

Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 29. März 1902.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 26.)

No. 11. 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 das Lösungsvermögen von Salzlösungen für Ammoniak nach Messungen seines Partialdruckes. I.

Von R. Abegg und H. Riesenfeld.

Die Verf. studirten die Löslichkeitsbeeinflussung des Ammoniaks durch Salzzusatz speciell in den Fällen, wo nicht eine gleichionige Beeinflussung vorliegt und auch das Anion des Salzes in Betracht kommt. Es zeigte sich, dass der Partialdruck des Ammoniaks sowohl in reinem Wasser wie auch in Salzlösungen zwischen den Concentrationen 0,5—1 normal sehr nahe dem Henry'schen Gesetze folgt. Die Aenderung des Ammoniakdruckes hängt bei den meisten Salzen nahezu linear von der Salzconcentration ab. Einfache Gesetzmässigkeiten lassen sich nicht erkennen. Die Beeinflussung des Ammoniakdruckes durch äquivalente Mengen verschiedener Alkalisalze ergibt eine ziemlich scharfe Trennung der Salze in zwei Gruppen, von denen die eine schwächere, die andere sehr viel stärkere Einflüsse ausübt. Schwächere Salze sind nur solche mit einwerthigen Anion, stärker wirken die mehrwerthigen Anionen und von den einwerthigen Hydroxyl, Fluor, Bor, Essigsäure, Ameisensäure, Chlorat, Bromat, Jodat. Der Vergleich von Salzpaaren mit gleichem Anion oder Kation ergibt ein additives Wirken der einzelnen Ionen. (Ztschr. physik. Chem. 1902. 40, 84.)

Ueber die chemische Dynamik des Nickelkohlenoxyds.

Von Alwin Mittasch.

Die Reaction des Kohlenoxyds auf fein vertheiltes Nickel stellt den Fall einer Reaction dar, bei welcher ein Gas auf einen festen Körper unter Bildung eines zweiten Gases einwirkt. Die Abhandlung enthält in einer Einleitung Literaturangaben über das Nickelkohlenoxyd, Dampfdruck, Dampfdichte, thermische Ausdehnung des Dampfes, Bildung und Zersetzung, sowie Vorläufiges über die Gleichgewichtsverhältnisse. Im methodischen Theile wird das Arbeitsverfahren, der Apparat, die Herstellung des Kohlenoxyds, die verschiedenen Nickelarten, Fehlerquellen, speciell die Adsorption erörtert. Der folgende statische Theil befasst sich mit den Bedingungen des Gleichgewichtes, dessen experimentellem Nachweis, der Abhängigkeit vom Druck, dem Einfluss der Beschaffenheit des Nickels, der Bethheiligung der Oberflächenenergie, complicirten und anomalen Fällen, der Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temperatur und der Thermochemie der Vorgänge. Der kinetische Theil der Arbeit bringt die Reaktionsordnung für Bildung und Zersetzung, die Temperaturcoefficienten der Geschwindigkeit, sowie die Wirkung beschleunigender und hemmender Einflüsse. Den Schluss bildet die Behandlung der Abweichung von der Molekelzahl, die Annahme intermediärer Vorgänge, Beziehungen zum Gleichgewicht, weitere Probleme und schliesslich eine Zusammenfassung der Resultate. Von diesen ist besonders darauf hinzuweisen, dass die Zersetzung des Nickelkohlenoxyds ein Vorgang erster Ordnung, die Bildung bei constanter Nickeloberfläche aber ein Vorgang zweiter Ordnung ist. Daraus lässt sich vermuthen, dass wenigstens die Bildung stufenweise, vielleicht über ein Nickeldicarbonyl verläuft. Bildung wie Zersetzung der Verbindung sind ausserordentlich empfindlich gegen Spuren fremder Stoffe. Die freie Energie des Vorganges ist je nach der Beschaffenheit des Nickels verschieden, so dass die active Menge des Nickels nicht für alle Fälle constant gesetzt werden darf. Dem Vorzeichen der Verbindungswärme entsprechend überwiegt bei tiefen Temperaturen die Bildungsreaction. (Ztschr. physikal. Chem. 1902. 40, 1.)

Die theoretische Lösungswärme von $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$.

Von H. B. Holsboer.

Im Anschluss an Beobachtungen, die beim Weston-Element gemacht wurden und sich auf Löslichkeitsanomalien des Cadmiumsulfates bezogen, werden hier bestimmt: 1. Die specifischen Wärmen der Lösungen von Cadmiumsulfat mit einem Wassergehalte von 14—500 Mol. H_2O ; 2. die specifische Wärme des festen Hydrates $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$; 3. die Lösungswärme dieses Hydrates zu einer Verdünnung von 404 Mol. H_2O bei 15°, 4. die Verdünnungswärmen der Lösungen von 13,6—400 Mol. Wasser ebenfalls bei 15°. Hieraus werden die Lösungswärmen für das Intervall von 5—25° abgeleitet. Diese Lösungswärmen sind erst positiv, werden dann bei etwa 15° Null und bei tieferen Temperaturen immer grösser,

aber negativ. Dies steht in guter Uebereinstimmung mit dem bei etwa 15° gefundenen Löslichkeitsminimum des Salzes. (Ztschr. physik. Chem. 1902. 39, 691.)

Ueber die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure in wässriger Lösung. I. Der Reactionsverlauf bei 50°.

Von Wolf Müller.

Die Resultate der Untersuchung werden in folgender Weise zusammengefasst: 1. Bei der Zersetzung der Brombernsteinsäure in wässriger Lösung bildet sich Bromwasserstoff und als organische Säure, je nach der Concentration, Fumarsäure oder ein Gemisch von Fumarsäure und Aepfelsäure. 2. Die Natur der gebildeten organischen Säure hat (wegen der geringen Dissociation derselben) keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. 3. Die Anwesenheit von starken Säuren wirkt verlangsamernd auf die Reaction ein, da aber ein solcher verlangsamernder Stoff durch die Reaction selbst gebildet wird, so bietet die Reaction das Bild einer verzögernden Katalyse dar. 4. Die theoretisch entwickelten Gleichungen für die Zersetzungsgeschwindigkeit wurden durch Versuche in den Concentrationsgrenzen 0,25—0,01 normal, sowie durch Zusätze von Chlor- und Bromwasserstoffsäure verificirt. 5. Bei sehr viel starker Säure verläuft die Reaction scheinbar monomolecular. Die Reaction ohne Zusatz ist also als eine Autokatalyse anzusprechen, die sich selbst verzögert. Die Euler'sche Hypothese der Dissociationsbeeinflussung erklärt die auftretenden Erscheinungen. 6. Die Reaction zeigt die Erscheinungen der chemischen Induction, die von der Natur der Gefässwände unabhängig ist. (Habilitationsschrift der Universität Freiburg i. Br. 1902.)

Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Colloide. I. Mittheilung.

Von Wolfgang Pauli und Peter Rona.

Es wurden die Aenderungen verfolgt, welche der Schmelzpunkt und der Gelatinirungspunkt von Gelatine unter dem Einflusse von Gemischen von Elektrolyten, sowie von Gemischen sowohl solcher mit Nichteurolyten als auch nur von Nichteurolyten erfahren. Von den Einzelheiten der sehr eingehenden, durch Tabellen und Curven erläuterten Arbeit ist besonders die bisher nicht beschriebene Erscheinung hervorzuheben, dass Nichteurolyte auf die Fällung von Colloiden durch Elektrolyte eine hemmende Wirkung ausüben können. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 2, 1.)

Einige Messungen an Gasketten.

Von Vincent Czepinski.

E. Bose hat für die E. M. K. der Wasserstoff-Sauerstoffkette einen bedeutend höheren Werth als 1,08 V. gefunden. Durch eingehende Discussion seines umfangreichen Beobachtungsmaterials gelangt Bose zu dem Resultate, dass als obere Grenze für die E. M. K., die dem reversiblen Process der Wasserbildung zukommt, bei einem Gasdruck von 760 mm und einer Temperatur von 25° 1,1542 V. anzunehmen sei. Nach seinen Messungen der Wasserstoff-Sauerstoffkette findet Verf. als maximalen Werth der elektromotorischen Kraft der Knallgaskette rund 1,12 V. bei 26° und bei einem etwas über 1 at hinausgehenden Druck. Ferner hat Verf. die Concentrationskette mit Wasserstoff unter verschiedenen Partialdrucken an den Elektroden studirt. Wenn eine Elektrode mit zwei Gasen beladen ist, die so beschaffen sind, dass das eine elektromotorisch wirksam ist, das andere aber elektromotorisch total indifferent, und wenn die Bedingung erfüllt ist, dass die beiden Gase unter dem Einflusse des Platinmohrs keine chemische Reaction einzugehen im Stande sind, dann ist das in diesem Fall entstehende Potential nur dem einen Stoffe zuzuschreiben, der andere wirkt ausschliesslich als Verdünnungsmittel, den Partialdruck des einen herabsetzend. Die so entstehenden Potentiale können den Namen Verdünnungspotentiale erhalten, und Ketten, welche aus derartigen Elektroden zusammengesetzt sind, kann man als Gasconcentrationsketten oder Partialdruckketten bezeichnen. Aus den Messungen des Verf. lassen sich folgende Schlüsse ziehen: 1. Methan ist ein elektrisch vollkommen indifferentes Gas. 2. Die Wasserstoffpartialdruck-Elektroden erreichen ziemlich rasch den Gleichgewichtszustand. Je kleiner der partielle Druck des die Elektrode umgebenden Wasserstoffs ist, desto langsamer tritt diese

Gleichgewicht ein. 3. Die Abnahme der freien Energie und die entsprechende Zunahme der gebundenen Energie ist bei derartigen Ketten hauptsächlich durch die depolarisierende Wirkung des Sauerstoffs und die Diffusionsvorgänge bedingt. Die geringsten Spuren Sauerstoff machen sich schon geltend, und zwar um so mehr, je verdünnter das Gas ist, welches der Sauerstoffwirkung unterliegt. (*Ztschr. anorg. Chem.* 1902. 30, 1.) δ

2. Anorganische Chemie.

Ueber die Polyhalogenverbindungen der Erdalkalien.

Von Julius Meyer.

