

Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 12. April 1902.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 30.)

No. 13. 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).

2. Anorganische Chemie.

Ueber die Zersetzung von Natriumnitrat durch Schwefelsäure. Theil III.¹⁾

Von C. W. Volney.

Verf. hat über die Zersetzung von Natriumnitrat durch Schwefelsäure weitere Versuche unternommen und kommt zu folgenden Schlüssen: 1. Bei gewöhnlicher Temperatur, oder unter 20°, reagirt weder concentrirte Schwefelsäure noch das Polysulfat auf Natriumnitrat. Die Reaction ist wenigstens so langsam, dass während 3–4 Tage nur Spuren freier Salpetersäure beobachtet werden können. 2. Bei höherer Temperatur wird das Nitrat durch Schwefelsäure zersetzt, und die Reaction ist bei einer Temperatur unter 100° beendet, indem freie Salpetersäure und $\text{NaH}_3 \cdot 2\text{SO}_4$ entstehen. 3. Das Trisulfat reagirt bei Temperaturen über 165° auf das Nitrat, wobei die Reactionsproducte wieder freie Salpetersäure und Natriumbisulfat sind. 4. Die Salpetersäure, welche während dieser Phase bei der entsprechenden hohen Temperatur entsteht, wird stets zersetzt; ihre Dämpfe zeigen beim Ueberdestilliren eine Temperatur von etwa 120–123°. Diese Säure wurde früher als das zweite Hydrat der Salpetersäure, als $(\text{H}_2\text{O})_2\text{N}_2\text{O}_6$ angesehen. Das Wasser, das bei der Destillation auftritt, kann nur das Ergebniss der Zersetzung von der Salpetersäure sein, und Verf. hat auch gezeigt, dass diese nur während der zweiten Phase des Processes stattfinden kann. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 222.)

Tellurtetrachlorid.

Von Victor Lenher.

Wenn Schwefelmonochlorid im Ueberschuss in Berührung mit metallischem Tellur bei gewöhnlicher Temperatur gebracht wird, so wird das Tellur rasch angegriffen, Wärme wird entwickelt, und nach ein paar Minuten scheiden sich weisse nadelähnliche Krystalle von Tellurtetrachlorid aus. Die Reaction kann, wie folgt, dargestellt werden: $\text{Te} + 2\text{S}_2\text{Cl}_2 = \text{TeCl}_4 + 4\text{S}$. Der in der Gleichung angegebene freie Schwefel löst sich im Ueberschuss des Schwefelchlorids, und er zeigt sich beim Abdampfen. Tellurtetrachlorid ist in Schwefelchlorid und in Kohlenstoffbisulfid unlöslich. Tellurtetrachlorid ist in trockener Luft beständig, aber in feuchter Luft zersetzt es sich unter Bildung von Oxychlorid. Ueberschüssiges Wasser giebt tellurige Säure. Beim Erhitzen mit metallischem Tellur bildet sich schwarzes Dichlorid. Als metallisches Tellur auf hohe Temperatur in einem Strome von Schwefelchlorid erhitzt wurde, bildete sich zuerst schwarzes Tellurdichlorid, dieses setzte sich aber rasch in das Tetrachlorid um:

$\text{Te} + \text{S}_2\text{Cl}_2 = \text{TeCl}_2 + 2\text{S}$; $\text{TeCl}_2 + \text{S}_2\text{Cl}_2 = \text{TeCl}_4 + 2\text{S}$.
(Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 188.)

Vorläufige Mittheilung über eine neue Abscheidung des Thoriums.

Von Floyd J. Metzger.

Verf. hat gefunden, dass aus einer 40-proc. alkoholischen Lösung Thorium quantitativ auf Zusatz von Fumarsäure ausfällt, während durch dieses Reagens in kalten Lösungen von Cer, Lanthan oder Didym keine Aenderung eintritt. Auf diese Reaction kann eine gute quantitative Trennung des Thors von diesen Elementen gegründet werden. Eine Anzahl anderer schwacher organischer Säuren zeigt ebenfalls interessante Resultate. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 275.)

Ueber die Ferrocyanide des Cadmiums.

Von Edmund H. Miller.

Verf. hat bereits in Gemeinschaft mit Fisher gezeigt²⁾, dass die beim Titriren von Cadmium mit Kaliumferrocyanid in einer neutralen oder schwach sauren Lösung erhaltenen Resultate mit keiner der Formeln übereinstimmen, welche für den Niederschlag angegeben worden sind, während die in einer ammoniakalischen Lösung gewonnenen Werthe sehr genau mit der Formel $\text{K}_2\text{CdFe}(\text{CN})_6$ übereinstimmen. Verf. hat die Veränderung in der Zusammensetzung unter verschiedenen Bedingungen untersucht und die Formeln für die Niederschläge aufzustellen versucht. Es hat sich aus den Versuchen Folgendes ergeben: 1. Die Resultate sind, wenn Ferrocyanid im Ueberschuss sich befindet, ganz

verschieden von denjenigen, bei denen Cadmium im Ueberschuss vorhanden ist. 2. In saurer Lösung sowohl, als auch in ammoniakalischer Lösung ist das Verhältniss bei einem Ueberschuss von Ferrocyanid 1 Th. Eisen auf 1 Th. Cadmium, oder der Niederschlag ist $\text{K}_2\text{CdFe}(\text{CN})_6$, während in neutraler Lösung die Cadmiummenge grösser ist. 3. Bei Cadmium im Ueberschuss ist sowohl in neutraler, als auch in salzsaurer Lösung die schliessliche Zusammensetzung die gleiche, entsprechend der Formel $\text{K}_5\text{Cd}_{10}(\text{Fe}(\text{CN})_6)_7$, während in essigsaurer Lösung die schliessliche Zusammensetzung der Formel $\text{K}_5\text{Cd}_7(\text{Fe}(\text{CN})_6)_5$ entspricht. 4. Bei einem Ueberschuss von Cadmium ändert sich in saurer Lösung die Zusammensetzung beim Stehen, indem die Menge des Cadmiums zunimmt; bei frisch bereitetem Niederschlag aber stimmt das Verhältniss genau mit den Resultaten der Titration überein. 5. Bei einem Ueberschuss von Cadmium bleibt in ammoniakalischer Lösung das Verhältniss nicht mehr normal, sondern es entspricht nach dem Waschen mit Ammoniak der Formel $\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. Ist der Niederschlag frisch bereitet und rasch mit Ammoniak ausgewaschen, so stimmt die Zusammensetzung, nachdem der sich schlecht absetzende Theil durch Decantiren entfernt ist, genau mit der Formel $\text{K}_2\text{Cd}_5(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$ überein, während der abdecantirte Theil der Formel $\text{K}_2\text{CdFe}(\text{CN})_6$ entspricht. 6. Die Constanz in der schliesslichen Zusammensetzung dieser Niederschläge spricht nicht für die Theorie, dass Kaliumferrocyanid nur niedergefallen wird. — Weitere Versuche haben gezeigt, dass die Ferrocyanide eine Aenderung in der Zusammensetzung nach der Fällung erleiden, welche unter denselben Bedingungen bis zu demselben Punkte fortschreitet, und die durch Erhitzen beschleunigt wird. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 226.)

Verbindungen von Thalliumchlorid mit organischen Basen.

Von Carl Renz.

Von Doppelverbindungen des Thalliumchlorids sind bisher nur dargestellt worden solche mit Ammoniak und Chlorammonium, $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ und $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$. Das Thalliumchlorid vereinigt sich jedoch auch mit zahlreichen organischen Basen und liefert gut krystallisirende und wohlcharakterisirte Körper. Es verbindet sich sowohl mit den freien Basen, als auch mit ihren Chlorhydraten. Die Verbindungen der freien Basen mit Thalliumchlorid entstehen durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Basen mit einer Lösung von Thalliumchlorid in absolutem Alkohol oder Aceton. Die Verbindungen der salzsauren Salze der Basen mit Thalliumchlorid entstehen entweder durch Vermischen einer verdünnten salzsauren Thalliumchlorid-Lösung mit der salzsauren Lösung der Base oder durch Auflösen der vorher erwähnten Verbindungen in verdünnter Salzsäure. Die Eigenschaften der neuen Doppelverbindungen sind im Allgemeinen von denen des Thalliumchlorids verschieden. Sie sind recht beständig und gar nicht hygroskopisch. Kaltes Wasser wirkt auf die Verbindungen mit den freien Basen unmittelbar zersetzend ein, weit weniger jedoch auf die salzsauren Doppelsalze. Bei der Destillation spalten sich dieselben in ihre Bestandtheile. Das Chlor lässt sich leicht durch Jod oder Brom ersetzen. Es wurden näher untersucht: Thalliumchlorid-Pyridin, $\text{TlCl}_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$, kleine weisse Nadeln; Thalliumchlorid-Pyridinchlorhydrat, $[\text{TlCl}_3]_2[\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}]_3$, prächtige, weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 130°; Thalliumjodid-Pyridin, $\text{TlJ}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, dunkel orangerotes, krystallinisches Pulver; Thalliumjodid-Pyridinjodhydrat, $(\text{TlJ}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HJ})_3$, prächtig zinnoberrothes krystallinisches Pulver; Thalliumchlorid-Chinolin, $\text{TlCl}_3(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_3$, weisses Krystallpulver; Thalliumchlorid-Chinolinchlorhydrat, $\text{TlCl}_3(\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl})_2$, schwach röthlich gefärbte Nadeln; Thalliumjodid-Chinolinjodhydrat, $\text{TlJ}_3(\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HJ})_2$, schöne rothe Tafeln; Thalliumchlorid-Camphylaminchlorhydrat, $\text{TlCl}_3(\text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2$, kleine Nadeln; Thalliumchlorid-Atropinchlorhydrat, $\text{TlCl}_3 \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$, schöne weisse Nadeln; Thalliumchlorid-Hyoscyaminchlorhydrat, $\text{TlCl}_3 \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$, weisses Krystallpulver; Thalliumchlorid- β -Naphthylaminchlorhydrat, $\text{TlCl}_3(\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_3$, silberglänzende Blättchen. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1110.)

Ueber Verbindungen

des Antimonpentachlorides mit organischen Säuren.

Von Arthur Rosenheim und Willy Loewenstamm.

Die Verf. beschreiben ihre Versuche über die Einwirkung des Antimonpentachlorides auf einige gesättigte Mono- und Dicarbonsäuren

¹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 253.

²⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 274.

(Essigsäure, Propionsäure, Valeriansäure, Benzoësäure, Phenylessigsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Phthalsäure), sowie auf Oxyssäuren (Kohlensäureäthylester, Milchsäure, Mandelsäure, Salicylsäure, Weinsäure, Citronensäure). Aus den erhaltenen Resultaten geht hervor, dass die bisher untersuchten Säuren sich mit Antimonpentachlorid zuerst zu einfachen Molecularverbindungen vereinigen, wenn nicht störende Begleiterscheinungen, wie Unlöslichkeit der Säure, die Reaction verhindern. Die Anzahl der in die Molecularverbindung eintretenden Molekeln des Pentachlorides ist abhängig von der Anzahl der Carboxylgruppen der Säuren. Die Molecularverbindungen sind bei höherer Temperatur leicht zersetzlich und geben unter Abspaltung von Antimonoxychlorid und Salzsäure dann Säurechloride. Enthält die Säure aber ein besonders leicht ersetzbares Wasserstoffatom, wie die Oxyssäuren, so entsteht unter Abgabe von Salzsäure eine Verbindung des einwerthigen Radicals SbCl_4 . Hält man es, so führen die Verf. weiter aus, nun für richtig, die Entstehung von Verbindungen sauerstoffhaltiger organischer Körper mit Säuren durch die Annahme vierwerthigen Sauerstoffs zu erklären, so erscheint ihnen dieselbe Interpretation für die vorliegenden „Molecularverbindungen“, die mit jenen Salzen grosse Aehnlichkeit haben, erlaubt, und es würde sich dann für dieselben die Constitution $\text{R} \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{Cl} \\ \text{OH} \end{matrix} \text{SbCl}_4$ ergeben. Statt von einer „Basicität“ des Sauerstoffs würde man in solchen Verbindungen wohl besser von seinen ungesättigten Eigenschaften sprechen. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1115.) β

Ueber das Calciumsilicid, CaSi_2 . Von Henri Moissan und Walther Dilthey. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“ kurz berichtet worden³⁾. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1106.)

