

Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 4. Januar 1902.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 2.)

No. 1. Jahrgang XXVI.

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 19. Juni 1901).

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Eine neue Methode zur Bestimmung von Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten.

Von W. H. Whatmough.

Lässt man aus sehr engen capillaren Spitzen Luftblasen in verschiedene Flüssigkeiten ausströmen, so verhalten sich die Oberflächenspannungen der Flüssigkeiten wie die Minimaldrucke, welche gerade das Durchperlen der Luft zu Stande bringen. Verf. hat die in dieser einfachen Form von Ostwald angegebene Methode genau ausgearbeitet und eine grosse Anzahl von Bestimmungen an den verschiedensten Lösungen und Flüssigkeitsgemischen mit Hilfe derselben ausgeführt. Zunächst werden eine Anzahl von Salzlösungen untersucht, wobei sich eine früher von Quincke gefundene Gesetzmässigkeit bestätigt fand. Die weiteren Messungen beziehen sich auf Gemische zweier flüssiger Componenten: Aceton und Chloroform, Chloroform und Aether, Methylal und Isobutylacetat, Benzol und Toluol, Benzol und Aceton, Chlorwasserstoff und Wasser, Salpetersäure und Wasser, Schwefelsäure und Wasser, Essigsäure und Wasser, Aether und Schwefelkohlenstoff, Aether und Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, Toluol und Xylol, Schwefelkohlenstoff und Dichloräthylen, Essigsäure und Jodäthyl, Essigsäure und Tetrachlormethan, Essigsäure und Chloroform, Aethylacetat und Amylalkohol etc. Besonders interessant sind sodann die Bestimmungen der Oberflächenspannung von binären Gemischen, die zwei Phasen mit einem kritischen Punkte geben, sowie von Systemen zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten, die durch Zusatz einer dritten Componente schliesslich homogen mischbar werden. In allen diesen Fällen erhält man zwei Curvenzüge für die beiden Flüssigkeitsphasen, und diese Curven treffen sich im Punkte homogener Mischbarkeit. (Ztschr. physikal. Chem. 1901. 39, 129.) n

Versuche über die Berührungselektricität.

Von Oscar Knoblauch.

Die Resultate der Abhandlungen lassen sich folgendermaassen zusammenfassen: Platin und Paraffin laden sich bei der Berührung und darauf folgenden Trennung mit anderen festen Körpern im Allgemeinen positiv, wenn die letzteren in wässriger Lösung saure Eigenschaften besitzen, dagegen im Allgemeinen negativ bei alkalischer Reaction derselben, während endlich bei neutralem Verhalten derselben positive und negative Ladungen annähernd in gleicher Zahl auftreten. Schwefel ladet sich im Allgemeinen negativ, nur mit einigen Säuren positiv, Glas dagegen im Allgemeinen positiv und nur mit einigen Basen negativ. In Theil B wird alsdann versucht, mit Hilfe der Iontheorie eine Erklärung für das Entstehen der Berührungselektricität zwischen festen Körpern zu finden, und zwar unter Berücksichtigung der an ihrer Oberfläche adsorbirten Wasserschicht und der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der in dieser enthaltenen Ionen. Ein Nachtrag bringt alsdann noch die Bestätigung der Anschauungen des Verf. für die Erscheinungen an Schwefel, Kalkspath und Kaliglimmer, indem Prof. Emich mit Hilfe der hochempfindlichen Lackmusseide als Indicator nachweisen konnte, dass ersterer stets an der Oberfläche Säurespuren enthält, letztere dagegen Alkalispuren. (Ztschr. physikal. Chem. 1901. 39, 225.) n

Ueber das elektrische Leitungsvermögen der Dämpfe der Untersalpetersäure.

Von A. Pochettino.

Ueber eine von O. Hempel gemachte Beobachtung wurde an die Académie des sciences berichtet, dass, wenn man, während eine Elektrisirmaschine in Bewegung ist und starke Funken giebt, unter dem zwischen dem Conductor und der Kugel befindlichen Raume durch Einwirken von Salpetersäure auf Kupferspäne rothe Untersalpetersäuredämpfe entwickelt, die Funken sogleich aufhören. Die elektrische Spannung stellt sich sogleich her, und die Funken zeigen sich wieder, sobald die rothen Dämpfe verschwunden sind. Der Versuch gelingt nur in trockener Luft, in feuchter verhindert die Bildung der Salpetersäure die Wiederherstellung der Isolirung. Nach diesem Berichte scheint es, als ob man den rothen Dämpfen ein hohes Leitungsvermögen zuschreiben wolle. Aus den Versuchen des Verf. wird dieses Vermögen nicht bestätigt. Für langsame

Dispersion hat Untersalpetersäure ein isolirendes Vermögen wie die Luft selbst. Die von Hempel bemerkte Erscheinung ist nicht vom Leitungsvermögen oder von einer specifischen Eigenschaft der Untersalpetersäure abhängig, sondern sie muss einem ganz secundären Umstande zugeschrieben werden. (Atti dell'Accad. dei Lincei 1901. 298, 202.) ζ

Pseudokatalytische Sauerstoffübertragung. (1. Mittheilung.) Von C. Engler und Lothar Wöhler. (Ztschr. anorg. Chem. 1901. 29, 1.)

Ueber die Entstehung der Elemente. Von Paul Hellström. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“ kurz berichtet worden¹⁾. (Ztschr. anorg. Chem. 1901. 29, 95.)

Ueber Oxydationswirkungen der Kupfersalze. Von Ed. Schaer. (Arch. Pharm. 1901. 239, 610.)

2. Anorganische Chemie.

Ueber den Waarenbegriff „Phosphoresquisulfid“.

Von A. Jernander.

Die Auffassung des Phosphoresquisulfids hat bis jetzt recht stark variiert, ob dieser Stoff eine rein chemische Verbindung ist, oder ob er ein Gemisch von P_4S_3 , anderen Phosphorsulfiden und freiem Phosphor ist. Verf. hat diese Fragen einer näheren Prüfung unterworfen und ist zu dem Ergebniss gekommen, dass das Phosphoresquisulfid keine reine chemische Verbindung ist, sondern ein Gemisch hauptsächlich von P_4S_3 und einer beträchtlichen Menge freien Phosphors, und nicht nur einer Spur davon, wie anderweitig behauptet worden ist. Weiter bemerkt Verf., dass die neue Methode Mörner's, die Essigsäure-Bleiacetat-Sand-Goldchloridpapier-Methode, bei gewöhnlicher Temperatur unbrauchbar ist zum Nachweise gewöhnlichen Phosphors. (Schwed. Tekn. Tidsskrift 1901. 31, 122.) h

Phosphormolybdänverbindungen. (II. Mittheilung.)

Von F. Mawrow.

Vor einiger Zeit hat Verf. zwei Phosphormolybdänverbindungen beschrieben²⁾, die er als Verbindungen der niederen Oxyde des Molybdäns mit unterphosphoriger Säure betrachtet hat. Verf. gab den Verbindungen die Formeln: $Mo_6O_8(H_3PO_2)_7 \cdot 3H_2O$ bezw. $Mo_6O_{13}(H_3PO_2)_3 \cdot H_2O$. Die letzte Verbindung löst sich in Wasser mit blauer Farbe, reagirt sauer und giebt mit NH_4Cl , $(NH_4)_2CO_3$, $BaCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ und $Bi(NO_3)_3$ Niederschläge. Von diesen hat Verf. nur den mit $BaCl_2$ und theilweise den mit NH_4Cl erhaltenen untersucht. Vielleicht stellen die beiden Phosphormolybdänverbindungen zwei complexe Säuren der niederen Oxyde des Molybdäns mit unterphosphoriger Säure dar und die Ba- sowie NH_4 -Niederschläge Salze der Säuren. Verf. gedenkt, die durch andere Arbeiten unterbrochene Untersuchung fortzusetzen. (Ztschr. anorg. Chem. 1901. 29, 156.) δ

Ueber das Verbindungsgewicht des Calciums.

Von F. Willy Hinrichsen.

Ausgehend vom Kalkspath hat Verf. das Verbindungsgewicht des Calciums durch Glühen des Kalkspaths bis zur völligen Befreiung von Kohlensäure bestimmt. Das Brennen des Kalkspaths wurde in grossen Platintiegeln vorgenommen, durch welche während des Glühens trockene, kohlenstofffreie Luft hindurch geleitet wurde; es ergab sich als Mittel von allen Bestimmungen, bezogen auf Sauerstoff = 16,000, das Atomgewicht des Calciums zu: $Ca = 40,142$. (Ztschr. physikal. Chem. 1901. 39, 311.) n

Beitrag zur Kenntniss des Ytterbiums.

Von Astrid Cleve.

1878 hat Marignac das Ytterbin aus Erbinerde hergestellt. L. F. Nielson — der Entdecker des Scandiums — hat³⁾ das Ytterbin näher beschrieben; ferner hat Thalén⁴⁾ das Funkenspectrum des Ytterbins untersucht. Später ist dieser Stoff nicht beschrieben worden. Verf. hat diese Frage wieder aufgenommen. Das Material, welches Verf. als Ausgangspunkt benutzt hat, ist Yttererde, die erst mit Schwefelsäure behandelt wurde, um alle Certerden zu entfernen. Bei fractionirter Behandlung mittels der Nitrat-Trennungsmethode wurden Stoffe wie Yttrium,

¹⁾ Chem.-Ztg. 1901. 25, 988.

²⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 305.

³⁾ Öfvers. af kgl. Vetensk. Accad. Förhandl. 1879, No. 3.

⁴⁾ Öfvers. af kgl. Vetensk. Accad. Förhandl. 1881, No. 6.