In Uebereinstimmung mit vereinzelt früheren Versuchen fand Verf., dass Polyhalogenverbindungen in Lösungen existiren, und dass sie ziemlich stark dissociirt sind. Verf. versuchte daher, diese Körper in festem Zustande zu gewinnen. Ein Erfolg wurde jedoch nur bei den Jodiden der Erdalkalien erzielt. Das Calciumtetrajodid kann sehr leicht durch Mischen von gepulvertem Jod und Calciumjodid in den entsprechenden Gewichtsverhältnissen erhalten werden. Erwärmt man das Gemenge der trockenen Componenten auf dem Wasserbade, so verflüssigt sich dasselbe mit tiefschwarzer Farbe zwischen 70 und 80°. Beim Erstarren der geschmolzenen Substanz bildet sich eine krystallinische Masse, und es war möglich, bisweilen einige Nadeln zu isoliren. Der Krystallbrei reflectirt das Licht mit grünem Metallglanze. Die Tetrajodide von Strontium und Baryum verhalten sich wie das Calciumtetrajodid CaJ_4 . In Wasser lösen sich die 3 Tetrajodide mit roth-brauner Farbe glatt auf. Aus den Lösungen der Tetrajodide können 2 Atome Jod durch Schwefelkohlenstoff, Chloroform etc. extrahirt werden. Dasselbe ist auch bei den festen Körpern möglich. Schmilzt man die normalen Jodide mit 2, 3 und 4 Mol. Jod zusammen, so erhält man krystallinische Massen von der Zusammensetzung $\text{M}^{\text{II}}\text{J}_6$, $\text{M}^{\text{II}}\text{J}_8$ und $\text{M}^{\text{II}}\text{J}_{10}$. Diese Körper sind im Aussehen den Tetrajodiden ganz ähnlich. Die Polyjodide sind zwar hygroskopisch, aber gegen grössere Wassermengen sehr unbeständig, und sie zerfallen zum grossen Theile in freies, fein vertheiltes Jod und die entsprechenden Tetrajodide. — Beim Erwärmen von 1 Mol. Calciumbromid mit 1 Mol. Brom entstand eine roth-braune, flüssige Masse, die beim Abkühlen zu einem tiefrothen Krystallbrei erstarrte. Es ist jedoch sehr zweifelhaft, ob hier eine Verbindung CaBr_4 vorlag. Ein gleiches Verhalten wurde beim Strontium und Baryum beobachtet. Die höheren Bromide der Erdalkalien scheinen noch unbeständiger zu sein als die Tetrabromide. Ebenso war es dem Verf. nicht möglich, Bromjodverbindungen zu erhalten. Von den Chloriden liess sich überhaupt keine Polyhalogenverbindung in festem Zustande darstellen. (*Ztschr. anorg. Chem.* 1902. 30, 113.) δ

Ueber die Beschaffenheit des Mercurijodids in Lösung.

Von J. H. Kastle und Jewett V. Reed.

Vor einigen Jahren wurde von Kastle und Clark mitgetheilt¹⁾, dass Lösungen von Mercurijodid in organischen Lösungsmitteln eine gelbe Farbe besitzen, und dass sich aus solchen Lösungen die gelbe Modification des Jodids und nicht die rothe bei der Krystallisation abscheidet. Die Verf. suchten zu bestimmen, ob die gelbe Form des Quecksilberjodids bei Temperaturen unterhalb des Uebergangspunktes, nämlich 128°, in Gleichgewicht mit ihrem Lösungsmittel existiren kann. Zu diesem Zwecke wurden Röhren mit Amylalkohol und rothem Quecksilberjodid beschiedt und im Luftbade bei 150° C. erhitzt, bis eine gesättigte Lösung des Jodids im Amylalkohol erhalten und der Ueberschuss des Jodids in die gelbe Modification übergeführt war. Danach wurden die Röhren in den Dampf von siedendem Eisessig, also bei 118° C., gebracht, worin nach einiger Zeit die gelben Krystalle des Jodids keine Veränderung zeigten. Nach ca. 10 Minuten jedoch traten unter den gelben Krystallen rothe Flecke auf, was ein Zeichen dafür war, dass zwischen der gelben Varietät des Quecksilberjodids und ihrer gesättigten Lösung in Amylalkohol kein Gleichgewicht möglich ist, selbst nicht bei 10° unter der Uebergangstemperatur der Verbindung. Ferner stellten die Verf. übersättigte Lösungen von Quecksilberjodid in Naphthalin her. Die Uebersättigung in diesen Lösungen findet in Bezug auf das gelbe Quecksilberjodid und nicht in Bezug auf das rothe statt. Auch wurde beobachtet, dass fein und auch grob gepulvertes Glas und gepulvertes Kalkspath, auf 100° erhitzt, die Abscheidung gelber Krystalle aus den übersättigten Lösungen des Quecksilberjodids in Naphthalin bewirken. Lösungen von Quecksilberjodid enthalten unbedingt die gelbe Modification dieser Verbindung und nicht einfach Molekeln des Jodids HgJ_2 , welche sich in die gelbe oder rothe Modification der Verbindung je nach der Natur des zuerst ihnen dargebotenen Krystalles umlagern. Das rothe Jodid ist in Naphthalin unlöslich, und bei der Auflösung verändert es sich in die gelbe Modification, welche sich dann sogleich auflöst. Die Beständigkeit des gelben Quecksilberjodids ändert sich sehr bei verschiedenen Lösungsmitteln. Um diese Beständigkeit zu erproben, wurden verschiedene Lösungen ausgeführt. In viskösen Lösungsmitteln ist das gelbe Quecksilberjodid beständiger als in sehr beweglichen. (*Amer. Chem. Journ.* 1902. 27, 209.) γ

¹⁾ *Amer. Chem. Journ.* 1899. 22, 473.

Zur Kenntniss des Wolframs, Molybdäns, Urans und Titans.

(III. Mittheilung.)

Von A. Stavenhagen und E. Schuchard.

Die Legirungen der genannten Metalle konnten in der Mehrzahl erhalten werden, wenn für eine möglichst innige Berührung des Reductionsgemenges Sorge getragen und eine Mischung von Aluminiumpulver mit Aluminiumgries als Reduktionsmittel verwendet wurde. Die Verf. pressten daher das mit Alkohol zu einem dicken Brei angerührte Gemisch von pulverisirtem Metalloxyd und Aluminium feucht in die Tiegel und stellten dann nach theilweisem Trocknen durch Einpressen von Metallstäben in der Reaktionsmasse Canäle her, die zunächst das Austrocknen erleichterten und später als geeignete Zündcanäle zur möglichst schnellen Ausbreitung der Zündflamme in das Innere der Mischung dienten. Auch bei diesen Versuchen stellte sich stets heraus, dass auch die Anwendung eines Ueberschusses von Metalloxyd niemals ein aluminiumfreies Metall bezw. eine aluminiumfreie Legirung ergab. Bei leicht reducirbaren Metallen war das beschriebene Verfahren weniger gut verwendbar, besonders wenn es sich um die Verarbeitung grösserer Mengen von Reaktionsgemischen handelte. Es wurden bis jetzt folgende Legirungen erhalten: WCo ; WMo . — MoU ; MoFe ; MoSb . — UFe ; UCo ; UMn . — TiFe ; TiCo ; TiCu . — PbW ; PbMo . — FeBa . — CrCoWMo ; TiWMo ; MoUCrTi ; FeMnU . — Die bei der Herstellung von Metallen und Legirungen als Nebenproduct entstandenen Schlacken wurden auf ihr Verhalten gegen Kathodenstrahlen untersucht. Gewisse Metalle, die mit in die Schlacke übergegangen waren, bewirkten ein charakteristisches Leuchten, so dass z. B. leicht festzustellen war, ob die Schlacke nur aus Korund bestand, oder ob sie noch Metalle enthielt. So ertheilt Blei der Schlacke ein blaues, Eisen und Mangan ein grünes, Chrom ein rothes, Uran ein gelb- bis braun-grünes, Wolfram ein violettes Leuchten. Erhöht wird die Leuchtkraft, wenn die Schlacke Flussspath enthält. (*D. chem. Ges. Ber.* 1902. 35, 909.) β

Ueber das Verhalten der Chromsäure gegen Hydroperoxyd. Von A. Bach. Hierüber wurde bereits in der „Chemiker-Zeitung“²⁾ berichtet. (*D. chem. Ges. Ber.* 1902. 35, 872.)

Ueber die Thalliumlegirungen. Von N. S. Kurnakow und N. A. Puschin. (*Ztschr. anorg. Chem.* 1902. 30, 86.)

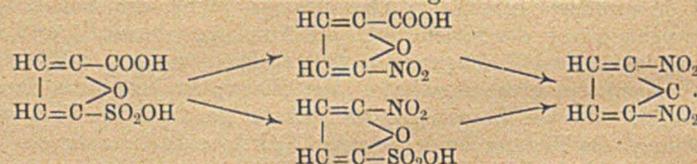
Ueber die Schmelztemperaturen der Legirungen des Natriums mit Kalium. Von N. S. Kurnakow und N. A. Puschin. (*Ztschr. anorg. Chem.* 1902. 30, 109.)

3. Organische Chemie.

Ueber die δ -Nitrobrenzschleimsäure.

Von Henry B. Hill und George R. White.

Concentrirte Salpetersäure reagirt auf δ -Sulfobrenzschleimsäure bei gewöhnlicher Temperatur, und die Reaction wird durch gelindes Erwärmen beendet. Dieselbe geht gleichzeitig nach zwei Richtungen vor sich. Die Nitrobrenzschleimsäure bildet sich durch Austausch der Sulfogruppe, und gleichzeitig entsteht durch einen ähnlichen Austausch der Carboxylgruppe eine Nitrofurfuransulfosäure. Die erstere ist in kaltem Wasser spärlich löslich, während die letztere durch ihr spärlich lösliches Kaliumsalz isolirt werden kann. Beide Körper werden sodann durch weitere Einwirkung von rauchender Salpetersäure in Dinitrofurfuran umgewandelt, obgleich die Nitrobrenzschleimsäure nur langsam angegriffen wird, wenn nicht Schwefelsäure in beträchtlicher Menge vorhanden ist:



Auch kann Nitrobrenzschleimsäure durch die Einwirkung von Salpetersäure auf eine Lösung von Brenzschleimsäure in Schwefelsäure ohne Isolirung der Sulfosäure dargestellt werden. Nitrobrenzschleimsäure bildet beständige Salze, wird aber durch einen Ueberschuss von Alkalihydrat rasch zersetzt. Mit Baryumhydroxyd treten 3 Aequivalente der Säure in Reaction: es bildet sich Baryumnitrit und zu gleicher Zeit ein tiefbraunes, unlösliches Baryumsalz. Dinitrofurfuran wird durch Baryumhydroxyd unter Bildung von Baryumnitrit und maleinsaurem Baryum leicht angegriffen. Nitrofurfuransulfosäure wird in alkalischer Lösung in ähnlicher Weise zersetzt. Die Verf. haben ferner zwei gefärbte Körper sorgfältig untersucht, welche sich unter gewissen Bedingungen durch die Einwirkung von Anilin auf Nitrobrenzschleimsäure bilden, sind aber noch zu keiner entscheidenden Schlussfolgerung über die Structur dieser Körper gelangt. Das Rohproduct der Reaction mit salzsaurem Anilin enthält hauptsächlich einen gelben Körper von der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$, dem in geringer Menge eine Substanz von der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_8$ beigemischt ist. Aehnliche Derivate vom *p*-Toluidin wurden ebenfalls dargestellt. (*Amer. Chem. Journ.* 1902. 27, 193.) γ

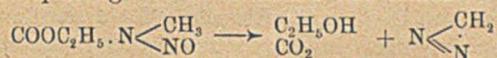
²⁾ Vergl. *Chem.-Ztg. Repert.* 1899. 23, 201, 358.

³⁾ *Chem.-Ztg.* 1902. 26, 205.

Ueber Azotate (Diazotate) der Fettreihe.

Von A. Hantzsch und Martin Lehmann.