Die Legirungen des Aluminiums. Von William Campbell und John A. Matthews. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 253.)

3. Organische Chemie.

Ueber einige Derivate des Glykokolls, Alanins und Leucins.

Von Emil Fischer.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf den Carboxäthylglycylglycinester⁴⁾, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, wurde ein Product gewonnen, welches an Stelle einer Estergruppe die Amidgruppe enthielt; dasselbe stellte ein Carboxäthylglycylglycinamid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, dar. Durch vorsichtige Behandlung mit Alkalien lässt sich in dieser Verbindung die Estergruppe verseifen, und es entsteht eine Glycylglycinamidcarbonsäure, $\text{COOH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Die Verseifung des Carboxäthylglycylglycinesters selbst verläuft etwas complicirter, sie führt zunächst zu einer Estersäure (wahrscheinlich $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$) und schliesslich zu einer zweibasischen Säure, der Glycylglycin-carbonsäure, deren Structur ohne Weiteres klar ist. — Durch Erhitzen des Carboxäthylglycylglycinesters mit Leucinester entsteht, wie bereits früher (l. c.) mitgetheilt, eine Verbindung $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}_3$, welcher Verf. die Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ und den Namen Carboxäthylglycylglycylleucinester giebt. Ein noch complicirteres Gebilde wurde aus dem Glycylglycinester durch Phosgen erhalten. Es hat die Structur $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und kann als Carbonyldiglycylglycinester bezeichnet werden. Durch Ammoniak entsteht daraus das Carbonyldiglycylglycinamid, und bei der Verseifung mit Alkali liefert der Ester die zugehörige Säure $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$, Carbonyldiglycylglycin.

Dieselbe Reaction, welche vom Glycinanhydrid zum Glycylglycin führt, lässt sich auch auf die Anhydride der kohlenstoffreicheren Aminosäuren übertragen; doch macht die Isolirung der Producte hier grössere Schwierigkeiten. Das Anhydrid des Alanins wird beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure fast ebenso schnell wie das Glycinanhydrid verändert, und es entsteht dabei ein Product, das zweifellos dem Glycylglycinester entspricht; doch konnte seine Analyse nicht ausgeführt werden. Dagegen gelang es, daraus durch Combination mit Chlorkohlensäureester den schön krystallisirenden Carboxäthylalanylalaninester:



zu gewinnen. — Das Anhydrid des Leucins, das sogen. Leucinimid, bietet der aufspaltenden Wirkung der Säuren einen grösseren Widerstand; doch war es mit Hilfe von rauchendem Bromwasserstoff möglich, daraus das Leucylleucin, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9) \cdot \text{COOH}$, in leidlicher Ausbeute zu gewinnen. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1095.) β

Ueber die Hydrolyse des Leimes.

Von E. Fischer, P. A. Levene und R. H. Aders.

Trotz der zahlreichen Arbeiten über die hydrolytischen Spaltungsproducte des Leimes ist man über deren Natur verhältnissmässig wenig unterrichtet, und die Angaben verschiedener Autoren widersprechen sich in manchen Punkten. Angesichts dieser Thatsachen hielten es die Verf. für angebracht, die Spaltungsproducte der Gelatine durch Salzsäure mit Hilfe der neuen, kürzlich beschriebenen Methode, welche auf der frac-

tionirten Destillation der Aminoester beruht, zu prüfen, und sie haben damit sicher nachweisen können: Glykokoll, Alanin, Leucin, Phenylalanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure und α -Pyrrolidincarbonensäure. Neben den activen Säuren war aber auch allenthalben die racemische Form vorhanden, welche zweifellos bei der Hydrolyse aus ersterer entstanden ist. Die Bildung von Aminovaleriansäure ist nicht sicher nachgewiesen, aber doch wahrscheinlich gemacht, und nach einigen Beobachtungen ist auch die Anwesenheit von Aminobuttersäure nicht ausgeschlossen. Von den sicher nachgewiesenen Stoffen wurden folgende Mengen isolirt, berechnet in Procenten auf die getrocknete Gelatine:

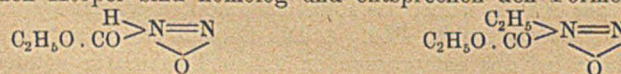
Glykokoll	16,5 Proc.
Alanin	0,8 „
Pyrrolidincarbonensäure	5,2 „
Leucin	2,1 „
Asparaginsäure	0,56 „
Glutaminsäure	0,88 „
Phenylalanin	0,40 „
	26,44 Proc.

Die wirkliche Menge dieser Stoffe, mit Ausnahme des Glykokolls, ist aber jedenfalls erheblich grösser, weil sowohl bei der Darstellung der freien Ester, wie auch bei der Isolirung der einzelnen aus den Estern regenerierten Aminosäuren grosse Verluste unvermeidlich sind. (Ztschr. physiol. Chem. 1902. 35, 70.) ω

Ueber die Constitution des sogenannten Nitrosourethans.

Von J. W. Brühl.

Auf Grund neu berechneter Werthe für die Molecularrefraction etc. kommt Verf. zu dem Schlusse, dass das sogen. Nitrosourethan, wie auch das Nitrosoäthylurethan keine Nitroso-, sondern Diazo-Verbindungen sind. Die beiden Körper sind homolog und entsprechen den Formeln:



Diazourethan (Nitrosourethan)

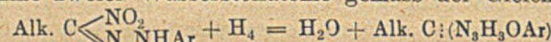
Diazoäthylurethan (Nitrosoäthylurethan)

Die von Hantzsch vertretene Formulirung $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{NO}$ ist mit den optischen Befunden nicht in Uebereinstimmung zu bringen, da zwei so gänzlich verschieden constituirte Körper nach allen Erfahrungen sich spectrochemisch homolog nicht erweisen könnten. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1148.) β

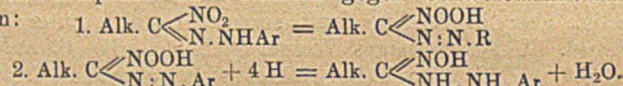
Ueber die Reduction der Nitroaldehydazone.

Von Eug. Bamberger und Johannes Frei.

Die Verf. haben gefunden, dass sich die Nitroaldehydazone durch alkoholisches Schwefelammonium unter Verlust eines Sauerstoffatoms und Aufnahme zweier Wasserstoffatome gemäss der Gleichung:



in farblose Basen überführen lassen, die nichts Anderes sein können als Arylhydrazoaloxime, $\text{Alk. C} \begin{matrix} \text{NOH} \\ \text{NH} \end{matrix} \text{NHAr}$. Da sich die Nitroaldehydazone unter der Einwirkung von Hydroxyl-Ionen zu Nitronsäuren umlagern, so entspricht ihr Verhalten gegen Schwefelammonium den Gleichungen:



Die Reducirbarkeit der Nitronsäuren zu Oximen $\text{R} : \text{NOOH} \rightarrow \text{R} : \text{NOH}$ ist eine bereits von Hantzsch und von Bamberger festgestellte Thatsache. Der Uebergang der Nitroaldehydazone in die Arylhydrazoaloxime ist eine allgemeine und meist befriedigend verlaufende Reaction, welche man wegen der Oxydirbarkeit der Hydrazobasen zu den Arylazoaloximen auch zur Darstellung der letzteren in der Regel benutzen wird; der früher angegebene Weg über die Arylazoalkyldennitronsäureester ist viel mühsamer. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1084.) β

Nachträgliches über Dimethylanilinoxyd.

Von Eug. Bamberger und Leo Rudolf.

Sulfomonopersäure (Caro'sches Reagens) oxydirt das Dimethylanilin in gleicher Weise wie Hydroperoxyd, aber erheblich rascher; man erhält, neben ganz geringen Mengen Nitrobenzol, annähernd 100 Proc. der theoretischen Ausbeute an Dimethylanilinoxyd. Zur directen Gewinnung des letzteren aus der Oxydationsflüssigkeit lässt sich die Beobachtung der Verf., dass Dimethylanilinoxyd aus wässriger Lösung mit Natriumsulfat ausgesalzen werden kann, mit Vortheil benutzen. — Zur Vervollständigung der bisherigen Untersuchungen⁵⁾ haben die Verf. auch das Verhalten des Dimethylanilinoxydes gegen Blausäure studirt. Ersteres nimmt nicht, wie erwartet wurde, die Elemente der Blausäure additionell auf, sondern wirkt lediglich als Polymerisationsmittel, indem sich Amidomalonitril bildet. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1082.) β

Zur Kenntniss der Homologen des Desoxybenzoin.

Von Marya Strzelecka.

Eine Methode, nach welcher die aromatischen Ketone zu erhalten sind, ist die trockene Destillation der Baryumsalze entsprechender Säuren. Auf diese Weise hat die Verf. Phenyl-*p*-xylylketon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$,
⁵⁾ D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 342, 1882; 1901. 34, 12. Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 83, 203; 1901. 25, 51.

³⁾ Chem.-Ztg. 1902. 26 251.

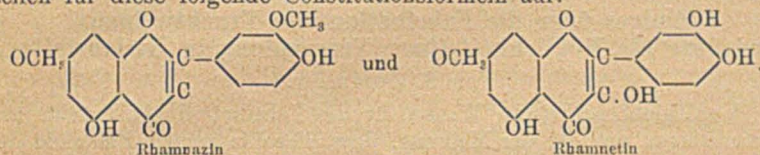
⁴⁾ Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 328.

erhalten, indem die Mischung des toluylessigsäuren und des benzoësauren Baryums der trockenen Destillation unterzogen wurde. Der Körper schmilzt bei 57° C. Die Krystalle, wasserhelle Säulen, sind in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Das Oxim, durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge erhalten, bildet feine Nadeln, die bei 109° schmelzen und in Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser schwer löslich sind. Ferner liess die Verf. auf *p*-Xylylbromid in alkoholischer Lösung Sulfoxyankalium einwirken. Das dabei gewonnene *p*-Xylylsulfoxyanat, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CNS}$, bildet weisse, bei längerem Stehen an der Luft gelb werdende Nadeln, welche bei 134° C. schmelzen und in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind. (Anz. Akad. Wissensch., Krakau 1902. No. 1, 12.) δ

Rhamnazin und Rhamnetin.

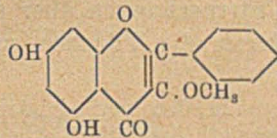
Von Arthur George Perkin und John Raymond Allison.

