint identisch mit dem früher beschriebenen Bac. thermophilus zu sein, bildet flüchtige Säuren und viel Gallerte und kann feuchte Wärme bei 90° noch 30 Min. vertragen. Alle diese Mikroben, und namentlich die Sporen können nur vernichtet werden, wenn man auf allen Stationen so rasch und so heiss als möglich arbeitet, die Säfte nie unter ca. 75° C. abkühlen lässt und bei der Scheidung den Kalk zu energischer und andauernder Einwirkung bringt. Gewisse sog. Schaumgährungen und Selbsterhitzungen fertiger Zucker dürften auch auf die Thätigkeit von Mikroben zurückzuführen sein. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1900.* **24**, 423.) *λ*

Ueber Saftanwärmung und Verwendung heissen Druckwassers.

Von Claassen.

Verf. weist rechnungsmässig nach, dass das Anwärmen geschiedener und Dünnsäfte mittels Brüden des Saftkochers oder ersten Körpers und durch Dampfschnattern keineswegs unbedingt verwerflich oder

[7]) Chem.-Ztg. Repert. *1899.* **23**, 142; vergl. auch S. 70.

financiell nachtheilig ist, sowie dass die Anwendung heissen Druckwassers in der Diffusion keinen merklichen Einfluss auf den Dampfverbrauch ausübt, sondern nur eine Verkürzung der Batterie (bei sonst gleichbleibender Auslaugung) und eine Kohlenersparniss bei der Schnitzeltrocknung gestattet. (Centralbl. Zucker-Ind. *1900.* **8**, 748.) λ

Zerstörung des Zuckers durch den Kochprocess.

Von Sidersky.

Bei der Controle der Arbeit einer russischen, ausschliesslich weissen Sandzucker verarbeitenden Raffinerie fand Verf. die von Lippmann 1886 geäusserten Ansichten über Zuckerzersetzung und Melassenbildung in jeder Hinsicht bestätigt und hält es für nöthig, sie auf's Neue hervorzuheben. (Journ. fabr. sucre *1900.* **41**, 23.)

Der Betrag der Zersetzung erreicht nach Lippmann für jede Kochung durchschnittlich 0,3–0,4 Proc. des ursprünglich vorhandenen Zuckers. λ

Die Bock'schen Patentprocesse.

Von Wolff.

In mehreren ausführlichen Artikeln sucht Verf. darzulegen, dass die Principien der Krystallisation in Bewegung längst bekannt gewesen seien, und dass daher die Ertheilung und Umformung der betreffenden Patente, sowie deren spätere Auslegung seitens des Patentamtes in verschiedenen Gutachten, als eine ungerechtfertigte und willkürliche angesehen werden muss. (D. Zucker-Ind. *1900.* **25**, 1021.) λ

Ueber fehlerhaften Rum.

Von Harrison und Scard.

Die von Veley beschriebenen Organismen sind erst nachträglich in den Rum gerathen oder befanden sich schon vorher in den Fässern. Sie sind, wie Veley's Zeichnungen zeigen, identisch mit solchen, die in allen tropischen Zuckerfabriken vorkommen, und haben mit Trübungen und sonstigen Fehlern des Rums nichts zu thun. (Int. Sugar Journ. *1900.* **2**, 331.) λ

Ueber Auslaugung bei der Diffusion. Von Karlson. (D. Zucker-Ind. *1900.* **25**, 971.)

Neue Wellblechfilter-Einlagen. Von Mrasek. (Böhm. Ztschr. Zucker-Ind. *1900.* **24**, 475.)

Ueber Kalköfen für Zuckerfabriken. Von Prokopowski. (Böhm. Ztschr. Zucker-Ind. *1900.* **24**, 478.)

Zuckerfabrikation in Portorico. Von Lucchetti. (Journ. fabr. sucre *1900.* **41**, 22.)

Wilson's Filterpresse für Rohrsäfte und Rohrzuckerlösungen. (Int. Sugar Journ. *1900.* **2**, 312.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Neue elektrolytische Zelle z. Gleichrichten von Wechselströmen.

Von W. L. Hildburgh.

