

# Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 8. Februar 1902.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 12.)

No. 4. 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.

### Ueber einen neuen Trockenkasten.

Von H. Thoms.

Der neue Trockenschrank hat statt der bisher üblichen Verschluss-thür einen Klappdeckel, der durch Aufliegen einen Verschluss des Trockenkastens und ein bequemes Oeffnen desselben gestattet. Weiter hat Verf. eine Einrichtung getroffen, dass die Trichter im Trockenschranke nicht locker schweben, sondern es werden die Trichterrohre befestigt. In dem Kasten eines Schlittens, der mittels Schienen fortbewegt und auch auf die horizontal herumgelegte Verschlussklappe des Trockenkastens herausgezogen werden kann, befinden sich vier Hülsen, in welchen die Trichter durch Neusilber-Federn festgehalten werden können. Das in der Mitte der Decke in einem seitlich durchlochten Conus befestigte Thermometer kann so tief in den Trockenkasten eingeführt werden, dass es in gleicher Höhe des Filterinhaltes sich befindet und beim Herausziehen des Schlittens durch die Trichter nicht berührt wird. Der Kasten ist aus Aluminium angefertigt; die Temperatur lässt sich gut auf 100° festhalten. (D. chem. Ges. Ber. 1901, 34, 4254.)  $\beta$

### Dritter Bericht der Commission für die Festsetzung der Atomgewichte.

Aus den an die Commission (H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert) gerichteten Zuschriften über die Atomgewichts-basis geht Folgendes hervor. Für H = 1 haben sich erklärt 106 Stimmen und 1 Verein, für O = 16 78 Stimmen und 4 Vereine. Hiernach liegt das numerische Uebergewicht entschieden auf Seite der Sauerstoffbasis. Dies dürfte schon bezüglich Deutschlands der Fall sein, noch mehr aber der anderen Länder, und es drängen somit die Verhältnisse dazu, die Sauerstoff-Atomgewichtstabelle als die internationale zu bezeichnen. — In der von der Commission herausgegebenen Atomgewichtstabelle ist Eisen von 56 in 55,9 (Richards und Baxter) und Calcium von 40 in 40,1 (Richards und auch Hinrichsen) abgeändert. (D. chem. Ges. Ber. 1901, 34, 4353.)  $\beta$

### Die Birotation des Chitosamins (Glykosamins).

Von Ernst Edm. Sundwik.

Schon lange war dem Verf. bekannt, dass das salzsaure Chitosamin starke Birotation zeigte, und er glaubte erst, dies sei eine allbekannte Thatsache. Später hat er sich jedoch überzeugt, dass nirgends ein Hinweis darauf zu finden ist, weshalb er seine Erfahrungen mittheilt. Eine bei niedriger Temperatur bereitete Lösung von salzsaurem Chitosamin zeigte eine Drehung von 24,5°. Dieselbe Lösung wurde im Wasserbade in geschlossenem Gefässe etwa 1 Std. erhitzt und gab nunmehr eine Drehung von nur 18,0°, nachdem die Lösung bis zu einer dem vorigen Versuche gleichen Temperatur abgekühlt worden war. Dieser Versuch zeigt also, dass das salzsaure Chitosamin Birotation, wenigstens andert-halb Rotation, zeigt, ganz wie auch der Traubenzucker sie zeigt. (Ztschr. physiol. Chem. 1901, 34, 157.)  $\omega$

Ein neuer Apparat zur Bestimmung der relativen Geschwindigkeiten von Ionen nebst einigen Resultaten für Silber-Ionen. Von William T. Mather. (Amer. Chem. Journ. 1901, 26, 473.)

## 3. Organische Chemie.

### Zur Kenntniss der Chlorimide.

Von J. Tscherniac.

Verf. hatte früher nachgewiesen, dass im Dichloräthylamin die Chloratome am Stickstoff gebunden sind; nach ihm besitzen die Chloratome durch ihre eigenthümliche Lage ein dem des freien Chlors ähnliches Substitutionsvermögen, das Dichloräthylamin biete in vielen Beziehungen die grösste Analogie mit dem essigsäuren Chlor Schützenberger's. Demgegenüber hat Th. Seliwanow die Ansicht ausgesprochen, dass die Chloramide nur deswegen chlorirend bzw. oxydirend wirken, weil sie Amide der unterchlorigen Säure sind und bei Gegenwart von Wasser in das betreffende Säureamid und unterchlorige Säure zerfallen. Verf. beweist nun die Unrichtigkeit dieser Behauptung, indem er an dem Beispiele des Phthalchlorimids zeigt, dass das Verhalten der Chlorimide

gegen Wasser ein ganz eigenartiges ist. Das Phthalchlorimid bildet nämlich mit Wasser weder in der Kälte noch beim Kochen nachweisbare Mengen von unterchloriger Säure, und weiter ist die Zersetzung des Phthalchlorimids durch kochendes Wasser ziemlich verwickelt, durchaus nicht so einfach, wie Seliwanow sie für das Succinchlorimid darstellt. Verf. schliesst, dass es ganz ungerechtfertigt ist, die oxydirenden Eigenschaften der Chlorimide auf eine hypothetische Bildung von unterchloriger Säure zurückzuführen; vielmehr sind „die Chlorimide Oxydationsmittel für sich, welche dasselbe Recht auf ihre Eigenthümlichkeit besitzen, wie die unterchlorige Säure neben dem Chlor.“ (D. chem. Ges. Ber. 1901, 34, 4209.)  $\beta$

### Ueber den fünfatomigen Alkohol aus Diallylpropylcarbinol.

Von Dimitrius Marko.

Dieser fünfatomige Alkohol wurde vom Verf. nach der Methode von Georg Wagner durch Anlagerung von vier Hydroxylgruppen aus Diallylpropylcarbinol erhalten. In Folge einer solchen Bildung kann die Constitution des Alkohols durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2-\text{CH}.\text{OH}-\text{CH}_2.\text{OH} \\ \searrow \text{CH}_2-\text{CH}.\text{OH}-\text{CH}_2.\text{OH} \end{array}$$
 somit könnte er als die Tetrahydroxylverbindung des Diallylpropylcarbinols bezeichnet werden. (Journ. prakt. Chem. 1902, 65, 45.)  $\delta$

### Ueber die Darstellung des Xylans.

Von E. Salkowski.

Die Darstellung des Xylans oder Xylosans ist nach den bisherigen Angaben ziemlich umständlich, und das Verfahren bietet auch keine ausreichende Gewähr für die Reinheit des Productes. Verf. hat folgendes Verfahren zur Darstellung von Xylan ausgearbeitet: 100 g Weizenstroh in Häckselform werden in einer geräumigen Porzellanschale mit 2 1/2 l 6-proc. Natronlauge zum gelinden Sieden erhitzt und etwa 3/4 Std. unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers durch heisses Wasser darin erhalten. Man lässt erkalten, setzt noch etwas Wasser hinzu, colirt durch Leinwand, presst den Rückstand ab oder wäscht ihn aus und lässt die verdünnten, etwas trüben Lösungen zur Abscheidung der ungelösten fein suspendirten Substanz in einem hohen Glascylinder bis zum nächsten Tage stehen. Man hebt die klare, stets bräunlich gefärbte Lösung von dem Bodensatz ab, versetzt sie in einer grossen Porzellanschale mit 1 l Kupferlösung, welche ungefähr die Zusammensetzung der Fehling'schen Lösung hat, und erwärmt gelinde. Der entstehende Niederschlag wird durch Leinwand colirt, einige Mal mit Wasser gewaschen und dann zwischen Leinwand leicht abgedrückt. Dann zerreibt man den Niederschlag in einer Reibschale unter allmählichem Zusatz von verdünnter Salzsäure, bis durchaus keine bläulichen Partikelchen mehr zu sehen sind, vermischt den grau-grünlichen Brei mit dem doppelten bis 3-fachen Volumen Alkohol von 90—93 Proc., filtrirt ab, wäscht zuerst mit 50-proc. Alkohol, dann mit stärkerem Alkohol aus, entwässert und entfettet durch mehrtägiges Stehen unter absolutem Alkohol, dann Aether, reibt schliesslich das abfiltrirte und abgepresste Präparat in der Reibschale trocken und entfernt die anhängenden Aetherreste in gelinder Wärme. Das so erhaltene Product bildet ein feines, schwach graugelbliches oder fast weisses Pulver, das entweder völlig oder fast völlig frei von Stickstoff ist und zwischen 1 1/4—2 1/4 Proc. Asche enthält. Die Ausbeute beträgt 22—23 Proc. des Strohes. Zur Reinigung löst man das Rohproduct in verdünnter Natronlauge, lässt die Lösung stehen, decantirt und wiederholt die Fällung mit alkalischer Kupferlösung. Der Reindarstellung des Xylans stellen sich ausserordentliche Schwierigkeiten entgegen; ganz cellulosefreies Xylan zu erhalten, ist nicht gelungen. Für die Verwendung zu Fütterungsversuchen kommt die Verunreinigung des Xylans kaum in Betracht, da das Präparat immerhin zu 96—97 Proc. aus Xylan besteht und die Cellulose im Darmcanal nur wenig angegriffen wird. (Ztschr. physiol. Chem. 1901, 34, 162.)  $\omega$

### Eine neue Reaction der Semicarbazone.

Von Walther Borsche.

Verf. hat das Verhalten von Semicarbazonen gegen Anilin näher untersucht. Als er u. A. Acetonsemicarbazone mit der 3-fachen Gewichtsmenge Anilin aufkochte, trat unter Ammoniakabspaltung eine lebhaft Reaction ein. Beim Eintragen der Schmelze in verdünnte Essigsäure

wurde ein weisser flockiger Niederschlag erhalten, der prächtig krystallisiert und das bereits von Curtius und Hofmann beschriebene Acetonphenylcarbaminsäurehydrazon,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{N}.\text{NH}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$ , darstellte. Es zeigte sich, dass sich anscheinend alle Ketonsemicarbazone beim Kochen mit Anilin wie die Acetonverbindung verhalten und in Phenylcarbaminsäurehydrazon übergehen. Wie Anilin wirken auch andere primäre aromatische Basen, dagegen reagieren secundäre (Methylanilin), wenn überhaupt, jedenfalls viel weniger glatt, tertiäre selbstverständlich gar nicht in der angegebenen Weise. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 4297.)  $\beta$

### Die Wirkung des Chlorwasserstoffs auf Biphenylparazophenylen.

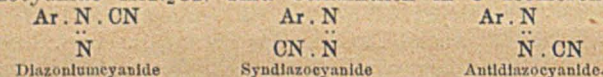
Von E. Bandrowski und A. Prokopeczko.

Die Verf. haben das Verhalten des Diphenylparazophenylens Chlorwasserstoff gegenüber untersucht in der Hoffnung, dass das Azophenylen, welches in mancher Beziehung dem Chinon ähnelt, bei dieser Reaction analog verändert wird. Das Experiment hat die Analogie vollständig bestätigt. Die Reaction verläuft in mehreren Phasen. Die Verf. erhielten zwei Körper, von denen der eine bei  $157^\circ$ , der andere bei  $106^\circ$  schmolz. Beide besitzen die Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2$ , so dass man die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Diphenylparazophenylen durch folgende Gleichung ausdrücken kann:  $2\text{C}_6\text{H}_5(\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5)_2 + 6\text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NHC}_6\text{H}_5.\text{HCl})_2 + \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2.2\text{HCl}$ . Die Körper  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2$  stellen zwei isomere Diphenylchlor-*p*-phenylen-diamine vor, indem beide über Nitrosoderivate in zwei isomere Diphenyl-dichlorazophenylene übergeführt werden können. Beide Dichlorazophenylene bilden prachtvolle rothe, sehr gut krystallisierte Körper und schmelzen bei etwa  $220^\circ$ . Das Azophenylen vom Diphenyldichlorphenylen-diamin vom Schmp.  $157^\circ$  giebt mit Anilin das entsprechende Azophenin  $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2(\text{NC}_6\text{H}_5)_2$ . Das Diamin besitzt demnach noch zwei freie para-Stellungen in der Molekel, welche dem Diamin vom Schmp.  $106^\circ$  fehlen. Es wurde die weitere Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die beiden Dichlorazophenylene untersucht. Dieselbe verläuft ähnlich der vorigen, giebt jedoch zu unerquicklichen Nebenproducten Anlass. Das dabei entstehende Tetrachlordiphenyl-*p*-phenylen-diamin  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{N}_2$  bildet weisse, in gewöhnlichen Lösungsmitteln wenig lösliche Krystalle von sehr wenig ausgesprochenem Basencharakter. (Anz. Akad. der Wissensch., Krakau 1901, 441.)  $\delta$

### Ueber ein festes Diazoniumcyanid und über Diazoniumjodide.

Von H. Euler und A. Hantzsch.