Holmium, Erbium, Scandium und Thulium entfernt. Das Atomgewicht wurde zu $\text{Yb} = 173,1$ festgestellt, was nur um 0,05 von dem Atomgewicht Nielson's abweicht. Eine grosse Reihe von Salzen des Ytterbiums ist in der vorliegenden Arbeit beschrieben worden, von welchen hervorgehoben werden sollen: Ytterbiumchlorid, $\text{YbCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, wird erhalten, wenn Ytterbin in warmer conc. Salzsäure gelöst wird, indem gleichzeitig gasförmige Salzsäure zur vollständigen Sättigung hineingeleitet wird. Es bildet sehr leicht lösliche Prismen. Das Bromid, $\text{YbBr}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$, ist dem Chlorid sehr ähnlich. Ytterbiumjodat, $\text{Yb}(\text{JO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, entsteht als eine weisse amorphe Fällung, wenn Jödsäure zu einer Lösung des Acetats gesetzt wird. Ytterbiumperjodat, $\text{YbJO}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, wird aus dem Acetate und Perjodsäure als ein in Wasser unlösliches, nach dem Trocknen hygroskopisches Pulver dargestellt. Ytterbiumchloroplatinat, $2\text{YbCl}_3\text{PtCl}_4 + 22\text{H}_2\text{O}$, bildet roth-braune, rhombische Tafeln und gehört nicht dem bei den seltenen Erden gewöhnlichen Typus $\text{R}^{\text{III}}\text{Cl}_3\text{PtCl}_4 + n\text{H}_2\text{O}$ an, indem diese Verbindung $2\text{R}^{\text{III}}\text{Cl}$, auf jedes PtCl_4 enthält. Ytterbium-Goldchlorid $\text{YbCl}_3\text{AuCl}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert in goldgelben, klaren, etwas zerfliesslichen sechseitigen Tafeln und ist mit dem Erbium-Goldchlorid ganz analog. Ytterbiumkaliumferrocyanür, $\text{KYb}(\text{CN})_6\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$; Ferrocyankalium giebt mit dem Chloride eine weisse feinkörnige Fällung, die nach dem Trocknen schwach blaugrün ist. Ferner wurden beschrieben: Neutrales Ytterbiumcarbonat, $\text{Yb}_2\text{CO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$; Basisches Ytterbiumcarbonat, $\text{Yb.OH.CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; Ytterbiumphosphat, $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$; Ytterbiumborat, Yb.BO_3 ; basisches Kalium-Ytterbiumchromat $2\text{KYb} \cdot 2\text{CrO}_4 + \text{Yb}(\text{OH})_3 + 15\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; Ytterbiumvanadat $3\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$; Ytterbiummolybdat $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{MoO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, sowie Ytterbiumwolframat $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{WO}_3 + 35\text{H}_2\text{O}$, das durch eine Doppelzersetzung zwischen Ytterbiumsulfat und Baryummetawolframat entsteht; es krystallisiert in schönen klaren rechtwinkeligen Prismen. Weiter wird in der vorliegenden Abhandlung eine grosse Reihe von Salzen des Ytterbiums mit organischen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Malonsäure, Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure, Benzoësäure, Pikrinsäure etc. beschrieben. Schliesslich hat Verf. einige Versuche über die elektrolytische Leitfähigkeit des Ytterbiumsulfates angestellt. Im Ganzen genommen verhält sich das Ytterbium wie ein typisches dreiwertiges Element. Es giebt viele für dreiwertige Metalle charakteristische Verbindungen, unter denen besonders das Goldchlorid-Doppelsalz, das saure Selenat, das Kaliumdoppelferrocyanür, das Kaliumdoppelchromat, das Perjodat und das basische Carbonat ($\text{R}^{\text{III}}\text{OH}:\text{CO}_3$) hervorgehoben werden können. Neutrale ortho-Salze von dreibasischen Säuren werden leicht gebildet, selbst in sauren Lösungen (das Phosphat). Mit 2 Mol. zweibasischer organischer Säuren werden saure Salze gebildet (saures Malonat, saures Tartrat), wo $\frac{2}{3}$ des Ion-Wasserstoffs der Säure durch Yb^{III} ersetzt wird wie im sauren Selenit. Die nahe Verwandtschaft des Metalles zu dem Yttrium kann man aus der charakteristischen Beschaffenheit des Platocyanürs schliessen, indem diese Verbindung vollständig analog mit dem entsprechenden Yttriumsalz ist; doch ist der Wassergehalt statt 21 nur 18, welchem Umstande Verf. jedoch keine grössere Bedeutung zuschreibt. Das Ytterbium bildet also mit dem Yttrium, Erbium und Gadolinium eine durch das Platocyanür charakterisirte, natürliche Gruppe, und zwar steht Ytterbium in derselben Gruppe dem Erbium am nächsten, besonders in Betreff der Zusammensetzung der Salze und der grossen Löslichkeit des Sulfates. Nach Brauner sollte die Löslichkeit des Oxalates in neutralem Ammoniumoxalat auf der Bildung complexer Salze beruhen und ein Maass für den basischen Charakter der Metalle ausmachen, und danach erhält das Ytterbium seinen Platz weit unten in der Reihe der am wenigsten positiven Erdmetalle, wie z. B. Yttrium und Thorium. Die elektrolytische Leitfähigkeit spricht jedoch für ein entgegengesetztes Verhältniss. Auf der anderen Seite können auch andere Anzeichen angeführt werden, die auf einen schwach positiven Charakter des Ytterbiums deuten, z. B. die leichte Zersetzbarkeit des Nitrates beim Erhitzen. (Öfvers. af kgl. Vetensk. Accad. Förhandl. 1901. 58, 573.)

Ueber Chromiäke.

Von P. Pfeiffer.

II. Abhandlung.

A. Dirhodanatodiäthylendiaminchromsalze. Erhitzt man Triäthylendiaminchromrhodanid längere Zeit auf etwa 130° , so verliert es seine Molekel Wasser und eine Molekel Aethylendiamin und geht so über in einen Körper von der Zusammensetzung $\text{Cren}_2(\text{SCN})_3$. Wie die weitere Untersuchung ergeben hat, kommt diesem Salz die erwartete Constitutionsformel $[\text{Cr}^{\text{en}_2}(\text{SCN})_3]\text{SCN}$ zu, so dass ihm nach der Werner'schen Nomenklatur der Name Dirhodanatodiäthylendiaminchromrhodanid gegeben werden muss. Nach den Reactionen, die diese Verbindung zeigt, hat man in ihr das complexe Radical $[\text{Cr}^{\text{en}_2}(\text{SCN})_3]^{\text{I}}$ anzunehmen. Bei dem Nitrat und Chlorid der Reihe ausgeführte Moleculargewichtsbestimmungen in wässriger Lösung haben Spaltung in zwei Ionen ergeben. $[\text{Cr}^{\text{en}_2}(\text{SCN})_3]^{\text{I}} \text{X} \longrightarrow [\text{Cr}^{\text{en}_2}(\text{SCN})_3]^{\text{I}} + \text{X}^{\text{I}}$. Von den allgemeinen Eigenschaften der Rhodanosalze mag erwähnt werden, dass sie alle orangerothe, gut

krystallisirte Körper darstellen, welche gegen Lackmus neutral reagiren. B. Aethylendiaminrhodosalze. Während in der Kobaltreihe, namentlich durch die in den letzten Jahren von Werner und seinen Schülern ausgeführten Arbeiten, zahlreiche gut untersuchte, complexe Ammoniakadditionen bekannt sind, beschränken sich unsere Kenntnisse beim Chrom bisher auf 3 von Jörgensen aufgefundenen Reihen. Es sind dies die Rhodosalze einerseits, die Erythro- und Rhodosalze andererseits. Von keiner dieser Verbindungen ist jedoch die Constitution bisher vollständig aufgeklärt. Mit diesen Jörgensen'schen Rhodosalzen zeigt nun das bei der Darstellung des Triäthylendiaminchromchlorids als Nebenproduct erhaltene rothe Chlorid⁵⁾ und namentlich das daraus durch Bromwasserstoffsäure gewonnene und etwas genauer untersuchte Bromid grosse Aehnlichkeit, sowohl der Zusammensetzung, wie auch der Farbe und den Fällungsreactionen nach. Wie sich unter Berücksichtigung der Darstellung und der analytischen Daten ergibt, muss man letztere Salze daher als Rhodosalze auffassen, in welchen die NH_3 -Molekeln durch Aethylendiamin-Molekeln ersetzt sind: $\left(\begin{array}{c} \text{Cren}_2 \\ \text{O} \quad \text{OH} \\ \text{Cr}^{\text{en}_2}(\text{OH}_2)_3 \end{array} \right)_3 \text{X}$. C. Moleculargewichtsbestimmungen. Um die in dieser und der vorigen Abhandlung (l. c.) aufgestellten Constitutionsformeln weiterhin zu stützen, wurden von einigen der neu dargestellten Chromsalze Moleculargewichtsbestimmungen in wässriger Lösung ausgeführt. Untersucht wurden in dieser Hinsicht die Luteosalze $[\text{Cren}_3]\text{Cl}_3$, $[\text{Cren}_3]\text{Br}_3$, $[\text{Cren}_3](\text{NO}_3)_3$ und die Rhodanatokörper $[\text{Cr}^{\text{en}_2}(\text{SCN})_2]\text{Cl}$ und $[\text{Cr}^{\text{en}_2}(\text{SCN})_2]\text{NO}_3$. Die angewandte Bestimmungsmethode war die allgemein übliche nach Beckmann. (Ztschr. anorg. Chem. 1901. 29, 107.)

Ueber Ozonbildung. Von A. Ladenburg. Bereits kurz mitgetheilt⁶⁾. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3849.)

Neue Isomeriefälle bei den Kobalttetramminen. Von K. A. Hofmann und A. Jenny. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3855.)

Ueber die Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf Metalloxyde und die relative Stärke der Salz- und Salpetersäure. Von O. Kühling. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3941.)

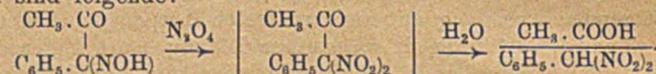
Fester Wasserstoff. Von Dewar. (Chem. News 1901. 84, 281, 293.)

3. Organische Chemie.

Ueber Phenylidinitromethan.

Von G. Ponzio.

Alle bisher bekannten primären Dinitrokohlenwasserstoffe der Formel $\text{R.CH}(\text{NO}_2)_2$ gehören der Fettreihe an, sind flüssig und wenig beständig. Um festzustellen, ob durch Einführung eines aromatischen Radicals eine beständige Verbindung erhalten werden konnte, hat nun Verf. zuerst aus Methylbenzylketon $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ das entsprechende Isonitrosoketon (aus Natriumalkoholat und Amylnitrit nach Kolbe) dargestellt; von diesem aus ist er dann durch Einwirkung der berechneten Menge Stickstofftetroxyd und Hydrolyse mittels verdünnter Salzsäure zu dem Phenylidinitromethan gekommen. Die auf einander folgenden Umwandlungen sind folgende:

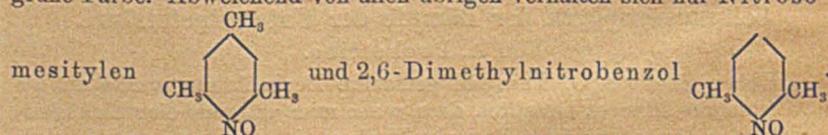


Das Phenylidinitromethan ist kaum löslich in kaltem, ziemlich löslich in warmem Wasser; es löst sich, auch in der Kälte, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, nur Petroläther ausgenommen, und bildet grosse weisse Prismen, die bei 79° schmelzen. Es zersetzt sich über 130° unter heftiger Entwicklung rother Dämpfe und Bildung von Benzaldehyd. (Gazz. chim. ital. 1901. 31, 2. Vol., 133.)

Ueber das Moleculargewicht der Nitrosoaryle.

Von Eug. Bamberger und Ad. Rising.

Aus den in Tabellen zusammengestellten Resultaten zahlreicher (theils kryoskopischer, theils ebullioskopischer) Moleculargewichtsbestimmungen von Nitrosoarylen ergibt sich Folgendes: Die überwiegende Mehrzahl der in Benzollösung befindlichen Nitrosoaryle besitzt auch bei niedriger Temperatur das der einfachen Formel Ar.NO entsprechende Moleculargewicht und dementsprechend eine blau-grüne oder grüne Farbe. Abweichend von allen übrigen verhalten sich nur Nitroso-



Beide lösen sich in der Kälte mit äusserst schwacher, matt blau-grüner Farbe; erst beim Erhitzen vertieft sich dieselbe, um beim Abkühlen allmählich wieder bis fast zur Farblosigkeit zu verblassen. Die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Temperatur beruht zweifelsohne auf der Fähigkeit der genannten Nitrosokörper, in verschiedenen Molecularzuständen aufzutreten: Die kalten Lösungen enthalten zu mehr als 50 Proc. ungefärbte Doppelmolekeln, die heissen

⁵⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 226; Ztschr. anorg. Chem. 1900. 24, 287.

⁶⁾ Chem.-Ztg. 1901. 25, 687.

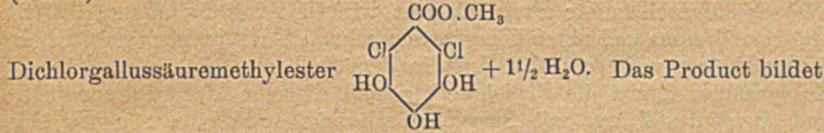
Lösungen dagegen überwiegend blau-grüne Einzelmolekeln. Bemerkenswerth ist, dass die Associationsfähigkeit der Nitrosoaryle durch die ortho-Ständigkeit zweier Methylgruppen begünstigt wird. Der einzige, auch in starrem Zustande (hell blau-grün) gefärbte und daher auch in dieser Aggregatform vermuthlich monomoleculare Nitrosokohlenwasserstoff ist das 3,4-Dimethylnitrosobenzol. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3877.) β

Wirkung

des Sulfurylchlorids auf Gallussäuremethyl- bzw. -äthylester.⁷⁾

Von G. Mazzara und P. Guarnieri.