Obgleich Rhamnetin als Monomethyläther des Quercetins nachgewiesen worden ist⁶⁾, so stand bisher die Stellung der Methoxygruppe nicht endgültig fest. In ähnlicher Weise war Rhamnazin als ein Dimethyläther des Quercetins bekannt⁷⁾, jedoch kannte man nicht die Stellung der einen Methoxygruppe. Die Verf. haben nunmehr die Stellung der Methoxygruppen in beiden Substanzen experimentell nachgewiesen und stellen für diese folgende Constitutionsformeln auf:



Ein anderer Monomethyläther des Quercetins existirt in geringer Menge in *Tamaris Africana*, dessen Constitution noch nachgewiesen werden soll. Der Kämpferolmonomethyläther, welcher vor Kurzem als Bestandtheil der Galgantwurzel (*Alpinia officinarum*) erkannt worden ist, muss bei Annahme der von v. Kostanecki für das Kämpferol aufgestellten Formel folgende Constitution besitzen:

Der Constitutionsnachweis wurde durch die Eigenschaften der Diazobenzolverbindungen geführt, welche man aus den durch Kochen der Methyläther mit alkoholischem Kali gewonnenen Phenolen durch Kuppeln mit Diazobenzolsulfat erhält. (Journ. Chem. Soc. 1902. 81, 469.) γ



Ueber die

Zuckerbestandtheile des Jalapins und anderer Pflanzenglykoside.

Von Emil Votoček und R. Vondráček.

Als Zuckercomponenten des Jalapins wurden gefunden *d*-Glykose, krystallisirte Rhodose $[\alpha]_D = +75,2^\circ$, wahrscheinlich auch Isorhodose. Die Methylpentose des Solanins ist (nach dem Benzylphenylhydrazon) Rhamnose; die Hexose des genannten Glykosides giebt Hydrazone, die von den *d*-Glykose-Derivaten verschieden sind. Im Convallamarin wurden gefunden: eine Hexose, deren Osazon bei 208° schmilzt, ferner etwas Schleimsäure liefernder Zucker und endlich eine Methylpentose. Dasselbe gilt für Convallarin, jedoch reichte hier einstweilen das Material nicht aus zur Feststellung der Methylpentose. (Böhm. Akademie d. Wissensch., Sitzung vom 14. März 1902.) je

Ueber einen krystallisirenden Körper aus *Cordia excelsa*.

Von H. Thoms.

Aus *Cordia excelsa*, einer Boraginacee Brasiliens, erhielt Peckolt einen, von ihm Cordianin genannten krystallinischen Körper. Verf. untersuchte denselben, fand die Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3$ und konnte ihn als Allantoin identificiren, welches von Schulze und Barbieri in jungen Platanenrieben und von Schulze und Bosshard in der Rinde von *Aesculus hippocastanum* aufgefunden wurde. (D. pharm. Ges. Ber. 1902. 12, 140.) s

Ueber die Condensation aromatischer Ketone. Von R. Sorge. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1065.)

Weitere Beobachtungen über Doppeldissociation. Von E. Wedekind und R. Oechslen. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1075.)

Ueber einige Derivate des 3,4,5-Tribromnitrobenzols. Von Loring C. Jackson und A. H. Fiske. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1130.)

Ueber Desmotropie zwischen Acetyl- und Oxyvinylgruppen. Von O. Widman. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1153.)

4. Analytische Chemie.

Ueber den Einfluss der umgebenden

Temperatur auf die Anzeigen des Engler'schen Viscosimeters.

Von N. Bajsdrenko.

Um den Einfluss der umgebenden Medien auf die Viscositätsbestimmung im Engler'schen Apparat zu studiren, wurden Untersuchungen angestellt, wobei die Bestimmung in gewöhnlicher Weise

⁶⁾ Herzig, Monatsh. Chem. 1888. 9, 548.

⁷⁾ Trans. Chem. Soc. 1897. 71, 818.

ausgeführt wurde und zum Vergleich der Deckel des Apparates mit einem Filz bedeckt war. Die angeführte Tabelle von 10 untersuchten Schmierölen zeigt, dass die Ausflussgeschwindigkeit bei bedecktem Deckel grösser ist, und zwar bei Spindel- und Maschinenöl um 2 bis 5 Secunden, bei Cylinderoil aber bis zu 14 Secunden. Zur Vermeidung dieser Fehler hat Ragosin den Apparat derart verbessert, dass zur Vermeidung der Abkühlung der Deckel mit einer Isolirschiicht versehen ist. (Chimik 1902. 2, 277.) a

Schnelle Phosphorbestimmung.

Von K. Ramorine.

Die von H. Wdowiszewski angegebene schnelle Phosphorbestimmung (4 Std.) hat Verf. weiter modificirt, um die Zeit noch mehr zu kürzen. 0,5 g oder bei phosphorreichen Eisensorten 0,25 g werden in 40 ccm Salpetersäure (1,2 spec. Gewicht) gelöst, auf 50 ccm verdünnt, Kieselsäure und Graphit abfiltrirt, das Filtrat mit Chamäleon (10 g in 1 l) oxydirt und das entstehende Mangansuperoxyd mit etwas weissem Zucker reducirt. Beim Erwärmen wird die Lösung klar, man neutralisirt mit Ammoniak (50 Proc. H_2O), giebt 50 ccm Molybdänlösung hinzu und erwärmt auf 80°. Der Niederschlag wird 5 Min. geschüttelt, durch ein trockenes Filter abfiltrirt, 3 mal mit 1-proc. Salpetersäure und 0,1-proc. Kaliumnitratlösung gewaschen. Filter und Niederschlag bringt man in den ursprünglichen Lösungskolben, löst den Niederschlag mit 10 ccm Sodalösung (0,77 Proc.) und titrirt den Phosphor mit 2 Proc. Salpetersäure (normal). Zur Einstellung des Titors werden 0,062 (= 0,001 g Phosphor) bei 100° getrockneten Phosphormolybdates in 100 ccm Sodalösung (normal) gelöst, Phenolphthalein zugesetzt und mit $\frac{n}{7}$ -Salpetersäure titrirt. Die Differenz der verbrauchten ccm ergiebt die von der Phosphorsäure neutralisirte Sodalösung. Letztere beträgt meist 4 ccm, der Titer ist also $\frac{0,001}{4} = 0,00025$. Die ganze Bestimmung im Roheisen dauert nur 20–30 Min. (Stahl u. Eisen 1902. 22, 386.) u

Bestimmung des Mangans im Eisen.

Von William A. Noyes und G. Harry Clay.

Das Verfahren ist eine Vereinigung verschiedener bekannter Verfahren. Als Reagentien werden folgende benutzt: Ferroammoniumsulfat: Man löst 8,56 g krystallisirtes Ferroammoniumsulfat in Wasser, welches 40 ccm verdünnte Schwefelsäure (25-proc.) enthält und füllt auf 1 l auf. Kaliumpermanganat: Eine $\frac{n}{7}$ -Lösung von solcher Stärke, dass 1 ccm etwa 0,001 g Eisen äquivalent ist. Das Aequivalent für Mangan findet sich dann durch Multiplication des Aequivalentes für Eisen mit $\frac{55}{112}$. Natriumacetat: 30 g krystallisirtes Natriumacetat, 30 ccm Essigsäure (30-proc.) und 170 ccm Wasser. Bromwasser: Eine gesättigte Lösung. Zur Bestimmung des Mangans verfährt man folgendermaassen: Man löst 1,5 g der Probe in 25 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,20) oder in 20 ccm Salpetersäure und 5 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1,12). Man erhitzt zum Lösen, gießt die Lösung in eine 300 ccm-Flasche, giebt eine Lösung von Natriumcarbonat hinzu, bis erstere fast neutral ist, und danach langsam eine Emulsion von Zinkoxyd, bis der Niederschlag von Eisenhydroxyd entsteht. Nach 2 Min. giebt man einen Ueberschuss von Zinkoxyd hinzu. Man füllt auf 300 ccm auf, mischt durch und filtrirt durch ein trockenes Filter. Vom Filtrate werden 200 ccm genommen und 20 ccm der Natriumacetatlösung und 40 ccm Bromwasser hinzugegeben. Man erhitzt fast zum Kochen, rührt gelegentlich um und giebt Bromwasser zu, wenn es nöthig ist, bis der Niederschlag von Mangandioxyd sich abscheidet. Nun wird filtrirt und ausgewaschen. Man stellt das Becherglas, welches den Niederschlag enthalten hat, unter den Trichter und lässt auf den Niederschlag in demselben aus einer Bürette die Lösung von Ferroammoniumsulfat tropfen, bis er vollkommen gelöst ist. Wenn das Mangan nicht mehr als 0,4 Proc. beträgt, so sollen nicht mehr als 20 ccm der Lösung verbraucht werden. Danach wäscht man das Filter ab und titrirt das Filtrat mit der $\frac{n}{7}$ -Kaliumpermanganatlösung. Die Differenz zwischen der Anzahl ccm verbrauchten Permanganates und der Menge, welche von dem verwendeten Ferroammoniumsulfat verbraucht worden wäre, wenn kein Mangandioxyd in demselben gelöst worden wäre, giebt, mit dem Aequivalent der Lösung für Mangan multiplicirt, die Menge Mangan in 1 g Eisen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 243.) γ

Ueber Cyanidlösungen.

Um in verdünnten Cyanidlösungen den Goldgehalt zu bestimmen, säuert man die Lösung mit Oxalsäure an, filtrirt, dampft 2 l davon ziemlich weit in einer Porzellanschale ein, bringt den Rückstand in eine Bleischale, setzt Glätte und ein Reductionsmittel, oder 10 ccm Bleiacetatlösung zu, dampft vollends ab und schmilzt mit Borax, Soda und Bleiglätte ein. Die entsprechende Silbermenge muss natürlich zugegeben werden; das Silber in den Lösungen wird jedoch praktisch meist nicht bestimmt. Diese Methode nimmt zu viel Zeit in Anspruch. Die schnellsten Resultate giebt die Silbernitratmethode. Bei starken Cyanidlösungen muss man genügend Schwefelsäure zusetzen, um einen brauchbaren Silberniederschlag zu bekommen. Man setzt Silbernitrat zu, bis keine weitere Fällung mehr eintritt, dann filtrirt man ab, rollt das Filter zusammen und bringt dieses mit Blei auf den Ansiedeschalen, siedet an, treibt und scheidet.

Die Methode geht sehr rasch vor sich. — Da darauf gehalten werden muss, dass die zu laugenden Schlämme alkalisch sind, so ist eine beständige Controle nöthig. Die Betriebsprobe wird in der Weise ausgeführt, dass man zu einer Menge Wasser von den Sanden Cyankalium setzt; tritt eine Färbung von Berliner Blau ein, so sind die Sande noch sauer. Am besten titirt man mit Phenolphthalein als Indicator. (*Eng. and Mining Journ.* 1902. 73, 237.) *u*

Ueber *d*-Arabinose,

d-Arabonsäure und die quantitative Bestimmung von Arabinose.

Von C. Neuberg und J. Wohlgemuth.