Bei der Bildung von Diazomethan (nach v. Pechmann) aus Nitrosomethylurethan durch Einwirkung von methylalkoholischer Kalilauge unter Abspaltung von Kohlensäure und Alkohol:



lässt sich noch eine Lücke erkennen; es fehlt ein offenes Zwischenproduct, welches dem ringförmigen Diazomethan unmittelbar vorangeht, also ein Methanazohydrat, $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$, oder wenigstens Salze von diesem Typus, also Methanazotate (Diazotate) $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OM}$. Es ist den Verf. nun gelungen, Salze von der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OK} + \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ bezw. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OK} + \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ darzustellen, die also als krystallwasser- bezw. krystallalkoholhaltige Salze des Methanazohydrates (Diazomethanhydrates) angesehen werden können. Dieselben entstehen auf sehr einfache Weise, nämlich aus Nitrosoalkylurethanen durch höchst concentrirte Kalilauge bezw. durch ätherisches Kaliumalkoholat unter Bildung von kohlensaurem bezw. ätherkohlen-saurem Salz:

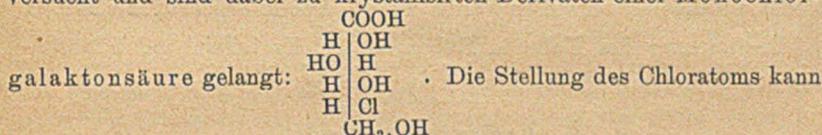


Diese Salze sind höchst unbeständig; sie zerfallen mit Wasser geradezu explosionsartig, wobei die Salze aus Nitrosomethylurethan, die Methanazotate, in Diazomethan, die Salze aus Nitrosobenzylurethan, die Phenylmethanazotate, in das bisher noch unbekanntes Phenyl-diazomethan übergehen. Letzteres ist ein dunkel roth-braunes, nur schwach riechendes, wenig flüchtiges Oel, das bei schnellem Erhitzen verpufft. Bei gewöhnlichem Druck ist es nur unter sehr starker Zersetzung theilweise destillirbar, es hinterlässt als Rückstand Stilben. — Die Verf. besprechen den Verlauf der obigen Reactionen eingehend und beschreiben einige Salze näher, nämlich: Methyl-(di)-azosaures Kalium, $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OK} + \text{H}_2\text{O}$; methylazosaures Rubidium, $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{ORb} + \text{H}_2\text{O}$; methylazosaures Natrium, $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$; methylazosaures Kalium-Alkoholat, $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OK} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$; benzylazosaures Kalium, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OK} + \text{H}_2\text{O}$; benzylazosaures Kalium-Alkoholat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OK} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 897.) β

Ueber eine Chlorgalaktensäure (Chlortetraoxycapronsäure).

Von Otto Ruff und Arthur Franz.

Die Verf. haben den Ersatz alkoholischer Hydroxylgruppen durch Halogen, der schon mehrfach in der Zuckergruppe durchgeführt worden ist, bei den acetylrten Lactonen einiger einbasischer Säuren der Gruppe versucht und sind dabei zu krystallisirten Derivaten einer Monochlor-



jedoch in diesem Formelbild noch nicht als endgültig festgestellt gelten. Die Verf. isolirten die Säure in Form ihres schön krystallisirenden, dreifach acetylrten Lactons, also eines Monochlortriacetyl-galaktensäurelactons. Dasselbe giebt mit Anilin ein Anilid und lässt sich mit Ammoniak unter Abspaltung der Acetylgruppen in das Amid der Monochlorgalaktensäure verwandeln. Piperidin giebt ein Piperidid dieser Säure, welches mit 1 Mol. Piperidin krystallisirt, im Gegensatz zu den vorher genannten Verbindungen aber ziemlich unbeständig ist. Das Chloratom ist in allen genannten Verbindungen ziemlich fest gebunden und durch Silbernitrat nicht mehr nachzuweisen; durch kochendes Wasser, verdünnte Säuren, Alkali- und Erdalkalicarbonat wird es nach einiger Zeit verseift, und es wird dabei Galaktensäure zurückgebildet, welche in Form ihres Lactons (Schmp. 134—136°, corr.) charakterisirt wurde. — Bei der Oxydation des Chlorgalaktensäureamids mit verdünnter Salpetersäure bildete sich Schleimsäure. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 943.) β

Notiz über die Darstellung des Desoxybenzoin.

Von Hans Stobbe.

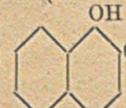
In Gemeinschaft mit K. Russwurm und K. Niedenzu hat Verf. folgendes Verfahren zur Darstellung von Desoxybenzoin ausgearbeitet, bei dem man in der Regel eine Ausbeute von 60—65 Proc. erzielt: Nachdem man zu einer siedenden Lösung von 100 g Benzoin in 250 g 90-proc. Alkohol 100 g reines Zink gegeben hat, leitet man so lange trocknes Chlorwasserstoffgas ein, bis alles Zink verschwunden ist. Durch Eingießen der Lösung in 2—3 l heisses Wasser und mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade sammelt sich das rohe Desoxybenzoin am Boden des Gefässes an. Beim Erkalten erstarrt es zu einem gelben festen Kuchen. Dieser wird in kleine, dünne Scheiben geschnitten und mehrere Tage im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Das nunmehr staubförmige Product wird aus einer Retorte in Portionen von etwa 50 g destillirt. Man fängt den zwischen 315 bis 320° übergehenden Theil gesondert auf. In der Vorlage erstarrt

er zu einem schwach gelblichen Kuchen, der nach dem Umkrystallisiren aus leicht siedendem Petroläther oder aus 90-proc. Alkohol reines Desoxybenzoin liefert. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 911.) β

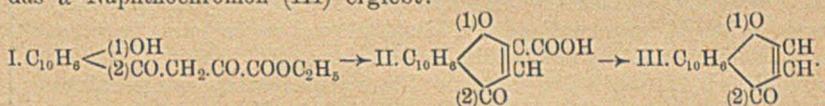
Ueber das α -Naphthochromon.

Von St. v. Kostanecki und G. Froemsdorf.

Ebenso wie der Resacetophenonmonoäthyläther⁴⁾ und der Phloracetophenondimethyläther (s. die folgende Mittheilung) lässt sich auch

das 2-Aceto-1-naphthol  bei Gegenwart von metallischem

Natrium mit Oxalsäureäthylester zu einem β -Diketon paaren. Der entstandene *o*-Oxynaphthoylester (I) geht beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Salzsäure in die α -Naphthochromoncarbonsäure (II) über, welche bei der Destillation unter Kohlensäureabspaltung das α -Naphthochromon (III) ergibt:

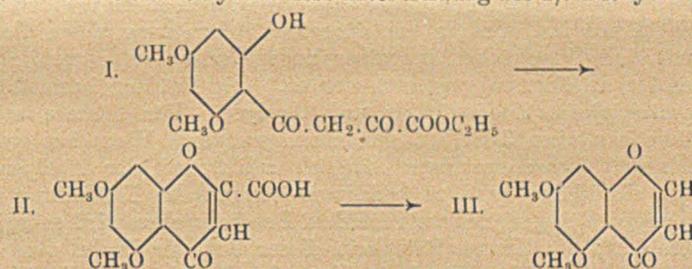


Da α -Naphthochromon krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, weissen, glänzenden Nadeln, die schon beim Trocknen an der Luft matt werden und zu einem Pulver zerfallen. Beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen gelb und liefern eine intensiv blau-grün fluorescirende Lösung. Beim Kochen mit Natriumalkoholat zerfällt das α -Naphthochromon in 2-Aceto-1-naphthol und Ameisensäure, es liefert also dieselben Spaltungsproducte wie alle von den Verf. bisher untersuchten Flavone. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 859.) β

Ueber das 1,3-Dioxychromon.

Von St. v. Kostanecki und J. C. de Ruijter de Wildt.

Zu dem 1,3-Dioxychromon gelangten die Verf. in folgender Weise: Oxalsäureäthylester wurde bei Gegenwart von metallischem Natrium mit Phloracetophenondimethyläther zu dem 4,6-Dimethoxy-2-oxybenzoylbrenztraubensäureäthylester (I) gepaart, welcher beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure in 1,3-Dimethoxychromon- β -carbonsäure (II) überging. Letztere Verbindung verlor bei der Destillation Kohlendioxyd und ergab das 1,3-Dimethoxychromon (III), das sich durch anhaltendes Kochen mit Jodwasserstoffsäure entmethylieren liess unter Bildung des 1,3-Dioxychromons.



Das Dioxychromon krystallisirt aus Alkohol in weissen Tafelchen vom Schmelzp. 273°. Es ist, wie die Verf. weiter festgestellt haben, völlig verschieden von dem von Tilden und Beck beschriebenen Limettin, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{HO}_2)$, welches wohl 1,3-Dimethoxycumarin sein dürfte. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 861.) β

Synthese des 3-Oxy- β -benzylchromons. Von O. Hannach und St. v. Kostanecki. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 866.)

Ueber die Einwirkung des Broms auf das Durol, Pentamethyl- und Hexamethylbenzol. Von Anton v. Korczynski. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“⁵⁾ berichtet worden. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 868.)

Ueber Pseudoammoniumbasen und Derivate derselben. Von A. Hantzsch und Arthur Horn. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 877.)

Zur Isomerie quaternärer Ammoniumsalze. Von A. Hantzsch und Arthur Horn. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 883.)

Ueber chinoide Diazokörper und die sogen. Triazolene. Von A. Hantzsch. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 888.)

Ueber Derivate des α -Amidoalzarins. Von G. Schultz und J. Erber. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 906.)

Ueber *sym*-Dimethyldiamidodi-*o*-tolylketon. (Vorläufige Mittheilung.) Von R. Gnehm und Ralph G. Wright. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 913.)

Ueber die Einwirkung von Diazoverbindungen auf 2-Acyl-1,3-ketosäureester. Von Carl Bülow und Ekkehard Hailer. Auch hierüber ist schon Mittheilung in der „Chemiker-Zeitung“⁶⁾ erfolgt. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 915.)

Ueber Vinylessigsäure. Von Fr. Fichter und Ferdinand Sonneborn. Ist ebenfalls schon mitgetheilt⁷⁾. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 938.)

⁴⁾ D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 2475.

⁵⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 38.

⁶⁾ Chem.-Ztg. 1902. 26, 221.

⁷⁾ Chem.-Ztg. 1902. 26, 250, 276.

4. Analytische Chemie.

Colorimetr. Methode zur Bestimmung des Schwefels im Roheisen.

Von Theodor Naske.

Lindlay hatte eine Methode zur Bestimmung des Schwefels veröffentlicht, die darauf basirt, dass salzsaures *p*-Phenylendimethyldiamin durch Eisenchlorid bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff in Methylenblau übergeht. Entwickelt man aus Roheisen durch Salzsäure Schwefelwasserstoff, fängt diesen in Aetznatron auf und benutzt obige Umsetzung, so ist die auftretende Färbung proportional dem Schwefelwasserstoffgehalte. Verf. hält dieser Methode entgegen, dass der mit Säuren entwickelte Schwefel als H_2S und $(CH_3)_2S$ entweiche, dass beim Auffangen in Natronlauge Natriumsulfid, Natriumsulphydrat und Polysulfide sich bilden, dass der Schwefelwasserstoff nicht quantitativ absorbiert werde, und dass die Natriumsulfidlösungen sich in Thiosulfat-, eventuell Sulfatlösungen umwandeln. Alkalilauge eignet sich also nicht zum Auffangen des Schwefelwasserstoffs. Andererseits werden Methylenblaulösungen durch Schwefelwasserstoff oder Thiosulfatlösungen zersetzt bezw. entfärbt. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse mit dem von Lindlay empfohlenen Lauth'schen Violett. Die von Lindlay vorgeschlagene Methode eignet sich daher wohl für den qualitativen Nachweis, aber ebenso wenig wie die Nitroprussidreaction für quantitative Bestimmungen. (Stahl u. Eisen 1902. 22, 333.)