Diazocyanide  $\text{ArN}_2\text{CN}$  sind bekanntlich in 3 Isomeren möglich:

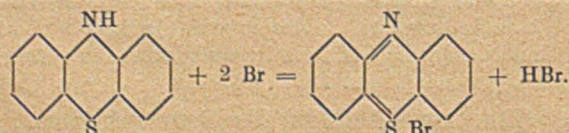


Während die stereoisomeren Syn- und Anti-Körper in festem Zustande isolirt worden sind, ist die Existenz von Diazoniumcyaniden bisher nur in verdünnter wässriger Lösung nachgewiesen; einfache Diazoniumcyanide sind in fester Form noch nicht dargestellt worden. Den Verf. ist es nun gelungen, das Anisoldiazoniumcyanid, wenn auch nur in hydratischer Form und bei Anwesenheit von 1 Mol. Blausäure, als farblose, würfelförmige Krystalle abzuscheiden:  $\text{CH}_3\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}_2.\text{CN}.\text{HCN} + 2\text{H}_2\text{O}$ . — Ganz ähnlich wie die Diazocyanide in wässriger Lösung Gleichgewichte zwischen farblosen Diazoniumcyaniden und farbigen Syndiazocyaniden bilden, sind die Diazohaloide, wenn zwar sie farblose Ionen bilden, aber im festen Zustande farbig sind, als feste Lösungen von farblosem Diazoniumhaloid und farbigem (azoähnlichem) Syndiazohaloid anzusehen. Mit der Zunahme der Intensität der Farbe steigt auch die Explosibilität; beide Eigenschaften hängen von der Natur des Halogens und der Stärke des Diazoniumradicals ab. Einerseits sind die Chloride gar nicht, Bromide etwas, Jodide stark farbig und explosiv, andererseits sind die Trimethyl- und Anisol-Diazoniumhaloide, deren Basen fast so stark wie die Alkalien sind, am wenigsten, die Tribromdiazoniumhaloide (deren Hydrat schwächer als Ammoniak ist) am stärksten farbig und am explosibelsten. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 4166.)  $\beta$

### Ueber Azthionium-Verbindungen.

Von F. Kehrman.

Den einfachen „Azoxonium“-Salzen sind die „Azthionium“-Verbindungen an die Seite zu stellen. Wie die ersteren als Grundsubstanzen der Oxazin-Farbstoffe, so sind letztere als Stammkörper der Farbstoffe der Thionin- und Methylenblau-Gruppe zu betrachten. Azthioniumsalze entstehen durch gemässigte Oxydation des Thiodiphenylamins und analoger Körper mit sauren Oxydationsmitteln. So liefert Thiodiphenylamin mit Brom das Phenazthioniumbromid nach der Gleichung:



Die Homologen des Thiodiphenylamins, sowie die Thiophenyl-naphthylamine und die Thiodinaphthylamine verhalten sich analog. Behandelt man die Azthioniumkörper mit Aminbasen, so werden sie gerade wie die Azoxonium- und Azoniumkörper substituirt und in Thiazinfarbstoffe

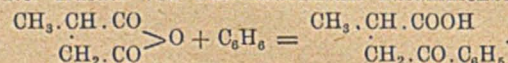
übergeführt. — Von Salzen des Phenazthioniums hat Verf. (gemeinsam mit V. Vesely) untersucht das Eisenchlorürdoppelsalz,  $2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NSCl}) + \text{FeCl}_2$ , Phenazthioniumbromid,  $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$ , Phenazthionumpikrat,  $\text{Br}$

$\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$ ; diese Salze geben beim Verreiben mit Anilin schnell einen metallglänzenden Krystallbrei eines methylenblauartigen Farbstoffs, welcher nichts Anderes als diphenylirtes Lauth'sches Violett ist. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 4170.)  $\beta$

### Zur Kenntniss der Pyridazine.

Von Alfred Oppenheim.

Die von Gabriel und Colman<sup>1)</sup> ausgearbeitete Synthese von Pyridazinen aus  $\gamma$ -Ketonsäuren und Hydrazin ist bisher nur an Säuren der allgemeinen Formel  $\text{X}.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COOH}$  erprobt worden ( $\text{X} = \text{Phenyl, Phenäthyl, Anisyl, } p\text{-Tolyl bezw. Methyl}$ ), aus denen somit lediglich Mono-Aryl- (bezw. Alkyl-) Pyridazine  $\text{X}.\text{C}\left\langle \begin{smallmatrix} \text{CH}:\text{OH} \\ \text{N} \quad \text{N} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{CH}$  hervorgehen konnten. Verf. hat nun versucht, zu disubstituirten Pyridazinen zu gelangen, indem er von einer  $\gamma$ -Ketonsäure ausging, welche statt eines der Aethylenwasserstoffe ein Alkyl enthielt. Eine Säure dieser Art,  $\beta$ -Benzoylisobuttersäure, erhielt Verf., als er Brenzweinsäureanhydrid mit Benzol unter Zusatz von Chloraluminium zusammenbrachte:



Aus dieser Säure resultirte dann das Pyridazin  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}\left\langle \begin{smallmatrix} \text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{N} \quad \text{N} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{CH}$ , das 5-Methyl-3-phenylpyridazin, welches näher besprochen wird. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 4227.)  $\beta$

### Ueber Condensationen von Formaldehyd mit Verbindungen der Chinolin- und Pyridin-Reihe.

Von Wilhelm Koenigs.

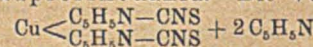
Ladenburg und seine Schüler haben zuerst Condensationen von Formaldehyd mit Chinaldin und  $\alpha$ -Pikolin ausgeführt, wobei sich 1 Mol. Formaldehyd an die reactionsfähige  $\alpha$ -Methylgruppe anlagerte unter Bildung der „Alkine“  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{OH}$  und  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{OH}$ . Verf. beobachtete dann, dass sich auch mehr als 1 Mol. Formaldehyd (2—3 Mol. je nach den Umständen) zu addiren vermögen. Verf. hat nun weitere Versuche angestellt, aus denen sich folgende Gesetzmässigkeit für die Condensation von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Homologen des Chinolins oder Pyridins, bezw. von Derivaten dieser Basen, mit Formaldehyd ergibt: Die Zahl der durch Methylol vertretbaren Wasserstoffatome in der reactionsfähigen  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -ständigen Methyl- oder Methylengruppe dieser Verbindungen wird um Eins vermindert, wenn das eine der beiden benachbarten  $\beta$ -Kohlenstoffatome ein Alkyl trägt, oder wenn dasselbe einem Benzolring angehört, wie dies beim Lepidin der Fall ist. Dagegen scheint die Besetzung der zweiten  $\beta$ -Stelle keinen weiteren hemmenden Einfluss auf die Vertretbarkeit der Wasserstoffatome in der reactionsfähigen Methyl- oder Methylengruppe mehr zu äussern. Die Anwesenheit von Carboxyl in der  $\beta$ -Stellung wirkt nicht hindernd, sondern im Gegentheil erleichternd auf die Condensation mit Formaldehyd ein, wie das Verhalten der Homonicotinsäure und der Chinaldin- $\beta$ -carbonsäure beweist. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 4322.)  $\beta$

### Verbindungen

#### des Pyridins mit Kupferrhodanid und Kupferrhodanür.

Von F. M. Litterscheid.

Pyridin und Kupferrhodanid. Die Verbindung:



wird erhalten durch Auflösen von frisch gefälltem Kupferrhodanid in siedendem Pyridin und darauf folgendes Erkaltenlassen. Sie bildet grüne, stark glänzende Nadeln, die beim Liegen an der Luft allmählich Pyridin verlieren, aber in einer Pyridinatmosphäre völlig haltbar sind. Erwärmt man die Verbindung mit Wasser, oder bewahrt man sie über Schwefelsäure oder längere Zeit an der Luft, so verliert sie 2 Mol. Pyridin und geht in die Verbindung  $\text{Cu}\left\langle \begin{smallmatrix} \text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{ONS} \\ \text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{ONS} \end{smallmatrix} \right\rangle$  über, die hellgrün ist. — Pyridin und Kupferrhodanür. Kocht man Kupferrhodanid mit Pyridin und leitet in die Lösung Schwefeldioxyd ein, so scheiden sich durchsichtige, ungefarbte Tafeln der Verbindung  $\text{Cu}-\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{ONS} + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

aus, die bald die eine Molekel Pyridin verlieren und sich grünlich färben. — Uebergiesst man frisch bereitetes Kupferrhodanür mit Pyridin, so bildet sich die schwach grünlich gefärbte Verbindung  $\text{Cu}-\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{ONS}$ . Beim Kochen dieses Salzes mit Pyridin tritt unter starker Grünfärbung Zersetzung ein, und das Filtrat liefert die glänzenden dunkelgrünen Krystalle der obigen Rhodanidverbindung  $\text{Cu}\left\langle \begin{smallmatrix} \text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{ONS} \\ \text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{ONS} \end{smallmatrix} \right\rangle + 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .

(Arch. Pharm. 1902. 240, 74.)  $s$

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 92; D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 395.

## Ueber Pyridoylessigester.

Von A. Pinner.

Die vorliegende Arbeit enthält die Resultate einer bereits vor nahezu zwei Jahren begonnenen, in Gemeinschaft mit M. Donchi, P. Drexler und B. Bay vom Verf. ausgeführten Untersuchung über  $\beta$ -Ketonsäureester, welche als wesentlichen Bestandtheil den Pyridinkern enthalten. Wir beschränken uns auf die folgenden wichtigsten Ergebnisse: Die „Pyridoylessigester“,  $C_6H_7N.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ , entstehen unter Wärmeentwicklung als Natriumverbindungen auf Zusatz von alkoholfreiem Natriumalkoholat zu einem äquimolecularen Gemisch von Pyridincarbonsäureestern und Essigester und können, da ihre Kaliumverbindungen in concentrirter Kaliumcarbonatlösung nahezu unlöslich sind, leicht in reinem Zustande erhalten werden. Mit Buttersäureester und ähnlichen Estern erfolgt zwar auch Condensation, doch tritt unter den vom Verf. bisher eingehaltenen Bedingungen hierbei völlige Verschmierung ein, ebenso wie die Pyridoylessigester selbst bei der Behandlung ihrer Natrium- oder Kalium-Verbindungen mit Alkylhalogenen äusserst leicht verschmieren, so dass in keinem Falle die substituirten Pyridoylessigester selbst, und nur in einigen Fällen die durch Ketonspaltung daraus erhaltlichen Ketone in analysenfähigem Zustande zu gewinnen waren. Vorläufig sind nur vier Monocarbonensäuren des Pyridins (Picolinsäure, Nicotinsäure und Isonicotinsäure, also  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Pyridincarbonensäure, und die  $\alpha$ -Methylpicolinsäure, also  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -pyridincarbonensäure) in die  $\beta$ -Ketonsäureester übergeführt und aus diesen eine Anzahl Derivate dargestellt worden. Die Condensation des Esters der Nicotinsäure mit Essigester erfolgt unter sonst gleichen Bedingungen am langsamsten, ist aber immerhin in wenigen Stunden beendigt. Die Ketonspaltung der in Betracht kommenden Ketonsäureester erfolgt leicht und glatt durch etwa 3-stündiges Kochen mit 6—7-proc. Salzsäure. Da die entstehenden Ketone rein basische Eigenschaften besitzen und meist unzersetzt destillirbar sind, lassen sie sich leicht rein darstellen. Sowohl aus den Ketonen, als auch aus den Ketonsäuren lassen sich leicht die Oxime und Hydrazone, auch die Pyrazolone gewinnen. Eine grosse Anzahl von Derivaten wird näher beschrieben. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 4234.)