In der vorliegenden Mittheilung berichten die Verf. über Versuche, zu denen sie grössere Mengen der 3 Arabinosen und einiger ihrer Derivate benötigten; sie beschreiben die Darstellung von *d*-Arabinose und *d*-Arabonsäure und die quantitative Bestimmung von Arabinose, da es bisher an einer Methode fehlte, welche die quantitative Bestimmung von Arabinose allein in Gegenwart anderer Kohlenhydrate der 5-Kohlenstoffreihe gestattete. Die von den Verf. ausgearbeitete Methode, die sich gut bewährt hat, beruht auf der Abscheidung der Arabinose als Diphenylhydrazon, die unter bestimmten Verhältnissen annähernd quantitativ erfolgt. Die Ausführung der Analyse ist folgende: 100 ccm Harn, in denen 1,0 l Arabinose gelöst waren, wurden mit 2 Tropfen 30-proc. Essigsäure angesäuert, auf dem Wasserbade auf 40 ccm eingedampft und mit 40 ccm heissem Alkohol von 96 Proc. versetzt. Man lässt erkalten und 2 Std. stehen, dann filtrirt man von den ausgeschiedenen Uraten und anorganischen Salzen ab und wäscht sorgfältig mit 40 ccm Alkohol von 50 Proc. nach. Zu dem Filtrat setzt man 1,4 g reines Diphenylhydrazin und erwärmt in einem nicht zu kleinen Becherglase $\frac{1}{2}$ Std. im siedenden Wasserbad, wobei man durch Ersatz des verdampfenden Spiritus einer Entmischung der Flüssigkeit vorbeugt. Nach 24 Std. filtrirt man die ausgeschiedene Krystallmasse in einen Goochtiiegel, indem man zunächst immer die Mutterlauge zum Nachspülen verwendet, und wäscht schliesslich mit 30 ccm 30-proc. Alkohol aus, der die Verbindung blendend weiss zurücklässt. Der Goochtiiegel wird sodann bei 80° im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei das Hydrazon höchstens einen schwach violetten Schimmer annehmen darf. Es wurden gefunden 2,1055 g Hydrazon, entsprechend 0,9993 g *l*-Arabinose = 99,93 Proc. der angewandten Menge. Bei Zusatz von *d*-Arabinose wurden 99,80 Proc. und bei Zusatz von *r*-Arabinose 100,06 Proc. der angewandten Menge gefunden. Die Verf. haben sich überzeugt, dass diese Methode allgemein zur Bestimmung dieser Zucker im Gemisch mit beliebigen Kohlenhydraten dienen kann. Besonders glatt lässt sich nach dieser Methode die sonst nur schwierig ausführbare Trennung von Arabinose und Xylose erreichen, selbst wenn der Holzzucker in überwiegender Menge vorhanden ist. Voraussetzung bei Anwendung der Methode ist immer, dass der Gehalt an Arabinose nicht geringer als etwa 1 Proc. ist. Verdünntere Lösungen müssen zuvor im Vacuum concentrirt werden. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1902. 35, 31.) *ω*

Ueber Gerbstoffbestimmung.

Von G. Schweitzer.

Die von der allgemein vereinbarten Methode der Gerbstoffbestimmung abweichende der Wiener Versuchsanstalt, welche chromirtes Hautpulver verwendet, giebt Anlass zu nicht unerheblichen Analysendifferenzen. (*Gerber-Courier* 1901. 42, No. 49.) *π*

Ueber Gerbstoffbestimmung.

Von W. Eitner.

Verf. behauptet, dass bei der Analyse mit chromirtem Hautpulver besser mit der Praxis übereinstimmende Resultate erhalten werden als bei Verwendung des gewöhnlichen Hautpulvers. (*Gerber* 1901. 27, 321.) *π*

Ueber die Gerbstoffbestimmungsmethode des internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker.

Von G. Schweitzer.

Verf. hält die von W. Eitner gegen die Gerbstoffbestimmungsmethode des Internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker erhobenen Einwände für nicht stichhaltig und findet in der Verwendung von chromirtem Hautpulver keinen Vortheil. (*Gerber-Courier* 1902. 43, No. 1.) *π*

Zu der neuen

Gerbstoffbestimmungsmethode mit chromirtem Hautpulver.

Von W. Eitner.

Verf. führt an, dass die Gerbstoffbestimmungsmethode mit chromirtem Hautpulver von den Agricultur-Chemikern der Vereinigten Staaten als officielle Methode angenommen und in dem betreffenden Bericht hervorgehoben sei, dass selbst Hautpulversorten der verschiedensten Qualität nach dem Chromiren übereinstimmende Resultate ergaben. (*Gerber* 1902. 28, 62.) *π*

Die Perforation der Alkaloide aus sauren und der Alkaloidsalze aus rein wässrigen Flüssigkeiten. Von Ed. Springer. (*Apoth.-Ztg.* 1902. 17, 225.)

Eine colorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Quecksilber im Harn. Von F. Eschbaum. (*Pharm. Ztg.* 1902. 47, 260.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Zur Frage über den Charakter der freien Fettsäuren.

Von E. A. Lösch.

Die Resultate der Untersuchung sind folgende: Das Ranzigwerden der Butter und des Schweinefettes im Sinne der Bildung freier Fettsäure geht unter gleichen Verhältnissen bedeutend energischer vor sich als bei Sonnenblumen- und Mandelöl. Dies ergibt sich aus der Menge der Fettsäuren: Butter 41,4; Schweinefett 21,4; Sonnenblumenöl 7,8; Mandelöl 8,1. Das Ranzigwerden der Butter bei einer Temperatur von 50° geht anfangs sehr energisch vor sich, später aber nicht schneller als durch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs und des Sonnenlichtes bei Zimmertemperatur. Während beim Ranzigwerden der Butter hauptsächlich stark riechende Producte auftreten, unterscheidet sich derselbe Process bei flüssigen fetten Oelen dadurch, dass viel weniger flüchtige und riechende, dagegen scharfe und brenzlich schmeckende Stoffe auftreten. Die Vermehrung des Gewichtes des ranzigen Fettes ist sehr gering, verhältnissmässig am grössten beim Sonnenblumenöl. Die Vermehrung der flüchtigen Fettsäuren ist im Allgemeinen nicht gross, während die Menge der freien nicht flüchtigen Fettsäuren sich bedeutend vergrössert. (*Dissert. St. Petersburg* 1902.) *a*

Einiges über die Fabrikation von Fruchtweinen und über die Möglichkeit ihrer Verwendung in Heilanstalten.

Von A. Jefimow.

Verf. giebt praktische Winke für die Fabrikation von Frucht- und Beerenweinen und ist der Meinung, dass diese in reinem Zustande den billigen, nur zu oft verfälschten Weiss- und Rothweinen, sowie den Südweinen in der Darreichung für Kranke vorgezogen werden könnten. (*Farmazett* 1902. 10, 3.) *a*

6. Agricultur-Chemie.

Untersuchungen über die Art der Ausnutzung der Bodennahrung durch die Pflanzen und durch die Mikroben. I. Mittheilung.

Von P. Mazó.

In den vorliegenden Experimenten an keimenden Pflanzen wird gezeigt, dass die Kohlenhydrate und die fettartigen Verbindungen auf verschiedenen Wegen ausgenutzt werden, bei denen schliesslich stets vorwiegend Alkohol entsteht. Wahrscheinlich wird dieser vor der Combination mit Stickstoffverbindungen zum Aldehyd oxydirt. Die Verhältnisse sind bei der erwachsenen Pflanze genügend analog, um auch hier denselben Vorgang annehmen zu können. (*Ann. de l'Institut Pasteur* 1902. 16, 195.) *sp*

Vergleichende Untersuchungen über die Denitrificationsbakterien des Mistes, des Strohes und der Erde.

Von Carl Höflich.

Die Untersuchungen ergaben das Vorhandensein denitrificirender Bakterien in allen untersuchten Erdproben, ohne dass zwischen gedüngten und ungedüngten Böden ein wesentlicher Unterschied hervortrat. Es fanden sich keine Arten, die nicht auch im Mist derselben Gegend vorkamen. Es besteht also wenigstens in gewissen regionalen Grenzen ein enger Zusammenhang der denitrificirenden Bakterien in verschiedenem Materiale. (*Centralbl. Bakteriol.* 1902. [II] 8, 245, 273, 305, 336, 361.) *sp*

Studien über Nitrification. Von J. G. Lipman. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 1902. 24, 171.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Liquor Aluminiumi acetic.

Von P. Hamberger.

Der Gehalt an Aluminiumoxyd lässt sich leicht annähernd folgendermassen bestimmen: 10 g Liquor werden in einem Becherglase mit 60 ccm Wasser gemischt und zum Sieden erhitzt. Beim beginnenden Sieden fügt man 10 ccm Salmiakgeist hinzu, rührt um und kocht eine Minute lang. Die trübe Mischung lässt man erkalten, bringt sie in einen 100 ccm-Messcylinder und füllt auf 100 ccm auf. Nach 12- bis 16-stündigem Stehen muss bei einem vorschriftsmässigen Liquor das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd den Raum von 27-30 ccm einnehmen. (*Apoth.-Ztg.* 1902. 17, 227.) *s*

Vergleichende Untersuchungen über die Bereitung der Tincturen.

Von M. Hollmann.

Als Schlussresultat der Untersuchungen des Verf. ist festzulegen, dass nach dem Percolationsverfahren wesentlich gehaltreichere Tincturen als nach dem Macerationsverfahren erhalten werden. Ersteres Verfahren ist für alle Tincturen des D. A.-B. IV., welche aus getrockneten Pflanzentheilen hergestellt werden sollen, zu empfehlen, mit Ausnahme von Tinct. Scillae. Nicht anwendbar ist das Percolationsverfahren ferner bei Tinct. Rhei aquosa und bei Tinct. Valerianae aetherea. Bei den Tincturen aus Harzen oder Gummiharzen hat das Percolationsverfahren

nicht den Vorzug der besseren Erschöpfung der Drogen, aber den, dass sich so ein bestimmtes gleichmässiges Verhältniss zwischen Droge und fertiger Tinctur herstellen lässt, was bei dem Macerationsverfahren nicht der Fall ist. (Apoth.-Ztg. 1902. 17, 226, 233.) s

Die Verfälschung des schwefel- und salzsauren Chinins.

Von Elmar Goldberg.

Da die Anforderungen an die Reinheit der Chininsalze recht gross sind, im Handel aber nicht selten minderwerthige Waare angetroffen wird, ist eine correcte Prüfung auf die Reinheit bereits häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen. Die wesentlichen der gemachten Vorschläge, sowie die Vorschriften der Pharmakopöe besprechend, formulirt Verf. nachstehende Prüfung: 2 g bei 50° C. vollständig verwitertes schwefelsaures Chinin werden im Reagensglase mit 20 ccm Wasser unter häufigem Umschütteln 1/2 Std. im Dampfbade bei 60–65° C. erwärmt. Darauf wird das Reagensglas in Wasser von 15° C. unter häufigem Umschütteln 2 Std. abgekühlt. Alsdann wird die Masse in einem Stück Leinwand von 100 qcm durchgepresst und die Flüssigkeit durch ein Papierfilter von 7 cm Durchmesser filtrirt. Zu 5 ccm des Filtrates wird bei 15° C. allmählich so viel 10-proc. Ammoniak zugesetzt, bis der sich bildende Niederschlag nicht mehr vollständig verschwindet und eine nicht mehr vollständig klare Flüssigkeit erhalten wird. Hierzu sollen nicht mehr als 4,5 ccm Ammoniak nöthig sein. 2 g salzsaures Chinin werden in einer erwärmten Reibschale mit 20 ccm 60° heissem Wasser gelöst und mit 1 g schwefelsaurem Natrium versetzt und bis auf 15° C. abgekühlt. Nach 1/2 Std. wird abgepresst, filtrirt und wie beschrieben mit Ammoniak behandelt. 5 ccm sollen nicht mehr als 4,5 ccm Ammoniak verbrauchen. Bei zweifelhaften Resultaten oder in Streitfällen können die Methoden von Kubli, Scheffer und Dewry angewendet werden. (Farmazef 1902. 10, 67.) a

Untersuchung verschiedener fetter Oele brasilianischer Pflanzen.