Zur Frage der Prüfung,

Beurtheilung und Eintheilung von Giessereirohisen und Gusseisen.

Von B. Osann.

Der Verein amerikanischer Giessereifachmänner hat in neuerer Zeit oben genanntes Gebiet in Arbeit genommen, um zu einheitlichen Vorschriften zu kommen. Zunächst ist es West gelungen, eine öffentliche Verkaufsstelle für Normalproben von Gusseisen durchzusetzen. Die Proben bestehen aus zerkleinerten Drehspähnen, die aus besonders zu diesem Zwecke gegossenen Stücken hergestellt sind. Flaschen mit $\frac{1}{3}$ Pfd. Probegut mit Beigabe einer Analyse (Silicium, Mangan, Phosphor, Schwefel, Gesamtkohlenstoff, Graphit, Titan), ausgeführt von einer ersten Autorität, werden an Jedermann verkauft. An diesen Proben kann jedes Laboratorium seine Bestimmungsmethode controliren. Solche Proben giebt es für 4 verschiedene Roheisensorten, je nach niederen oder höheren Gehalten der einzelnen Bestandtheile. Weiter hat der Verein „Normalprüfungsmethoden für Gusseisen“ aufgestellt. Für die Proben sollen nicht Stücke abgeschlagen werden, sondern von derselben Schmelzung sollen gleichzeitig mit den Gussstücken in näher angegebener Weise wenigstens 3 Probestäbe in Formen gegossen werden. Die Prüfung bezieht sich auf Bruchfestigkeit, Zugfestigkeit und Analyse. Für letztere sollen Bohrspähne aus allen 3 Stäben genommen werden. West hat weiter vorgeschlagen, Giessereirohisen lediglich auf Grund der Analyse in 10 Stufen einzutheilen und zu benennen. Gegen die Eintheilung und Beurtheilung des Giessereieisens nach dem Bruchaussehen wird energisch Front gemacht; die Unzuverlässigkeit dieser Art der Probe wird mit Beispielen belegt. Auch wird wieder die Aufmerksamkeit auf die richtige Probenahme gelenkt. (Stahl u. Eisen 1902. 22, 316, 322.)

Zur Praxis von Chromat- und Manganat-Analysen.

Von W. Herz.

Bei der quantitativen Bestimmung von Chromaten durch Reduction zu Chromi-Ionen und Ausfällung mit Ammoniak empfiehlt Verf. als Reductionsmittel Hydrazinsulfat; die Reduction z. B. von Kaliumdichromat ist nach wenigen Minuten beendet, was an dem Uebergang der rothen Dichromat-Ionen in die grünen Chromi-Ionen kenntlich ist. — In derselben Weise lässt sich Hydrazinsulfat mit Vortheil zur Reduction von Manganaten verwenden. Das Ende der Reaction ist an dem Farbenumschlag von Violettroth zu schwach Rosa kenntlich. — Auch als Reductionsmittel zur Abscheidung von Gold und Platin aus ihrer Lösung lässt sich Hydrazinsulfat verwenden; doch fallen die erhaltenen Resultate häufig zu niedrig aus. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 949.)

Rübenanalyse nach Herles.

Von Bartos.

Verf. findet den Herles'schen Apparat zur Herstellung von für die heisse Wasserdigestion geeignetem Brei aus Rüben und frischen wie ausgesüßten Schnitten ganz ausgezeichnet und empfiehlt ihn auf das Dringendste. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1902. 26, 290.)

Die Alkalität der Rohzucker.

Von Herberger.

Auf Grund zahlreicher Versuche, deren Reihen fortzusetzen und abzuschließen er jedoch vorerst nicht in der Lage ist, spricht Verf. die Ansicht aus, dass Phenolphthalein, auch nach der neusten Vorschrift der Handels-Chemiker angewendet, durchaus unbrauchbar zur Alkalitätsbestimmung ist, da die Reaction schon durch geringe Mengen zahlreicher, in Rohzuckern vorkommender Salze und organischer Stoffe verhindert wird, so dass thatsächlich alkalische Rohzucker sauer erscheinen. (Centralbl. Zuckerind. 1902. 10, 552.)

Zur Orcin-Reaction auf Pentosen.

Von Manfred Bial.

Durch die Zufuhr Sauerstoff übertragender Substanzen, wie Eisenchlorid, wird die Abspaltung der mit Orcin grünen Farbstoff liefernden Substanz aus Pentosen wesentlich erleichtert, so dass man mit einem Reagens aus Salzsäure, Orcin und Eisenchlorid in bestimmten Verhältnissen Harn nur bis zum Aufsteigen der ersten Blasen zu erhitzen braucht, um bei Anwesenheit von Pentosen die charakteristische Färbung zu erhalten. Das Reagens wird binnen Kurzem käuflich zu haben sein. Dasselbe lässt sich durch Einhaltung anderer Concentrationsverhältnisse so gestalten, dass damit die Spaltung der gepaarten Glykuronsäuren zum Nachweise der Glykuronsäure leicht ausgeführt werden kann. (Allgem. medicin. Centralztg. 1902. 71, 231.)

Ueber den Nachweis von Indican im Harn.

Von Bertault.

Wenn neben Indican im Harn Jod vorhanden ist, was sich durch eine violette Färbung bei dem klassischen Verfahren zum Nachweis des Indicans im Harn anzeigt, verfährt Verf. folgendermassen: Nachdem man zum Harn wie bei dem klassischen Verfahren ein gleiches Volumen Salzsäure, einige ccm Chloroform und einige Tropfen Natriumhypochlorit in einem Rohre zugegeben hat, pipettirt man den angesäuerten Harn ab, wäscht das Rohr, welches das Chloroform enthält, mit destillirtem Wasser, um den grösssten Theil der Säure zu entfernen, und giebt einige Tropfen Kalilauge bis zur alkalischen Reaction zu. Die mehr oder weniger dunkle violette Färbung, die von Jod herrührt, verschwindet, und das Chloroform ist durch Indican blau gefärbt oder wird bei Abwesenheit desselben farblos. Man muss bekanntlich einen zu beträchtlichen Ueberschuss von Hypochlorit vermeiden. Nun kann aber der Harn wechselnde Mengen Jod enthalten, was den Zusatz des Oxydationsmittels unsicher macht: das Auftreten der Blaufärbung dient dann als Erkennungsmittel dafür, ob das Hypochlorit genügt, oder ob zu viel davon genommen ist. Man setzt eine abgemessene Menge Hypochlorit zu; sobald nach Zusatz von Kalilauge Blaufärbung eintritt, kann die Hypochloritmenge als gut angesehen werden. Wenn man die Blaufärbung nicht erhält, so nimmt man bei einer zweiten Probe die Hälfte weniger Hypochlorit. Dieses Verfahren lässt sich ebenfalls anwenden, wenn ein Harn neben Indican Brom enthält. (Journ. Pharm. Chim. 1902. 6. Sér. 15, 277.)

Die Empfindlichkeit der Alkaloid-Fällungsreagentien und ihre Fällungsgrenzen.

Von Ed. Springer.

Die Angaben der Literatur über Empfindlichkeit obiger Reagentien schwanken gewaltig, so dass Verf. sich zu einer Nachprüfung veranlasst sieht. Die Ergebnisse derselben hat er in ausführlichen Tabellen zusammengestellt, auf die hier verwiesen werden muss. (Apoth.-Ztg. 1902. 17, 201.)

Bestimmung des Kalis in Rüben, Hafer, Kartoffeln und Pflanzenaschen. Von J. Boes. (Apoth.-Ztg. 1902. 17, 201.)

6. Agricultur-Chemie.

Der Wurzelbrand der Zuckerrübe.

Von Kudelka.

Verf. bespricht diese Frage auf Grund mehrjähriger ausgedehnter Erfahrungen in Russland und kommt zu Schlüssen, die durchaus mit jenen Hollrung's und Kiehl's übereinstimmen. Die Angaben Frank's und Linhart's findet auch er zu weitgehend und theilweise übereilt und unrichtig. (Blätter Rübenbau 1902. 9, 83.)

Zuckerrohr aus Samen.

Von Landes.

Nach einer Mittheilung von Rouf, der seit 1838 Martinique bewohnt, sind Sprösslinge aus Zuckerrohr-Samen daselbst erst 1879 von Bagardelle zufällig bemerkt worden. An feuchten Plätzen kommen sie häufiger vor, als man bisher annahm, gehen aber, falls sie nicht umgepflanzt werden, fast ausnahmslos zu Grunde. Plangemäss gezüchtet wurden Samen und Pflanzen aus Samen erst seit 1885 in Java. (Sucr. indigène 1902. 59, 314.)

Ueber Melassenfutter.

Von Deutsch.

Verf. empfiehlt dieses Futter auch den Fabrikanten und Landwirthen Frankreichs auf das Dringendste und erwähnt, dass daselbst Petival schon 1830 und etwas später auch Decrombecque Melassenfutter hergestellt hätten, so dass Frankreich in dieser Sache die Priorität gebührt. (Journ. fabr. sucre 1902. 43, 12.)

Das Verfüttern von Melassen und Zucker war in England schon vor über 100 Jahren wohlbekannt, und in den Colonien seit undenklicher Zeit.

Keimversuche mit Rübensamen. Von Plahn. (Centralbl. Zuckerind. 1902. 10, 525.)

Zuckerfütterungs-Versuche. Von Grandeau. (Journ. fabr. sucre 1902. 43, 12.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Ueber eine Definition des Begriffes „Geheimmittel“.

Von Gustav Wendt.

Den Begriff „Geheimmittel“ definiert Verf. vom Standpunkte des ärztlichen sowie des pharmaceutischen Gewerbes, der allein hier in Frage kommen kann, folgendermassen: Ein Geheimmittel ist ein in fabrikatorischer Weise fertig gemachtes Heilmittel oder ein fabrikatorischer Heilmittel-Apparat, dem ohne authentische Beweise in gewerbsmässiger Anpreisung geheime bezw. besondere Heilkräfte zugeschrieben werden, die über das bisher Bekannte hinausgehen bezw. mit dem Facit der bisherigen Erfahrungen nicht in Einklang zu bringen sind. (Die medicin. Woche 1902, No. 10.)

Liquor Aluminiumi acetici.

Von Th. Meinecke.