Taucht man eine Kupfer- und eine Platinelektrode in verdünnte Schwefelsäure und sendet man durch dieses Element einen Strom, so dass das Kupfer Anode ist, so löst sich dieses, und am Platin wird Wasserstoff frei: der elektrische Strom geht ungehindert hindurch. Kehrt man aber die Stromrichtung um, so bildet sich am Platin Sauerstoff, und der Stromdurchgang hört bald gänzlich auf. Eine solche Zelle wirkt also derartig, dass Ströme nur in einer Richtung passiren können. Schaltet man eine hinreichende Anzahl solcher Zellen hintereinander, so kann man Wechselstrom beliebiger Spannung in Gleichstrom umwandeln. Die „gleichrichtende Wirkung" oder die asymmetrische Wirksamkeit der Zelle ist um so grösser, je kleiner die Platin- oder „passive" Elektrode ist; sie hängt jedoch auch von der Stromdichte ab und steigt, je geringer der Widerstand im Stromkreis und die Frequenz des Stromes wird. Bei der geschilderten Kupfer-Platin-Zelle wird zur Erzeugung des Wassertoffs mehr Energie aufgewendet, als bei der Lösung des Kupfers frei wird; in Folge dessen arbeitet diese Anordnung unökonomisch, und es ist zweckmässiger, Elektroden zu wählen, bei denen die an der „activen" Elektrode in Lösung gehende Substanz nach Möglichkeit der an der „passiven" Elektrode absorbirten gleich ist. Da für letztere nur Gase in Betracht kommen, so ist auch als „active" Elektrode eine Gaselektrode zu wählen. Verf. beschreibt eine solche zweckmässige Zelle, bestehend aus einem geschlossenen Gefässe, das zum Theil mit verdünnter Schwefelsäure, zum Theil mit Wasserstoff gefüllt ist, und in welches eine plätinirte grosse Platinelektrode und als „passive" Elektrode ein Platindraht eingeführt sind. Die erstere wird sowohl von der Schwefelsäure als auch vom Wasserstoff bespült. Der „unwirksame" Stromstoss fördert Sauerstoff nach dem Platindraht, und es tritt Polarisation ein; der „wirksame" Stromstoss scheidet an dem Drahte Wasserstoff ab, der entweicht und wieder von der grossen platinirten Elektrode aufgenommen wird, so dass die Zelle theoretisch unbegrenzte Dauer hat. Zum Schlusse macht Verf. einige Angaben über praktische Grössenverhältnisse der Zelle und stellt eine Reihe von Regeln für die Wirkungsweise seines einzelligen „Stromgleichrichters" auf, welche die Abhängigkeit des Effectes von den in Betracht kommenden Versuchsbedingungen angeben. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1900.* **22**, 300.) *sp*

Methode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit mit Hülfe eines Gleichstrommessgeräthes.

Von J. Livingston R. Morgan und W. L. Hildburgh.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit von Elektrolyten wird vorzugsweise mit Wechselströmen ausgeführt. Um hierbei für die Bestimmung der Stromstärke ein Gleichstrom-Messgeräth verwenden zu können, schalten die Verf. vor das letztere eine Zelle zur Verwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom (*s. vorstehend*) ein. Zur Bestimmung der Leitfähigkeit bedienen sie sich einer Substitutionsmethode. Die zu messende Zelle wird in Serie mit einem Widerstand in den Wechselstromkreis geschaltet. Parallel zu diesem Widerstande ist in Serie mit der Zelle zum Gleichrichten des Wechselstromes ein Gleichstrom-Messgeräth angeordnet. Man beobachtet dessen Ausschlag beim Durchgang des Stromes und ersetzt dann mittels einer geeigneten Umschaltevorrichtung die zu messende Zelle durch einen Rheostaten, dessen Widerstand so lange geändert wird, bis die abgelesene Stromstärke mit der vorher bestimmten identisch ist. Dann ist der Widerstand der zu messenden Zelle gleich dem zuletzt gestöpselten Widerstand. Die Verf. geben zum Schlusse noch einige Anweisungen, um die Methode recht empfindlich zu gestalten, und weisen auch darauf hin, dass man in der üblichen Kohlrausch-Ostwald'schen Brückenanordnung das Telephon durch ein Gleichstrom-Messinstrument mit vorgeschalteter „Umwandlungszelle" ersetzen kann. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1900.* **22**, 304.) *sp*

16. Photochemie. Photographie.

Eine neue Anwendung des Eisenchlorides.