Von B. Niederstadt.

Verf. giebt die Jod-, Säure-, Verseifungs- und Esterzahlen einer grösseren Anzahl fetter Oele, welche Peckolt durch Pressen der betr. Pflanzentheile brasilianischer Pflanzen gewonnen hat. (D. pharm. Ges. Ber. 1902. 12, 143.) s

Dulcit aus den Blättern von Salacia fluminensis.

Von H. Thoms.

Verf. erhielt einen von Peckolt aus den Blättern von Salacia fluminensis, einer Hippocrateacee Brasiliens, dargestellten krystallinischen Körper. Derselbe wurde als Dulcit $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$ identificirt. (D. pharm. Ges. Ber. 1902. 12, 142.) s

Ueber Pfeilgifte aus Deutsch-Ostafrika.

Von L. Brieger.

Aus verschiedenen schnell wirkenden Pfeilgiften konnte Verf. zwei bisher unbekannte, als Herzgifte wirkende Glykoside isoliren, ein schneeweisses, krystallinisches und ein amorphes, an der Luft zerfliessliches. Als Ursprungspflanze des letzteren ergab sich *Acocanthera abessynica*, welche in allen Theilen, ausser dem Fruchtfleisch und Wurzelholz, dieses Gift und anscheinend noch ein zweites, krystallinisches Herzgift enthält. — Neben den schnell wirkenden Giften fand sich auf den Giftpfeilen zuweilen noch ein langsam wirkendes, das wahrscheinlich von der Kandelaber-Euphorbie stammt und in der Art seiner Wirkung (locale Eiterung und Nekrose) und seinem chemischen Verhalten gewissen bakteriellen Stoffwechselproducten nahe steht. (Berl. klin. Wochenschr. 1902. 39, 277.) sp

Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens.

Von Th. Peckolt.

Boraginaceen. *Cordia excelsa*, prachtvoller, bis 30 m hoher Baum der Staaten Minas, Santa Catarina, Rio de Janeiro. Ein Aufguss der frischen Blätter ist zu Bädern, Umschlag und Waschung bei Rheumatismus, Geschwülsten und Ekzem im Gebrauche. Die Rinde wird innerlich bei Blasenkatarrh und als Diureticum verwendet. Aus den Blättern wurde eine krystallinische Substanz isolirt, welche vom Verf. als Cordianin bezeichnet, aber von Thoms als Allantoin identificirt wurde. Ausserdem enthalten die Blätter Fett, Harz, Harzsäure, Gerbsäure, ebenso die Rinde. — *Cordia atrofusca*, Baum der Staaten Bahia, Espirito Santo, Rio de Janeiro; trugdoldenartiger Blütenstand mit schneeweissen, trichterförmigen Blumen. Die Samen der Steinfrüchte liefern etwa 8 Proc. fettes, gelbliches Oel von mildem Geschmack und schwachem, macisähnlichem Geruch. Ausserdem wurden Bitterstoff, Harz, Harzsäure, Gerbsäure und derselbe krystallinische Körper wie aus *C. excelsa* isolirt. *Cord. grandifolia*, *magnoliaefolia*, *platyphylla*, *nodosa* u. a. werden als Volksheilmittel vielfach angewendet. — *Patagonula americana*, mittelmässiger Baum mit lanzettlichen Blättern, deren Aufguss als Antisyphiliticum verwendet wird; ebenso die Blätter von *P. hirsuta* und *P. Bahiensis*. — *Echium plantagineum*, in den Staaten der heissen Zone als wilder Boretsch bekannt. Die Blätter sind officinell und liefern als Aufguss ein schleimig-kühlendes Getränk. — *Heliophytum elongatum*, eine Pflanze aller Staaten von den Tropen bis zum Aequator mit behaartem Stengel und lebhaft violett-rothen

Blüthen. Ein Decoct der Blätter dient innerlich, sowie als Einspritzung bei Gonorrhöe und als Waschung unreiner Wunden. (D. pharm. Ges. Ber. 1902. 12, 130.) s

Ueber Aschengehalte von Drogen aus dem Pflanzenreiche. Von R. Hauke. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1902. 40, 355.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Ueber eine chemische Reaction der Wurzeloberfläche.

Von M. Raciborski.

Seit den fundamentalen Versuchen Liebig's und Sachs' ist es bekannt, dass die Wurzeloberfläche aus Zellen aufgebaut ist, deren Wände mit einer sauren Flüssigkeit durchtränkt sind. Vermöge dieser sauren Flüssigkeit kommen auf der Oberfläche von polirten Marmorstücken Corrosionsbilder der Wurzeln zu Stande. Die Acidität des Wurzelsecretes scheint durch die Anwesenheit freier Kohlensäure, sowie meistens durch das in kleinen Mengen ausgeschiedene Monokaliumphosphat bedingt zu werden. Dass das Secret der Wurzel und der Wurzelhaare ausser sauren auch reducirende Eigenschaften besitzt, war schon Sachs bekannt. Dass im Secret der Wurzelhaare und der jungen Wurzeln Leptomin vorhanden ist, hat Verf. vor Kurzem nachgewiesen⁸⁾. Verf. beschreibt zum Nachweis des Leptomins im Secrete der thätigen Wurzel einen Vorlesungsversuch. Er benutzt Fliesspapier, welches entweder mit einer alkoholischen Guajaklösung oder mit einer alkoholischen α -Naphthollösung durchtränkt und getrocknet war. Die Wurzel einer beliebigen Pflanze, welche in Wasser oder auf nassem Filtrirpapier cultivirt war, zeigt auf dem erwähnten Guajak- oder α -Naphtholpapier ausgebreitet und nachher mit einer verdünnten Wasserstoffsperoxydlösung begossen, momentan eine intensive Färbung ihrer Spuren (blau auf Guajak, violett auf α -Naphthol). Das Leptomin in dem Wurzelsecret scheint bei den Phanerogamen allgemein verbreitet zu sein. Als beste Demonstrationspflanzen kann Verf. Zea Mays und andere Gramineen, wie Hirse, Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Leguminosen, wie Erbsen oder Bohnen, Cruciferen, wie Lepidium oder Raphanus, auch Cucurbita oder Lein empfehlen. Was die Localisation des Leptomins anbelangt, so herrscht in dieser Hinsicht bei verschiedenen Pflanzenarten eine reiche Mannigfaltigkeit. Was die Wurzel betrifft, so kann man im Allgemeinen sagen: Das Leptomin tritt bald oberhalb der Vegetationsspitze der Wurzel auf, ist regelmässig in den Wurzelhaaren vorhanden, verschwindet dagegen auf den älteren Wurzeltheilen. Vielfach zeigen verschiedene oberflächliche Zellen des hypokotylen Gliedes der Stengel und Blätter die Leptominreaction, und doch ist die Reaction besonders schön auf der Oberfläche der Wurzel entwickelt. Mit ihrer Hülfe ist die Grenze der Wurzel und des hypokotylen Gliedes in den meisten Fällen enorm scharf gezeichnet, ja man kann die Reaction (so weit es sich um die Oberfläche der Pflanze handelt) geradezu eine Wurzelreaction nennen. Bis heute fehlt irgend ein Experiment über die physiologische Rolle des Leptomins. Die Oxydationen, mit deren Hülfe das Leptomin nachgewiesen wird, treten nur in Gegenwart des Wasserstoffsperoxydes und nicht in der Natur auf. (Anz. Akad. Wissensch. Krakau 1902, No. 1, 51.) ö

Wirkung der Wasserstoffsperoxydes auf das Blut.

Von S. Cotton.

In Fortsetzung früherer Versuche ist Verf. zu folgenden Resultaten gelangt: Ziegenblut, das sehr kleine Blutkörperchen besitzt, wirkt schwächer als Hammelblut, aber stärker als Hühnerblut ein. Mit Aether geschüttelt, giebt es an diesen eine theilweise flüssige fettige Substanz von starkem Bocksergeruch ab; sich selbst überlassen, wird es fadenziehend wie Eiereiweiss. Zusatz von 10 Proc. Kochsalz zum Wasserstoffsperoxyd bedingt beim Schweineblut wie bei dem anderer Thiere mehr oder weniger erhebliche Vermehrung des entwickelten Sauerstoffs, bei Menschenblut aber eine Verminderung, so dass eine solche Mischung als differenzirendes Reagens auf Menschenblut dienen kann. Der Unterschied tritt auch noch, wenngleich in geringerem Grade, bei eingetrocknetem Blute hervor. Die Grösse der Blutkörperchen scheint ohne Einfluss auf die Menge des entwickelten Sauerstoffs zu sein, während die Menge des Fibrins im grossen Ganzen in umgekehrtem Verhältniss zu jener Menge steht. Erwärmung des Blutes auf 41° bewirkt eine Verzögerung, auf etwa 60° ein völliges Aufhören der Wirkung. Kohlenoxyd setzt die Zersetzung nur wenig herab; das entwickelte Gas ist aber in diesem Falle kein Sauerstoff, sondern Kohlensäure. Kohlensäure verzögert und vermindert, wie alle Säuren, die Sauerstoffentwicklung. Sauerstoff giebt den Blutkörperchen eine grosse Activität, so dass die Menge des entwickelten Gases pro 1 ccm Blut um mindestens 100 ccm wächst. (Les nouveaux remèdes 1902. 18, 132.) sp

Ueber den Gehalt des Eisens in Geweben, die keine Gefässe führen.

Von D. Schtscherbatschow.

Die Rolle des Eisens in den rothen Blutkörperchen und in den Organen, die direct oder indirect die Blutbildung hervorrufen, ist durch viele Arbeiten bekannt. Verf. hat den Eisengehalt in Geweben, die keine Gefässe führen, studirt. Als Material dienten die Augen des

⁸⁾ Ueber die Keimung der Tabaksamen, Bull. de l'Inst. botan. de Buitenzorg.

Rindes. Gefunden wurden in 100 Th.: der Hornhaut 0,0042 Eisen, des Krystallkörpers 0,0026, des Glaskörpers 0,0015. Da eine directe Bestimmung des Eisens in der Asche mittels Permanganates ungenau erschien, wurde das Eisen als Sulfid abgeschieden und als Oxyd gewogen. Verf. kommt zu dem Resultat, dass das Eisen in Organen, welche mit der Function des Blutes nicht in Verbindung stehen, für jede Zelle nothwendig ist, daher enthalten auch Gewebe, welche keine Gefässe haben, Eisen. (*Farmazeft 1902. 10, 97.*) *a*

Die Entstehung der Harnsäure aus freien Purinbasen.

Von M. Krüger und J. Schmid.