 $\beta$ 

## Methylderivate des Indigos.

Von M. Kuhara und M. Chikashigé.

In einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> hatten die Verf. gezeigt, dass Flimm's Synthese des Indigos, welche im Schmelzen von Bromacetanilid mit trockenem Aetzkali besteht, durch die Annahme einer Bildung von Diphenyldiketopiperazin als Zwischenproduct in genügender Weise erklärt werden kann, da sich thatsächlich Indigo aus dem letzteren sowohl, als auch aus Bromacetanilid bilden kann. Wenn die Ansicht der Verf. richtig ist, würden jene substituirten Brom- oder Chloracetanilide, welche derart constituirt sind, dass sie den Piperazining nicht geben können, keine substituirten Indigos liefern. Die Verf. haben nun besonders Methylchloracetanilid,  $C_6H_5-N(CH_3).CO.CH_2Cl$  dargestellt, welches als ein Chloracetanilid anzusehen ist, in welchem der Wasserstoff der Imidogruppe durch Methyl ersetzt ist, und daher kann es den Piperazining nicht bilden. Es gab beim Schmelzen mit Aetzkali keine Spur von Indigoderivaten. Hausdörfer theilt mit, dass er Phenylglykokoll durch Behandlung von Diphenyldiketopiperazin mit alkoholischem Kali erhalten hat. Die Verf. verfahren in dieser Weise mit Di-*o*-tolyldiketopiperazin, und es gelang ihnen, eine sehr kleine Menge von *o*-Tolyglykokoll zu erhalten. Somit kann Phenylglykokoll gebildet werden aus Diphenyldiketopiperazin durch die Einwirkung von geschmolzenem Aetzkali gerade so, als wenn alkoholisches Kali verwendet wird, und durch dessen weitere Einwirkung bildet sich Indigo. Durch Uebertragung dieses Principes auf die Bildung von Indigoderivaten gelang es den Verf., die verschiedenen Methylderivate zu erhalten. Die Versuche wurden mit Chloracetylderivaten von *o*-, *m*- und *p*-Toluidinen sowohl, als auch mit Di-*o*- und Di-*p*-tolyldiketopiperazinen ausgeführt und in jedem Falle Dimethylindigo erhalten. Auch mit Chloracet-*as*-*m*-xylylid und Chloracetpseudocumylid und mit den ihnen entsprechenden Diaryldiketopiperazinen wurden Tetra- und Hexamethylindigos erhalten. Ueber die Constitution der Methylderivate des Indigos geben die Verf. ihre Ansicht kund. Neben der Bildung von Indigo oder seinen Methylderivaten aus Diphenyldiketopiperazin oder Ditolyldiketopiperazinen als Hauptreactionen haben die Verf. die Entstehung von Phenylisocyanid, Kaliumcarbonat und primären und secundären Aminen beobachtet, gerade wie es bei der Heumann'schen Synthese der Fall ist. (Amer. Chem. Journ. 1902. 27, 1.)

## Ueber Laudanin.

Von O. Hesse.

In einer früheren Mittheilung hat Verf. darauf hingewiesen, dass das Laudanosin der Methyläther des Laudanidins sein möchte und das Laudanin die racemische Form von *l*-Laudanin (Laudanidin) und *d*-Laudanin. Inzwischen haben Pictet und Athanasescu gezeigt, dass das racemische Laudanosin aus Papaverin erhältlich ist, welches sie durch Chinasäure in das *d*-Laudanosin (das bisherige von der Natur gelieferte Laudanosin) und *l*-Laudanosin zerlegen konnten. Das Laudanin enthält nun gleich

dem Laudanidin drei Methoxygruppen und eine freie Hydroxylgruppe, welche letztere es befähigt, Alkalimetalle gegen Wasserstoff einzutauschen. Die Natriumverbindung, welche in kleinen weissen Prismen krystallisirt, lässt sich besonders leicht rein gewinnen. Salmiak scheidet aus dieser Verbindung Laudanin ab. Ferner hat Verf. das Laudaninmethylchlorid dargestellt, ebenso den Methyläther des Laudanins, der sich nur in ganz geringer Menge bildet, aber in jeder Weise mit dem von Pictet und Athanasescu aus Papaverin erhaltenen *l*-Laudanosin übereinstimmt. Das Verhalten des Laudanins zu Jodäthyl war aber anders als zu Jodmethyl: es wurde eine grosse Menge des Laudanins (80 Proc.) in den Aethyläther verwandelt. Das Aethyläther reagirt in alkoholischer Lösung basisch. Die Versuche, dasselbe in Verbindung mit Säuren in das *d*- und *l*-Aethyläther zu zerlegen, sind bis jetzt erfolglos gewesen, werden jedoch fortgesetzt. (Journ. prakt. Chem. 1902. 65, 42.)  $\delta$

Ueber Derivate des Pyrimidins. Von W. O. Emery. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 4178.)

Ueber Benzimidazole. Von O. Fischer und M. Rigaud. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 4202.)

Zur Kenntniss des Additions-Abspaltungsgesetzes. Von Arthur Michael. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 4215.)

Ueber Pseudophenole. Von K. Auwers. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 4256.)

Ueber Nitro- und Rhodan-Pseudophenole und Cyanphenole. Von K. Auwers und C. Schumann. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 4267.)

Zur Kenntniss der Pseudophenole. Von O. Stephani. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 4283.)

Zur Kenntniss halogenirter Phenole. Von W. Richter. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 4292.)

Ueber Diaminoacridiniumverbindungen. (4. Mittheilung über Acridine.) Von F. Ullmann und A. Marić. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 4307.)

Ueber 3'-Dimethylamino-1,2-naphthacridin. (5. Mitth. über Acridine.) Von F. Ullmann und A. Marić. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 4317.)

Ueber die Condensation von Formaldehyd mit  $\alpha$ -Aethylchinolin und  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -methylchinolin. Von Wilhelm Koenigs und Eduard Bischkopff. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 4327.)

Ueber Condensation von  $\beta$ -Methylchinaldin und von Chinaldin- $\beta$ -carbonsäure mit Formaldehyd. Von Wilh. Koenigs und Ferdinand Stockhausen. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 4330.)

Ueber Condensationsproducte der Homonicotinsäure ( $\gamma$ -Methylnicotinsäure) mit Formaldehyd und mit Acetaldehyd. Von Wilh. Koenigs. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 4336.)

Ueber Heptacetylmaltosenitrat (Acetonitromaltose) und Heptacetyl- $\beta$ -methylmaltosid. Von Wilhelm Koenigs und Eduard Knorr. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 4343.)

Ueber einen besonderen Fall von sterischer Hinderung. Von E. Börnstein. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 4348.)

Ueber Derivate der Nitrophthalsäuren. Von Heinrich Seidel. Hierüber wurde bereits in der „Chemiker-Zeitung“ berichtet<sup>3)</sup>. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 4351.)

Hydrazide und Azide organischer Säuren. Von Th. Curtius. 10. Das Hydrazid der  $\alpha$ -Thiophencarbonensäure. Von H. Thyssen. — 11. Das Hydrazid der Brenzschleimsäure. Von R. Leimbach. (Journ. prakt. Chem. 1902. 65, 1, 20.)

Ueber Nitro- und Amido-Acetophenon. Von R. Camps. (Arch. Pharm. 1902. 240, 1.)

Ueber Corydalis-Alkaloide. Von J. Gadamer. Bereits in der „Chemiker-Zeitung“<sup>4)</sup> mitgetheilt. (Arch. Pharm. 1902. 240, 19.)

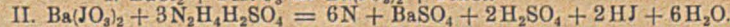
Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Aethylidenmilchsäure auf Pyridincholin. Von F. M. Littscheid. (Arch. Pharm. 1902. 240, 77.)

## 4. Analytische Chemie.

## Eine gasvolumetrische Bestimmungsmethode der Sulfate, der Schwefelsäure, der Carbonate und der Kohlensäure.

Von E. Riegler.

Die gasvolumetrische Bestimmung der Schwefelsäure gründet sich darauf, dass man den Ueberschuss der zur Fällung der Säure verwendeten Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalte in unlösliches Baryumjodat überführt, welches sich mit Hydrazinsulfat in freien Stickstoff, Baryumsulfat, Schwefelsäure, Jodwasserstoff und Wasser umsetzt:



Gearbeitet wird in folgender Weise: 30—40 ccm der zu untersuchenden Lösung erhitzt man im Erlenmeyer-Kölbchen nach Zusatz von 5 Tropfen conc. Salzsäure zum Kochen und lässt 5 ccm einer Chlorbaryumlösung hinzuströmen, welche 30,5 g  $BaCl_2 + 2H_2O$  in 1 l enthält. Sollte das Chlorbaryum zur Fällung der Schwefelsäure nicht ausreichen, so müssen weitere 5 ccm bzw. so viel hinzugegeben werden, bis dasselbe im Ueberschuss ist. Nach dem letzten Zusatze des Salzes lässt man die Flüssigkeit noch einmal aufkochen und setzt nach vollständigem Er-

<sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ. 1900. 24, 167.

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 1901. 25, 1038.

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. 1901. 25, 863.

kalten derselben unter Umschütteln 5 ccm einer 6-proc. Jodsäurelösung hinzu. Nach  $\frac{1}{4}$  Std. wird der aus Baryumsulfat und -jodat bestehende Niederschlag abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen, bis das Volumen des Filtrates und des Waschwassers 100 ccm beträgt. Das Filter mit dem Niederschlage bringt man hierauf in das innere Gefäss des Entwicklungsapparates des Knop-Wagner'schen Azotometers, während der äussere Raum mit 40 ccm einer 2-proc. Hydrazinsulfatlösung beschriftet wird. Nachdem das Azotometer in bekannter Weise vorbereitet ist, nimmt man das Entwicklungsgefäss aus dem Kühlgefäss, lässt aus der nicht graduirten Bürette ca. 10 ccm Wasser ausfliessen und schüttelt das Entwicklungsgefäss  $\frac{1}{2}$  Min. kräftig; nach einigen Minuten wird dasselbe abermals durchgeschüttelt und dies so oft wiederholt, bis der in Folge des frei werdenden Jodes gelb erscheinende Inhalt des Entwicklungsgefässes farblos geworden ist. Da der frei werdende Stickstoff unter Umständen fast den ganzen Raum der einen Bürette einnehmen kann, so muss man aus der ungetheilten Bürette Wasser ausfliessen lassen. Nachdem durch Kühlen des Entwicklungsgefässes die Temperatur in dem Apparate ausgeglichen ist, liest man nach Einstellung des Wasser-niveaus das Volumen des gebildeten Stickstoffs ab. 1 ccm Stickstoff entspricht bei 0° und 760 mm Druck 1,192 mg SO<sub>3</sub>. Da das Baryumjodat in Wasser nicht vollständig unlöslich ist, so müssen zu den gefundenen mg SO<sub>3</sub> noch 3,5 mg hinzu addirt werden. Die in der untersuchten Lösung enthaltene Schwefelsäure (SO<sub>3</sub>) in mg findet man durch Subtraction der bei dem Versuche ermittelten mg SO<sub>3</sub> von der angewendeten Chlorbaryumlösung entsprechenden Menge SO<sub>3</sub>, welche für 5 ccm Chlorbaryumlösung 50 mg SO<sub>3</sub> beträgt. Der Ueberschuss der Chlorbaryumlösung darf höchstens 5 ccm betragen, da durch den aus der entsprechenden Menge Baryumjodat entwickelten Stickstoff schon fast die Bürette des Azotometers gefüllt wird. Liegen Flüssigkeiten mit sehr geringem Schwefelsäuregehalte vor, so muss man dieselben durch Eindampfen concentriren, so dass nur 30—40 ccm zur Bestimmung gelangen. — Bei der volumetrischen Kohlensäurebestimmung scheidet man die Kohlensäure als Baryumsalz ab, löst dieses in Salzsäure und führt das Baryumchlorid in das Jodat über, welches wieder mit Hydrazinsulfat zersetzt wird. 1 ccm Stickstoff entspricht bei 0° und 760 mm Druck 0,6552 mg CO<sub>2</sub>. Als Correctur müssen zu den dem gefundenen Stickstoff entsprechenden mg CO<sub>2</sub> noch 2,1 mg hinzu addirt werden. (*Ztschr. anal. Chem.* 1902. 41, 17.) *st*

### Löslichkeit von Schwefelkupfer in Schwefelalkalien; Trennung von Kupfer, Blei und Zinn in Legirungen.

Von A. Rössing.