Durch Reaction von Gallussäuremethyl- (1 Mol.) mit Sulfurylchlorid (2 Mol.) unter 2-stünd. Erwärmen auf dem Wasserbade erhielten die Verf.



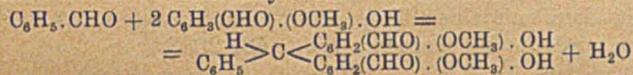
nach Umkrystallisation aus Wasser monokline Tafeln, die bei 169 bis 170° schmelzen. Durch Reaction von Gallussäureäthyl- bzw. -methyl-ester mit Sulfurylchlorid in äquimolecularen Mengen erhielten die Verf. Monochlorgallussäureäthyl- bzw. -methyl-ester (Schmelzp. 106—107°, bzw. 159—160°). (Gazz. chim. ital. 1901. 31, 2. Vol., 184.) ξ

Ueber Dialdehyde, die durch Einwirkung von Aldehyden auf aromatische Oxyaldehyde entstehen.

I. Mittheilung: Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Vanillin.

Von M. Rogow.

Wie Verf. gefunden hat, lassen sich bei der Einwirkung von Aldehyden auf aromatische Oxyaldehyde Dialdehyde erhalten, die bei Fettaldehyden Derivate des Diphenylmethans, bei aromatischen Aldehyden Derivate des Triphenylmethans sind. Als Condensationsmittel verwendete Verf. Zinkchlorid; die Reactionsproducte neigen sehr zur Verharzung. So erhielt Verf. aus Benzaldehyd und Vanillin nach der Gleichung:

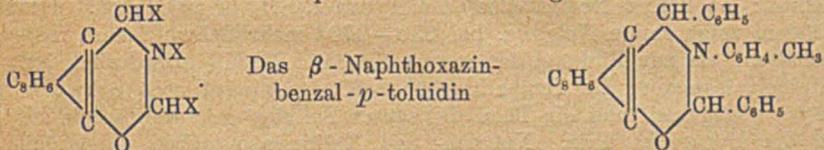


Benzaldivanillin. Es bildet leichte, weisse, mikroskopische Nadeln, die bei 221,5—222,5° (corr.) schmelzen und sich dabei in eine roth-braune Flüssigkeit verwandeln. Es reducirt eine alkalisch-ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, Fehling'sche Lösung beim Erwärmen, ist löslich in Natronlauge, Ammoniak, auch Natriumcarbonat, unlöslich in Natriumbicarbonat. Verf. beschreibt noch verschiedene Reactionen dieses Körpers, sowie ein Hexaacetylderivat näher. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3881.) β

Allgemeine Condensationsreaction zwischen β -Naphthol, Aldehyden und Amin.

Von M. Betti.

Durch Reaction von β -Naphthol mit Benzaldehyd und einem Amin erhielt Verf. Condensationsproducte von der allgemeinen Formel:

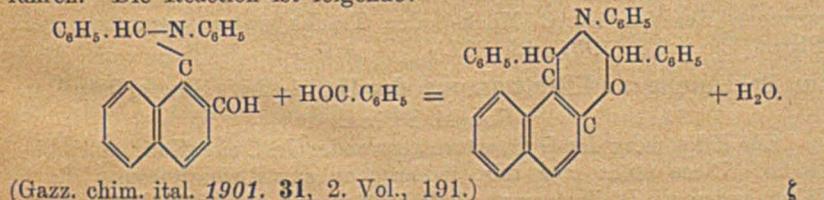


und andere ähnliche Verbindungen, bei denen der Toluidinrest durch Benzyl- bzw. Amyl-, Aethyl-, Methylamin ersetzt ist, wurden vom Verf. dargestellt und beschrieben. Es sind aus Alkohol krystallisirbare Substanzen von hohem Schmelzpunkt (zwischen 120 und 180°), welche mit Eisenchlorid manchmal in der Kälte, öfters nach Erwärmen, eine rothe oder roth-violette Färbung geben. (Gazz. chim. ital. 1901. 31, 2. Vol., 170.) ξ

Reaction von Aldehydaminbasen mit Naphtholen.

Von M. Betti.

Benzalanil- β -naphthol wird auf dem Schwefelsäurebade mit überschüssigem Benzaldehyd einige Minuten erwärmt. Die Flüssigkeit wird roth; nach dem Erkalten scheidet sich aus derselben eine weisse Substanz, welche nach Auswaschen mit Alkohol bei 200° schmilzt, und deren Eigenschaften wie Analyse zur Formel des Benzalanilin- β -naphthoxazins führen. Die Reaction ist folgende:

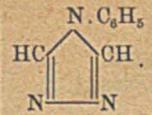
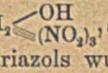


Synthese der Derivate des 1,3,4-Triazols.

Von G. Pellizzari und C. Massa.

Durch Reaction von 6 g Monoformylhydrazid und 12 g Formanilid, die in einem Bechergläse während 5 Std. auf 170—180° erwärmt wurden, erhielten die Verf. das symmetrische 1-Phenyltriazol-1,3,4 der Formel

⁷⁾ Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 274.

 Nach Umkrystallisiren aus Benzol bildet dasselbe weisse, lange Nadeln, aus Wasser harte Prismen, die bei 121° schmelzen. Auch durch Reaction von Diformylhydrazid (11,5 g) und Formanilid (14,3 g) oder äquimolecularen Mengen Anilin und Diformylhydrazid wird dieselbe Verbindung erhalten. Die Verbindungen C₈H₇N₃.H₂PtCl₆, C₈H₇N₃.C₆H₅ , sowie monosubstituirte und trisubstituirte Derivate des 1,3,4-Triazols wurden dargestellt und beschrieben. (Gazz. chim. ital. 1901. 31, 2. Vol., 105.) ξ

Bestandtheile der Kosoblüthen.

Von A. Lobeck.

Verf. konnte das Merck'sche Handelspräparat Kosin, welches in citronengelben Nadeln vom Schmelzp. 142° vorlag, trennen in α -Kosin vom Schmelzp. 160° und β -Kosin, welches bei 120° schmilzt. Das α -Kosin C₂₃H₃₀O₇ bildet lange, citronengelbe Nadeln, das ebenso zusammengesetzte β -Kosin intensiv gelb gefärbte Prismen. Die von Leichsenring⁸⁾ neu aufgefundenen Bestandtheile der Kosoblüthen, Protokosin und Kosotoxin, gewann Verf. aus dem ätherischen Koso-Extract. Das Protokosin bildet, aus Weingeist krystallisirt, kleine farblose, bei 176° schmelzende Krystalle, es hat die Zusammensetzung C₂₀H₃₈O₉ und enthält zwei Methoxylgruppen. Zu weiteren Untersuchungen reichte das Material nicht aus. Aus den Mutterlauge des Protokosins wurde Kosidin C₃₁H₄₆O₁₁ erhalten. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in kleinen, viereckigen, fast farblosen Tafelchen, die bei 178° schmelzen. Es ist in Aether, Benzol, Chloroform leicht löslich und enthält ebenfalls zwei Methoxylgruppen. — Kosotoxin C₂₆H₃₄O₁₀ wurde nur als gelblich-weisses, amorphes Pulver erhalten. Es enthält eine Methoxylgruppe: C₂₅H₃₁(OCH₃)O₉. Da aber alle anderen Kosokörper zwei Methoxyle ergaben, so ist nach Annahme des Verf. die Formel wahrscheinlich zu verdoppeln auf C₅₂H₆₈O₂₀. Verf. erhielt ferner aus käuflichem Koso-Extract noch einen neuen Körper in Gestalt eines gelblich-weißen Pulvers, welches sich unter dem Mikroskop als aus äusserst feinen Nadelchen bestehend erwies von der Zusammensetzung (C₁₉H₁₂O₁₀)_n. Der Körper ist in heissem Alkohol schwer löslich, leicht löslich in ätzenden Alkalien und Ammoniak und zwar mit roth-brauner Farbe. Auch dieser Körper enthält Methoxyl; zu weiteren Untersuchungen reichte das Material nicht aus. (Arch. Pharm. 1901. 239, 672.) s

Beziehungen des Canadins zum Berberin.

Von J. Gadamer.

Neben Berberin und Hydrastin enthält das Rhizom von Hydrastis canadensis in kleiner Menge noch ein drittes Alkaloid, das Canadin. Dasselbe hat die Zusammensetzung C₂₀H₂₁NO₄, enthält also 4 Atome H mehr als das Berberin und hat dieselbe Zusammensetzung wie das Hydroberberin, mit dem es isomer ist. Canadin bildet rein weisse, bei 132,5° schmelzende Krystalle und lässt sich durch Behandlung mit Jod in alkoholischer Lösung in Berberin überführen. Durch Reduction mit Zink und Schwefelsäure geht das so erhaltene Berberin jedoch nicht wieder in Canadin über, sondern in das isomere Hydroberberin vom Schmelzp. 166—167°. Das naturelle Canadin ist stark linksdrehend. Dem Verf. ist es nun gelungen, das Hydroberberin in rechts- und linksdrehendes Canadin aufzuspalten, wovon letztere Modification mit dem natürlichen identisch ist. Das *d*-Canadin schmilzt bei 139—140° und dreht 298° rechts, das *l*-Canadin ebenso viel links. (Arch. Pharm. 1901. 239, 648.) s

Ueber Methyl-(1)-cyklohexanmalonsäure-(3) und Methyl-(1)-cyklohexanessigsäure-(3). Von N. Zelinsky und D. Alexandrow. Hierüber wurde bereits kurz in der „Chemiker-Zeitung“⁹⁾ berichtet. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3885.)

Ueber Isomerisation des Dimethylcyklopropylcarbinols. Von N. Zelinsky¹⁰⁾. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3887.)

Ueber neue Benzopyranolderivate aus Benzoylacetalddehyd und mehrwerthigen Phenolen. Von Carl Bülow und Walther von Sicherer. Ist ebenfalls schon kurz mitgetheilt¹¹⁾. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3889.)

Die beiden stereoisomeren Benzaldehydbenzoine. Von Hans Stobbe und Karl Niedenzu. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3897.)

Ueber Dioxyderivate des 2,4-Diphenyl-[1,4-benzopyranols], ein Beitrag zur Kenntniss des vierwerthigen Sauerstoffs. Von Carl Bülow und Walther von Sicherer. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3916.)

Einwirkung von Monochloressigsäure auf Oxyazoverbindungen. Von J. Mai und F. Schwabacher. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3936.)

Ueber eine Verbindung von Weinsäure mit Formaldehyd. Von W. Sternberg. (Pharm. Ztg. 1901. 46, 1003.)

Ueber eine Verbindung von Citronensäure mit Formaldehyd. Von W. Sternberg. (Pharm. Ztg. 1901. 46, 1004.)

Condensationsversuche mit Formaldehyd und einigen Säuren. Von W. Sternberg. (Pharm. Ztg. 1901. 46, 1015.)

Ueber Tropinsäuren und die optischen Functionen der asymmetrischen Kohlenstoffatome im Tropin und Ekgonin. Von J. Gadamer. (Arch. Pharm. 1901. 239, 663.)

⁹⁾ Arch. Pharm. 1894. 232, 50.

¹⁰⁾ Vergl. Chem.-Ztg. 1901. 25, 974.

¹¹⁾ Chem.-Ztg. 1901. 25, 1130.

¹²⁾ Chem.-Ztg. 1901. 25, 1114.