Der Grund, dass der Liquor zuweilen die Weingeistprobe des D. A.-B. IV nicht hält und nach einiger Zeit gallertartig erscheint, liegt nach dem Verf. in einem Gehalte des verwendeten Calciumcarbonates an Magnesiumcarbonat. Um ein Präparat „levissimum“ zu erzielen, wird gefälltes Calciumcarbonat mit Magnesiumcarbonat versetzt. Das durch Umsetzung mit Aluminiumsulfat entstehende Magnesiumsulfat geht mit in den Liquor über, erhöht dessen specifisches Gewicht, und der durch Verdünnung eingestellte Liquor hat dann nicht den vorschriftsmässigen Gehalt an Aluminiumacetat. Schon $\frac{1}{2}$ Proc. Magnesiumsulfat, in einem vorschriftsmässigen Liquor gelöst, giebt mit Weingeist einen deutlichen Niederschlag. Das zur Darstellung des Liquor bestimmte Calciumcarbonat ist somit auf einen Gehalt an Magnesiumcarbonat zu prüfen. (Apoth.-Ztg. 1902. 17, 201.)

Mel und Mel depuratum des D. A.-B. IV.

Von H. Ley.

Die Bestimmung des Arzneibuches, dass eine Mischung aus 1 Th. Honig und 2 Th. Wasser ein spec. Gewicht nicht unter 1,111 haben dürfe, ist nach dem Verf. nicht berechtigt. Denselben lagen garantiert reine Naturhonige vor, deren Lösungen spec. Gewichte von 1,072, 1,090 und 1,095 zeigten. Auch die weitere Bestimmung, dass 1 cem obiger Mischung durch Zusatz von 5 cem Weingeist höchstens schwach getrübt werden dürfe, beanstandet Verf. Diese Prüfung habe nur dann Werth, wenn eine plumpe Fälschung mit Stärkesirup oder mit roher Melasse vorgenommen sei. Gute Kunsthonige, wie z. B. Centrine, hielten die Forderung sehr gut aus, während z. B. echter Haidehonig versagte. Aus gutem Kunsthonig dargestelltes Mel depuratum ist von solchem aus Naturhonig zur Zeit nicht mit Sicherheit zu unterscheiden. (Pharm. Ztg. 1902. 47, 227.)

Ueber den Werth verschiedener Lösungsmittel für Harnsäure.

Von A. Vicario.

Da sich die Anhäufung der Harnsäure im Organismus stets in verschiedener Weise durch Hyperacidität, besonders bei der Gicht zeigt, so hat man schon lange Zeit versucht, die Auflösung und Ausscheidung dieses Körpers durch chemische Lösungsmittel hervorzurufen. Verf. hat nun die Lösungsfähigkeit verschiedener Substanzen für Harnsäure experimentell untersucht. Die Harnsäure verhält sich wie eine zweibasische Säure und bildet neutrale harnsaure Salze $C_5H_2M_2N_4O_3$ und saure harnsaure Salze oder Biurate $C_5H_3M_2N_4O_3$. Die neutralen Salze kommen in der Natur nicht vor; sie sind unbeständig und gehen durch Kohlensäure in saure Salze über. Die neutralen harnsauren Salze des Kaliums, Natriums und Lithiums sind sehr löslich, ihre Löslichkeit ist aber geringer als die gewisser organischer harnsaurer Salze (Lysidin, Dimethylpiperazin). Das saure harnsaure Calcium ist bei 37° weniger löslich als bei gewöhnlicher Temperatur (18°), besitzt aber eine grössere Löslichkeit als das neutrale Calciumsalz. Das saure Kaliumsalz ist bei 37° löslicher als das saure Natrium- und das Lithiumsalz. Harnsaurer Urotropin und Piperazin sind 8 Mal löslicher als harnsaurer Lithium. Harnsaurer Lysidin löst sich 20 Mal, harnsaurer Dimethylpiperazin 23 Mal leichter als harnsaurer Lithium. Welche Säuren, mit den Basen verbunden, man auch zur Lösung der Harnsäure verwendet (Benzoësäure, Citronensäure, Weinsäure, Chinasäure etc.), das gebildete harnsaure Salz ist stets dasselbe, das harnsaure Salz nämlich der Base von dem in den Magen eingeführten Salze. Sidonal (chinasaurer Piperazin) giebt harnsaurer Piperazin, Uricedin (Gemisch aus Kaliumcarbonat, -citrat und -sulfat) harnsaurer Kalium, Urosin (chinasaurer Lithium) harnsaurer Lithium und Lycetol harnsaurer Dimethylpiperazin. (Journ. Pharm. Chim. 1902. 6. Sér. 15, 265.)

Ueber Bufonin und Bufotalin, die wirksamen Bestandtheile des Krötenhautdrüsensecretes.

Von Edwin S. Faust.

Die abgezogenen Häute der durch Chloroform getödteten Thiere (hauptsächlich Bufo vulgaris) wurden mit 96-proc. Alkohol 2—3 Wochen extrahirt, der aus der Lösung nach Entfernen des Alkohols verbleibende Rückstand mit Wasser ausgezogen, dann wieder in 96-proc. Alkohol

gelöst. Aus dieser Lösung krystallisirte nach hinreichender Concentration, reichlicher nach Zusatz von etwas Wasser, Bufonin aus. Dasselbe bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schneeweisse Nadeln oder derbere Prismen vom Schmp. 152° (corr.), ist stickstofffrei und von der Zusammensetzung $C_{34}H_{34}O_2$ (Mol.-Gew. nach Beckmann = 480 bezw. 477). Es löst sich leicht in Chloroform, Benzol und heissem Alkohol, schwerer in Aether, sehr wenig in kaltem Alkohol und Wasser, Säuren und Alkalien. Mit Chloroform und Schwefelsäure, sowie mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure entstehen ähnliche Reactionen wie bei Cholesterin. Beim Eindampfen mit Salzsäure und wenig Eisenchlorid bleibt aber nur ein schwach gelber Fleck. — Aus der oben erwähnten wässrigen Lösung wurde nach Ausfällung von Verunreinigungen mit Bleiessig, durch Fällung mit Kaliumquecksilberjodid, Zerlegung des Niederschlages mit frisch gefälltem Silberoxyd und Entsilbern mittels Schwefelwasserstoffes eine Lösung von Bufotalin gewonnen, das sich derselben durch Chloroform entziehen lässt und hieraus zunächst als Oel hinterbleibt, in 24—48 Std. aber zu einer spröden harzartigen Masse erstarrt. Dieselbe hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{23}O_5$, wahrscheinlich aber die verdoppelte Formel $C_{34}H_{46}O_{10}$. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Eisessig und Aceton, ziemlich schwer löslich in Wasser und Benzol, unlöslich in Petroläther. In Wasser lösen sich etwa 0,25 Proc. Die Verbindung löst sich leicht in wässrigen Alkalien, Natriumcarbonat und Ammoniak und bildet damit Salze, die in wässriger Lösung alkalische Reaction und schwache Opalescenz zeigen und stark bitter schmecken. Durch Baryum- bezw. Calciumchlorid entstehen in den Lösungen der Alkalisalze hellgelbe amorphe Niederschläge der entsprechenden Salze. Auch die Salze der Schwermetalle geben Fällungen, die aber nicht einheitlich sind. Ferner wird Bufotalin durch Tannin gefällt. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, giebt es auf Zusatz von Bromkalium eine dunkel braun-rothe Färbung. Durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure lässt sich Bufonin in einen dem Bufotalin ähnlichen Körper überführen. Bufotalin schliesst sich in seiner physiologischen Wirkung vollständig den Körpern der Digitalingruppe an, Bufonin wirkt ähnlich, aber schwächer. Verf. hält das Bufonin für einen dem Cholesterin verwandten Körper und hat auch aus Cholesterin auf nicht angegebene Weise eine Verbindung von ähnlicher physiologischer Wirkung darstellen können. (Arch. experiment. Pathol. 1902. 47, 278.)

Ueber Mel depuratum. Von H. Kühl. (Pharm. Ztg. 1902. 47, 228.)

Ueber Aschengehalte von Drogen aus dem Pflanzenreiche. Von R. Hauke. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1902. 40, 285.)

Ueber die Anwesenheit von Chlorderivaten in den Bijoddithymolen (Aristolen) des Handels. Von H. Cousin. (Journ. Pharm. Chim. 1902. 6. Sér. 15, 274.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Liefert das Pankreas ein

Dextrose spaltendes, Alkohol und Kohlensäure bildendes Enzym?

Von Maximilian Herzog.

Verf. suchte die Frage, ob die zuckerzerstörende Eigenschaft des Pankreas auf dem Vorhandensein eines glykolytischen Fermentes beruht, dadurch der Lösung näher zu bringen, dass er Presssaft aus diesem Organe unter Cautelen, welche dem Einflusse des Trypsins entgegenwirken sollen, auf Dextrose einwirken liess und auf die zu erwartenden Gährungsproducte fahndete. Alkohol konnte dabei niemals sicher nachgewiesen werden, nur in Spuren eine Jodoform liefernde, die Denigès'sche Acetonreaction nicht gebende Substanz. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 2, 102.)

Ueber das Vorkommen

gemischter Fettsäure-Glyceride im thierischen Fette.

Von Willy Hansen.

Verf. hat aus Hammel- und Rindstalg, nach Abpressen der flüchtigen Glyceride, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und zuletzt aus Aether ein Glycerid vom constanten Schmelzpunkt 62,5° erhalten, das nach Verseifungszahl (195,65) und Schmelzpunkt der daraus gewonnenen Fettsäuren (64°) kein Tristearin, sondern Distearopalmitin ist. Aus den im Aether gelöst gebliebenen Antheilen wurden ferner noch Dipalmitostearin, Dipalmitoolein und Stearopalmitoolein gewonnen. Für diese ergab sich:

	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl
Dipalmitostearin	55°	200,2	—
Dipalmitoolein	48°	202,7	30,18 Proc.
Stearopalmitoolein	42°	195,0	29,31

(Arch. Hyg. 1902. 42, 1.)

Ueber synthetische Bildung der Harnsäure im Thierkörper.

Von Hugo Wiener.