Nach den Versuchen des Verf. ist die für die Trennung von Arsen, Antimon und Zinn empfohlene Methode der Schwefelleberschmelze bei Gegenwart von Kupfer ungenau, da das Kupfersulfid auch in Natriumpolysulfid in nicht unbeträchtlichen Mengen löslich ist; man muss daher bei der Trennung der genannten Elemente bei Gegenwart von Kupfer farbloses Schwefelnatrium anwenden, wobei Kupfersulfid ungelöst zurückbleibt. In diesem Falle darf das Zinn allerdings nur als Stanniverbindung vorhanden sein. Zur Trennung von Blei und Kupfer von Zinn und Antimon empfiehlt sich die Ueberführung der letzten beiden Elemente in unlösliche Verbindungen durch Behandlung der Legirung mit Salpetersäure nicht, da der Oxydationsrückstand selbst bei geeigneter Concentration der Salpetersäure nicht frei von Blei und Kupfer erhalten werden kann. Die Trennung dieser vier Elemente führt man zweckmässig<sup>9</sup> in der Weise aus, dass 2 g der Legirung in möglichst wenig Königswasser gelöst und zur Sicherheit mit wenig chloresurem Kalium erwärmt werden. Die erhaltene Lösung verdünnt man mit Wasser und versetzt dieselbe nach einem Zusatze von Weinsäure, und nachdem Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction hinzugefügt wurde, mit farblosem Schwefelnatrium in möglichst geringem Ueberschusse. Die Flüssigkeit wird hierauf kurze Zeit erwärmt, der über dem Niederschlage stehende Theil abfiltrirt und der Rückstand nach dem Auswaschen mit heissem Wasser, welches etwas Schwefelnatrium enthält, in heisser Salpetersäure gelöst. Die Bestimmung des Bleies und Kupfers in der salpetersauren Lösung erfolgt in bekannter Weise. Um das Zinn und Antimon zu trennen, kann von den hierzu empfohlenen Verfahren weder das Schmelzen mit Aetznatron, noch die Abscheidung des Antimons aus der entsprechend vorbereiteten Lösung mit Natriumthiosulfat als zweckmässig bezeichnet werden, da die erstere Methode zu zeitraubend ist und nach der zweiten das Antimon nicht quantitativ abgeschieden wird. Zuverlässige Resultate erhält man jedoch nach Clarke, dessen Verfahren Verf. für den vorliegenden Fall etwas abgeändert hat: Die Lösung der Sulfosalze wird mit Wasserstoffsperoxyd unter schwachem Erwärmen entfärbt, hierauf annähernd mit Salzsäure neutralisirt und mit einer heissen Lösung von 25—30 g Oxalsäure versetzt. Jetzt leitet man in die kochende Lösung  $\frac{1}{2}$  Stunde Schwefelwasserstoff ein, entfernt darauf die Flamme, ohne das Einleiten des Gases zu unterbrechen, und filtrirt nach weiteren 5 bis 10 Min. das gefällte Schwefelantimon noch heiss ab. Der mit heissem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird, um die allenfalls mit dem Antimon niedergerissenen kleinen Mengen Zinnsulfid vollständig in Lösung zu halten, in wenig Schwefelnatrium oder Schwefelammonium auf dem

Filter gelöst und letzteres wiederholt mit Wasser behandelt; alsdann neutralisirt man die Lösung wieder annähernd mit Salzsäure, fügt eine heisse Lösung von 15—20 g Oxalsäure hinzu und leitet in der beschriebenen Weise noch einmal 15 Min. lang Schwefelwasserstoff ein. Das abfiltrirte Antimonsulfid wird zunächst mit heissem Wasser, hierauf mit Alkohol und zur Entfernung des Schwefels mit einem Gemische von Schwefelkohlenstoff und Alkohol gewaschen; alsdann wäscht man das Filter wieder mit Alkohol und schliesslich mit Aether aus und trocknet bei mässiger Wärme. Nachdem man den Niederschlag von dem Filter losgelöst hat, wird das letztere mit wenig heissem Schwefelammonium behandelt, um die noch vorhandenen kleinen Mengen Schwefelantimon zu lösen. Diese Lösung wird eingedampft, der Rückstand gegläht, hierauf die Hauptmenge Antimonsulfid und rauchende Salpetersäure hinzugegeben. Man oxydirt zunächst bei bedecktem Tiegel auf dem Wasserbade und wiederholt die Oxydation so oft, bis kein freier Schwefel mehr vorhanden ist; alsdann wird unter Einhaltung der von Brunck<sup>5)</sup> mitgetheilten Bedingungen die Temperatur allmählich gesteigert und schliesslich am Gebläse bis zur Gewichtconstanz gegläht. Nur wenn der Schwefel vollständig entfernt war, können einwandfreie Resultate erhalten werden, anderenfalls verflüchtigt sich Antimon. Das Filtrat des Antimonsulfidniederschlags, welches das Zinn enthält, wird warm mit Ammoniak übersättigt, genügend Schwefelammonium und hierauf Essigsäure im Ueberschuss hinzugegeben; zweckmässig leitet man zur vollständigen Abscheidung des Zinns noch Schwefelwasserstoff in die angesäuerte Flüssigkeit ein. Liegen zinnreiche Legirungen zur Untersuchung vor, so verwendet man nur einen aliquoten Theil des Filtrates von dem Schwefelantimon-Niederschlage zur Zinnbestimmung. Die Wägung des Zinns erfolgt als Zinndioxyd. Statt die Legirung in Königswasser zu lösen, kann man dieselbe auch, wie bisher allgemein üblich war, mit Salpetersäure behandeln. Die salpetersaure Lösung wird jedoch nicht abfiltrirt, sondern direct in der Schale eingedampft und der Rückstand zunächst mit verdünnter Natronlauge verrührt und hierauf mit farblosem Schwefelnatrium in geringem Ueberschusse versetzt, alsdann erwärmt man mässig, fügt Wasser hinzu und filtrirt die Lösung des Zinns und Antimons von dem Blei- und Kupfersulfid ab. Die weitere Behandlung erfolgt in der oben beschriebenen Weise. (*Ztschr. anal. Chem.* 1902. 41, 1.) *st*

### Methode für die angenäherte Analyse von Pulvern, besonders von Backpulvern.

Von Carl Gustav Hinrichs.

Die gewöhnlichen Methoden zur qualitativen und quantitativen chemischen Analyse vermögen wegen der stattfindenden chemischen Umsetzungen nothwendigerweise nicht, eine bestimmte und wahrheitsgemässe Angabe über die in Pulvern wirklich vorhandenen Bestandtheile annähernd zu liefern (z. B. bei einem Pulver aus Silbernitrat und Chloratrium). Um die thatsächlichen Bestandtheile eines Pulvergemisches genau festzustellen, bedient sich Verf. eines Gemenges aus Bromoform und Chloroform (und Benzol), sowie der Centrifuge, indem er Gemische jener Flüssigkeiten verwendet, die allmählich im specifischen Gewichte zunehmen. In dieser Weise hat Verf. eine Reihe von Backpulvern in ihre Bestandtheile getrennt, die in Wirklichkeit von den Fabrikanten benutzt worden waren. (Nach einges. Original.) *c*

### Phosphorsäurebestimmung im Harn.

Von M. Bernard.

Nach den Versuchen des Verf. empfiehlt es sich, um zuverlässige Resultate zu erhalten, bei der maassanalytischen Bestimmung mit Uranacetat die Titirung möglichst bei Siedetemperatur vorzunehmen. (*Pharm. Ztg.* 1902. 47, 73.) *s*

### Ueber Stukowenkow's Methode der quantitativen Quecksilberbestimmung im Harn.

Von Bruno Bardach.

Eine Methode der quantitativen Bestimmung von Quecksilber im Harn, welche auf einem von Stukowenkow herrührenden Fällungsverfahren von Quecksilber durch Eiweiss beruht, wurde unlängst von Malkes<sup>6)</sup> des Näheren beschrieben. Da die Methode im Gegensatz zu anderen diesbezüglichen Verfahren sehr einfach ist, weder umständliche Manipulationen noch Apparate erfordert, für die Praxis also empfehlenswerth erschien, so stellte Verf. behufs eventueller Anwendung zunächst einige Controlanalysen an, um so mehr als Beleganalysen fehlten und auch diesbezügliche Literaturangaben noch nicht vorhanden waren. Es hat sich aber aus den Versuchen des Verf. ergeben, dass Stukowenkow's Methode in der von Malkes angegebenen Beschreibung höchstens zu einer ganz groben, wenig verlässlichen Schätzung, jedoch keineswegs zu einer quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harn dienen kann. (Nach einges. Sep.-Abdr. a. d. Centralbl. f. innere Medicin 1902. 23, No. 2.) *c*

### Rübenanalyse nach Herles.

Von Herles.

Verf. beschreibt seinen neuen Apparat<sup>7)</sup>, der es gestattet, aus Rübenstücken und frischen oder ausgelagten Schnitten einen feinen

<sup>5)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1895. 19, 164.

<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. 1902. 26, 73.

<sup>9)</sup> Chem.-Ztg. 1900. 24, 816.

Brei zu gewinnen, der zur kalten Wasserdigestion tauglich ist, oder auch Saft zur Prüfung der Rüben und Samenrüben nach Herles darzustellen. *Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1902. 26, 167.* λ

### Klärung von Zuckerlösungen aller Art.

Von Grière und Pulvermacher.

Die Verf. fanden hierzu das Verfahren bewährt, 0,5–1 g Kieselguhr in den bis zur Marke gefüllten Kolben oder 1–2 g in das Filter einzubringen; bei Invertzucker-Bestimmungen kann man ebenso verfahren. (*Centralbl. Zuckerind. 1902. 10, 317.*)

Dieser Zusatz wurde schon vor über 20 Jahren von Pellet empfohlen und von Kral 1894 auch wieder bei Invertzucker-Bestimmungen vortheilhaft befunden; Kral brachte Kieselguhr auch direct auf das Filter. λ

### Saftconservirung durch Sublimat.

Von Pellet und Klein.