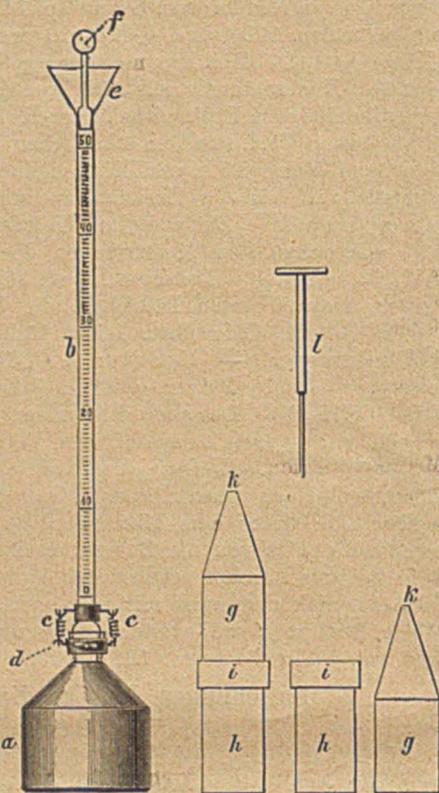
4. Analytische Chemie.

Eine Modification des Schumann'schen Apparates zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Cement.

Von P. Beck.

Bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes des Cementes verwendet der Verf. statt Terpentinöl Tetrachlorkohlenstoff, welcher leichter fließt, so dass der Cement, ohne eine Emulsion zu bilden, zu Boden fällt. Die einzelnen Bestimmungen dauern höchstens 15 Min., und es ist daher ein Ausgleich der Temperatur überflüssig. Der Tetrachlorkohlenstoff kann durch Destillation stets wieder gewonnen werden. Der vom Verf. zu den Bestimmungen verwendete Apparat besteht aus dem

Gefäß *a* von 200—300 ccm Inhalt, in welches das in $\frac{1}{10}$ ccm getheilte und 50 ccm fassende Messrohr *b* eingeschlossen ist. Um einem event. Verlust an Tetrachlorkohlenstoff durch Verdampfen vorzubeugen, ist in das obere Ende des Messrohres ein Glasstöpsel *f* eingeschlossen, während zur leichten Einstellung der Flüssigkeit auf den Nullpunkt sowohl im Halse des Gefäßes *a*, als auch an dem unteren Theile des Messrohres *b* je eine 2 mm weite, bei entsprechender Stellung mit einander correspondirende Oeffnung *d* angebracht ist. Zur Sicherung des Schlusses des Glasschliffes dienen zwei Metallringe mit Haken, welche durch die Metallfedern *c* verbunden werden. Den verschiebbaren Ring bringt man erst nach dem Einstellen der Flüssigkeit auf den Nullpunkt in die passende Lage und befestigt hierauf die Federn. Zum Abwägen und zum Eintragen des Cementes in den Apparat dient ein aus zwei



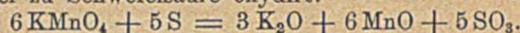
gleich schweren Theilen *g* und *h* bestehendes Metallgefäß, wobei die trichterförmige Hälfte *g* beim Abwägen der Substanz in $\frac{1}{10}$ als Tara verwendet wird. Um den Cement in das Messrohr einzutragen, setzt man den konischen Theil *g* auf *h*, dreht das Gefäß um, so dass die 4 mm weite Oeffnung *k* von *g* in das Messrohr hineinragt. Jetzt wird der Theil *h* abgenommen und das Einfließen des Cementes durch entsprechende Bewegung des an dem einen Ende dickeren Stempels *l* geregelt. Bei einer event. Verstopfung des Messrohres kann die Oeffnung *k* durch den Stempel *l* verschlossen werden. Mit dem beschriebenen Apparat lassen sich mehrere Bestimmungen hinter einander ausführen; man hat nur nöthig, nach Beendigung eines Versuches den Apparat in eine Schale zu stellen, die Metallfedern abzunehmen und durch Drehung von Messrohr *b* Tetrachlorkohlenstoff bei *d* ausfließen zu lassen, bis derselbe auf dem Nullpunkt steht. Nach Befestigung der Metallfedern schreitet man zur neuen Bestimmung. Der oben beschriebene Apparat kann von C. Desaga-Heidelberg bezogen werden. (Ztschr. anal. Chem. 1901. 40, 646.)

Untersuchungen von Mischungen aus Portlandcement und Schlackenmehl.

Von P. Beck.

Nach den Untersuchungen von W. Fresenius kann man aus einem hohen Permanganatverbrauch nicht mehr mit Sicherheit auf eine Verfälschung des Cementes mit Schlackenmehl schließen, vielmehr muss zum Nachweise des letzteren der Sulfidschwefel bestimmt werden. Als Zersetzungsgefäß dient hierbei ein etwa $\frac{1}{2}$ l fassender Kolben, in dessen dreifach durchbohrten Stopfen ein Ableitungs- und ein Zuleitungsrohr, sowie ein zwei Mal rechtwinkelig gebogenes Glasrohr eingefügt werden. Letzteres reicht wie das Zuleitungsrohr bis auf den Boden des Kolbens, ist mit Gummischlauch und Quetschhahn versehen und dient zum Einsaugen von Salzsäure. Mit dem Ableitungsrohr stehen 3 mit je 50 ccm 2-proc. Cadmiumchloridlösung beschickte Absorptionsflaschen in Verbindung, und die letzte Flasche ist durch ein Bunsen'sches Ventil mit einem Aspirator verbunden. Durch den mit Substanz und etwas Wasser beschickten Zersetzungskolben leitet man mittels des Zuleitungsrohres 20 Min. lang Kohlensäure durch den Apparat, stellt hierauf den Kohlensäurestrom einige Secunden ab und saugt unter Öffnen des Quetschhahnes und, indem der Aspirator in Gang gesetzt wird, Salzsäure in den Zersetzungskolben; alsdann wird wieder Kohlensäure durch den Apparat geleitet und die Flüssigkeit in dem Kolben 1 Std. lang mässig erwärmt, hierauf 1 Std. lang zum ruhigen Sieden erhitzt und schliesslich

wieder ebenso lange schwach erwärmt. Nach 12 Std. filtrirt man das Cadmiumsulfid ab und wägt es nach dem Trocknen bei 100°. Der Sulfidschwefel lässt sich auch mit genügender Genauigkeit rasch in der Weise bestimmen, dass man mit einer Probe des Cementes den Permanganatverbrauch direct und in einer zweiten Probe nach Abscheidung des Sulfidschwefels ermittelt. Bei der ersteren Bestimmung wird der mit 50 ccm Wasser aufgeschlämmte Cement mit 100 ccm Wasser und unter stetem Umschütteln mit Permanganatlösung von bekanntem Gehalt (ca. 5 g pro 1 l) im Ueberschuss versetzt; erst dann fügt man unter Umschütteln 50 ccm verdünnte Schwefelsäure allmählich zu, giebt eingestellte Ferroammoniumsulfatlösung hinzu, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, und titrirt mit Permanganat zurück. Die zweite, ebenfalls mit 50 ccm Wasser aufgeschlämmte Probe Cement wird mit 2 g Cadmiumcarbonat, 100 ccm Wasser und unter Umschütteln allmählich mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die Luft in dem Kolben verdrängt man durch Kohlensäure, filtrirt die Flüssigkeit, sobald dieselbe klar geworden ist, und titrirt das Filtrat mit Permanganatlösung, welche ca. 1 g pro 1 l enthält. Nach den erhaltenen Resultaten wird hierbei der gesammte Sulfidschwefel zu Schwefelsäure oxydirt:



(Ztschr. anal. Chem. 1901. 40, 649.)

st

Reagenspapier zum Nachweis von Jod bei klinischen Untersuchungen.

Von G. Denigès und J. Sabrazès.

1 g Stärkemehl wird mit 10 ccm kaltem destillirten Wasser verührt, unter Umrühren mit 40 ccm kochendem Wasser versetzt, 1—2 Min. lang gekocht, wobei beständig gerührt werden muss, schliesslich mit 0,5 g Natriumnitrit versetzt. Mit dieser Lösung werden beide Seiten starken Schreibpapiers bestrichen, mit der Vorsicht, dass die zweite Seite erst nach Trocknen der ersten in Angriff genommen wird. Das so bereitete Papier hat vor dem gebräuchlichen von Bourget den Vorzug grösserer Haltbarkeit. Beim Gebrauche wird es mit der zu prüfenden Flüssigkeit, dann mit einem Tropfen 10-proc. Schwefelsäure befeuchtet. (Münchener medicin. Wochenschr. 1901. 48, 2038.)

sp

Die Bestimmung von Cäsium und Rubidium als Hydrosulfat und von Kalium und Natrium als Pyrosulfat.

Von Philip E. Browning.

Von Bunsen¹²⁾ rührt die Angabe her, dass das Rubidiumhydrosulfat bei einer Temperatur, die dicht an Rothgluth heranreicht, keine Schwefelsäure verliert. In der Literatur findet sich ausserdem die Bemerkung, dass die Hydrosulfate von Rubidium und Cäsium in Pyrosulfate übergehen, wenn sie auf schwache Rothgluth erhitzt werden. Verf. hat die Verhältnisse nachgeprüft und ist zu folgenden Resultaten gelangt: Die Salze des Cäsiums und Rubidiums mit flüchtigen Säuren geben saure Salze des Typus RHSO_4 , wenn man sie mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt und auf 250—270° bis zur Gewichtsconstanz erhitzt; sie liefern Neutralsalze vom Typus R_2SO_4 beim Glühen. Das Cäsium zeigt einige Neigung, bei 250—270° mehr Schwefelsäure festzuhalten, als zur Bildung des sauren Sulfates RHSO_4 erforderlich ist. Steigert man aber die Temperatur über 300°, so wird noch Schwefelsäure abgegeben, und ein Theil des sauren Sulfates geht wahrscheinlich in das Pyrosulfat über. Natrium- und Kaliumsalze geben unter den geschilderten Versuchsbedingungen Pyrosulfate des Typus $\text{R}_2\text{S}_2\text{O}_7$, welche beim Erhitzen in neutrale Salze (R_2SO_4) übergehen. Unter den gleichen Verhältnissen giebt Lithium weder Hydrosulfate noch Pyrosulfate. (Ztschr. anorgan. Chem. 1901. 29, 140.)

δ

Qualitative Untersuchung auf Rohrzucker, Milhzucker und Traubenzucker.

Von Utz.

Bei vielen Untersuchungen wäre es wünschenswerth, durch eine möglichst einfache Reaction zu erfahren, ob Rohr-, Milch- oder Traubenzucker vorliegt. Aus der vom Verf. aufgestellten Reactionstabelle ist zu ersehen, dass es wohl möglich ist, mittelst verschiedener chemischer Reactionen Rohrzucker von Milch- oder Traubenzucker zu unterscheiden; dagegen gestattet keine derselben, Milch- und Traubenzucker neben einander nachzuweisen bezw. den Nachweis zu erbringen, dass eine eingetretene Reaction durch Milch- oder Traubenzucker verursacht sei. (Pharm. Central-H. 1901. 42, 801.)

s

Zur Erkennung und Bestimmung der Gallussäure in Gerbstoffen.

Von M. Spica.

Zur Erkennung der Gallussäure verwendet Verf. eine Kaliumplumbitlösung. Diese stellt man dar, indem man aus Bleiessiglösung durch Kaliumhydroxyd Bleihydroxyd niederschlägt und dann den Niederschlag genau mit der nöthigen (nicht überschüssigen) Menge Kaliumhydroxydlösung löst. Wird eine solche Lösung zu einer verdünnten Lösung der Gallussäure gegossen, dann die Mischung mehrmals geschüttelt, um die Oxydation durch Luft zu ermöglichen, und endlich mit Wasser verdünnt, so nimmt dieselbe eine kermesrothe Färbung an. Diese Reaction

¹²⁾ Lieb. Ann. Chem. 1861. 119, 110.

wird von Gerbsäure nicht gegeben, auch nicht durch dieselbe verhindert; sie dient daher gut zur Erkennung der Gallussäure in Gerbsäure und in Gerbstoffen und kann auch zu einer colorimetrischen Bestimmungsmethode benutzt werden. (Gazz. chim. ital. 1901. 31, 2. Vol., 201.) ζ

Volumetrische Bestimmung der Thonerde für technische Zwecke. Von C. R. Gyzander. (Chem. News 1901. 84, 296.)