Die Verf. haben sich zunächst mit der Frage beschäftigt, ob die freien Basen Guanin, Adenin und Xanthin ohne Einfluss auf die Harnsäureausscheidung sind, und durch Stoffwechselversuche am Menschen mit den 3 Nucleinbasen die bisherigen Resultate einer Nachprüfung unterzogen, sowie die Möglichkeiten erörtert, welche zur Erklärung der Ausnahmestellung, die das Hypoxanthin unter den Nucleinbasen einnimmt, dienen können. Als Resultat dieser Untersuchungen ergab sich, dass der Uebergang des Hypoxanthins in Harnsäure ein directer ist, da es weder eine leukotaktische Wirkung zeigt, noch eine Aenderung im Phosphorsäurestoffwechsel bewirkt, welche bei einer Synthese der Base zu Nuclein oder wenigstens zu den Vorstufen des letzteren zu erwarten wäre. Denselben Einfluss auf die Harnsäureausscheidung wie Hypoxanthin zeigen auch Adenin und Xanthin und wahrscheinlich auch Guanin. Ein geringer Theil des verfütterten Adenins und Xanthins trägt zur Vermehrung der Purinbasen bei. Derselbe ist beim Hypoxanthin so gering, dass er nur 0,15—0,25 Proc. selbst nach dem Genuss grosser Mengen der Base beträgt. Nach Verabreichung von Guanin ist in Uebereinstimmung mit den Angaben von Burian und Schur eine Veränderung der normalen Basenausfuhr nicht wahrzunehmen. Die procentischen Zahlen für die Umwandlung der Purinbasen in Harnsäure sind unter der Voraussetzung berechnet worden, dass die verfütterten Körper auch völlig resorbirt werden. Diese Annahme wird vermuthlich beim Hypoxanthin und Adenin zutreffend sein; bei den schwer löslichen Basen, dem Xanthin und vor Allem dem Guanin, erscheint jedoch eine vollkommene Resorption ausgeschlossen; ein grosser Theil derselben wird vielmehr unverändert mit den Faeces ausgeschieden werden. Ist dies der Fall, so werden bei den letzten beiden Basen die procentischen Umwandlungswerthe bedeutend grösser sein. (*Ztschr. physiol. Chem. 1902. 34, 549.*) *ω*

Zur Kenntniss der Verdauungsvorgänge im Dünndarm. I.

Von Fr. Kutscher und J. Seemann.

Seitdem das Vermögen des Trypsins, die Eiweisskörper im Reagensglase schnell und vollkommen unter Bildung einfacher krystallinischer Substanzen zu spalten, erkannt war, interessirte die Verf. die Frage, wie sich die Verhältnisse im Dünndarm, dem normalen Wirkungsort des Trypsins, abspielen. Liess sich hier der Verlauf der Eiweisspaltung als ein analoger erweisen, d. h. liess es sich zeigen, dass das Eiweiss vor seiner Resorption regelmässig eine weitgehende Spaltung erfährt, so mussten diese Resultate von wesentlichem Einfluss auf unsere Ansichten von dem Ab- und Aufbau des Eiweiss im thierischen Organismus sein. Nach Besprechung der verschiedenen Arbeiten, die die gleiche Frage bereits behandelten, beschreiben die Verf. ausführlich ihre eigenen Versuche, aus denen Folgendes hervorgeht: In der Norm wird unter Einwirkung des Trypsins ein wesentlicher Theil der Eiweisskörper im Dünndarm bis zur Bildung krystallinischer Producte, von denen bisher Leucin, Tyrosin, Lysin und Arginin isolirt wurden, gespalten. Die krystallinischen Spaltungsproducte werden bereits in der Darmwand so umgewandelt, dass sie sich einstweilen dem Nachweis entziehen. Albumosen und Peptone konnten die Verf. in nennenswerther Menge im Darminhalt nicht nachweisen. Zum Schluss haben die Verf., angeregt durch die Arbeit Cohnheim's, noch nachgeprüft, ob überhaupt in der Darmwand während der Verdauung ein proteolytisches Enzym vorhanden ist; es gelang ihnen, aus der Darmschleimhaut in 3 Fällen, wo es versucht wurde, ein Enzym zu extrahiren, das langsam Fibrin löste. Ob dasselbe nur Leukocytentrypsin oder resorbirtes Pankreas-trypsin ist, bleibt unentschieden. (*Ztschr. physiol. Chem. 1902. 34, 528.*) *ω*

Ueber eine einfache Methode

der Darstellung von Epinephrin und seiner Verbindungen.

Von John J. Abel.

Verf. beschreibt eingehend sein Verfahren, welches im Wesentlichen darauf beruht, dass das Extract von Suprarenaldrüsen in ammoniakalischer Zinkchloridlösung gelöst und durch Zusatz von absolutem Alkohol die Zinkverbindung ausgefällt wird, die weiter durch Schwefelwasserstoff etc. zerlegt wird. Verf. konnte so den den Blutdruck steigernden Bestandtheil der Suprarenaldrüse isoliren in Form einer basischen, kleinkrystallinischen, wengleich unbeständigen Verbindung, welche in einigen ihrer Eigenschaften mit der vom Verf. als Epinephrin bezeichneten Substanz⁹⁾ übereinstimmt, dagegen gewisse gleichfalls fundamentale und charakteristische Eigenschaften dieser Substanz nicht zeigt. Mineralsäuren jedoch

wandeln diesen Körper in eine physiologisch active Substanz um, welche auch die charakteristischen Reactionen des Epinephrins, $C_{10}H_{11}NO_3$, aufweist. Es können so sehr lösliche und anscheinend beständige Salze, die in therapeutischer und chemischer Hinsicht wichtig sind, leicht hergestellt werden. (*Bull. Johns Hopkins Hospital 1902. 13, 29.*) *β*

Das Atoxyl (Metaarsensäureanilid), ein neues Arsenpräparat, und dessen dermatotherapeutische Verwendung.

Von Walther Schild.

Das Metaarsensäureanilid $C_6H_5NHAsO_2$ ist ein sehr beständiger Körper, der 20 Mal weniger giftig ist, als die gleiche Menge arseniger Säure und bei subcutaner Injection sehr gut und reizlos vertragen wird. Es wird aus dem Organismus erst im Laufe mehrerer Tage ausgeschieden; daher besteht die Möglichkeit einer cumulativen Wirkung, die auch bei den therapeutischen Versuchen in geringem Maasse zu Tage trat, andererseits aber auch die Möglichkeit, die Injectionen in mehrtägigen Intervallen vorzunehmen. Die bisherigen Erfolge, besonders bei Lichen ruber, weisen darauf hin, dass es in der That gelingt, dasselbe wie mit anderen Arsenpräparaten zwar nicht in kürzerer Zeit, aber durch eine geringere Zahl von Injectionen zu erreichen. (*Berl. klin. Wochenschr. 1902. 39, 279.*) *sp*

Einfluss der Kohlensäure auf die Diastasewirkung. Von O. Mohr. (*D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1024.*)

Ueber Enzyme. Von O. Emmerling. (*D. pharm. Ges. Ber. 1902. 12, 121.*)

Ueber das Schicksal eingeführter Harnsäure im menschlichen Organismus. Von Fr. Soetbeer und J. Ibrahim. (*Ztschr. physiol. Chem. 1902. 35, 1.*)

Mittheilungen über Pepsin. Von C. A. Pekelharing. (*Ztschr. physiol. Chem. 1902. 35, 8.*)

Das Streptococcentoxin. Von Alexander Marmorek. (*Ann. de l'Institut Pasteur 1902. 16, 169.*)

Ueber das Blauwerden gewisser Pilze der Art *Boletus*¹⁰⁾. Von Gabriel Bertrand. (*Ann. de l'Institut Pasteur 1902. 16, 179.*)

Ueber die vergleichende Wirkung des Morphins und seiner Derivate, Heroin, Peronin, Dionin und Codein, auf die Atmung. Von W. J. Krajewski. (*Russki Wratsch 1902. 1, 338.*)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Rutil-Bergbau in Virginien.

Von George P. Merrill.

Wenn neuerdings Titan für technische Zwecke benutzt wird, so steht eisenhaltiges Titanmaterial in genügender Menge zur Verfügung; anders steht es mit den eisenfreien Titanmineralien. Verf. beschreibt deshalb ein kürzlich eröffnetes Rutilvorkommen in Virginien. Dasselbe liegt an beiden Seiten des Tye River bei Roseland in Nelson County, Virginien. Das vorherrschende Gebirge ist ein stark gefalteter Gneiss, gelegentlich mit Diabas durchsetzt. Der Rutil ist vergesellschaftet mit grob krystallinischem Quarz-Feldspath-Gestein. Der Feldspath ist ein grauer Kalium- und Natriumfeldspath, der Quarz ist blauschimmernd, die kleinen Rutil sind in der Masse vertheilt. An einzelnen Stellen macht der Rutil 25 Proc. der ganzen Masse aus, andere Mineralien, z. B. Titaneisen etc., fehlen ganz. Bohrlöcher haben ergeben, dass grosse Mengen von dem Material vorhanden sind. (*Eng. and Mining Journ. 1902. 73, 351.*) *u*

Bitumen auf Cuba.

Von T. W. Vaughan.

Asphaltvorkommen auf Cuba sind schon seit der Entdeckung der Insel bekannt, denn Oviedo beschreibt ein solches bereits 1535 in der Provinz Puerto Principe. Verf. bespricht die Vorkommen in den einzelnen Provinzen. In der Provinz Pinar del Rio befinden sich Lager bei Bahia Honda, in Vuelta Abajo bei Mariel. An letzterem Orte liefert eine Grube jährlich 1000—1300 t dieses Productes, welches theilweise als Brennstoff, theilweise für Leuchtgaszwecke verwendet wird. Zwei andere schwach betriebene Gruben liegen bei Banes, zwischen Mariel und Habana. In der Provinz Habana sind mehrere Vorkommen gelegen, die früher ausgebeutet wurden, so in der Nähe von Habana bei Guanabacoa, bei der Stadt Las Minas, bei Campo Florido, in der Provinz Matanzas bei der gleichnamigen Stadt, bei Guamacaro, wovon namentlich die Lager von Cardenas eingehend besprochen sind. Die Provinz Santa Clara weist Asphaltgruben auf bei Loma Cruz, bei Camajuani, Ranchuelo und anderen Orten. Während die Provinz Santiago nur ein Lager bei Puerto Padre aufweist, finden sich in der Puerto Principe-Provinz eine ganze Reihe am Jatibonico. Alle diese Asphaltlager treten auf als Adern, Taschen, als Ausscheidungen in Quellen, meist im Serpentin, gelegentlich auch im Kalk. Keines dieser Lager befindet sich im ursprünglichen Gestein, es lässt sich auch augenblicklich nicht angeben, aus welchen Gesteinen das Material stammt. Verf. bespricht dann noch die Verwendungszwecke der verschiedenen Sorten bituminöser Substanzen, Asphalt und Mineralpech und das Vorkommen von Petroleum in Cuba. (*Eng. and Mining Journ. 1902. 73, 344.*) *u*

⁹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 23.

¹⁰⁾ Vergl. Chem.-Ztg. 1902. 26, 31, 94.

Freier Schwefel im Petroleum von Beaumont.

Von Cl. Richardson und E. C. Wallace.

Oft schon war im Beaumont-Petroleum freier Schwefel nachgewiesen worden, ohne dass etwas über die Form, in der er vorhanden ist, bekannt geworden wäre. Es zeigt sich nun, dass schwere Fractionsantheile bei längerem Stehen prachtvolle reguläre Schwefelkristalle abscheiden, deren Menge fast 0,25 Proc. ausmacht. Entsteht nun der Schwefel durch Zersetzung eines Petroleumbestandtheiles? Er könnte durch Oxydation des Schwefelwasserstoffes entstehen, letzterer war aber vor der Filtration entfernt. Die Verf. nehmen an, dass freier Schwefel im Oel enthalten sei, denn nach Entfernung des Schwefelwasserstoffes aus dem Rohöl giebt das Oel beim Erhitzen auf 200° noch einmal Schwefelwasserstoff ab. Im Rohöl sind 1,75 Proc. Schwefel vorhanden, in der ersten Fraction 0,8 Proc. (Eng. and Mining Journ. 1902. 73, 352.)