Die mangelhaften Resultate mancher Forscher sind darauf zurückzuführen, dass die Saftproben in nicht genügend reinen Kölbchen und bei zu hoher Temperatur (25°) aufbewahrt wurden, und dass unreine oder alkalische Säfte Sublimat binden und zersetzen, so dass die verbleibende Menge zur Conservirung nicht mehr ausreicht. Alkalische Säfte kann man, wenn nöthig, mit Essigsäure neutralisiren, und ein Zusatz von 0,1 g Sublimat auf 1 l macht sie dann 100 Std. haltbar; unter allen Umständen muss aber der Zusatz so hoch bemessen werden, dass eine solche Menge unzersetztes Sublimat dauernd vorhanden bleibt, und es genügt also nicht, stets ein und dasselbe Quantum hinzuzufügen. Da 1 g Sublimat auf 1 l 2,15° Brix entspricht, muss diese Wirkung bei der Analyse berücksichtigt werden; zur Invertzucker-Bestimmung sind sublimathaltige Säfte natürlich unbrauchbar, man muss also für diese Parallelproben mit Bleiessig conserviren, wobei man nach jedem Zusatze das Gefäss gründlich umzuschütteln hat, damit Mischung erfolgt. (*Bull. Ass. Chim. 1901. 19, 725.*) λ

Titration des Blutlaugensalzes mit Kaliumpermanganat. Von B. Grützner. (*Arch. Pharm. 1902. 240, 69.*)

Die Zersetzung des Calciumoxalates. Von Pellet. (*Bull. Ass. Chim. 1901. 19, 730.*)

Die Dichte der Schwefligsäure-Lösungen. Von Pellet. (*Bull. Ass. Chim. 1901. 19, 732.*)

Colorimetrische Schwefelbestimmung in Hilfs- und Nebenproducten der Zuckerindustrie. Von Wolfmann. (*D. Zuckerind. 1902. 27, 91.*)

## 6. Agricultur-Chemie.

### Können Leucin und Tyrosin den Pflanzen als Nährstoffe dienen?

Von E. Schulze.

Verf. bespricht zunächst die früher über diese Frage angestellten Versuche und zeigt, dass auch die Versuche von Lutz nicht beweiskräftig sind, wenigstens folgt aus ihnen nicht, dass Tyrosin eine für die Phanerogamen nicht assimilirbare Stickstoffverbindung ist. Dass phanerogame Pflanzen das Leucin und das Tyrosin für ihre Ernährung verwenden können, lässt sich aus den Beobachtungen schliessen, welche in Bezug auf die Bildung und das Wiederverschwinden dieser beiden Amidosäuren in den Pflanzen gemacht worden sind. Verf. fand, dass Keimpflanzen von Papilionaceen und von einigen anderen Gewächsen im ersten Entwicklungsstadium Leucin und Tyrosin enthielten, während diese beiden Amidosäuren sich aus den älteren Keimpflanzen entweder gar nicht oder doch nur in kleiner Menge darstellen liessen; es folgt hieraus, dass diese Amidosäuren im Stoffwechsel der Keimpflanzen dem Verbrauch unterliegen. Verf. ist der Ansicht, dass ein grosser Theil der während des Keimungsvorganges entstandenen primären Eiweisszersetzungproducte im Stoffwechsel der Keimpflanzen später eine Umwandlung erfährt, bei welcher Asparagin oder Glutamin entsteht. Dass Leucin und Tyrosin zu den zur Asparagin- und Glutaminbildung verwendeten Eiweisszersetzungproducten gehören, ist sehr wahrscheinlich. Daraus folgt aber noch nicht, dass jene beiden Amidosäuren niemals direct zur Eiweissbildung dienen, sondern stets zuvor in Asparagin oder Glutamin oder eine andere für die Eiweiss-Synthese leicht brauchbare Stickstoffverbindung sich umwandeln. Auch wenn letzteres der Fall ist, werden sie aber in einer für die Pflanze nutzbringenden Weise verwendet und müssen für assimilirbar erklärt werden. Verf. schliesst, dass Leucin und Tyrosin bei der Ernährung phanerogamer Pflanzen Dienste zu leisten vermögen. (*Landw. Versuchsstat. 1901. 56, 97.*) ω

### Ueber das Vorkommen von Stickstoff assimilirenden Bakterien im Ackerboden.

Von P. Neumann.

Die bisherigen Versuche, welche bezweckten, die in den Knöllchen der Leguminosen enthaltenen Bakterien auf künstlichen Nährböden zu einer Assimilation des freien Stickstoffs zu veranlassen, haben ein zufriedenstellendes Ergebniss bisher nicht gehabt. Durch Versuche sollte festgestellt werden, ob vielleicht die in unmittelbarer Nähe der Knöllchen im Erdboden vorhandenen Bakterien oder die auf dem oberirdischen Kraut sich vorfindenden Mikroorganismen hierzu in besonderem Grade befähigt sind. Aus den Versuchen geht hervor, dass in den verschiedenen

Nährböden eine Assimilation des Stickstoffs stattgefunden hat, jedoch ist dieselbe wesentlich abhängig von der den Bakterien zur Verfügung stehenden organischen Nahrung. Der Torf war nicht im Stande, die Organismen mit Nahrung zu versorgen; es liegen bei den Versuchen mit Torf die Zahlen in der dritten Decimalstelle und somit innerhalb der bei solchen Versuchen zulässigen Fehlergrenze. Auch die aus den Wurzeln bereitete Nährflüssigkeit wirkte mangelhaft, dagegen ganz gut die Nährflüssigkeit, welche durch Verarbeitung des grünen Krautes der *Vicia Faba* erhalten war. Dieselbe kann organischen Substanzen nrschwer lösliche Pentosen enthalten haben. (*Landw. Versuchsstat. 1901. 56, 203.*) ω

### Rübenbau 1901.

Von Kiehl.

Seine Beobachtungen über Klee als ausgezeichnete Vorfrucht, über den Werth des Schafdüngers und der Chilisalpeter-Kopfdüngung bei mässigem Gebrauche und richtiger Vertheilung und über die Unentbehrlichkeit der Dampfpflugkultur fand Verf. auch 1901 bestätigt, will sie aber um so weniger unbedingt verallgemeinern, als er das Unzulässige solchen Vorgehens selbst wiederholt betont hat. (*Centralbl. Zuckerind. 1902. 10, 316.*) λ

Ueber den relativen Werth von verschiedenen Phosphaten. Von Dimitry Prianischnikow. (*Landw. Versuchsstat. 1901. 56, 107.*)

Die Bakterien der Wurzelknöllchen der Leguminosen. Von P. Neumann. (*Landw. Versuchsstat. 1901. 56, 149.*)

## 7. Pharmacie. Pharmakognosie.

### Die Perforation der Alkaloide aus alkalischen Flüssigkeiten.

Von E. Springer.

Aus den Versuchen des Verf. ergibt sich, dass Veratrin, Codein, Strychnin, Cocain, Atropin, Chinin, Narkotin, Coniin und Nicotin bei der Perforation aus alkalischer Flüssigkeit mittels Chloroforms quantitativ in das letztere übergehen. Das wären im Allgemeinen alle Alkaloide, die bei toxikologischen Analysen in Betracht kommen, bis auf Morphin. Dieses geht nur schwierig in reines Chloroform über und ist nach dem Ausfällen durch Ammoniak durch ein mit 10 Proc. Alkohol versetztes Chloroform zu extrahiren. (*Pharm. Ztg. 1902. 47, 82.*) s

### Ueber ein neues Präparat zur subcutanen und intravenösen Injection aus Chinin.

Von G. Gaglio.

Das vom Verf. vorgeschlagene Präparat ist eine Verbindung aus dem Chlorhydrat des Chinins mit Urethan. Es ist sehr löslich in Wasser, von neutraler Reaction und nicht reizwirkend. Die Vorschrift für das Präparat lautet: Salzsäures Chinin 3,00 g, Urethan 1,50 g, destillirtes Wasser 3,00 g. Man löst in der Wärme. — Der neue Körper bildet sich im Verhältniss von 2 Mol. Urethan auf 1 Mol. Chinin. Eine analoge Verbindung, die sehr löslich in Wasser ist, erhält man aus Urethan mit bromwasserstoffsäurem Chinin; sie eignet sich ebenso gut zu subcutanen Injectionen. Urethan besitzt aber keine lösende Wirkung auf Chininsulfat. Im Organismus spaltet sich die Verbindung aus salzsäurem Chinin und Urethan, und man erzielt die für das Chinin charakteristische Wirkung. Die in der Verbindung vorhandene Menge Urethan entfaltet keine allgemeine Wirkung. Das neue Präparat hat in der Klinik ausgezeichnete Resultate ergeben. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus Supplemento al Policlinico.) c

### Untersuchung der Spargelsamen.

Von W. Peters.

Der Samen enthält etwa 15,3 Proc. fettes Oel von röthlich-gelber Farbe und 0,928 spec. Gew. Das Oel gehört zu den trocknenden Oelen und hatte die Verseifungszahl 194,1, die Jodzahl 137,1. Die Untersuchung ergab, dass es aus den Glyceriden der Palmitinsäure, Stearinsäure, Oelsäure, Linolsäure, Linolensäure und Isolinolensäure besteht. Die Samen sind stärkefrei, enthalten aber Reservecellulose (Mannan), die beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in *d*-Mannose übergeführt wird. (*Arch. Pharm. 1902. 240, 53.*) s

### Das fette Oel von Samen *Coccognidii*.

Von W. Peters.

Der Samen von *Daphne Gnidium*, aber auch von *D. Mezereum* und anderen *Daphne*-Arten, wird so bezeichnet. Verf. fand, dass der Samen einen sehr hohen Oelgehalt von 36–37 Proc. aufweist. Das fette Oel ist grünlich-gelb, an der Luft verharzend und hat das spec. Gewicht 0,9237 bei 15°. Die Verseifungszahl betrug 196–197, die Jodzahl 125,9–126,3. Von festen Fettsäuren würden nur Palmitinsäure und Stearinsäure gefunden, von flüssigen neben Oelsäure auch Linolsäure, Linolensäure und Isolinolensäure, alle in der Form von Glyceriden. (*Arch. Pharm. 1902. 240, 56.*) s

Phytochemische Untersuchung der Fischfangpflanze *Verbascum sinuatum* und einiger anderer *Scrophulariaceen*. Von L. Rosenthaler. (*Arch. Pharm. 1902. 240, 57.*)

Ueber Kalagua. Von Homeyer. (*Pharm. Ztg. 1902. 47, 72.*)

Ueber Chinarothe und Chinagerbsäure. Von H. Kühl. (Pharm. Ztg. 1902. 47, 72.)

Vergleichende Untersuchungen über die Bereitung der Tincturen. Von P. Koenig. (Apoth.-Ztg. 1902. 17, 57, 65, 72.)

Ueber Aschengehalte von Drogen aus dem Pflanzenreiche. Von R. Hauke. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1902. 40, 57, 81.)

## 12. Technologie.

### Fabrikation von Sturm-Zündhölzern.

Von F. M. Garber.

Nach der Vorschrift des Autors sollen sich Zündhölzer darstellen lassen, die bei Wind nicht verlöschen, sondern nur noch besser brennen. Es werden zwei Mischungen bereitet: 1. 65 Th. Senegalgummi und 25 Th. Knochenleim werden in 235 Th. Wasser gelöst, darauf 275 Th. pulverisiertes chloresures Kalium, 60 Th. Glaspulver, 25 Th. Gyps, 25 Th. Zinkweiss und 25 Th. Umbra zugesetzt. 2. 75 Th. Weizenstärke werden mit 57 Th. Wasser gekocht, 6 Th. amorpher rother Phosphor, 80 Th. Cascarillwurzel, 50 Th. trockene gesiebte Sägespäne zugesetzt. Beide Mischungen werden zusammengebracht und zwei Mal durch eine Farbmühle gegeben und die Zündhölzer ca. 2,5 cm tief hineingetaucht. Ist der Kopf gut ausgetrocknet, so wird derselbe nochmals mit gewöhnlicher schwedischer Zündmasse überzogen. (Technolog 1901. 4, 2.) a

### Studien über den Weichprocess.

Von C. Bleisch und H. Will.