Von Hans Spörl.

Eisenchlorid hat bekanntlich die Eigenschaft, das photographische Silberbild auszubleichen, und das gebleichte Bild kann dann sofort, ohne längeres Auswaschen zu erfordern, zu jeder beliebigen Kraft von Neuem entwickelt werden. Weder der Ton noch die Reinheit der Weissen leiden dadurch im Geringsten. Verf. versuchte mit gutem Erfolge diese Eigenschaft des Eisenchlorides anzuwenden, um zu dunkel entwickelte Abdrücke bezw. Vergrösserungen auf Bromsilbergelatinepapier oder auch zu kräftig hervorgerufene Negative vor dem Fixiren ganz oder theilweise zu bleichen und die gebleichten Stellen dann durch Behandlung mit verdünntem Entwickler in dem erforderlichen Grade zu schwärzen. Zum Bleichen verwendete er den officinellen Liquor ferri oxychlorati in ungefähr 10-facher Verdünnung mit Wasser und, wenn die Wirkung beschleunigt werden sollte, mit Zusatz einer geringen Menge von Salzsäure. Das Bild bezw. Negativ kann dem Process mehrmals hintereinander unterworfen werden. (Allgem. Phot.-Ztg. *1900.* **7**, 123.) *f*

Natriumsulfit für Entwickler.

Von E. Vogel.

Um das Natriumsulfit auf seine Güte zu prüfen, braucht man nur die zur Conservirung erforderliche Menge desselben einer Metol-Entwicklerlösung zuzusetzen. Färbt sich dieselbe nach einigen Stunden röthlich, so war das Natriumsulfit minderwerthig, bleibt sie nahezu farblos, so war das Natriumsulfit rein. (Phot. Mittheil. *1900.* **37**, 198.) *f*

Das Räuchern des Celloidinpapieres mit Ammoniak.

Von E. Vogel.

Verf. hat durch Versuche ermittelt, dass die früher bei Albuminpapier vielfach angewendete Methode der Ammoniakräucherung sich auch bei dem modernen Celloidinpapier mit Erfolg verwenden lässt. Wird ein Stück Celloidinpapier vor dem Copiren 5—10 Min. den Dämpfen von starkem Ammoniak ausgesetzt und dann gleichzeitig mit einem ungeräucherten Stück desselben Papieres unter demselben Negativ copirt, so wird man finden, dass das geräucherte Stück schneller und mit bläulichem Ton copirt und im Tonfixirbade ganz beträchtlich schneller tont, als das ungeräucherte Papier. Der Verf. hält es für sehr wahrscheinlich, dass das geräucherte Papier auch haltbarere Abdrücke liefert als das nicht geräucherte, indem die Erfahrung gelehrt hat, dass photographische Silberdrucke dann die grösste Haltbarkeit besitzen, wenn der Ton der Bilder ein möglichst schwarzer oder schwarz-blauer ist. Das geräucherte Papier muss jedoch sofort verarbeitet werden, da die Ammoniakdämpfe die im Celloidinpapier enthaltene freie Citronensäure, die dessen Haltbarkeit bewirkt, neutralisirt und dadurch wirkungslos macht. Die Räucherung kann in jeder dicht schliessenden Holz- oder Pappkiste vorgenommen werden, auf deren Boden man einige Bogen Filtrirpapier legt, auf die man etwas starkes Ammoniak giesst. Das zu räuchernde Papier wird am Kistendeckel mit der Schicht nach aussen festgestiftet und dann bei geschlossener Kiste 5—10 Min. den sich entwickelnden Dämpfen ausgesetzt. (Phot. Mittheil. *1900.* **37**, 157.) *f*

Studien über Lichthofbildung. Von Fritz Loescher. (Phot. Mittheil. *1900.* **37**, 159.)

Die Zubereitung von Platinpapier. Von W. S. Davenport. (Brit. Journ. Phot. *1900.* **47**, 376.)

Die Anfertigung von Silberdrucken ohne Tonung. Von Matthew Wilson. (Brit. Journ. Phot. *1900.* **47**, 344.)

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