12. Technologie.

Ueber neue basische feuerfeste Steine.

Von M. Glasenapp.

Wie N. Stepanow berichtet, werden diese Steine nach dem Patent von Rochmanow auf folgende Weise hergestellt: I. Kalkstein oder Kreide wird zerkleinert und derart gesiebt, dass zwei Körnungen erhalten werden, von 1,5–1 mm und 1–0,5 mm. Diese werden zu gleichen Theilen gemischt. II. Es werden 90 Proc. frisch gelöschter Kalk oder gepulverte Kreide mit 10 Proc. möglichst thonerdereichem Thon gemischt, beide sollen möglichst wenig Eisen und Kieselsäure enthalten. Beide Gemische werden im Verhältniss von 80:20 mit so viel Wasser gemischt, dass Steine geformt werden können, und darauf bei hoher Temperatur gebrannt. Es soll sich hierbei aus der Mischung II ein Aluminium-Calcium-Doppelsilicat bilden, das den Kalk verkittet. Erhalten werden sehr feste und hohem Druck widerstehende Steine, die sich in Wasser hydratisiren, ohne zu zerspringen. Bei einer Zusammensetzung des Kalksteines von CaO = 50 Proc., CO₂ und H₂O = 49 Proc. und 1 Proc. sonstigen Beimengungen und des Thones von 40 Proc. Al₂O₃, 45 Proc. SiO₂, 13 Proc. H₂O und 2 Proc. sonstigen Beimengungen würde die Zusammensetzung der Steine etwa folgende sein: CaO = 94,7 Proc., Al₂O₃ = 1,6 Proc., SiO₂ = 1,8 Proc., sonstige Beimengungen 1,9 Proc. — Der Erfinder ist Director der Gesellschaft „Aid“ in Shidra, Gouvernement Kaluga. — Hierzu bemerkt Verf., dass nach angegebenen Verhältnissen sich kein Doppelsilicat, sondern eine cementartige Masse, ein Calciumsilicat und -aluminat bilden müsste. Ferner macht er darauf aufmerksam, dass in der unerschöpflich grossen Menge der mitteldevonischen Formation des Balticums, devonischer Kalkstein und Dolomit mit 3–7 Proc. Thon und etwas feinem Sand, ein ausgezeichnetes Material für diese neuen basischen Steine vorhanden wäre. Für manche Industrien sind basische Steine von der grössten Wichtigkeit. (Rigaer Ind.-Ztg. 1902. 27, 9.)

Ueber ein ungelöstes Problem der Technik der mineralischen Schmieröle.

Von N. Bajsdrenko.

Verf. hat 41 Schmieröle verschiedener russischer Firmen untersucht, wobei das spec. Gewicht, die Explosions- und Entflammungstemperatur und die Viscosität bei 50° C. und 70° C. bestimmt wurde. Er zieht aus den Resultaten den Schluss, dass die augenblicklich hergestellten Schmieröle nur in geringem Maasse im Stande sind, den Anforderungen der heutigen Technik der Dampfmaschinen zu genügen. Die gewöhnlich geübte Destillationsmethode der Naphthaproducte scheint für diesen Zweck nicht genügend zu sein, da sich die Kohlenwasserstoffe mit hohem Siedepunkt zersetzen. Der hoch erhitzte Dampf bewirkt in den Cylindern der Dampfmaschinen eine Dissociation der Schmieröle, daher scheint der technischen Anwendung von überhitztem Dampf durch die Schmiermittel eine Grenze gesetzt zu sein. (Chimik 1902. 2, 275.)

Die wichtigsten Mittel der modernen Schnellgerbung vom physikalisch-chemischen Standpunkte.

Von Paul von Schroeder.

Beim Gerbprocess, welcher als eine Adsorptionerscheinung oder als Bildung einer festen Lösung von Gerbstoffen mit der Hautsubstanz aufgefasst wird, bilden sich wohldefinierte Gleichgewichtszustände zwischen Hautmaterial und Gerbstofflösung, welche einerseits von dem Schwellungszustand der Haut, andererseits von der Concentration der Gerbstofflösung bedingt werden. Bringt man Haut und Gerbstoff zusammen, so ist die Geschwindigkeit der Gerbstoffaufnahme im Anfang sehr gross und nimmt bis zu dem Punkte, wo die Concentration der Gerbstofflösung in der Haut gleich der Concentration der Brühe ausserhalb der Haut ist, allmählich ab. Tritt eine Störung dieses Gleichgewichtszustandes durch Veränderung eines der beiden Factoren des Gleichgewichtes, Haut und Gerbstoff, ein, so hat dies eine Verschiebung derselben in dem Sinne zur Folge, der der Störung entgegenwirkt. Der Gleichgewichtszustand ist auch abhängig von Temperatur und Druck, und es lässt

sich die Geschwindigkeit der Gerbstoffaufnahme bis zum Gleichgewichtszustande hin durch Aenderung der Concentration, des Druckes, der Temperatur etc. innerhalb gewisser Grenzen nach Belieben regeln. Mechanische Bewegung wirkt günstig auf die Dauer der Gerbung, indem die geringe Diffusionsgeschwindigkeit der Gerbstoffe, welche als Colloide angesehen werden, eine Erhöhung erleidet. Durch die Gerbung entsteht in der Haut eine für das weitere Eindringen des Gerbstoffs undurchlässige Schicht, welche aber äusserst empfindlich gegen jedwede mechanische Verletzung ist. Tritt aber eine solche Verletzung ein, so kann wieder Gerbstoff in die Haut diffundiren; ersteres geschieht durch Bewegung im Fass fortwährend. Das Eindringen des Gerbstoffs in die Haut erfolgt auf Grund des osmotischen Druckes. Je grösser die Concentration der Lösung, desto höher ist der osmotische Druck. Bewegung der Brühen gleicht die Konzentrationsverschiedenheit aus und erhöht durch Quetschung und Dehnung der Haut bedeutend den Gerbeffect. Da bei der Gerbstoffaufnahme Wärmeentwicklung eintritt, so muss nach dem Le Chatelier'schen Princip Temperaturerniedrigung die Geschwindigkeit der Gerbstoffaufnahme günstig beeinflussen und folglich Temperaturerhöhung dieselbe verlangsamen. Die Gerbstoffaufnahme bedingt aber eine Entquellung der Haut, d. h. Wasserabgabe, und diese wird umgekehrt durch Temperaturerhöhung begünstigt. Auch der Druck wirkt auf die Quellvorgänge umgekehrt ein wie auf die Gerbstoffaufnahme, und das Endergebniss hängt auch hier davon ab, welcher Einfluss der stärkere ist. Um die Geschwindigkeit der Gerbstoffaufnahme zu erhöhen, setzt man den Brühen Salze zu, deren Lösungen einen hohen osmotischen Druck besitzen, wie Kochsalz, Bittersalz, Alaun, Soda. Zusätze von Alkohol und Glycerin wirken, da sie bessere Lösungsmittel für die Gerbstoffe als Wasser sind, verzögernd auf die Bildung der undurchlässigen Schicht. Eine ähnliche Wirkung ist dem Petroleum und Terpentinöl zuzuschreiben. Letzteres wirkt bei der Fassgerbung auch als Desoxydationsmittel. Am meisten benutzt man die Erhöhung der Concentration der Gerbebrühen zur Steigerung der Geschwindigkeit des Gerbprocesses, zu welchem Zwecke die gerbstoffreichen exotischen Gerbmaterien, vor Allem das Quebrachholz, sich besonders eignen. (Collegium 1902. 1, 15, 24.)

Verfälschte und schadhafte Gerbmaterien.

Von L. Maschke.

Eine Probe Gambir enthielt 56,7 Proc. Unlösliches und 32,9 Proc. Asche, während guter Würfelgambir ca. 12 Proc. Unlösliches und 3,9 Proc. Asche aufweist. (Schuh u. Leder 1902. 45, No. 7, 31.)

Der Wirkungswerth der Milchsäure, sowie der einer Anzahl anderer Säuren in der Lederfabrikation.

Von W. Eitner.

Milchsäure wird jetzt als Beizmittel für alle jene Sorten Hautblößen, welche durch eine Beize für die Gerbung vorbereitet werden müssen, und ferner als Schwellmittel in der Schledergerberei empfohlen. Als eigentliches Beizmittel kann die Milchsäure nicht dienen, sondern nur zur Entkalkung. Hierbei bietet sie, wie durch exacte Versuche festgestellt wurde, vor Salzsäure und Essigsäure keinen Vortheil, stellt sich aber erheblich theurer als diese. Auch in Bezug auf die Wirkung der Milchsäure als Unterstützung der Beize war diese der Salzsäure durchaus nicht vorzuziehen. Vergleichende Versuche mit Milchsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Buttersäure, Weinsäure und Phosphorsäure zeigten, dass Salzsäure die stärkste Schwellwirkung ausübte, und dass die mit Schwefelsäure geschwellte Haut das beste Rendement lieferte. Milchsäure zeichnete sich auch bei dieser Art Verwendung durch nichts Besonderes vor den billigeren Mineralsäuren aus. (Gerber 1902. 28, 75, 91.)

Die Bakterien in der Lederindustrie.

Von Andrew Turnbull.

Beim Salzen der frischen Häute wird den Bakterien das Wasser, eine wesentliche Bedingung ihres Wachstums, entzogen. Beim Trocknen der Häute an der Luft kann die Aussenseite schnell eintrocknen, das Innere aber feucht bleiben, so dass die Bakterien hier die Hautfasern verflüssigen können, ein Schaden, der beim Weichen und Kälken oder auch erst beim fertigen Leder offenkundig wird. In der Weiche und im Aescher kann sich die schädliche, hautverflüssigende Wirkung der Bakterien zeigen, andererseits kann aber der Kalk allein ohne Bakterienwirkung die Zellen der Epidermis nicht lösen. In der Koth- und Kleibeize benutzt der Gerber die Thätigkeit der Bakterien, und auch bei der Säurebildung in den Gerbebrühen sind Bakterien wirksam. (Ledermarkt 1902. 23, No. 11, 12.)

Naturfett im Leder.

Von L. Maschke.

Ein weisser Ausschlag auf ungefettetem Leder, welcher aus Stearinsäure bestand, wurde auf den natürlichen, beim Vorbereitungs- und Gerbprocess nicht vollständig entfernten Gehalt der Haut an Fett zurückgeführt. (Schuh u. Leder 1902. 45, No. 9, 27.)

Die Zerkleinerung der Oelsaat und das Vorwärmen des Pressgutes. Von Z. Sabizky. (Westnik shirow. weschtsch. 1902. 3, 79.)

Verwendung der Leder-Milchsäure (Marke E und C) in der Gerberei. (D. Gerber-Ztg. 1902. 45, No. 14.)

Ueber kaltlösliche Quebrachoextracte. Von G. Schweitzer. (Gerber-Courier 1902. 43, No. 6.)

Ueber kaltlösliche Quebrachoextracte. Von L. Maschke. (Schuh u. Leder 1902. 45, No. 13, 31.)

13. Farben- und Färberei-Technik.

Zur Theorie des Färbens.

Von Edmund Knecht.