Verf. hatte früher festgestellt, dass isolirte Organe, besonders Leberbrei, Harnsäure zu bilden vermögen, und zwar besonders aus alkoholischen Extracten solcher Organe. Er suchte nun zu ermitteln, welche Vorstufe wohl in solchen Extracten vorhanden sei. Der directe Weg führte zunächst nicht zum Ziele, da das als wirksam vermuthete Glykokoll nicht in

Harnsäure übergeführt wurde. Es wurde nun zunächst bei Vögeln, denen ja ein stärkeres Vermögen zur synthetischen Harnsäurebildung innewohnt als Säugethieren, ermittelt, welche Substanzen eine Vermehrung der ausgeschiedenen Harnsäure herbeiführen. Als stickstoffhaltige Componente wurde Harnstoff zugeführt, der für sich nur eine geringe Harnsäurevermehrung bedingt. Für die stickstofffreien Componenten wurde zuvor durch besondere Versuche festgestellt, dass sie nicht durch Verursachung vermehrten Eiweisszerfalles wirken, und dass auch die diuretische Wirkung allein die etwa beobachtete Vermehrung nicht erklären kann. Von Verbindungen mit 3-atomiger Kohlenstoffkette bewirkten Glycerin, Milchsäure, Brenztraubensäure, Hydracrylsäure, Glycerinsäure, Malonsäure, Tartronsäure, Mesoxalsäure zum Theil erhebliche Vermehrung, nur Propionsäure blieb ohne Wirkung. Von Verbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen erwies sich nur β -Oxybuttersäure als einigermaßen wirksam. Am intensivsten wirkten die zweibasischen Säuren, und isolirte Organe vermochten überhaupt nur aus solchen Harnsäure zu bilden. Verf. schliesst daraus, dass der eigentlichen Synthese eine Ueberführung in solche vorausgehe, und dass nur solche Verbindungen zum Aufbau der Harnsäure verwendet werden können, die durch oxydativen Abbau in zweibasische Säuren mit 3 Kohlenstoffatomen übergehen. Derartige Verbindungen können, wie weitere Versuche ergaben, durch Fütterung mit Fett oder Kohlenhydraten zugeführt werden. Versuche am Menschen zeigten eine leichte Vermehrung der Harnsäuremenge nach Zufuhr von Milchsäure und Malonsäure, nicht aber von Natriumacetat. Beim isolirten Organ (Leberbrei vom Rinde) ergab sich nunmehr Bildung von Harnsäure aus Tartronsäure und deren Ureid, der Dialursäure. Erstere führte insbesondere bei Gegenwart von Harnstoff die Bildung herbei, während bei Dialursäure ein derartiger Unterschied nicht besteht. Aus Milchsäure, Glycerin, Malonsäure und deren Ureid vermag Leberbrei keine Harnsäure zu bilden. Verf. schliesst hieraus, dass zwar Milchsäure, worauf manche früheren Untersuchungen hinweisen, das wesentliche stickstofffreie Bildungsmaterial der Harnsäure sei, dass sie aber zunächst in Tartronsäure übergehen muss. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 2, 42.) *sp*

Stoffwechselproducte des Chinins.

Von Adolf Merkel.

Aus dem Harn von Hunden, denen Chinin gegeben war, liess sich von anormalen Producten nur ein basischer Körper isoliren, der (noch unrein) bei 183° zu schmelzen beginnt und bei 202° vollkommen geschmolzen ist. Die nicht ganz übereinstimmenden Analysen zweier Präparate des Platindoppelsalzes führten annähernd zu der Formel $C_{23}H_{22}N_2O_2$; jedenfalls ist die Substanz an Kohlenstoff reicher, an Wasserstoff ärmer als Chinin. Der Menge nach betrug sie nur 12—14 Proc. des angewandten Chinins, der Rest muss im Organismus völlig zerstört worden sein. (Arch. experiment. Pathol. 1902. 47, 165.) *sp*

Zur Kenntniss des Kreuzspinnengiftes.

Von Hans Sachs.

Durch Maceration von Kreuzspinnen mit 10 Proc. Kochsalz enthaltendem Toluolwasser wird ein ausserordentlich wirksames Hämolyisin gewonnen, das schon bei Zimmertemperatur und einem gewissen Ueberschuss fast momentan rothe Blutkörperchen des Menschen und verschiedener Thierarten löst. Die Empfindlichkeit der Blutkörper der einzelnen Arten zeigt aber grosse Schwankungen, und einige Thierarten sind völlig unempfindlich. Es liess sich nun mit aller Schärfe nachweisen, dass die Blutkörperchen der empfindlichen Arten bzw. ihre Stromata das Arachnolysin, wie das wahrscheinlich mit einem von Kobert beobachteten Toalbumin identische Gift genannt wird, binden, die der unempfindlichen aber nicht. Dass das Gift zu den Toxinen gehört, wurde ferner durch Herstellung eines Antitoxins in der üblichen Art erwiesen. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 2, 125.) *sp*

Ueber die Sero-Antitoxicität des Alkohols bei der Tuberkulose und über die ev. Anwendung des Alkohols in der Therapie der Tuberkulose.

Von St. Mircoli.

Verf. ermittelte durch Versuche mit dem wässrigen Tuberkulin Maragliano's, dass Blutserum nach dem Genusse von Alkohol zwar in geringerem Grade als spezifisches Antiserum, aber deutlich mehr als normales Serum jenem Toxin entgegenwirkt. (Münchener medicin. Wochenschr. 1902. 49, 353.) *sp*

Weitere Mittheilungen über das Aspirin.

Von Sigmund Merkel.

Aspirin ist bei allen Erkrankungen verwendbar, bei welchen bisher Salicylsäure und deren Natriumsalz Verwendung fanden. Besonders gute Erfolge zeigten sich bei acuten Gichtanfällen, weniger gute bei chronischer Gicht. Bei Neuralgien wirkt Aspirin wie alle anderen Mittel nur zeitweilig. Auch bei Ischias und Lumbago sah Verf. keine hervorragenden Erfolge. (Münchener medicin. Wochenschr. 1902. 49, 353.) *sp*

Einige Bemerkungen über Kieselsäure.

Von Hugo Schulz.

Verf. stellt gewisse Beziehungen zwischen dem Bindegewebsgehalte verschiedener thierischer und menschlicher Gewebe und dem Gehalte an Kieselsäure fest. Der Gehalt der Gewebe an letzterer ist um so höher, je jugendlicher das Individuum ist, am allerhöchsten bei Embryonen. Diese Verhältnisse weisen auf die Möglichkeit der therapeutischen Verwendung von Kieselsäure hin, die ja hiernach zu den normalen Bestandtheilen des Gewebes zu rechnen ist. (Münch. med. Wochenschr. 1902. 49, 440.) *sp*

Pankreas- und Lebererkrankung ohne Glykosurie; günstiger Einfluss des Pankreatins und Pankreons. Von Lenné. (D. med. Wochenschr. 1902. 28, 192.)

Die Anilinfarben als Eiweissfällungsmittel. Von Martin Heidenheim. (Münchener medicin. Wochenschr. 1902. 49, 437.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Der Alkohol als Händedesinfectionsmittel.

Von R. Schäffer.

Dass es mit keinem der bekannten Mittel gelingt, die Hände keimfrei zu machen, wird bestätigt. Keimarmuth wird am besten durch die Heisswasser-Alkohol-Behandlung erzielt. Verf. befürwortet hierfür die Verwendung von absolutem Alkohol, denn auch die desinficirende Fähigkeit des 50-proc. Alkohols reicht nicht aus, Keime von der Resistenz der Eitererreger innerhalb der praktisch in Betracht kommenden Zeit abzutöden. Der absolute Alkohol aber wirkt wesentlich durch Schrumpfung und Härtung der Haut, sowie durch sein Fettlösungsvermögen. (Berl. klin. Wochenschr. 1902. 39, 185, 219.) *sp*

Die Lebensdauer des Tuberkelbacillus in Käse.

Von F. C. Harrison.

Versuche in der Schweiz haben gezeigt, dass in einem dort ungefähr nach Art der Cheddar-Käse bereiteten Käse die Tuberkelbacillen weit länger lebensfähig blieben als in Schweizer-Käse, in welchem sie zwischen dem 33. und 40. Tage abstarben. Die Annahme lag nahe, dass in dem Cheddar-Käse, wie er in seiner Heimath bereitet wird, die Verhältnisse anders sein könnten, und dies haben in der That die vorliegenden Versuche bestätigt. In solchem Käse waren die Tuberkelbacillen nach 62 bis 70 Tagen sicher abgetödtet, aber schon vorher entweder an Zahl verringert oder in der Virulenz erheblich geschwächt. (Centr. Bakt. 1902. 31, 250.) *sp*

Versuche über Formalindesinfection von Eisenbahnwagen. Von Hans Reichenbach. (Ztschr. Hygiene 1902. 39, 428.)

Zur Aetiologie der sogenannten Fleischvergiftungen. Von Bernhard Fischer. (Ztschr. Hygiene 1902. 39, 447.)

Ueber die Constanz der Sporenkeimung bei den Bacillen und ihre Verwendung als Merkmal zur Artunterscheidung. Von Georg Caspari. (Arch. Hyg. 1902. 42, 71.)

Ueber die Verunreinigung des städtischen Hafens und des Flusses Akerselven durch die Abwässer der Stadt Christiania. Von Axel Holst, Magnus Geirsvold und S. Schmidt-Nielsen. (Arch. Hyg. 1902. 42, 153.)

Weiteres über Tetanuskeime in der käuflichen Gelatine. Von Schmiedicke. (D. med. Wochenschr. 1902. 28, 191.)

12. Technologie.

Zur Herstellung

von schwefelsaurem Ammoniak auf Destillations-Kokereien.

Von K.

Die Weltproduction von Ammoniumsulfat wird für 1900 auf 493 000 t geschätzt. Daran ist Deutschland mit 120 000 t theilhaftig. Die Hauptmenge davon liefern die Gasfabriken, die Kokereien mehr als $\frac{1}{3}$ davon. In anderen Ländern ist der Antheil der Kokereien an der Gesammtzeugung weit geringer. Verf. berichtet über den heutigen Stand der Gewinnung auf Kokereien. Der Ammoniakgehalt des Gaswassers schwankt je nach Beschaffenheit der Kohle und je nach Art der Destillation. Derselbe ist meist geringer in dem Gaswasser der Destillationskokereien als in dem der Gasfabriken. Die Austreibung der flüchtigen Ammoniumverbindungen geschieht durch Wärme, die des gebundenen Ammoniaks durch Aetzkalk. Die neueren, hierfür benutzten Apparate sind Destillationsapparate mit continuirlichem Betrieb, Dampfheizung und Colonnensystem. Zuerst muss mit den flüchtigen Verbindungen Kohlensäure ausgetrieben werden, um später die Bildung von Calciumcarbonat und damit Verstopfungen zu verhüten. Beim Colonnensystem kommt das Gegenstromprincip zur Anwendung. Der Kalkzusatz beträgt ca. 10 Proc. des Gewichtes an erhaltenem Ammoniumsulfat. Die Zuführung des am besten frisch abgelöschten Kalkes in den Destillationsapparat geschieht in gewissen Intervallen meist mit einer Handpumpe. Verf. beschreibt dann eine neue direct wirkende Dampfmaschine mit Rührvorrichtung und eigenartigem Vertheilungsventil. Die Absorption der Ammoniakdämpfe geschieht mit

Schwefelsäure von 42—45° Bé. und zwar jetzt in sogen. offenen Kästen. Die nicht absorbirten schädlichen Gase (Schwefelwasserstoff und Kohlensäure) werden durch eine weite über dem Tauchrohr befindliche und in die Säure eintauchende Glocke abgefangen und weggeführt. Die Entleerung der Sättigungskästen geschieht in Deutschland durch Ausschöpfen des Salzes mit Schöpflöffeln. Verf. bespricht neuere Vorschläge der continüirlichen mechanischen Austragung des Salzes. Zur Erzielung reinen Salzes darf dasselbe nicht zu lange in den Sättigungskästen bleiben, und es sollte ausgeschöpft werden, bevor vollständige Neutralisation bezw. Uebersättigung eintritt. Das ausgeschöpfte Salz gelangt auf die Abtropfbühne, dann in eine Centrifuge und wird, um hochprocentiges Salz zu erzielen, auf einer Feuerung gedarrt. (Glückauf 1902. 38, 237.) u

Diffusion unter Kalkzusatz.

Von Andrlík.