Während über die Vorgänge beim Keimprocess der Gerste bereits grössere Arbeiten vorliegen, wurde dem Weichprocess viel weniger Aufmerksamkeit geschenkt. Die Verf. haben nun versucht, durch ein besonderes Studium des Weichprocesses weitere Beiträge zur Kenntniss desselben beizubringen. Eine Reihe von Versuchen über die Frage: Wie dringt das Wasser bei der Weiche in das Korn ein? führten zu keinem endgültigen Resultat, es zeigte sich nur immer, dass das Korn an der Spitze und auch an der Basis rasch durchfeuchtet war. Neben den beiden bereits bekannten Enzymen, einem verzuckernden und einem Stärke lösenden, konnte ein Eiweiss lösendes weder im Weichwasser, noch in der ausgeweichten Gerste nachgewiesen werden. Was die Ab- und Zunahme der Enzyme während der Weiche betrifft, so ergaben sich für das Stärke lösende und verzuckernde Enzym in den einzelnen Zeitintervallen keine besonderen Unterschiede, auch hatte Luftzufuhr während des Weichens die beiden Enzyme nicht sonderlich beeinflusst. Versuche über die Atmung der Gerste während des Weichens wurden in der Weise ausgeführt, dass die Menge der abgegebenen Kohlensäure mit und ohne Lüftung, sowie unter und ohne Wasser festgestellt wurde. Es ergab sich, dass die Gerste um so mehr Kohlensäure durch Atmung producirt, je weiter der Weichprocess fortschreitet, die Lüftung während der Weiche, sowohl unter Wasser wie bei trockener Lüftung, ist von keinem grossen Einfluss auf die Kohlensäurebildung. Die Versuche zeigen, dass die Atmung und damit die Umwandlungsprocesse im Gerstenkorn selbst während des Weichens unter Wasser kräftig einsetzende sind. Mit zunehmender Weichdauer wird die Keimung verzögert, jedoch ist die Keimungsenergie und Keimkraft im Allgemeinen dieselbe. Bei schlecht keimender Gerste ist diese Verzögerung eine bedeutend stärkere, besonders bei einer Weiche ohne Lüftung. Der Umstand, dass die Processe der Weichung und Keimung bis zu einem gewissen Grade gegen einander arbeiten, wenigstens bei der gewöhnlichen Weiche unter Wasser, legt den Gedanken sehr nahe, die beiden Processe der Weiche und Keimung einander zu nähern und sie mehr neben einander laufen zu lassen, wenigstens bis zum Beginne des Spitzens. Dies wird aber nur möglich sein, wenn die Gerste in der Weiche in entsprechender Weise mit Luft in Berührung gebracht wird. Die gelüfteten Weichen besitzen auch den Vortheil, dass man dem Uebelstande der Ueberweiche mit ihren unangenehmen Nebenerscheinungen mehr oder weniger entgeht. (Ztschr. ges. Brauw. 1902. 25, 17.) p

### Ueber heisse Diffusion.

Von Melichar.

Verf. bespricht die 1894 von ihm construirten Schnellstrom-Vorwärmer und deren Vortheile; da aber der Diffusion immer noch Mängel anhaften, indem z. B. auch bei heissem Einmischen keine gleichmässige Anwärmung des gesammten Diffuseur-Inhaltes in ganzer Höhe erfolgt, so hat er in dieser Hinsicht weitere Verbesserungen angestrebt und erprobt, über die er demnächst weiter berichten will. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1902. 26, 215.) λ

### Anwärmung und Abdampfung der Rübensäfte.

Von Lexa.

Der jüngst verstorbene Verf. bespricht in diesem nachgelassenen Artikel in längerer Ausführung das Geschichtliche des Systems Rillieux-Lexa, sowie seiner 1894 zuerst in Ovar eingeführten geschlossenen Schnellstrom-Vorwärmer, giebt ausführliche Rechnungsbeispiele für die verschiedensten in der Praxis zu berücksichtigenden Combinationen und kommt zum Schlusse, dass der Vierkörper (bei theurer Kohle der Fünfkörper) in Verbindung mit der Anwärmung aller Säfte auf allen Stationen durch die Saftdämpfe und bei jeweiliger Berücksichtigung der Local-

verhältnisse die grösste Wärme-Oekonomie gewährleistet. Ein Verbrauch von 43—45 kg Dampf auf 100 kg Rüben dürfte das zur Zeit äusserst Erreichbare sein, wenn man bei Temperaturen abdampfen will, die eine Zerstörung von Zucker ausschliessen. Die in Deutschland üblichen sog. Vorkocher (vom Verf. in Oesterreich schon 1882 patentirt) ermöglichen auch eine günstige Arbeit, sind aber zu einer solchen keineswegs nöthig und bieten Vortheile nur unter einzelnen, ganz bestimmten Verhältnissen. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1902. 26, 169.) λ

### Schnellstrom-Vorwärmer.

Von Abraham.

Verf. hat die Lexa'schen Vorwärmer dahin verbessert, dass ein continuirliches Mischen der Saftschichten in den Rohren erreicht wird, wodurch die Wärmeübertragung mindestens doppelt so hoch ausfällt als bisher. Nähere Angaben sollen baldigst folgen. (Centralbl. Zuckerind. 1902. 10, 338.) λ

### Schnitzeltrocknung nach Sperber.

Von Dureau.

Verf. hat dieses Dampf-Trocken-Verfahren in der Fabrik Rue (Somme) besichtigt, wo es zunächst zur Trocknung der Schnitte von 2000 Mtr.-Ctr. Rüben täglich eingerichtet wurde; man erhält bei nicht über 70° C. 6,5 Proc. Trockenware (mit 10 Proc. Wassergehalt) vom Rübengewichte, die in jeder Hinsicht tadellos ist und allen Erwartungen entspricht; die Kosten betragen bisher insgesamt etwa 15 Cts. pro 100 kg Rüben. Verf. stellt dem Verfahren für Frankreich ein sehr günstiges Prognostikon. (Journ. fabr. sucre 1902. 43, 3.) λ

### Krystallisation der Nachproducte.

Von Hrachovina.

Das Verfahren beruht auf mehrtägigem Umrühren der eingekochten Füllmassen mittels comprimierter Luft und hat sich in Laun gut bewährt. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1902. 26, 217.) λ

Lippmann beschrieb es schon vor einigen Jahren.

Ueber ein Verfahren zur oberflächlichen Versteinigung von Holzwaaren. Von P. Aulich. (Rigasche Ind.-Ztg. 1901. 27, 285.)

## 13. Farben- und Färberei-Technik.

### Fortschritte auf dem Gebiete der Druckerei im Jahre 1901.

Von C. B. und Dr. K.

Die mercerisirten Foulard-Artikel erfreuten sich besonderer Beliebtheit, und es kann überhaupt als vollendete Thatsache bezeichnet werden, dass die Mercerisation hauptsächlich für Druckartikel Bedeutung hat. Die gerauhten Artikel fanden ebenfalls weitere Aufnahme, und zwar auch seitens der englischen Fabriken, wodurch der Export nach England erschwert wurde; allerdings können die englischen Fabriken in Schönheit und Mannigfaltigkeit der Ausführung noch nicht mit den deutschen und österreichischen concurriren, eher schon die italienischen, die sich ganz an die deutschen anlehnten. — Von Neuerungen sind folgende zu erwähnen: Bleichen: Alle Vorschläge bezwecken, die Gewebe in breitem Zustande zu kochen und zu bleichen, und zwar sind besonders die Verfahren von Mather-Platt und von Endler-Welter anzuführen; beide befinden sich wohl noch im Anfangsstadium, werden sich aber bei dem zweifellos vorhandenen Bedürfnisse, in voller Breite statt im Strang zu arbeiten, allmählich einführen. Sengen: Hier sei der Verbesserung von F. Binder gedacht; bei schwerer Waare ist das Durchsaugen der Sengflamme nämlich mit einer wesentlichen Gasersparniss verbunden, während für leichtere Stoffe das Sengen ohne Durchsaugen vortheilhafter ist. Eine bessere Ausnutzung der Sengflamme wird nach D. R. P. 119929 von Carl Friedrich Scharrer-Heidenheim erzielt. Gravur: Ziemliches Aufsehen erregte das Rolffs'sche Verfahren, nach welchem man gewisse Walzen, für deren Herstellung man sonst 4 bis 8 Wochen gebraucht, in 2—3 Tagen anfertigen kann; besonders Figuren und Bilder lassen sich mit einer photographischen Aehnlichkeit herstellen. Das Verfahren ist kurz folgendes: Auf eine Walze wird ein auf einer dünnen Haut, z. B. Gelatine, befindliches photographisches Negativ übertragen, das durch einen sogen. Raster das nöthige Licht erhält; die Walze wird mit einer lichtempfindlichen Masse, z. B. Chromgelatine, überzogen und darauf durch Belichtung ein Bild entwickelt. Durch Waschen entfernt man die auf den unbelichteten Stellen löslich gebliebene Gelatine und ätzt dann die Walze mit den üblichen Säuren; die Linien des so erhaltenen photographischen Bildes dürfen der Rakel nicht parallel laufen. Mercerisation: Wie erwähnt, hat diese ausserordentlich an Ausdehnung gewonnen, zumal für die besseren Artikel. Ein zuerst übersehener, von den Consumenten erkannter Vortheil der mercerisirten Stoffe gegenüber denjenigen aus gewöhnlicher Baumwolle ist, dass jene sich besser waschen, indem sie nicht nach 1—2-maliger Wäsche rauh und unansehnlich werden, vermuthlich in Folge der guten geschlossenen Oberfläche mercerisirter Gewebe. — Die Mercerisir-Maschinen sind im Wesentlichen noch die gleichen wie früher und nur in der Construction theilweise verbessert. Neben vereinzelt Maschinen von Jeanmaire in Mülhausen i. E. und Simon in Villefranche werden in den Druckereien hauptsächlich die Maschinen von C. G. Haubold jun. in Chemnitz,