Die Bestimmung von Calcium, Strontium und Baryum als Oxalate. Von Charles A. Peters. (Ztschr. anorg. Chem. 1901. 29, 145.)

Zwei neue Methoden für die quantitative Bestimmung des Berberins. Von H. M. Gordin. (Arch. Pharm. 1901. 239, 638.)

Die alkalimetrischen Factoren einiger zweisäuriger Alkaloide. Von H. M. Gordin. (Arch. Pharm. 1901. 239, 645.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Bleichende Hautsalbe.

Von H. Kühl.

Als vorzügliches Crème zur Hautpflege empfiehlt Verf. eine Salbe aus Lanolin 30, Mandelöl 10, Borax 1, Glycerin und käuflichem Wasserstoffsuperoxyd je 15 Theilen. (Pharm. Ztg. 1901. 46, 1006.) s

Herstellung narkotischer Extracte.

Von B. Bischoff.

Die Ausbeute an Belladonna- und Bilsenkrautextract wird in den einschlägigen Werken durchschnittlich zu hoch angegeben. Verf. erhielt bei Belladonna 2,4 Proc., bei Hyoscyamus nur 1,85 Proc. Extractausbeute. Dagegen ist der Minimal-Alkaloidgehalt mit 1,52 Proc. für Belladonnaextract und mit 0,76 Proc. für Bilsenkrautextract zu niedrig angesetzt. Verf. fand 2,4 bzw. 1,8 Proc. (Apoth.-Ztg. 1901. 16, 895.) s

Ueber Fanghi di Sclafani, ein wenig bekanntes, bei Akne rosacea sehr wirksames Mittel.

Von Otto v. Fleischl.

Es handelt sich um eine aus Sicilien stammende Erde vulcanischen Ursprungs, die als hell grau-gelbes feines, zu runden, leicht zerreiblichen Knöllchen geballtes Pulver erscheint. Dieses hat einen schwachen, nicht charakteristischen Geruch, sauren und erdigen Geschmack, stark saure Reaction. Das spec. Gewicht ist 2,098 bei 15/15°. Nach der Analyse von K. Egli besteht es hauptsächlich, zu 79,64 Proc., aus elementarem Schwefel in sehr feiner, krystallinischer, in Schwefelkohlenstoff löslicher Form. Daneben finden sich Sulfate des Strontiums, Baryums und Calciums, verschiedene Silicate und Reste pflanzlichen wie thierischen Ursprungs. Ein mikroskopischer Vergleich des Pulvers mit gefälltem Schwefel und Schwefelblumen zeigt den Schwefel in ersterem in viel feinerer Vertheilung; hierauf dürfte auch der therapeutische Werth vornehmlich beruhen. (Wien. klin. Wochenschr. 1901. 14, 1204.) sp

Neue Beobachtungen über die wirksamen Stoffe des Guajakholzes und Guajakharzes.

Von Ed. Schaer.

Eine demnächst ausführlich zu veröffentlichende Untersuchung hat ergeben, dass in Guajacum officinale ein zur Klasse der Saponine gehöriger Körper enthalten ist. Derselbe findet sich am reichlichsten in der Rinde, weniger im Holze, davon noch am meisten im Splintholze, am allerwenigsten aber im Harze. Dies steht in Uebereinstimmung mit der ursprünglichen Anwendung wässriger Decocte. Auf Grund von Analogieschlüssen vermuthet Verf., dass hier im Gegensatz zu den bisher hauptsächlich aus dem Harze isolirten Bestandtheilen das wirksame Agens vorliege, und dass durch dasselbe der frühere Ruf des Guajakholzes als Specificum gegen Syphilis gerechtfertigt werden könnte. (Arch. experiment. Pathol. 1901. 47, 128.) sp

Algerisches Rautenöl.

Von H. v. Soden und K. Henle.

Die Verf. berichteten vor einiger Zeit¹³⁾ über die Zusammensetzung des algerischen Rautenöles, welches vorwiegend aus Methylheptylketon neben weniger *n*-Methylnonylketon besteht, während beim gewöhnlichen Rautenöl die beiden Ketone im umgekehrten Verhältnisse vorkommen. Die Verf. liessen es damals noch unentschieden, ob das Methylheptylketon das normale Keton ist. Der Beweis hierfür wird in der neuen Mittheilung erbracht. Das Methylheptylketon des algerischen Rautenöles ist identisch mit dem normalen Methylheptylketon des gewöhnlichen Rautenöles. (Pharm. Ztg. 1901. 46, 1026.) s

Ueber eine als Ersatz der Cascarillrinde angebotene Crotonrinde. Von C. Hartwich. (Apoth.-Ztg. 1901. 16, 893.)

Erklärung der technischen Prüfungsmethoden des Deutschen Arzneibuches IV. Von G. Heyl. (Apoth.-Ztg. 1901. 16, 909, 919.)

Filtration trüber Flüssigkeiten. Von Rolffs. (Pharm. Ztg. 1901. 46, 1005.)

Aromatische Balsame und deren Ersatzmittel. Von F. Evers. (Pharm. Ztg. 1901. 46, 1014.)

¹³⁾ Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 116.

Waarenprüfungen. Von H. de Lorenzi. (Pharm. Ztg. 1901. 46, 1027.)
Mittheilung über officinelle Opiumsorten. Von Eug. Collin. (Journ. Pharm. Chim. 1901. 6. Sér. 14, 545.)

Ueber eine Verfälschung des Pfeffers mit den Früchten von Myrsine africana L. und Embelia ribes Burm. Von A. Mennechet. (Journ. Pharm. Chim. 1901. 6. Sér. 14, 557.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Ueber die freie Oxalsäure im Pflanzenreiche.

Von C. Th. Mörner und Tycho Vestergren.

Bekanntlich treten oxalsaurer Salze häufig im Pflanzenreiche auf, was auch Rochleder (Phytochemie 1854) und später mehrere Andere nachgewiesen haben. Dagegen ist die freie Oxalsäure noch nicht mit Bestimmtheit in Pflanzen nachgewiesen worden. Beim Besuch in einem dunkeln und kühlen Keller fand Verf. zufällig einen rein weissen baumwolleähnlichen Pilz, dessen Saft einen intensiven sauren Geschmack hatte. Aus diesem Saft hat Verf. wohl ausgebildete farblose Krystalle mit scharf saurem Geschmack erhalten, die Congopapier blau färbten. Der Saft wurde mit Aether geschüttelt und die ätherische Lösung vom Wasser decantirt, eingedampft, der Rückstand mit etwas Wasser erwärmt und filtrirt, wobei eine geringe Menge harzartige Masse sich ausschied. Aus der filtrirten Lösung schieden sich grosse farblose Krystalle aus. Diese Substanz enthält kein Kalium und gab beim Verbrennen keinen Rückstand. Beim Prüfen mit einem löslichen Kalksalz entstand eine Fällung von Calciumoxalat. Die wässrige Lösung, die von der ätherischen Lösung abgeschieden worden war, bestand aus Monokaliumoxalat in Verbindung mit Magnesium- und etwas Natriumsalz, dagegen wurden Calciumsalze nicht gefunden. Der Saft enthält also freie Oxalsäure und Monokaliumdioxalat, d. h. eine Verbindung, die synthetisch gebildet wird, wenn man freie Oxalsäure in eine Lösung von saurem Monokaliumoxalat leitet. Dieses Dioxalat hat eine viel grössere Acidität als das bis jetzt in Pflanzen nachgewiesene Monokaliumoxalat. Der Pilz Polyporus sulfureus, mit welchem Rochleder gearbeitet hat, enthält nach Untersuchungen der Verf. keine freie Oxalsäure, sondern nur gewöhnliches Monokaliumoxalat, und Polyporus officinalis verhält sich ähnlich. Der von den Verf. gefundene Pilz ist von Mörner bestimmt worden und ohne Zweifel mit Hyphen bombicina Person identisch, welcher Pilz von Saccardo¹⁴⁾ unter sterilen Pilzen erwähnt wird. (Öfvers. af kgl. Vetensk. Accad. Förhandl. 1901. 58, 661.) h

Ueber die Ausscheidung der Phosphorsäure beim Fleisch- und Pflanzenfresser.

Von W. Bergmann.

Nach subcutaner Injection von Phosphorsäure wird diese beim Hunde nicht, beim Hammel hingegen fast vollständig durch den Darm ausgeschieden. Beim Hunde ändert sich das Resultat auch nicht, wenn gleichzeitig Kalk in reichlicher Menge verabfolgt wird. Auch organisch gebundene Phosphorsäure erscheint, und zwar in anorganischer Form, beim Hund im Harn, beim Hammel im Koth. (Arch. experiment. Pathol. 1901. 47, 77.) sp

Ueber die Giftigkeit des Schwefelsäure-dimethylesters und einiger verwandter Ester der Fettreihe.

Von S. Weber.

Seitdem das Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel in Aufnahme gekommen ist, sind in chemischen Fabriken mehrfach Vergiftungen, theilweise mit tödtlichem Ausgange, vorgekommen. Dies gab Veranlassung zu der vorliegenden Untersuchung. Dem Dimethylsulfat kommen bei Thieren zwei verschiedene schädliche Wirkungen zu, nämlich eine örtliche, in ausserordentlich heftiger ätzender Wirkung bestehend, und eine allgemeine dem Nervensystem gegenüber, welche zum Auftreten sehr heftiger convulsivischer Krämpfe, schliesslich zu Koma und Lähmung führt. Diese Wirkungen sind dem Dimethylsulfat als solchem, nicht etwa seinen Spaltungsproducten, zuzuschreiben. Die tödtliche Dosis beträgt 0,05 g pro 1 kg Kaninchen bei subcutaner Injection. — Diäthylsulfat besitzt nicht die örtliche, aber ähnliche Allgemeinwirkungen, bei anderen Estern fehlen besonders die Convulsionen. — Beim Menschen scheinen die erst nach erfolgter Resorption des Dimethylsulfates auftretenden Allgemeinerscheinungen keine Rolle zu spielen, vielmehr handelt es sich hier um die localen Reizwirkungen. Der Schutz muss deshalb wesentlich darin bestehen, dass die Berührung grösserer Hautflächen mit der Substanz sowie die Einatmung der Dämpfe vermieden werden. (Arch. experiment. Pathol. 1901. 47, 113.) sp

Zur Kenntniss des Phlorhizindiabetes.

Von Otto Loewi.

Die Thatsache, dass Phlorhizin vom Magendarmcanal aus weniger wirksam ist als bei subcutaner Injection, erklärt sich dadurch, dass, wie experimentell erwiesen wird, das Mittel vom Darm nicht vollständig resorbirt, vielmehr unter Erzeugung eines zwar auch diabetisch machenden, aber schwer resorbirbaren Spaltungsproductes zerlegt wird. Phloretin,

¹⁴⁾ Saccardo und Sydow, Sylloge fungorum 1899. Vol. 14, S. 1192.

das voraussichtlich dabei entsteht, wirkt, auch wenn es zur Resorption gelangt, schwächer als Phlorhizin. Ferner zeigte sich, dass der Vergiftungsgrad nicht nur von der Menge des in Anwendung gezogenen Phlorhizins abhängt, sondern auch von der Zufuhr zuckerbildenden Materials. (Arch. experiment. Pathol. 1901. 47, 48.) *sp*

Ueber den Einfluss des Camphors auf die Grösse der Zuckerausscheidung im Phlorhizindiabetes.