Weitere Versuche über dieses Verfahren haben die Anschauung bestätigt, dass es keinerlei chemischen oder technischen Vortheil bieten kann. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1902. 26, 281.) λ

Abraham's Schlammpressen.

Von Brandt.

Diese Pressen sollen allen bisher bekannten weit überlegen sein und schon bei Anwendung von 75 Proc. des Schlammgewichtes an Wasser eine Aussüßung des Schlammes auf 0,6—0,8 Proc. Zucker ermöglichen. (Centralbl. Zuckerind. 1902. 10, 555.) λ

13. Farben- und Färberei-Technik.

Fortschritte auf dem Gebiete der Wollenechtfärberei.

Von C. H.

In der Wollenechtfärberei hat der Concurrenzkampf zwischen künstlichem und natürlichem Indigo mehr und mehr an Ausdehnung und Interesse gewonnen, und gegenüber der skeptischen Aufnahme, der das Kunstproduct anfangs begegnete, kann man heute schon mit ziemlicher Sicherheit voraussehen, dass es die Oberhand gewinnen wird, da es an Reinheit und Schönheit der Nüance das Naturproduct um ein Bedeutendes übertrifft. Die neueren Marken lassen auch an leichter Reducirbarkeit und Ergiebigkeit nichts zu wünschen, so dass auch die Preisfrage sich zu ihren Gunsten entscheidet. Die Nachricht, dass das preussische Kriegsministerium die Verwendung von künstlichem Indigo für Infanterierocktüch und Molton obligatorisch machen wollte, ist dahin präcisirt, dass die betreffenden Vorlagen mit synthetischem Indigo hergestellt sein werden, es aber den Fabrikanten freisteht, auch Pflanzenindigo zu verwenden. Was nun, wenn der verlangte reine Farbton mit Pflanzenindigo nicht zu erreichen ist? Die Chancen für ausgedehntere Verwendung des künstlichen Indigos sind noch bedeutend dadurch gestiegen, dass die Höchster Farbwerke die Fabrikation in grossem Maassstabe aufgenommen haben und mit sehr guten und brauchbaren Präparaten auf dem Markt erschienen sind: Indigo G für Gährungsküpe und Indigo I für Hydrosulfitküpe. Letzteres calculirt sich auf der verbesserten Hydrosulfitküpe der Farbwerke unter Verwendung von Leimabkochung sehr gut; hellere Nüancen werden besser auf einer (gegen Phenolphthalein) schwach alkalischen oder neutralen, dunklere auf einer sehr schwach sauren Küpe hergestellt.

Eine weitere Neuerung der Höchster Farbwerke für die Küpenfärberei ist die Vorbehandlung der Wolle mit Säure oder sauren Salzen; nach Ansicht der Farbwerke werden die zum Grundfärb von Indigo gebrauchten sauren Azofarbstoffe durch die Küpe reducirt und sind daher zwecklos; nur die für sie gebrauchte Säure wirkt, und daher soll ein Vorkochen mit Säure ohne Farbstoff ebenso wirksam sein.

Andere neue blaue Theerfarbstoffe für die Echtwollfärberei sind nicht in den Handel gekommen. Neben Alizarinblau und Indigo kommen wie seither die verschiedenen Marken Anthracenblau, Alizarin-Cyanin und Säurealizarinblau und für lebhaftere Töne Alizarinsaphirol und Alizarinreinblau zur Verwendung. Für Grün sind nach wie vor die Cöruleine, Alizarin grün, Alizarincyanin grün, Diamantgrün und für schöne lebhaftere Nüancen Brillant Walkgrün von Leopold Cassella & Co. in Gebrauch. Neue gelbe Producte sind Flavazin L (Höchst) und Domingochromgelb G (Mühlheim). Die einzige im Laufe des Jahres wesentlich bereicherte Alizaringruppe ist die der Höchster Säurealizarine, zu der Säurealizarin-grau, -granat R, -schwarz R und -blauschwarz hinzukamen.

Das Gebiet der Modefarben bietet wenig Neues. Als blaues Element wird Indigo mehr und mehr bevorzugt, da die mit künstlichem Indigo in der Hydrosulfitküpe erhaltenen Bläuen an Reinheit nichts zu wünschen übrig lassen. Auch Indigoraffinade ist hierfür in Gebrauch. Daneben kommen Alizarinsaphirol und -reinblau wegen ihrer reinen und klaren Nüance in Betracht. Das zu den Modefarben zu zählende Feldgrau der deutschen Armee stellt wegen seiner schwer definirbaren Grundfarbe ziemlich hohe Anforderungen an die Sorgfalt und Fachkenntniss des Färbers. Weniger Schwierigkeiten macht bezüglich Herstellung der Grundfarbe die jetzt zum ersten Male aus-geschriebene Melange der Meldereiter-Uniform, welche dem bekannten

Forstgrün oder Forstgrau ähnelt und aus ca. 45 Proc. eines fahlen bläulichen Grün und 55 Proc. Weiss besteht.

Für Echtschwarz auf loser Wolle kommt neben Alizarinschwarz und Diamantschwarz das Cassella'sche Anthracenchromschwarz immer mehr in Aufnahme. Es besitzt gegenüber Alizarinschwarz den Vorzug, dass es weniger Farblack auf der Faser absetzt, was für die Spinnbarkeit der Wolle günstig ist. Vor Diamantschwarz hat es die schönere Nüance voraus. Nach einer neueren Verfügung des preussischen Kriegsministeriums ist es zum Färben der Militärtüche zugelassen. Ausser den 3 genannten Producten kommen noch Chromotropschwarz (Höchst), Chrompatentschwarz (Kalle) und verschiedene andere Schwarze zur Verwendung. Blauholzschwarz steht nunmehr auf dem Aussterbe-Etat.

Unter den Beizverfahren ist zu nennen das mit Metachrombeize, die sich bekanntlich aus neutralem Chromat und Ammoniumsulfat zusammensetzt und durch Entweichen von Ammoniak beim Kochen wirksam wird. Zu den vielen Reductionsmitteln für Chromsäure sind neue (mit zum Theil hochklingenden Namen) zugekommen, z. B. Egalin (Knab & Lindenhayn, Grünroda) und Vegetalin (Lehmann & Voss, Hamburg). Im Uebrigen sind Weinstein, sowie Milchsäure und ihre Derivate am meisten hierfür gebraucht; Oxalsäure hat sich als ganz ungeeignet erwiesen. Dagegen hat sich Lignorosin wohl in Folge seines niedrigen Preises behauptet. — In der Stückfärberei ist die Herstellung von Eisensumachschwarz mit Hilfe von künstlichen Farbstoffen als wichtige Neuerung zu verzeichnen. Dem Eisenblauholzschwarz wurde bekanntlich noch vielfach vor den künstlichen Farbstoffen trotz deren grösserer Echtheit und einfacherer Arbeitsweise der Vorzug gegeben, weil es der Waare einen besseren Griff und oft nicht unbedeutende Gewichtsvermehrung gab. Diese für manche Stoffe werthvolle Eigenschaft des Eisenblauholzschwarz beruht auf der Eigenschaft der färbenden, sowie der nicht-färbenden Extractivstoffe des Blauholzes, auf der Faser mit Metalloxyden fest haftende Lacke zu bilden. Die Versuche, das Gleiche mit Gerbstoffen, künstlichen Farbstoffen und Metallsalzen zu erreichen, sind über Erwarten günstig ausgefallen. Producte, die sich dafür sehr gut eignen und bereits verschiedentlich angewendet werden, sind Naphthylblauschwarz N und Naphthylaminschwarz R, beide von Leop. Cassella & Co. Für Blau auf Stück kommen neben Indigo und theils in Verbindung damit blaue Alizarinfarbstoffe zum Nachchromiren und direct-färbende Echtblau zur Verwendung. Ein neueres Product letzterer Art ist Periwollblau von Cassella, das in 2 Marken B und G herauskommt und sich wegen seines guten Egalisierungsvermögens und guter Reibechtheit schon verschiedentlich Eingang in die Herrenconfectionsstoff-Färberei verschafft hat. Der Farbstoff kommt auch für Modefarben in Betracht, desgleichen die oben genannten neuen Säurealizarin-Farbstoffe, besonders Säurealizarin-grau G.

Aehnliche Effecte wie durch Verwendung gebeizter und ungebeizter Wolle neben einander zur Herstellung von Melangen im Stück werden neuerdings auch durch Mischen von chlorirter und unchlorirter Wolle erzeugt; aber eine besondere Bedeutung haben diese Melangen nicht erreichen können. Dagegen sind die Vigoureux-Artikel in Zunahme begriffen, und die meisten Kammzugfärbereien nehmen auch den Kammzug-Druck auf. (Oesterr. Wollen- u. Leinen-Ind. 1902. 22, 308.) x

Neue Farbstoffe.

Immedialdirectblau B pat. von Leop. Cassella & Co. ist ein neuer Schwefelfarbstoff, welcher Baumwolle im schwefelnatriumhaltigen Bade direct blau färbt. Es ist etwas weniger lebhaft als die durch Dämpfen entwickelten Immedialblau C und CR derselben Firma, giebt dafür aber schon in directer Färbung volles Indigo blau von ebenso vorzüglicher Wasch-, Licht- und Säureechtheit wie jene Marken. Durch Ueberfärben mit geringen Mengen basischer Farbstoffe kann es in einfacher Weise und ohne Beeinträchtigung seiner Echtheit geschönt werden. Auch ist es vorzüglich als Untergrund für Küpenfärbungen geeignet, indem es wie gewöhnlich mit Schwefelnatrium gefärbt und dann in der Indigo-Küpe übersetzt wird. Immedialdirectblau B ist zum Färben aller Arten von Baumwollwaren, wie loser Baumwolle, Garn, Gewebe, mercerisirter Baumwolle, ferner von Leinengarn und Leinen- und Halb-leinen-Stückwaare geeignet. Die Vorschrift für Baumwollgarn lautet: Ansatzbad: 6—14 Proc. Immedialdirectblau B, 2 Proc. calc. Soda, 8 bis 18 Proc. kryst. Schwefelnatrium, 2 Proc. Türkischrothöl, 20—25 Proc. Kochsalz; das abgekochte Garn wird in dem kochendheissen Bade unter zeitweiligem Umziehen etwa 1 Std. gefärbt, abgequetscht und sofort gut gespült. Auf dem alten Bade, das nur zum Theil erschöpft ist, wird unter Zusatz von etwa 5—10 Proc. Immedialdirectblau B und verhältniss-mässigen Mengen der übrigen Zusätze weiter gefärbt. Eine Nachbehandlung der Färbungen ist nicht erforderlich. Zur Erhöhung der Schönheit der Nüance seift man die gründlich gespülten Färbungen mit etwa 3 Proc. Seife und 3 Proc. Soda, oder man behandelt auch zum gleichen Zwecke im heissen Bade mit Chrom-Kupfer (1½ Proc. Kaliumbichromat, 1½ Proc. Kupfervitriol und 3 Proc. Essigsäure) nach. Für das Färben in mechanischen Apparaten ist eine besondere Marke Immedialdirectblau B extra concentrirt, welche leichter löslich und nahezu doppelt so stark wie die andere ist, im Handel.