C. A. Gruschwitz in Olbersdorf bei Zittau und F. Mommer & Co. in Barmen benutzt. In dem schon früher besprochenen Punkte der Abkühlung der Natronlauge ist noch kein einheitliches Verfahren durchgedrungen. (Nach eingehenden Versuchen kann Ref. sich der Ansicht derjenigen, welche das Abkühlen für unnötig halten, nicht anschliessen; besonders wenn die Waare feucht zum Mercerisiren kommt, ist Abkühlen unbedingt am Platze, da die Lauge sich sonst schon in einigen Stunden auf 30–35° C. erwärmt und dementsprechend auch der Mercerisations-effect abfällt.) — Ebenso wichtig wie die Mercerisation selbst ist die Nachbearbeitung auf dem Seidenfinish-Calander; das Beeteln an deren Stelle ist nur ein Aushülfsmittel, das kleinere Production und viel weniger schöne Waare liefert. Das Mercerisiren beschränkt sich übrigens heute nicht mehr auf Satins aus Macogarn, da jeder bessere Kattun anstandslos dafür verwendbar ist. Foulard-Imitationen, welche unter den Druckartikeln an erster Stelle zu nennen sind, werden nur wenig in directem Druck, sondern grösstentheils in verschiedenen Aetzen auf Tannin oder Chrommordant erzeugt. Die correcte Ausführung dieses Artikels auf Tannin bietet viele Schwierigkeiten; beim Aetzen mit Natronlauge muss möglichst trocken gedämpft werden, um Fliesen zu vermeiden; ferner sind schnelles Fertigmachen der Waare und gutes Erschöpfen der Färbäder Hauptbedingungen für Erzielung von reinem Weiss. Verwendet werden die verschiedenen Methylenblau- und Neumethylenblau-Marken, ausserdem Methylenheliotrop und Rhodulinviolett. Die einige Zeit bevorzugten Heliotrop-Nüancen treten neuerdings gegen die lebhaften Marineblautöne in verschiedenen Abstufungen zurück und werden durch tiefe Braun ergänzt. Die Herstellung dergleichen oder ähnlicher Artikel mit Chloratze hat wegen der geringen Lichtechtheit aller ätzbaren basischen Farbstoffe sehr stark nachgelassen. Dagegen wird der Foulard-Artikel in einigen Fabriken auf Chromgrund mit Beizenfarben ausgeführt; man pflatscht mit Chromsulfat, druckt eine Weissätze aus Citronensäure auf, fixirt mit Soda bei 40° und färbt aus; statt Chromsulfat wird auch Chrombisulfid gebraucht; gefärbt wird mit den verschiedenen Galloxyaninen, Trocadero-Blau, Mülhäuser Violett-Blau AZ etc. Das erzielte Weiss ist viel reiner als das auf Tanningrund geätzte; doch ist das Blau nicht lebhaft genug, weshalb die Tanninätzartikel vorgezogen werden. Der Artikel wurde auch sehr stark auf broschirten Satinets in mercerisirter Waare und in Imitationen dieser durch Aufdruck von Zinkweiss oder wolframsaurem Natrium erzeugt. Neben bunten Farben waren auch Trauerfarben auf Foulardwaare beliebt. — Gerauhte Stoffe werden, wie schon erwähnt, in Deutschland, Rouen und Oesterreich in grosser Vollkommenheit erzeugt. Für die nächste Saison nahm die Druck-Industrie das Rauhen ganz feiner Gewebe auf, um auch die feineren Wollstoffe zu imitiren. Der bekannte Rolffs'sche Artikel ist noch immer sehr beliebt, namentlich der Blau-Roth-Artikel. Nach einer neuen von Richard empfohlenen Methode wird Alizarinblau mit Chromacetat und Kaliumsulfid aufgedruckt und dann mit *p*-Nitranilin ausgefärbt. In gleicher Weise können auch die basischen Farben, wie Methylenblau, Auramin, Irisamin mit Chromacetat und Kaliumsulfid angewendet werden, und so erzielt man sogar lebhaftere Farben als nach dem Rolffs'schen Verfahren, jedoch mit geringerer Waschechtheit der Illuminationsfarben. Für Veloutine wird in einzelnen Fällen Nitrosoblaue, mit Kaliumsulfid reservirt, gebraucht. Auf Schwarzböden waren graue Muster, durch Ueberfärben der Weissätze mit einem directen Diaminfarbstoff hergestellt, beliebt. Interessant war das Wiederauftauchen des Damast-Velourartikels. — Eisfarben. Hier hat sich im letzten Jahre nichts geändert. Die verschiedenen Eisschwarz können (ebenso wie früher das Dianisidinblau) als abgelehnt gelten, da sie nicht recht schwarz sind und beim Drucken die anderen Farben beschmierern. Am besten bewährte sich Blauholzschwarz (Noir réduit). Desgleichen haben alle Aetzversuche auf *p*-Nitranilinroth kein genügendes Resultat ergeben; auch das neuerdings von Kalle empfohlene Leukogen (Gemisch von Aluminiumpulver und Kaliumbisulfid) giebt kein befriedigendes Weiss, und die Druckfarbe ist in ihrer jetzigen Form nicht haltbar. — Anilinschwarz; Prudhomme-Artikel. Dieser Artikel verliert für die gewöhnlichen Baumwollwaaren an Bedeutung, gewinnt aber umgekehrt für die ein- und zweiseitig gerauhten. Nach dem bekannten Verfahren, die Stoffe erst in Tannin zu klotzen und dann erst durch Anilinbeize zu nehmen, bekommt man beim Aufdruck basischer Farben sehr lebhaft Töne, und die nachher gut gerauhten Stoffe sehen Wollstoffen ganz ähnlich. Zur besseren Imitation von Wollstoffen wendet man, so weit möglich, doppelseitigen Druck an. — Indigo-Artikel. Die auf Tannin mit basischen Farbstoffen erzeugten Blau thun dem Indigoartikel viel Abbruch; trotzdem nimmt der Consum an künstlichem Indigo immer mehr zu. Von sonstigen neuen Artikeln ist wenig zu hören. Das interessante Verfahren Wilhelm's, die Safraninazofarbstoffe mit starker Natronlauge weiss zu ätzen, hat nur vereinzelt in Russland Aufnahme gefunden, da sehr stark chlorirt werden muss, um brauchbares Weiss zu erzielen. Eine aus Spanien stammende Neuheit sind die à jour-Effecte, ähnlich den durchwirkten Spitzenstoffen, die durch Aufdruck von Säure auf Baumwollstoffe erzeugt werden; durch Umgeben der Ajourirung mit Zinkweissdruck wird einerseits das Ausfransen verhindert, andererseits eine gewisse matte Abtönung erreicht. Dieser Artikel ist noch ganz neu. (Oesterr. Wollen- u. Leinen-Ind. 1902. 22, 11.)

## Neues aus der Farben-Chemie.

1. Das Indanthren der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik. Dieser zum Patent angemeldete Farbstoff scheint berufen zu sein, eine sehr wichtige Rolle im Zeugdruck einzunehmen, denn nach den Mittheilungen der Fabrik, welche zwei Marken, X und S, beide in Teigform in den Handel bringt, giebt die Marke X mit Natronlauge und einem geeigneten Reduktionsmittel, wie Natriumhydrosulfid, eine blaue Lösung, welche Baumwolle wie in einer Art Küpe, aber ohne Vergrünungsprocess direct färbt. Leider ist diese Färbung nicht rein weiss ätzbar, und der Farbstoff ist daher für Aetzartikel nicht verwendbar. Zum Druck auf Baumwollstoff mischt man Indanthren mit Natronlauge und einem Reduktionsmittel (am besten Zinnoxidulpaste oder direct eine Zinnchlorürlösung), druckt auf geölte Waare und dämpft. Oder aber man kann auch den Farbstoff mit Eisenvitriol und Zinnsalz vermischt auf ungeölten Stoff drucken, worauf das Blau durch eine Passage in Natronlauge entwickelt wird. Um letztere Druckfarbe haltbarer zu machen, setzt man ihr etwas Weinsäure zu. Man sollte annehmen, dass diese saure Farbe, besonders wegen ihres Gehaltes an sauren Salzen den Stoff beim Trocknen in der Mansarde angreift, die dem Ref. zugekommenen Druckmuster aber haben an Festigkeit nicht eingebüsst. Das Indanthren selbst soll ganz bedeutende Vorzüge besitzen: so soll es der Zeit lichtechteste blaue Baumwollfarbstoff sein, denn eine Belichtung durch mehrere Wochen im Hochsommer hat die Farbe kaum angegriffen. Waschechtheit, Säureechtheit, sowie die Bügelechtheit entsprechen den höchsten Anforderungen. Das Egalisierungs- und Durchfärbvermögen wird als sehr gut angegeben. Ein weiterer Vortheil des Indanthrens ist der, dass die mit demselben gefärbte Baumwolle nicht abrusst. Die Chlorechtheit lässt insofern zu wünschen übrig, als der blaue Ton je nach der Stärke des Chlorbades nach Blaugrün bis Gelbgrün umschlägt; es ist dies die Folge einer Umwandlung in eine andere Modification, doch kehrt die ursprüngliche Nüance durch Behandlung mit verdünnter Hydrosulfidlösung vollständig zurück, so dass man also Stücke, welche Dampf- oder Trockenchlor erhalten haben, wieder auf den gewünschten Ton zurückbringen kann. Zur richtigen Entwicklung der Farbe ist ein geeigneter Dämpfapparat von grösster Wichtigkeit. Die besten Resultate werden in dem für Indigodruck nach dem Schlieper-Baum'schen Verfahren verwendeten Dämpfer erzielt.

2. Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld bringen zwei neue basische Farbstoffe, Indonblau 2 R und 2 B, in den Handel. Die Marke 2 R ist in dunklen Tönen ein sattes rothstichiges, die Marke 2 B ein sehr tiefes dunkles Blau; beide sollen mit vorzüglicher Lichtechtheit sehr gute Waschechtheit auch gegen alkalische Wäsche verbinden und werden insbesondere zum Schönen substantiver Färbungen, als Aufsatzfarben bei der Herstellung satter Blau, wie auch bei Indigo verwendet, besonders wichtig erscheinen sie für das Gebiet der Buntweberei (Schürzenstoffe etc.). Die Farbstoffe eignen sich zum directen Drucke auf Baumwolle, Halbwolle, Seide, Halbseide, Jute, Leinen und Halbleinen unter Zusatz von Tannin. Sie können ferner zum Färben von tannirtem und mit Natronlauge geätztem Baumwollstoff Verwendung finden. Die Färbungen auf tannirtem Stoff wie auch die directen Drucke mit Tannin lassen sich durch Zinn roth ätzen, mit Oxydationsmitteln sind sie nicht ätzbar.

3. Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning theilen in einem Circular mit, dass sie die Fabrikation von künstlichem Indigo im grossen Maassstabe aufgenommen haben. Das Circular ist von zwei sehr schönen Musterkarten mit ausführlichen Gebrauchsanweisungen und Beschreibung der in der Praxis üblichen Küpen versehen. Interessant sind besonders vergleichende Färbungen zwischen gewöhnlichem Baumwollgarn und mercerisirtem von den zartesten bis zu den dunkelsten Tönen.

## 14. Berg- und Hüttenwesen.

### Legirungen des Eisens.

Von Henry Southon (durch C. v. Ernst).

Reines Eisen ist nicht härter und fester als Kupfer, es wäre für die meisten praktischen Zwecke nicht zu brauchen. Alle praktisch verwendeten Eisen- und Stahlarten sind Legirungen. Verf. unterscheidet nützliche Beimengungen: Nickel, Mangan, Chrom, Wolfram und Molybdän, welche als fertige Legirungen eingeführt werden, ferner Aluminium und Silicium, die während der Verarbeitung hinzugesetzt werden, und Bor und Kobalt, die nur experimentell in Legirung hergestellt worden sind; schädliche Beimengungen: Kupfer, Arsen, Phosphor, Schwefel und Titan (?). Eine Tabelle Arnold's zeigt die Wirkung des Zusatzes von 13 verschiedenen Elementen zu Stahl und Eisen in Bezug auf Festigkeit, Elasticitätsgrenze und Dehnung. Aluminium und Eisen sind in Legirungen nie normal gebunden, auch im Stahl nutzt Aluminium nichts, sondern vermindert die Zähigkeit. Sehr nützlich ist dagegen Aluminium bei der Stahlbereitung und bei Güssen als Oxydationsmittel. Arsen und Eisen verbinden sich leicht; Arsen setzt im Guss-eisen den Sättigungspunkt für Kohlenstoff herab, Schmiedeeisen und Stahl macht es roth- und kaltbrüchig. Eisen und Kohlenstoff allein