Bekanntlich liefern wässrige Lösungen der (aus Wolle leicht zu erhaltenden) Lanuginsäure, sowie der Sericinsäure (aus Seide) mit denjenigen Farbstoffen, welche die thierischen Fasern direct anfärben, intensiv gefärbte, schwer lösliche Niederschläge (Lacke). Bei einer weiteren Untersuchung der auf diese Weise mit basischen Farbstoffen sich bildenden Lacke fand Verf. nun, dass dieselben in Alkohol löslich sind. Aus den alkoholischen Lösungen scheiden sich die Lacke auf Zusatz von Wasser wieder aus. Derartige Verbindungen sind nach dem Verf. nun auch in der gefärbten Faser vorhanden, was sich schon daraus vermuthen lässt, dass, wenn man einen mit z. B. Fuchsin gefärbten Seiden- oder Woll-Strang mit Alkohol auszieht und die eingeeengte Lösung in Wasser giesst, der Lack sich sofort in einem fein vertheilten Zustande ausscheidet. Diese Eigenschaft, Farbstoffe aus ihren wässrigen Lösungen auszufällen, scheint übrigens nicht allein den Producten aus Seide und Wolle eigen zu sein, denn Somatose und mit Pepsin verdautes Eiweiss zeigen sie auch. — Aus dem Vorliegenden erklärt sich nun aus chemischen Gründen die Beobachtung Witt's, dass mit Fuchsin gefärbte Seide ihren Farbstoff so leicht und vollständig an Alkohol abgiebt. Aus dem Umstande, dass der Lack in Wasser nicht ganz unlöslich ist, könnte man ferner das unvollständige Ausziehen des Färbekades erklären. Hiermit ist nach dem Verf. die Hauptstütze der reinen Lösungstheorie hintällig geworden. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1022.) β

Wie kann man Anilinfarben in Malerfarben nachweisen?

Von G. Schultz.

Die Anilinfarben sind wegen ihrer geringen Lichtbeständigkeit für Zwecke der Malerei nicht geeignet, werden aber sehr häufig zum „Schönen“ der Malerfarben (Mineralfarben) verwendet. Verf. bespricht nun, wie vom Standpunkte des Laien aus Anilinfarbstoffe in den Mineralfarben nachgewiesen werden können; hierbei kommt namentlich ihr Verhalten gegen Hitze, gegen Alkohol und gegen concentrirte Schwefelsäure in Betracht. Weiter hebt Verf. noch das Lösungsvermögen der Anilinfarbstoffe in Wasser, sowie die Fähigkeit derselben, aus solcher Lösung Wolle oder Seide zu färben, hervor, was bei den Mineralfarben nicht der Fall ist. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus techn. Mittheil. f. Malerei No. 12.) c

Neue Farbstoffe.

Substantive Baumwollfarbstoffe: Benzoechtrosa 2BL (Farbenfabriken Elberfeld), Dianildirectgelb S (Farbwerke Höchst), Diphenylgelb G (Geigy), Chlorazolgelb G und 3G (Read Holliday & Sons), Diaminechtblau CG (Cassella), Ebolireinblau G (Farbwerk Mühlheim), Diphenylechtbraun GN (Geigy), Plutoschwarz L extra (Farbenfabriken Elberfeld) sind sämmtlich für directe Färbungen auf Baumwolle etc., der letztgenannte Farbstoff auch für Diazotirung und Entwicklung bestimmt.

Schwefelfarbstoffe für Baumwolle: Thiogenbraun R (Farbwerke Höchst) liefert, mit Bichromat oder Kupfervitriol nachbehandelt, sattes Catechubraun, Katigenbraun V extra (Farbenfabriken Elberfeld) liefert violettstichiges Catechubraun, das durch Nachbehandlung mit Bichromat und Kupfervitriol gelber wird. Immedialschwarz NF und NR sind neue Immedialschwarz-Marken, welche keine Nachbehandlung erfordern; Immedialschwarz NR liefert sehr sattes Schwarz, Immedialschwarz NF blaustichigeres Schwarz.

Saure Farbstoffe für Wolle: Sorbinroth BB, Neptungrün SB, Neubordeaux L (Badische Anilin- und Soda-Fabrik), Erioglaucin extra (Geigy), Domingoblau P und N, Domingoblauschwarz (Farbwerk Mühlheim), Vollschwarz 4B (Weiler-ter Meer).

Nachchromirungsfarbstoffe für Wolle: Säurealizaringrau G und Säurealizarindunkelblau SN (Farbwerke Höchst), Anthracenchromroth A (Cassella) liefern, sauer gefärbt und mit Bichromat nachgebeizt, walkechte Farben auf Wolle.

Zum Drucken der Immedialfarben auf Baumwolle mit gewöhnlichen Kupferwalzen theilen Leopold Cassella & Co. ein Verfahren mit, welches auf der Beobachtung beruht, dass die schädliche Wirkung der Schwefelfarben auf Kupfer vermieden wird, wenn man der Druckfarbe eine gewisse Menge Bisulfit zugiebt und sie nicht über 70° erwärmt. Es wird u. A. folgendes Recept gegeben: 180 g Immedialschwarz NR mit 135 ccm Bisulfit 88° Bé. auf 60—70° erwärmen, mit 135 ccm Wasser verdünnen und nach dem Erkalten mit 310 g Verdickung und 240 ccm

Natronlauge 40° Bé. mischen; nach dem Drucken $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Std. bei $\frac{1}{2}$ at trocken dämpfen, durch ein Bad von 1 g Kaliumbichromat, $1\frac{1}{2}$ g Chromalaun, 30 ccm Essigsäure 6° Bé. und 3 ccm Salzsäure pro 1 l nehmen und spülen. Die übrigen Farben werden in ähnlicher Weise gedruckt. Dieses Verfahren gestattet die Erzeugung satter Farbtöne mit Schwefelfarben durch Drucken mittels Kupferwalzen, was bisher nicht möglich war, und scheint daher einen wichtigen Fortschritt zu bedeuten.

Im Anschluss hieran beschreibt die gleiche Firma die Ausführung ihres Verfahrens zum Reservedruck von Schwefelfarben. Es wird z. B. eine Reserve, bestehend aus 450 g Gummilösung (1:1), 250 g Zinkweisspaste (1:1) und 300 g Zinkvitriol aufgedruckt und dann überpflatscht mit einer Druckfarbe aus 70 g Immedialdirectblau B extra concentrirt, 300 ccm Wasser, 30 ccm Bisulfit 38° Bé. 200 g Dextrin, 190 g Gummilösung (2:1) und 210 ccm Natronlauge 40° Bé.; die Waare wird dann wie oben gedämpft, geseift und gespült. z

16. Photochemie. Photographie.

Wirkung einiger gelber Farbstoffe als Sensibilisatoren für Bromsilbergelatine im sichtbaren Theile des Spectrums.

Von E. Valenta.

Als sehr kräftig wirkende optische Sensibilisatoren für den sichtbaren Theil des Spectrums bei Bromsilbergelatine erwiesen sich bei den Versuchen des Verf. die zwei einander sehr ähnlichen gelben Theerfarben der Firma Holliday & Sons „Baumwollgelb II“ und „Canariengelb“. Die Wirkung dieser beiden Farbstoffe ist noch viel kräftiger als die von Acridingelb, welches J. M. Eder in Gemeinschaft mit dem Verf. 1894 untersuchte und als Sensibilisator für Grünblau empfahl. Die genannten zwei neuen gelben Farbstoffe, die ziemlich lichtunecht sind, färben durch Fällung mit Bromsalzüberschuss erhaltenes Bromsilber intensiv gelb, und es genügen 5—10 Th. der Farbstofflösung 1:500 auf 100 Th. Wasser, um Bromsilbergelatineplatten kräftig für den Spectralbezirk $D\frac{1}{2}E$ bis in's Ultraviolett zu sensibilisiren. Das Maximum liegt zwischen b und F. Die mit diesen Farbstoffen sensibilisirten Platten geben die gelbe Farbe beim Waschen vollkommen ab, so dass Negative mit ungefärbter Gelatineschicht entstehen; sie zeigen das Minimum der Sensibilisirung im Blaugrün, welches die meisten optischen Sensibilisatoren ergeben, nicht, was bei spectralanalytischen Untersuchungen von Werth ist. (Phot. Corr. 1902. 39, 155.) f

Ueber die Natur

des mit Sublimat und Natriumsulfit verstärkten Silberbildes.

Von Georg Hauberrisser.

Bei der Einwirkung von Sublimat auf das Negativ entsteht wohl unzweifelhaft Chlorsilber und Quecksilberchlorür nach der Gleichung: $Ag_2 + 2 HgCl_2 = 2 AgCl + Hg_2Cl_2$. Bei der nachfolgenden Schwärzung des gebleichten Silberbildes mit Natriumsulfit reducirt dieses letztere, nach der gewöhnlichen Annahme, das Quecksilberchlorür bei Gegenwart von Chlorsilber zu metallischem Quecksilber, während das Chlorsilber bei längerer Einwirkung des Natriumsulfites sich in diesem löst, womit das Zurückgehen des verstärkten Bildes bei längerer Einwirkung von Natriumsulfit erklärt wird. Um zu untersuchen, ob Chlorsilber als solches nach kürzerer Einwirkung von Natriumsulfit im Negativ vorhanden und nachweisbar sei, wurden Probestreifen nach dem Bleichen mit Sublimat und dem Schwärzen mit Natriumsulfit theils mit alkalischem Entwickler behandelt, theils längere Zeit bei Sonnenlicht belichtet. Während durch Belichtung kaum eine Veränderung eingetreten war, hatte der Entwickler den Streifen merklich dichter gemacht, was sehr für das Vorhandensein von Chlorsilber spricht, ebenso der Umstand, dass das mit Sublimat und Natriumsulfit verstärkte Negativ mit Natriumthiosulfat abgeschwächt werden kann. Verf. stellte weiter fest, dass die nach dem Schwärzen aus Quecksilberchlorür, Chlorsilber und Natriumsulfit entstehende schwarze Verbindung eine Schwefelverbindung ist. Ein weiterer Beweis, dass nicht metallisches Quecksilber entstehen kann, ist die Thatsache, dass das gebleichte und mit Natriumsulfit geschwärzte Bild sich, wie bemerkt, durch Natriumthiosulfat stark abschwächen lässt. Verf. untersuchte die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf das verstärkte Negativ genauer und fand, dass dabei Silber und Quecksilber in Lösung gehen, und zwar ersteres wahrscheinlich in Form von Chlorsilber. Der in der Natriumthiosulfatlösung unlösliche Rückstand ergab das Vorhandensein einer reichlichen Menge von Schwefelwasserstoff, woraus hervorgeht, dass der ursprünglich nachgewiesene Schwefel nicht, wie angenommen werden könnte, in Form einer Quecksilber- oder Silberverbindung bei der Behandlung mit Natriumthiosulfat in Lösung ging. Ausserdem konnte Verf. in dem erwähnten, in Natriumthiosulfat unlöslichen schwarzen Niederschlag das Vorhandensein von Silber und von Quecksilber nachweisen. Es ergibt sich demnach aus diesen Versuchen, dass die bisherige Annahme, dass das durch Sublimat und nachherige Behandlung mit Natriumsulfit verstärkte Bild aus metallischem Quecksilber bestehe, eine irrige ist, dass dasselbe vielmehr aus Chlorsilber und einer noch nicht näher festgestellten Verbindung von Quecksilber und Silber mit Schwefel besteht. (Phot. Rundschau 1902. 16, 45.) f