Immedialreinblau Pulver pat. von Leopold Cassella & Co. ist der bereits in Teigform bekannte Farbstoff dieser Firma; in doppelter Concentration kommt er auch als Immedialreinblau Pulver conc. pat. in den Handel. Die verschiedenen Marken, welche sich durch ihre besonders lebhaft, methylenblauartige Nuance auszeichnen, werden nach Art der übrigen Schwefelfarben, jedoch in lauwarmen Bädern auf Baumwoll- und Leinen-Waaren gefärbt. Bei hohen Ansprüchen an Licht- und Waschechtheit empfiehlt sich eine Nachbehandlung der Färbungen mit Chromkali wie vorstehend für Immedialdirectblau angegeben. Auch können sie zur Erzielung besonders lebhafter Nuancen im kalten, mit Essigsäure angesäuerten Bade mit basischen Farbstoffen übersetzt werden. Ferner kann Immedialreinblau mit Immedialdirectblau B zur Erzeugung besonders schöner, satter Indigo-Nuancen combinirt werden. *z*

14. Berg- und Hüttenwesen. Neuere Roheisenmischer.

Von Nockher.

Die Vorzüge der Roheisenmischer bestehen darin, dass mit Hülfe eines solchen Apparates die periodischen oder zufälligen Unregelmäßigkeiten in der Lieferung der Hochöfen ausgeglichen werden. Tritt im Stahlwerk eine Stockung ein, so hebt der Mischer die ganze Menge Eisen flüssig auf, auch z. B. während der Sonntagsruhe, während sonst die Eisenmassen vergossen und nachher wieder umgeschmolzen werden mussten. Die Gleichmässigkeit in der chemischen Zusammensetzung, sowie in den Temperaturverhältnissen des Roheisens, die durch den Mischer erzielt werden kann, bietet eine Garantie für Regelmässigkeit der Arbeit im Stahlwerke und Gleichmässigkeit der Qualität des Stahles. Die Blasedauer der Chargen ist gleichmässiger und kürzer, die Mehrleistung beträgt 6—10 Chargen in 24 Std. Die Ausmauerung der Converter wird bei Verarbeitung eines Roheisens von gleichmässiger Beschaffenheit weniger angegriffen. Der Mischer leistet namentlich gute Dienste bei unregelmässigem Hochofengang. Abstiche ungleicher Zusammensetzung geben im Mischer Eisen von grosser Gleichmässigkeit. Der Mischer wird vielleicht auch in grossen Giessereien (Röhren etc.) mit Erfolg gebraucht werden können. In Deutschland steht eine ganze Reihe Mischer bereits in Betrieb, deren Aufnahmefähigkeit 200—250 t beträgt. Die Mischer werden als Kippmischer und als Rollmischer gebaut. Beide Arten sind durch Zeichnungen genau erläutert. Die Kippmischer ruhen auf zwei Sattelstücken, die eine Walze umschliessen, die Bewegung geschieht durch eine hydraulische Kippvorrichtung; sie sind bis zur Schlackenzone mit Magnesitsteinen ausgemauert. Die Form der Rollmischer besteht aus Kugel- und Cylinderabschnitten. Der Rollmischer ruht auf Rollenlagern, das Kippen wird mittels Schnecke und Zahnrad durch einen Elektromotor besorgt. Die Ausmauerung besteht ganz aus Magnesitsteinen. Der Rollmischer hat den Vorzug vor dem Kippmischer, dass er einen geringeren Kraftverbrauch im Betriebe zeigt, das Anlagecapital ist allerdings grösser. Vergleichsergebnisse des Stahlwerkes Hoesch zeigen mit und ohne Mischer eine Ersparniss von M 1,92 pro 1 t Stahl. (Stahl und Eisen 1902. 22, 307.) *u*

Die Gobde'sche Methode der Laugerei mit Bewegung.

E. Gobde hat eine „neue“ Methode zur Laugung feiner oder schlammiger Erze und der Trennung der Lösung von dem Erze erfunden. Bei Telluriden und Sulfiden lässt sich durch Cyankaliumlösung um so mehr Gold gewinnen, je feiner die Erze zerkleinert sind, dagegen lassen sich talkige oder sehr feine Erze durch Percolation nicht mehr befriedigend laugen. Für diese soll der Gobde-Process dienen. Das Verfahren wird in einem runden, ebenso breiten wie hohen Gefässe ausgeführt. Das Erzmehl wird in Cyankaliumlösung in dem Bottich aufgeführt durch einen von unten nach oben aufsteigenden und durch einen falschen Boden eintretenden Strom frischer Lösung. Am oberen Rande fliesst die goldhaltige Lauge vollkommen klar ab. Der Rührer befindet sich fast am Boden, er rotirt um eine senkrechte Achse. Zur Beschleunigung der Goldlösung kann von unten auch Luft eingeblasen werden, ferner wird die erste Lauge später durch schwächere, diese durch Wasser ersetzt; schliesslich werden die entgoldeten Schlämme durch ein Stichloch am Boden hinausgespült. Die anzuwendende Menge der Lösung schwankt je nach dem spec. Gewicht des Erzes zwischen 1,2 und 5 Th. (Eng. and Mining Journ. 1902. 73, 321.) *u*

16. Photochemie. Photographie.

Acetonsulfit, ein neues Präservativ für Entwickler.

Von J. McIntosh.

Unter dem Namen „Acetonsulfit“ haben die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, eine Substanz eingeführt, die als Präservativmittel dem Natriumsulfit und dem Kaliummetabisulfit gegenüber gewisse Vortheile besitzt. Sie ist sowohl in fester wie in flüssiger Form gut haltbar, schützt die Entwicklerlösung vor der Zersetzung und die Gelatineschicht gegen Farbschleier und ist so leicht löslich, dass man concentrirte 50-proc. Lösungen aus dem Salze her-

stellen kann. Verf. hat diese Substanz mit sehr gutem Erfolge praktisch verwendet. Sie kann in allen Vorschriften an Stelle von Natriumsulfit oder Kaliummetabisulfit verwendet werden; 5 Th. Acetonsulfit in fester Form sind die Aequivalentmenge für $3\frac{1}{2}$ Th. Kaliummetabisulfit und für 40 Th. Natriumsulfit. Verf. pflegt seine Entwicklerlösungen im Verhältniss von $2\frac{1}{2}$:100 mit Acetonsulfit anzusetzen, selbst den Pyrogallol-Entwickler, der, in 10-proc. Lösung aufbewahrt, nach einiger Zeit eine hell purpurne Färbung annimmt, aber ohne die Gelatineschicht der Negative zu färben. Bei den neueren Entwicklern scheint sogar schon ein Verhältniss von Acetonsulfit zur Entwicklerlösung wie 1:100 zu genügen. Beim Entwickeln von Bromsilberpapier mit einem der neueren Entwickler + Acetonsulfit erhält man schöne graue und schwarze Töne, mit Pyro-Soda oder Pyro-Potasche + Acetonsulfit braune Töne. (Photography 1902. 14, 186.) *f*

Weiteres zur Theorie der Solarisation.

Von Lüppe-Cramer.

Die Solarisation (Umkehrung des Bildes bei langer Belichtung) wurde neuerdings durch einen behinderten Entwicklungsmechanismus zu erklären versucht; in Folge von Gerbung der Gelatine durch das bei der Solarisation abgespaltene Brom sollte die Entwicklerlösung verhindert werden, in die Tiefe der Schicht einzudringen. Diese Theorie bezeichnet Verf. als vollkommen unbewiesen und ausserdem als unfruchtbar, da auch Collodiumplatten, Daguerrotypplatten und die Moser'schen Hauchbilder die Erscheinung der Solarisation zeigen. Auch die ältere Solarisationstheorie, welche eine Oxydation des bei kurzer Belichtung entstehenden Subhaloids zu Oxyd + Bromid, bezw. zu Oxybromid bei solarisirender Belichtung postulirt, darf bezweifelt werden, seitdem V. Schumann auch im Wasserstoff und im Vacuum Solarisation beobachtet hat. Die Angaben Abney's und anderer Forscher über besondere Wirkungen im weniger brechbaren Theile des Spectrums wurden schon 1878 von H. W. Vogel zurückgewiesen; auch Verf. konnte bei seinen Versuchen niemals eine Wirkung des rothen Spectrumendes bemerken, welche irgendwie principiell verschieden von der des blauen gewesen wäre. Auch abgesehen von den speciellen Wirkungen im Spectrum ist die Oxydationstheorie der Solarisation sehr wenig begründet. Für weitere Untersuchungen ist die Thatsache von Wichtigkeit, dass nicht nur bei chemischer, sondern auch bei physikalischer Entwicklung Solarisation eintreten kann. Ob die chemisch veränderte Substanz des normalen latenten Bildes sich von der des solarisirten nur quantitativ oder auch qualitativ unterscheidet, dürfte schwer festzustellen sein. (Phot. Corr. 1902. 39, 134.) *f*

Vergiftung durch Chloroxyd und Chlordioxyd.

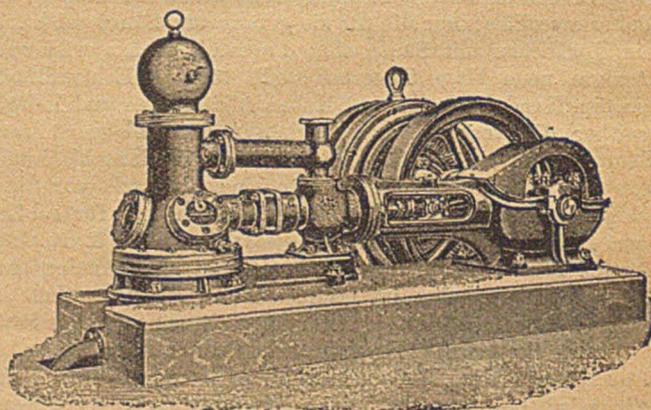
Von A. Graefe.

Die Gase waren beim Abbrennen von aus Magnesium und Kaliumchlorat bestehenden Blitzlichtpatronen entstanden, und die beobachteten schweren Vergiftungserscheinungen mahnen zur Vorsicht bei Verwendung derartiger Patronen. (D. med. Wochenschr. 1902. 28, 191.) *sp*

17. Gewerbliche Mittheilungen.

Neue Expresspumpe.

Von der Firma Maschinen- und Armatur-Fabrik, vorm. Klein, Schanzlin & Becker in Frankenthal wurde eine neue Expresspumpe, Patent Klein, auf den Markt gebracht. Bei der Construction dieser Pumpe wurde von dem Umstande Nutzen gezogen, dass kleine Pumpen viel mehr Touren machen können als



grosse. Es werden darum grosse Pumpen aus einer grossen Anzahl kleiner Pumpen zusammengesetzt, jedoch mit gemeinschaftlichem Saug- und Druckrohr, gemeinschaftlichem Kolben und gemeinschaftlichem Druckventil. Zerlegt sind nur grosse Saugventile in viele kleine, von welch' letzteren ein verticales Röhrchen zu dem darunter befindlichen Windkessel führt. Diese Pumpen können 200—300 Touren in der Minute machen und werden hauptsächlich zu elektrischem Antriebe und zur directen Kuppelung mit Gasmaschinen benutzt. (Nach einges. Original.) *c*