lassen sich technisch nicht in Verbindung bringen, ohne dass fremde Elemente eintreten, welche die Eigenschaften verändern. Der Sättigungspunkt scheint bei 4,8 Proc. C zu liegen. Silicium setzt die Aufnahmefähigkeit für Kohlenstoff herab (bei 20 Proc. Si 0 Proc. C), Mangan herauf (bei 20 Proc. Mn 7 Proc. C). Der Einfluss bestimmter Kohlenstoffmengen im Stahl wird dann eingehend behandelt. Chrom gleicht im Eisen in seiner Wirkung viel dem Mangan. Im Gusseisen hat es keine technische Bedeutung, im Stahl vermindert es die Schweissbarkeit. Mit Kohlenstoff (0,8—1 Proc. C, 1—4 Proc. Cr) liefert Chrom eine sehr kräftige Härtung. Kobalt-Eisenlegierungen ähneln in hohem Grade denen mit Nickel. Kupfer im Eisen und Stahl wirkt in kleinen Mengen (bis 0,5 Proc.) nicht weiter schädlich, wenn nicht gleichzeitig der übliche Schwefelgehalt vorhanden ist. Mangan legirt sich mit Eisen in allen Verhältnissen (80 Proc. Ferromangan, 10—20 Proc. Spiegeleisen), es verhindert die Absonderung des Graphits und wirkt den schädlichen Einflüssen der Rothbruch bedingenden Elemente Schwefel und Kupfer entgegen, ist aber unwirksam gegenüber Phosphor. Je nach der Zusatzmenge entsteht Stahl mit den verschiedensten Eigenschaften. Man stellt jetzt Legierungen mit Mangan her für Zwecke, bei denen grosse Härte und Zähigkeit erforderlich ist. Molybdän verhält sich im Eisen ganz ähnlich dem Wolfram. Beide Stahlsorten sollen zu Panzerplatten benutzt werden, Angaben über technische Verwendung fehlen. Nickel legirt sich bis zu einigen 50 Proc., es wird im Gusseisen nicht angewandt. Legierungen mit Stahl unter 8 Proc. haben die Zähigkeit wie der beste Kohlenstoffstahl, von 8—22 Proc. ist die Legierung spröde. Nickelstahl für Constructionszwecke hält 3—4 Proc. Ni, 0,25 Proc. C, 0,04 Proc. P und 0,5 Proc. Mn. Nickelstahl ist sehr empfindlich gegen jede Bearbeitung in heissem Zustande. Phosphor legirt sich mit Eisen bis zu 26 Proc., mehr als 0,6—0,7 Proc. verursacht im Gusseisen Kaltbruch, im Constructionstahl ist Phosphor von 0,05—0,1 Proc. enthalten. Silicium ist das wichtigste Element in Roh- und Gusseisen; es legirt sich bis zu 30 Proc. Silicium ist immer im Stahl enthalten, neuere Versuche zeigen, dass der Stahl bis zu 2 Proc. Si noch sehr brauchbare Eigenschaften hat (Eisenbahnfedern). Schwefel und Eisen vereinigen sich in allen Mischungsverhältnissen. Die Grenze des S-Gehaltes im Stahl wird zu 0,1 Proc. angenommen. Schwefel kann nur im Martinofen durch reichlichen Manganzusatz, aber auch nicht gänzlich, entfernt werden. Titan geht aus den Erzen nicht in das Eisen. Versuche mit Titanstahl sind im Gange. Wolfram ist im Gusseisen ohne Bedeutung. Wolframstahl (Tiegelguss mit Ferrowolfram) wurde als Werkzeugstahl, als Mushetstahl in den Handel gebracht. Stahlstäbe mit ca. 1 Proc. W sind spröde und brechen leicht. Stahl für permanente Magnete enthält 7,5 Proc. Wolfram. Vanadium verleiht dem Eisen bei Zusätzen von 0,5 Proc. eine bemerkenswerthe Geschmeidigkeit, ebenso dem Schmiedeeisen und Stahl. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1901. 49, 589, 608, 621.) *u*

### 15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

#### Zinnschwamm und Zinnkrystall durch Elektrolyse.

Von W. Pfanhauser jr.

Aus elektrolytischen Bädern kann sich das Zinn als schwammiger Ansatz und in Krystallform ausscheiden. Nach den Beobachtungen des Verf. und Anderer tritt Schwammbildung dann ein, wenn Zinnsalzlösungen in die die Kathode umgebende, an primär gebildeten, stark dissociirenden Salzlösungen reiche Schicht eindiffundiren, so dass der Metallabscheidung nur dünne Canäle zur Verfügung stehen, in denen sich Metallsalz zur Reduction durch primär entladene Kationen vorfindet. Krystallbildung dagegen findet statt, wenn der Elektrolyt keine Kationen von Salzen enthält, welche Alkalihydroxyde oder ähnliche Körper bilden können. Je kleiner das Kathodenpotential ist, desto besser ausgebildete Krystalle treten auf. Für die Zinnabscheidung in dickeren Schichten sind somit hoch concentrirte Zinnsalzlösungen zu verwenden, ohne Kationen, welche stark dissociirende Lösungen um die Kathode bilden könnten. Damit stets eine genügende Menge von Zinn-Ionen in der Nähe der Kathode sich befinde, empfiehlt sich ferner eine kleine Stromdichte und ein stets in Bewegung gehaltenes Bad. (Ztschr. Elektrochem. 1902. 8, 41.) *d*

#### Das electrocapillare Relais Armstrong-Orling.

Von A. Bainville.

Der Apparat beruht auf dem Princip des Lippmann'schen Elektrometers: Zwei neben einander befindliche Gefässe sind, das eine mit verdünnter Schwefelsäure, das andere mit Quecksilber so gefüllt, dass das letztere höher steht als die erstere, und durch ein Heberrohr verbunden. Das Ende des mit Quecksilber gefüllten Hebers, welches in die Säure taucht, ist capillar ausgezogen und liegt etwas tiefer als das in das Quecksilber mündende. Die capillare Oeffnung ist aber so gross, dass es gewöhnlich nicht ausläuft, wohl aber, wenn die Spannung zwischen einer an seinen obersten Punkt und einer in die Schwefelsäure tauchenden Elektrode sich ändert. Dann fliesst das Quecksilber aus und drückt dabei den Arm des Relaishebels gegen den Contact. Je nach der Länge des Ausfliessens giebt also der vom Relais aus bethätigte Schreibapparat die Elementarzeichen. Eine Einrichtung nach Art der Mariotte'schen Flasche hält den Spiegel des Quecksilbers in dem

Gefäss, in welches der Heber mündet, stets auf der nämlichen Höhe. (L'Électricien 1902. 22, 25.) *d*

#### Hat Marconi drahtlos über den Ocean telegraphirt?

Von Kareis.

Die Nachricht, dass es Marconi gelungen sei, ein telegraphisches Zeichen über den Atlantischen Ocean mit Hilfe elektrischer Wellen zu geben, die die Tagesblätter brachten, stiess bekanntlich auf starken Zweifel bei den Sachverständigen. Nun theilt Verf. mit, dass Preece an Marconi's Erfolg glaube, aber bedauere, dass dieser erste Versuch durch Uebermittlung des durch drei Punkte gegebenen Buchstabens s gemacht sei. Von der Möglichkeit ist auch Verf. überzeugt, da die Hertz'schen Wellen sich nicht geradlinig ausbreiteten, sondern sich längs der an die Erde gelegten Aequipotentialflächen fortpflanzten und bei ihrer Bewegung über ruhige See sehr wenig Schwächung erführen. Immerhin wird man gut thun, die Bestätigung durch weitere Versuche, die nach Eintreten stabileren Wetters angestellt werden sollen, abzuwarten. (Oesterr. Ztschr. Elektrotechn. 1902. 20, 21.) *d*

### 16. Photochemie. Photographie.

#### „Edinol“, eine neue Entwicklersubstanz.

Von J. M. Eder.

Das von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.-Elberfeld zuerst dargestellte Präparat „Edinol“ ist das salzsaure Salz des *m*-Amido-*o*-oxybenzylalkohols und stellt ein schwach gelblich-weisses Krystallpulver dar, welches sich durch relativ grosse Löslichkeit in Wasser auszeichnet. Der letztere Umstand ermöglicht es, auch conc. Edinol-Soda-Entwickler darzustellen. Dies geschieht am besten dadurch, dass man den Wasserstoff der Hydroxylgruppe des Edinols durch Natrium oder Kalium ersetzt, indem man zur Auflösung des in Natriumsulfid-lösung suspendirten Edinols die berechnete Menge kaustisches Alkali zusetzt. Diese Entwicklerlösungen eignen sich nach entsprechender Verdünnung mit Wasser besonders gut zur Hervorrufung von Momentaufnahmen, indem sie Rapidentwickler ersten Ranges darstellen und dabei nicht hart arbeiten. Edinol giebt ähnliche Kraft und Deckung wie Metol, es greift die Gelatineschicht sehr wenig an und erzeugt niemals Farbschleier. Die concentrirten Edinollösungen mit Kaliummetabisulfid halten sich sehr lange Zeit, und die damit hergestellten Entwicklerlösungen können mehrmals hintereinander verwendet werden. Der Edinol-Soda-Entwickler arbeitet etwas langsamer als der mit Potasche hergestellte Edinol-Entwickler, giebt aber sehr klare, gut gedeckte Negative von angenehm grauer Farbe. Einen guten Rapidentwickler, der die Mitteltöne besonders gut hervorbringt, erhält man ferner mit Lithiumhydroxyd als Alkali. Bromkaliumzusatz wirkt bei Edinol-Entwicklern nur wenig verzögernd, dagegen in hohem Grade klar haltend. Als Verzögerer eignet sich am besten eine concentrirte wässrige Lösung von Natriumbicarbonat. (Phot. Corr. 1902. 39, 27.) *f*

#### Ueber Chlorocitratcollodium-Emulsionen, welche für die Zwecke der Platinotone besonders geeignet erscheinen.

Von E. Valenta.

Die Farbe der platingetonten Copien auf Celloidin-Mattpapieren wird von den zur Herstellung der Emulsion verwendeten Chloriden beeinflusst. Mit Strontium und Lithium erhält man braune, oft sehr unschöne Töne, die dadurch zu Stande kommen, dass das durch den Umtausch des Silbers auf der Copie niedergeschlagene Platin das Silberbild nicht völlig deckt, letzteres im Fixirbade eine braun-gelbe Farbe annimmt und dadurch die Farbe der fertigen Bilder ungünstig beeinflusst. Die am wenigsten braunfarbigen Bilder erhält man bei Benutzung von Calciumchlorid in der Emulsion. Solche Emulsionen haben aber bei Verwendung der normalen Chloridmengen den Nachtheil, dass sie bei Benutzung der gebräuchlichen Menge von Citronensäure weniger gut haltbare Bilder geben, als dies bei Verwendung von Emulsionen mit Strontium- und Lithiumchlorid unter sonst gleichen Umständen der Fall ist. Verf. reducirte deshalb das Calciumchlorid auf ein Minimum, indem er einen Theil des früher angewendeten Calciumchlorides durch eine alkoholische Lösung von Chlorwasserstoff ersetzte. Zur Bindung der bei der Umsetzung von Silbernitrat mit Chlorwasserstoff nach der Gleichung:  $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{HNO}_3$  frei werdenden Salpetersäure setzte Verf. im geeigneten Zeitpunkte das nöthige Quantum Ammoniak in Form einer alkoholischen Lösung zu. Vortheilhafter erwies es sich aber, das Ammoniak den Emulsionen nicht direct zuzugeben, sondern einen Theil des Silbernitrates durch Silbernitratammoniak zu ersetzen, indem das betr. Quantum Silbernitrat in möglichst wenig Wasser gelöst, tropfenweise concentrirtes Ammoniak bis zur Lösung des entstandenen braunen Niederschlages zugefügt und die mit Alkohol verdünnte Lösung zur Emulsion verwendet wurde. Derartige Emulsionen mit einem Silbergehalte von 18—20 g Nitrat auf 1000 ccm Emulsion, von welchem ungefähr 60 Proc. in Form von Silbernitratammoniak zur Anwendung kommen, ergaben Papiere von hoher Empfindlichkeit, sehr guter Gradation und guter Haltbarkeit. Die Copien auf denselben liefern bei Goldplatinotone Bilder, welche bezüglich der Farbe von Platindrucken kaum zu unterscheiden sind. (Phot. Corr. 1902. 39, 32.) *f*