Von Otto Loewi.

In einigen neueren Arbeiten wird ein directer Zusammenhang zwischen der Ausscheidung von Zucker und der Bildung von Glykuronsäure angenommen. Verf. benutzt die in der Ueberschrift bezeichneten Versuche, um die Berechtigung dieser Annahme zu prüfen. Der Camphor schützt dabei, sich mit der Glykuronsäure paarend, dieselbe vor weiterer Zersetzung. Es zeigte sich, dass durch den Camphor die Zuckerausscheidung vermindert wurde, ohne dass ein gesetzmässiger Zusammenhang dieser Verminderung mit der Menge der Glykuronsäure sich erkennen liess. (Arch. experiment. Pathol. 1901. 47, 56.) *sp*

Zur Frage nach der Bildung von Zucker aus Fett.

Von Otto Loewi.

Für die Annahme einer solchen Bildung ergab sich kein Anhalt. Es scheint vielmehr die Wirkung des Fettes erst einzusetzen, nachdem aus dem Eiweiss die Kohlenhydratgruppe abgespalten ist, indem es zur Retention anderer Gruppen führt. (Arch. experiment. Pathol. 1901. 47, 68.) *sp*

Biologisches über die Eiweisskörper der Kuhmilch und über Säuglingsernährung.

Von Franz Hamburger.

Serum von mit Kuhmilch in üblicher Weise behandelten Kaninchen fällt nicht nur Milch, sondern auch Blutserum vom Rinde. Wurde nicht die gesammte Milch, sondern nur Albumin derselben zur Injection benutzt, so fällt das Immuserum nur Albumin und nicht das Casein der Kuhmilch, und nach Injection von Casein gilt das Umgekehrte. Es zeigt sich also, dass Milch und Blutserum des Rindes gemeinsame spezifische Körper enthalten, und dass das in Kuhmilch enthaltene Albumin von deren Casein durchaus verschieden ist. Hieran werden noch theoretische Erörterungen über den Einfluss der gleichartigen oder fremdartigen Nahrung auf den Säuglingsorganismus geknüpft. (Wiener klin. Wochenschr. 1901. 14, 1202.) *sp*

Weitere Forschungen über die chemische Natur des Tetanustoxins.

Von H. Hayashi.

Entgegen den Angaben von Brieger und Boer fand Verf. bei dem nach der Methode jener abgeschiedenen Gifte stets Eiweissreactionen. Durch Alkohol wird das Gift vollständig ausgefällt, ohne dass seine Wasserlöslichkeit oder Toxicität leiden. Es fällt ferner bei Halbsättigung mit Ammoniumsulfat aus, durch Magnesiumsulfat nur unvollständig. Höchst wahrscheinlich ist es danach ein Proteinstoff und zwar eine primäre Albumose. (Arch. experiment. Pathol. 1901. 47, 9.) *sp*

Argentum colloidalé Credé und seine Anwendung bei Bubonen.

Von S. Kusminski.

Entgegen der Mittheilung von Credé selbst u. A. hat Verf. bei Anwendung einer Einreibung von Argentum colloidalé Credé bei Schanker nur negative Resultate erzielt. (Wojenno mediz. journ. 1901. 79, 2973.) *a*

Die Behandlung der Gicht mit Urosin.

Von Hönigschmied.

Verf. hat das unter obiger Bezeichnung in den Arzneischatz eingeführte chinasäure Lithium vielfach verwendet und selbst bei hohen Dosen, die er zur Bekämpfung acuter Anfälle für erforderlich hält, niemals irgendwelche Giftwirkungen beobachtet. Dagegen hat es sich als Specificum gegen Gicht bewährt, welches die vorhandenen Ablagerungen von Harnsäure zum Verschwinden bringt. (Wien. med. Bl. 1901. 24, 897.) *sp*

Ueber Wirkungen und Nachwirkungen des Bromäthylens und Bromäthyls. Von D. Scherbatscheff. (Arch. experiment. Pathol. 1901. 47, 1.)

Ueber den Einfluss der Kohlensäureatmung auf die Körpertemperatur. Von N. v. Westenryk. (Arch. experiment. Pathol. 1901. 47, 82.)

Ueber die Gefässwirkung der Körper der Digitalisgruppe. Von R. Gottlieb u. R. Magnus. (Arch. experiment. Pathol. 1901. 47, 135.)

Untersuchungen über die Agglutination. Von Philipp Eisenberg und Richard Volk. (Wien. klin. Wochenschr. 1901. 14, 1221.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Ueber einige Versuche mit „Tyrogen“ (Bacillus nobilis Adametz).

Von Ed. v. Freudenreich.

Unter der Bezeichnung „Tyrogen“ wird eine Cultur des genannten, zu den Tyrothrix-Arten gehörigen Bacillus in den Handel gebracht, die nach einigen Mittheilungen im Stande sein soll, die Fabrikation von Hartkäse zu verbessern. Es ist nun schon des Oefteren dargelegt worden, dass bei der Käsebereitung die Tyrothrix-Arten ganz oder nahezu verschwinden, was gegen eine Betheiligung derselben am Reifeprocess

spricht. Dagegen hat Winkler den Einwand erhoben, dass eine solche Vermehrung vielleicht nur in den ersten Tagen, bei höherer Temperatur der Käsemasse, eintritt, und dass hierbei genügend Enzym gebildet wird, um die weitere Reifung zu bewirken. Verf. prüfte deshalb mit Tyrogen angesetzte Versuchskäse von Tag zu Tag auf Nobilisbacillen, konnte aber deren Vermehrung nur bei Käsemasse aus pasteurisirter Milch vorübergehend beobachten. In einer Anzahl weiterer Versuche wurden stets aus der gleichen Käsemasse je ein Käse mit Tyrogen, ein anderer ohne dieses, meist aber noch mit Zusatz von Milchsäurebacillen, deren Concurrenz den Nobilis nicht aufkommen lässt, bereitet. Es zeigte sich, dass die Tyrogenkäse keinesfalls besser als die Controlkäse reiften. (Centralbl. Bakteriologie. 1901. [II] 7, 857.) *sp*

Mikroorganismen aus Zuckerfabrikssäften.

Von Laxa.

Verf. beschreibt Aussehen, Wachsthum und Entwicklung des schon früher von ihm erwähnten Clostridium gelatinosum, das dem Bac. subtilis und mesentericus nahesteht. Es gedeiht namentlich bei Luftzutritt und zeigt, je nach der Temperatur, ziemlich verschiedene Formen; das Optimum liegt bei 40°, das Minimum bei 20°. Die Sporen sind nach 3 1/2-jährigem Trocknen und nach 1 1/4-stündigem Kochen noch keimfähig, werden aber bei 1/4-stündigem Kochen mit 3—3,5 Proc. CaO getödtet. Aus Rohrzucker werden Alkohol, Milchsäure, flüchtige Säuren und Gase erzeugt; der Schleim ist ein Product des Mikroben und liefert bei der Hydrolyse nur d-Fructose. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1901. 26, 122.)

Die Gallerte scheint hiernach identisch mit dem Lävulan zu sein, das Lippmann in manchen Melassen auffand (s. Chemie d. Zuckerarten 1895, S. 428).

Ueber das Vorkommen von Bakterien im destillirten Wasser. Von O. Papenhausen. (Pharm. Ztg. 1901. 46, 1004.)

Die Bildung von Bakteroiden in künstlichen Nährböden. Von A. Stutzer. (Centralbl. Bakteriologie. 1901. [II] 7, 897.)

Bemerkung zum Fehlschlagen der Sporangien bei Mucor Rouxii. Von T. Chrzaszcz. (Centralbl. Bakteriologie. 1901. [II] 7, 913.)

Die Parasiten des Cacaos. Von A. Zimmermann. (Centralbl. Bakteriologie. 1901. [II] 7, 914.)

Ueber die Desinfection der von Phthisikern bewohnten Räume. Von D. Ottolenghi. (Münchener medicin. Wochenschr. 1901. 48, 2039.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Ueber die bituminöse Kohle (den Kolm) aus der cambrischen Formation Westgothlands.

Von A. E. Nordenskiöld.

Im Anschluss an einige Untersuchungen von Clemens Winkler über den Kolm in der cambrischen Formation Westgothlands hat Verf. auch dieses Mineral einigen Untersuchungen unterworfen. Der Kolm bildet kleine, gewöhnlich in linsenartigen Massen abgesonderte Lager im Alaunschiefer. In einigen Schieferbrüchen kommen diese Lager in solcher Menge vor, dass man den Kolm als Brennmaterial benutzt. Die Kolmfundorte bilden, obschon der procentische Urangehalt des Gesteins sehr gering ist, wahrscheinlich die reichsten der jetzt bekannten Uranlagerstätten der Erde. Auch die Asche der in den Eisenlagerstätten im Grundgebirge und in Pegmatitgängen Schwedens vorkommenden anthracitähnlichen Mineralien enthält oft Uran. Ein asphaltähnliches Mineral, welches in der Grube Lilla Kalmora in ziemlich reichlicher Menge vorkommt, giebt, wenn es rein ist, nur 13 Proc. Asche mit einem Gehalt von 7 Proc. Uranoxydul nebst Cerit- und Gadoliniterde. Die von der Ceriterde mittels neutralen Kaliumsulfates abgeschiedene Gadoliniterde hatte ein Moleculargewicht von 255,6. Dieses Gewicht stimmt vollständig mit dem Moleculargewicht der Mischung von Gadoliniterden, der in den gewöhnlichen Pegmatitgängen vorkommenden Mineralien der seltenen Erden überein, eine in Anbetracht der genetischen Verschiedenheit der anthracitähnlichen Kohle der schwedischen Erzlagerstätten und der Pegmatitminerale, Gadolinit, Fergusonit, Yttrotantal, Xenotim etc., sehr merkwürdige Thatsache. Dagegen hat Verf. eine Reihe Substanzen mit negativem Ergebniss auf Uran untersucht, und zwar Alaunschiefer von Öland, Russ von Baku-Petroleum, Asphalt, Anthracit, bituminöse und nicht bituminöse Kohle aus englischen Gruben etc. Basaltkohle von Radotin in Böhmen entwickelt bei Erwärmung nicht unbedeutende Gasmengen, enthält aber kein Uran. Verf. hat beim Glühen dieser Kohle ein sehr überraschendes Phänomen beobachtet, das, wie es ihm scheint, für eine richtige Auffassung des tropfbar flüssigen Aggregatzustandes von Bedeutung sein kann. Wenn diese Substanz, um die Kohle zu verbrennen, fein gepulvert in einem Platintiegel schwach geglüht wurde, nahm sie, ohne zu schmelzen, alle Eigenschaften einer ziemlich leicht beweglichen Flüssigkeit an. Die Oberfläche war ganz horizontal und spiegelnd. Bei Störung des Gleichgewichtes oder bei der Entwicklung von Gasen aus dem unteren Theile der glühenden Masse entstanden Wellen. Man konnte die Pseudo-Flüssigkeit aus einem Gefäss in ein anderes giessen, und doch verwandelte sich die „Flüssigkeit“ bei Abkühlung wieder in ein schwarzes und ganz aus ungeschmolzenen Körnern bestehendes Pulver. Dieses Phänomen zeigt deutlich, dass sich die Gase, welche bei Erhitzung der

Substanz entweichen, anfangs um die kleinen Körner lagern und ihnen dadurch die Beweglichkeit gegen einander verleihen, welche den Flüssigkeiten eigen ist. Diese Eigenschaften trifft man auch bei anderer bituminöser Kohle, aber bei keiner, die Verf. untersucht hat, so ausgeprägt, wie bei dieser böhmischen Basalkohle. Es wäre sehr interessant, so bemerkt Verf., den Ausdehnungscoefficienten und die Zusammenrückbarkeit solcher künstlicher Flüssigkeiten, sowie die Capillaritätserscheinungen derselben näher zu studiren. Es ist leider dem Verf. nicht gelungen, sich wenigstens 1 kg dieser merkwürdigen Substanz für fernere Untersuchungen zu verschaffen. (Öfvers. af kgl. Vetensk. Acad. Förhandl. 1901. 58, 509.) *h*

Ueber die Höhe und das Gesamt-Gewicht der Atmosphäre.

Von N. Ekholm.

Durch sorgfältige Berechnungen hat Verf. die Höhe und die Masse der Atmosphäre bestimmt. Die Höhe der Atmosphäre giebt er zu 70 km an, das gesammte Gewicht derselben setzt er nach dieser Höhe zu 521×10^{18} tons fest. Das Gesamtgewicht der Erde ist 609×10^{18} tons, wonach die Masse der Atmosphäre 0,000000856 derjenigen der Erde ist. (Öfvers. af kgl. Vetensk. Acad. Förhandl. 1901. 58, 619.) *h*

12. Technologie.

Neue Nickel-Aluminium-Legirungen.

Von Häntzschel.

Die Schwierigkeit, Nickel-Aluminium-Legirungen herzustellen, liegt in der grossen Verschiedenheit der Schmelzpunkte der beiden Metalle (1450° und 600°). Stellt man solche Legirungen her, so enthalten sie kaum 2 Proc. Aluminium. Neuerdings wird „Nickel-Aluminium“ hergestellt, was thatsächlich jedoch eine Legirung beider Metalle mit Kupfer ist, die in der Hauptsache Aluminium enthält, denn das spec. Gewicht ist nur 2,86. Man legirt erst Aluminium mit Kupfer und versetzt diese Legirung mit Nickel. Das Product lässt sich walzen, die Reissfestigkeit ist 25,9 kg pro qmm. Das „Minckin“ ist eine neusilberähnliche Legirung, soll aber mehr Nickel als gewöhnliches Neusilber enthalten, sie zeichnet sich aus durch Widerstandsfähigkeit gegen den Angriff schwacher Säuren und Alkalien. Siemens & Halske verwenden die Legirung als Material für Wassermesser. Die Schwierigkeit, andere Metalle, z. B. Kupfer, mit Aluminium zu plattiren, beruht darauf, dass sich beim Erhitzen eine Oxydhaut auf dem anderen Metalle bildet. Umgeht man diesen Uebelstand, so ist die erhaltene zusammengesetzte Platte brüchig und spröde. Diesen Fehler beseitigt die Wachwitz-Methode, nach welcher die Kupferplatte zuerst einen Ueberzug von Kupfer-Aluminiumbronze erhält, bevor die eigentliche Plattirung beginnt. Dieselbe Methode soll auch für Eisen verwendbar sein. (Eng. and Mining Journ. 1901. 72, 669.) *u*

Ueber eine neue Verwendung der alkalischen Abfälle bei der Reinigung von Kerosin.

Von K. W. Charitschkow.

Die alkalischen Abfälle werden in Baku einstweilen sehr primitiv verwerthet, indem sie in offenen Gefässen entwässert und verbrannt werden. In den Rückständen wird die Soda ausgelaugt und weiter verarbeitet. Zur besseren Verwerthung ist vorgeschlagen worden, aus den Natronsalzen der Naphthasäuren Salze der Schwermetalle zu gewinnen. Kupfer- und Zinkverbindungen sind als Antiseptica empfohlen worden. Dagegen haben des Verf. Versuche gezeigt, dass die Blei- und Manganverbindungen als Siccative in der Firnissfabrikation brauchbar sind. Sie lösen sich in fetten Oelen auf und werden als Siccative zweiter Klasse bezeichnet. Dargestellt werden sie durch Umsetzung der vollständig neutralen Naphthaseifen. Das Bleisalz stellt ein hartes Pflaster, das Mangansalz dagegen ein amorphes, rosa Pulver dar. Zahlreiche Versuche, mit genannten Siccativen Firnisse zu kochen, ergaben, dass die geeignetste Temperatur niedriger liegt, als bei den Siccativen erster Klasse (?). Somit können die Naphthasäuresalze mit Erfolg statt der theureren leinölsauren Siccative angewendet werden. (Westn. shirow. weschtsch. 1901. 2, 165.)

Hoffentlich veröffentlicht Verf. bald eine nähere Beschreibung seiner Versuche über naphthasaurer Siccative und ihre Trockenkraft. *a*

Die Zersetzungsproducte der Naphtha von Baku und Grosny.

Von K. W. Charitschkow.

Die Destillation zwecks Zersetzung der Naphtharückstände mit der Absicht, neue Producte zu erhalten und die Ausbeute an Leuchtöl zu erhöhen, konnte sich in Baku darum nicht einbürgern, weil man nicht alles Kerosin abdestillirte, sondern viel Rückstände zu erhalten suchte. Die Destillation der Rückstände mit Zersetzung gelingt deshalb nicht, weil das Zersetzungs-kerosin minderwerthig ist. Eine ganz andere Bedeutung hat hingegen die Zersetzungs-methode bei der Verarbeitung der schweren gondronartigen Naphthasorten. Gute Dienste kann die Zersetzung der Rückstände der Grosnyschen Naphtha-Industrie leisten. Es ist nämlich nur sehr schwer möglich, mehr als 20 Proc. an Kerosin zu gewinnen, ohne harzartige Rückstände zu erhalten, deren Verarbeitung später schwer ist. Man kann daher einen Theil dieser Producte der

Zersetzung unterziehen und das erhaltene Zersetzungsproduct dem zurückbleibenden Theile zumischen, welchem vorher die Benzin- und Kerosindestillate entzogen werden müssen. Dann erhält man flüssiges Heizmaterial, in Consistenz, Zündpunkt und sonstigen Eigenschaften ähnlich dem Bakuer Masut. Der Zersetzungsprocess geschieht entweder bis zur Verkokung oder so weit, dass als Rückstand ein hartes Harz erhalten wird. Erstere Methode ist unvortheilhaft, da die Reinigung der Destillationsblase von Koks schwer ist, letztere dagegen kann ohne Unterbrechung fortgeführt werden, und es ist nur der geschmolzene Theer nach Maassgabe seiner Entstehung abzulassen; dieser ist gut verwendbar. Versuche lehrten, dass die Naphtha von Grosny bei völliger Zersetzung mehr Koks als die von Baku giebt, woraus folgt, dass sie einen hohen Gehalt an Producten besitzt, die bei der Erhitzung dissociiren. Ferner bestehen die Destillate der Zersetzungsproducte aus der Bakuer und Grosnyschen Naphtha aus technisch fast gleichen Fractionen. Die Rückstände dieser Destillationen dienen zum Verbessern der Naphtharückstände gewöhnlicher Destillation. (Westn. shirow. weschtsch. 1901. 2, 183.) *a*

Vacuum-Talgschmelze.

Von A. Lidow.

Ogleich der geschmolzene Talg einen gesicherten Absatz hat und seine Güte für die Seifenfabrikation von Wichtigkeit ist, sind die gewöhnlich geübten Ausschmelzungsverfahren heute noch sehr primitiv und geben Pproducte, deren Haltbarkeit gering ist. Den schädlichen Einfluss haben die Eiweisskörper im Fettgewebe. Daher sagt Verf., dass unter den gebrauchten Gewinnungsmethoden, sei es bei der Talgschmelze über freiem Feuer oder mittels Dampfes mit oder ohne Zusatz von Wasser, sich die eiweissartigen Körper zersetzen, theils als Producte der trockenen Destillation, theils der Hydrolyse, zweifelsohne von Talg gelöst werden und ihm die gelbe Farbe und den unangenehmen Geruch verleihen. Bei der Talgschmelze mit Wasserzusatz bildet sich aus diesen den Talg umschliessenden Geweben zunächst Leim, welcher bei weiterem Kochprocess unter Bildung einer Reihe von Zwischenzersetzungsproducten zerfällt. Diese, sowie Leim werden vom Talg aufgelöst und bilden einen ganz besonders geeigneten Nährboden für die Entwicklung von Bakterien, letztere verursachen dann eine Zersetzung des Talges, unter Zerlegung desselben in Fettsäuren und Glycerin. Letzteres ist an sich ein guter Nährboden für Bakterien und fördert die Zersetzung. Bei der trockenen Talgschmelze, der sogen. Griebenschmelze, ist die Gefahr des Anbrennens vorhanden, die als trockene Destillation der Eiweisskörper flüchtige Producte, Pyridin und Homologe giebt, die im Talg gelöst werden, seinen unangenehmen Geruch und sein frühzeitiges Verderben verursachen. Auch die Dampfschmelze beseitigt diese Mängel nicht, da bei zunehmendem Druck die Hydrolyse des Talges eintritt, ferner die Bildung von Leim und anderen Zersetzungsproducten gefördert wird. Trotzdem ist ein solcher Talg von besserer Farbe und wird bevorzugt. Die Erfahrungen haben gelehrt, dass eine wässrige Leimlösung sich, im Vacuum gekocht, nicht verändert, andererseits aber aus leimgebenden Substanzen beim Kochen im Vacuum kein Leim gebildet wird. Die angeführten Mängel der geübten Talgschmelzmethoden können also durch Anwendung einer Schmelze im Vacuum vermieden werden. Daher schlägt Verf. als rationellen Talgschmelzprocess folgende Operationen vor: 1. Möglichst sorgfältiges Auswaschen des Rohtalges; 2. Sortiren des Rohtalges mit Entfernung der Knochen, Fasern, Sehnen, Fleisch etc.; 3. Zerkleinerung auf der Schneidemaschine und Zerhacken in der Mahlmaschine zu einem feinen einheitlichen Brei; 4. Wiederholung des Auswaschens und Spülens der zerkleinerten Masse, so lange, bis das ablaufende Wasser klar und vollkommen geruchlos ist; 5. Schmelze im Vacuum bei einer Luftverdünnung auf 350–400 mm während 1 bis 1½ Std. Der Inhalt des Schmelzkessels wird in einen mit Wärmeschutz versehenen Klärbottich langsam absitzen und erkalten gelassen, wobei sich die Griebenstücke vom Wasser und Talg trennen. Auf diese Weise erhaltener Talg besitzt eine rein weisse Farbe, deutlich ausgebildete krystallinische Structur, ist vollkommen geruchlos und kann sehr lange aufbewahrt werden. Die anfängliche Säurezahl 24 betrug bei 6-jähriger Aufbewahrung des Talges in nicht dicht verschlossenem Porzellengefäss nur 32, während aus gleichem Material durch Feuerschmelze erhaltener Talg schon in einigen Monaten ranzig wurde. Der bei der Vacuum-schmelze erhaltene Griebenabfall ist völlig unzerkocht und von unveränderter Structur der Gewebe. Gepresst und getrocknet ändert er sich in trockenen Räumen selbst bei längerem Lagern nicht, stellt ein sehr werthvolles Futtermittel dar, kann aber auch als bestes Material für die Gewinnung von Leim dienen. (Westn. shirow. weschtsch. 1901. 2, 203.) *a*

13. Farben- und Färberei-Technik.

Die Einwirkung der Seide auf Diazoverbindungen.

Von C. Rossi.

Verf. bestätigt durch seine Versuche, dass die Seide auf Diazoverbindungen wie eine reducirende Substanz reagirt, in derselben Weise wie Wolle und andere organische Substanzen, z. B. Eiweiss, so wie es Brand¹⁵⁾ bewiesen hat. Die Diazoverbindungen bilden auf der Seide

¹⁵⁾ Chem.-Ztg. 1901. 25, 216; Bull. Soc. (Mulhouse).

Diazoamido- oder Azoamidoverbindungen, je nachdem das diazotirte Amin beständige oder nicht beständige Diazoamidoverbindungen giebt. Die so erzeugte Farbe wird mechanisch auf der Faser festgehalten. (Rev. génér. Chim. pure et appl. 1901. 4, 670.) 7

Neue Farbstoffe.

Substantive Baumwollfarbstoffe: Diaminheliotrop G, O und B, Diaminbrillantscharlach S, Diaminechtblau C, Diaminechtgelb FF (Leop. Cassella & Co.), Oxaminblau 4R (Badische Anilin- und Soda-Fabrik). — Saure Farbstoffe: Echtlichtgelb 3G (Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co.), Wollblau 5B (Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation), Lanafuchsin 6B, Periwollblau G (Leop. Cassella & Co.), Echtsäurefuchsin G (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning). — Chromirungsfarbstoffe (für Wolle): Vigoureuxschwarz I, Alizarinsäureschwarz 3B, Alizarinsäuregrau G (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning), Säureanthracenbraun T (Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co.). — Schwefelfarbstoffe: Melanogen G, T (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning), Kryogenschwarz BN, BNA, BNC, GN, Kryogenbraun G, Kryogenoliv (Badische Anilin- und Soda-Fabrik), Eclipsbraun 3G, Eclipsbronze, Eclipsoliv (J. R. Geigy & Co.). — Reductionsfarbstoffe (für Baumwolle): Indanthren X und S (Badische Anilin- und Soda-Fabrik); die Marke X wird in der Hydrosulfittüpe gefärbt, die Marke S mit Reductionsmitteln aufgedruckt, beide liefern sehr lebhaftes röthliches Blau. z

Zersetzende

Wirkung verschiedener Metalle auf Natriumsuperoxydbäder.

Von Paul Lüttringhaus.

Bei Bleichversuchen mit Natriumsuperoxyd wurden im Grossen bedeutend schlechtere Resultate erzielt als im Kleinen. Es wurde im Uebrigen vollkommen gleich gearbeitet, nur wurde im Kleinen in Porzellan- oder Emailgefässen mit Heizung von aussen gearbeitet, bei den grossen Versuchen im Holzbottich mit geschlossener Bleischlange. In der Annahme, dass die Bleischlange eine zu schnelle Zersetzung der Natriumsuperoxydbäder herbeiführte, wurde die Einwirkung von Blei und ferner von Aluminium, Zink, Eisen und Kupfer auf Natriumsuperoxydbäder untersucht. Die Natriumsuperoxydbäder waren nach den verschiedenen gebräuchlichen Methoden mit Bittersalz und Schwefelsäure oder Schwefelsäure allein oder Oxalsäure bereitet und (ausgenommen bei Verwendung von Bittersalz) mit Wasserglas oder Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Sie wurden unter Einlegen von Platten der verschiedenen Metalle 1. 10—24 Std. stehen gelassen, 2. in 2 Std. auf 90° erwärmt. Nach den Resultaten wirken Kupfer, Eisen und Blei am stärksten zersetzend auf Natriumsuperoxyd, Aluminium und Zink schwächer. In einigen Fällen haben sich sogar die Bäder mit Aluminium- oder Zinkplatten besser gehalten als die Controlbäder ohne Metallplatten, was Verf. durch die Bildung von Aluminiumoxyd- oder Zinkoxyd-Alkali und dadurch verursachte Abschwächung der Alkalität der Bäder erklären möchte. Zink kommt wegen seiner geringen Widerstandsfähigkeit für Bleichbottiche nicht in Betracht. Aluminium soll noch eingehender geprüft werden. Einstweilen erscheint es vorthellhaft, die Bäder nur durch Einblasen von directem Dampf aus einem leicht herauszunehmenden Rohre zu erwärmen. Ebenso schädlich wie Kupfer wirkt übrigens auch Messing. Die Versuche ergeben ferner, dass die mit Ammoniak angesetzten Natriumsuperoxydbäder sich am schnellsten zersetzen, zumal bei erhöhter Temperatur. (Färber-Ztg. 1901. 11, 328.)

Aluminium wird durch alkalische Flüssigkeiten leicht angegriffen und dürfte daher für vorliegenden Zweck auch nicht sehr geeignet sein. u

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Der elektrolytische Alkaliprocess von Outhenin-Chalandre.

Von J. B. C. Kershaw.

Der genannte Process zur Zerlegung von Kalium- oder Natriumchlorid arbeitet mit Diaphragmen, er steht in Betrieb zu Chevres bei Genua und in Montiers in Frankreich, einige Werke in Italien und Spanien sind im Bau. Die Zelle besteht aus 2 Kästen, einem inneren und einem äusseren. Durch das innere Gefäss gehen schräg liegende, am unteren Ende offene, am oberen Ende geschlossene poröse Rohre, deren jedes in seinem Inneren eine Eisenkathode trägt. Zwischen den Rohren hängen von oben herab Kohlenstäbe, von einem Halter aus Blei gehalten, als Anoden in den verschlossenen inneren Kasten, welcher oben, ausser der Stromzuleitung, noch ein Rohr zum Abführen des Chlors trägt. Die innere Kammer wird mit concentrirter Salzlösung gefüllt, die äussere mit verdünnter Natronlauge. Bei der Elektrolyse bildet sich Chlor, welches auf Chlorkalk oder auf Chemikalien verarbeitet oder verflüssigt wird. Die gebildete Natronlauge läuft in Folge ihrer specifischen Schwere in den schiefen Röhren herunter und sammelt sich am Boden des äusseren Gefässes. Der frei werdende Wasserstoff wird in einem besonderen Brenner in einer Chloratmosphäre verbrannt und die entstehende Salzsäure in die Anodenkammer gedrückt zur Zersetzung der Hypochlorite. Der Ueberschuss der Salzsäure wird wieder durch

Elektrolyse zerlegt. Der Vortheil der Zelle soll in der vollkommenen Trennung der Producte und damit in der Verhinderung von Hypochlorit- und Chloratbildung bestehen, unter gleichzeitiger Benutzung des entwickelten Wasserstoffs. (Eng. and Mining Journ. 1901. 72, 722.)

Vor Veröffentlichung genauer Zahlen ist ein Vergleich mit der Wirksamkeit anderer Zellen unmöglich. u

Ueber Alkalichlorid-Elektrolyse an Kohlenanoden.

Von L. Sprösser.

Die Arbeit verfolgt den Zweck, die Verhältnisse der Chloralkali-Elektrolyse an einer grösseren Anzahl von Kohlenelektroden zu studiren. Es standen dazu 11 verschiedene Kohlensorten zur Verfügung, die zunächst nach ihren allgemeinen Eigenschaften, sodann nach ihrem Verhalten bei der Chlorid-Elektrolyse zu unterscheiden gesucht wurden. Die zu letzterem Zweck angestellten Versuche ergaben, dass der dabei stattfindende Angriff der Kohlen auf einer Oxydation, die Kohlensäure liefert, beruht, während nur ausnahmsweise bei einzelnen Kohlen eine theilweise, für die Zerstörung der Kohle aber bedeutungslose Chlorirung stattfand, dass aber auch noch ein Verlust durch unverändert abfallende Kohle eintritt, der den Verlust durch Kohlensäurebildung übertreffen kann. Die Anwendung eines Diaphragmas änderte diese Ergebnisse nur dem Grade, nicht der Art nach ab. Um die Art der die Kohlen zerstörenden Vorgänge kennen zu lernen, wurden die in Chloridlösungen untersuchten Kohlen in Sauerstoff entwickelnden Elektrolyten, nämlich Schwefelsäure und Natronlauge untersucht. In der ersteren war der chemische Angriff der Kohlen viel intensiver als in letzterer, doch zeigten sie in dieser grössere Unterschiede hinsichtlich ihrer Widerstandsfähigkeit. Das Oxydationsvermögen des elektrolytischen Sauerstoffs erwies sich als abhängig von der natürlichen Widerstandsfähigkeit der Kohlen, von der mit der Temperatur steigenden Reactionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs auf sie und von dem Potential des Sauerstoffs, während zwischen der Angreitbarkeit der Kohlen bei der elektrolytischen Oxydation in Schwefelsäure und Natronlauge zu der in Chloridlösungen keine directe Beziehung gefunden wurde. Als flüchtiges Oxydationsproduct erwies sich allein die Kohlensäure von Bedeutung, die nicht flüchtigen sind sehr complicirte Körper, vor Allem humusartige Verbindungen. Als Grund des verschiedenen Verhaltens der Kohle in Schwefelsäure und in Chloridlösungen ergab sich, dass bei jener eine Anreicherung an Sauerstoff-Ionen, bei dieser eine Verarmung an Chlor-Ionen in den Poren der Kohle eintritt. Als allgemeine Bedingungen, unter denen die Kohlen bei ihrer Anwendung zur Chlorid-Elektrolyse am meisten geschont werden, wurden hohe Chloridconcentration, niedere Temperatur und hohe Stromdichte gefunden. (Ztschr. Elektrochem. 1901. 7, 971, 987, 1012, 1027, 1071, 1083.) d

Ueber den Ersatz des Mononatriumsulfits durch Dinatriumsulfid in cyanalkalischen Kupferbädern.

Von A. Fischer.

Als Verf. in dem von Pfanhauser angegebenen Glanzverkupferungsbade für Bleche das darin enthaltene Mononatriumsulfid und Dinatriumcarbonat, die Dinatriumsulfid geben, durch die entsprechende Menge der letzteren Substanz ersetzte, erhielt er bei Weitem nicht die schönen Resultate, wie sie das Pfanhauser'sche Bad liefert. Er überzeugte sich, dass bei der für dieses vorgeschriebenen Verdünnung die Einwirkung der Salze keine vollständige ist, dass aber die Zufügung geringer Mengen des Mononatriumsulfits über die verlangte Menge zum Ziele führte. Die von ihm angegebene Badformel für einen schönen Kupferniederschlag ist die folgende: 1 l Wasser, 20 g Dinatriumsulfid, calc., 6 g Mononatriumsulfid, 20 g Natriumsulfat, calc., welche in 1 Th. der Wassermenge gemeinsam gelöst werden. In einem anderen Theile löst man 30 g Cyankupferkalium und 2 g Cyankalium. Die Entfernung der Elektroden nimmt er zu 15 cm, und $ND_{100} = 0,3-0,4$ A. bei 2-2,5 V. (Elektrochem. Ztschr. 1901. 8, 192.) d

Die Einführung der drahtlosen Telegraphie.

Die drahtlose Telegraphie ist bereits in vielen Staaten eingeführt. Die deutsche Marine hat das System Slaby-Arco angenommen, 36 Schiffe der britischen Marine sind mit dem Marconi'schen, etwa 12 mit dem Jackson-System versehen worden. In Frankreich benutzt man Apparate nach dem System Popoff-Ducretet auf den Schiffen des Mittelmeeres, im Norden und auf den Leuchthürmen. Russland hat viele Schiffe und Häfen mit Apparaten nach dem System Popoff ausgerüstet, auch erfolgreiche Versuche bei einem seiner Infanterieregimenter durchgeführt. Italien beabsichtigt, die drahtlose Verbindung seiner Inseln mit dem Festlande durch Marconi'sche Telegraphie herzustellen, während Schweden daran geht, seine Schiffe mit Apparaten nach Slaby-Arco auszurüsten. Auch Chile und Japan haben Apparate für drahtlose Telegraphie zur Verwendung in der Marine bezw. der Armee bestellt. (Oesterr. Ztschr. Elektrotechn. 1901. 19, 615.) d

Mittheilung über die Fabrikation künstlicher Kohlen für elektrische Zwecke. Von J. Worms. (L'Électricien 1901. 21, 376.)

Die Elektrochemie auf der panamerikanischen Ausstellung in Buffalo. Von K. Norden. (Ztschr. Elektrochem. 1901. 7, 1067.)