

Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 26. April 1902.

[Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 34.]

No. 15. Jahrgang XXVI.

Herausgeber und verantwortlicher Redacteur: Dr. G. Krause in Cöthen.

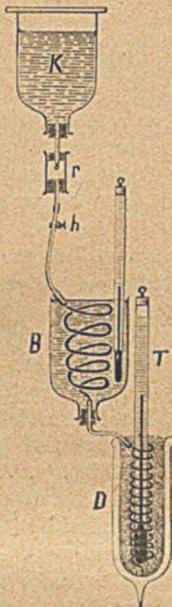
Abdruck dieser Original-Excerpte ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium“ gestattet (Gesetz vom 19. Juni 1901).

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Verfahren, bei constanter Temperatur den Gefrierpunkt einer Lösung zu bestimmen.

Von K. Prytz.

Die vom Verf. angegebene Methode und der von ihm construirte Apparat, der beistehend skizzirt ist, giebt bessere Resultate als die früher benutzten Methoden. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in den Behälter *K* gebracht und läuft erst in den Behälter *B* hinein, wo sie abgekühlt wird. Die Schnelligkeit, mit der die Flüssigkeit in den Behälter hineintritt, wird mittels des Hahnes *r* geregelt; durch die Länge der Tropfen im kleinen Raume bei *r* wird man sie auch beurtheilen können. Die Bestimmung des Gefrierpunktes geschieht im Behälter *D*. Dies ist ein sogenannter Dewar'scher Behälter, der stark versilbert ist. Dieser Behälter ist mit ganz feinem Eis gefüllt. Das Rohr für die Flüssigkeit ist hier spiralförmig gedreht, und innerhalb desselben ist ein Thermometer *T*, das $\frac{1}{100}^{\circ}$ C. zeigt, angebracht. Das Spiralrohr ist aus Messing und 2,7 mm im Durchschnitt, während der inwendige Durchmesser des Spiralrohres 1,6 cm ist; die Länge desselben beträgt 18 cm. Die Flüssigkeit wird mit einer solchen Schnelligkeit in den Behälter *D* geleitet, dass es 20–30 Min. dauern wird, bevor er ganz voll ist, danach wird man nur 2 ccm pro Minute in den Behälter *D* fließen lassen und nach Verlauf von 20 Min. nur 0,6 ccm. Der Versuch dauert im Ganzen 1 Std. 29 Min. Wenn die Temperatur constant geworden ist, hat man gleichzeitig den gesuchten Gefrierpunkt gefunden, was Verf. näher begründet und beweist. (Oversigt over Videnskabernes Selskabs Forhandling 1902, 17.)



Ueber Spectrallampen. IV.

Von Ernst Beckmann.

In einer Reihe von Aufsätzen, die mit vorliegendem beschlossen wird, hat Verf. eine grosse Anzahl praktischer Vorrichtungen beschrieben, welche zur Erzeugung reiner und sehr kräftiger Salzspectra dienen. In der vorliegenden Arbeit wird zunächst eine Vorrichtung zum Reinigen der Flammengase beschrieben, welche verhindert, dass verschiedene in einem Raum gleichzeitig oder schnell nach einander erzeugte Spectrallampen sich gegenseitig beeinflussen; weiterhin werden Sprühvorrichtungen zur Erzeugung der farbigen Flammen, einfachste Practicumspectrallampen mit Winkelzerstäuber etc. beschrieben. Es sind in diesen Arbeiten Apparate für alle erdenklichen Fälle, von der wissenschaftlichen Einzelarbeit an bis zur Demonstration im Hörsaal, beschrieben. (Ztschr. physikal. Chem. 1902, 40, 465.)

Schmelzpunktbestimmung von Mangan.

Von W. C. Heraeus.

Verf. hat den Schmelzpunkt einer von Goldschmidt in Essen übersandten angeblich 99-proc. Manganprobe in seinem neuen elektrischen Röhrenofen bestimmt, in dem das Herabschmelzen eines erbsengrossen Stückes des Metalles mit dem Fernrohr beobachtet werden konnte. Das Heizrohr des Ofens besteht aus Porzellanmasse mit einer Heizspirale aus ausserordentlich dünner Platinfolie, und es lässt sich mit seiner Hülfe eine Temperatur von 1400° in 3 Min. erreichen, während es zugleich möglich ist, die Luft darin durch ein anderes Gas zu ersetzen. Da Kohlensäure bei 1000° dissociirt wurde, in Stickstoff aber bei etwa 1210° das Mangan verbrannte, also wahrscheinlich eine Stickstoffverbindung einging, so blieb nur Wasserstoff übrig, der sorgfältig getrocknet und von Sauerstoff befreit werden musste. Als Material, auf welchem das Metallkorn geschmolzen werden konnte, erwies sich nur reine Thonerde als brauchbar. Auch musste das Thermolement, welches zur Bestimmung der Temperatur diente, weil es in der reducirenden Atmosphäre stark angegriffen wurde, nach jedem Versuche controlirt werden.

Unter Einhaltung aller dieser Vorsichtsmaassregeln ergab sich der Schmelzpunkt des Mangans im Mittel zu 1245° , liegt also viel niedriger, als man bisher angenommen hatte. (Ztschr. Elektrochem. 1902, 8, 185.)

Die Zersetzung von Quecksilberchlorid durch gelöste Chloride. Ein Beitrag zur Kenntniss concentrirter Lösungen.

Von T. W. Richards und E. H. Archibald.

Der Gegenstand dieser Abhandlung ist angeschnitten worden beim Studium der von Ostwald vorgeschlagenen Normalelektrode: Quecksilber | Kalomel | $\frac{1}{2}$ -Chlorkalium-Lösung. Diese Elektrode zeigte Neigung zu schwankenden Werthen, welche durch Anwendung einer $\frac{1}{10}$ - statt der $\frac{1}{2}$ -Chlorkaliumlösung zum grössten Theile zu vermeiden waren. Ursache ist die Löslichkeit des Kalomels in concentrirteren Chloridlösungen; dieselbe führt zu einem Gleichgewicht unter Bildung eines complexen Mercurisalzes und freien Quecksilbers. Bei äquivalenten Lösungen, die weniger als 5-fach normal sind, haben Salzsäure und Chlornatrium ungefähr die gleiche Tendenz, die Reaction zu bewirken; bei Baryumchlorid geht die Reaction weniger weit, bei Chlorcalcium noch weniger, und bei Cadmiumchlorid ist sie unmerklich. Die Reaction kann möglicherweise zur Bestimmung von Chlor-Ionen-Concentrationen Verwendung finden; bei Sulfaten finden sich ähnliche Reactionen, aber viel schwächer, stärker dagegen bei den Bromiden und Jodiden. Die quantitative Quecksilberbestimmung als Quecksilberchlorür bedarf der Vorsicht. Von besonderem Interesse ist die wohl nicht unberechtigte Vermuthung, dass die medicinische Wirkung des Kalomels von der kleinen, sich unter Mitwirkung von Chlornatrium bzw. Salzsäure im Darmcanal herstellenden Mercurisalzsconcentration abhängt. Das schwächere Auftreten der analogen Reactionen bei Sulfaten spricht dafür, dass die Normalelemente von Clark und Weston nicht durch diese Nebenreactionen beeinflusst werden. (Ztschr. physikal. Chem. 1902, 40, 385.)

Einige Farbenercheinungen gelöster Molekeln. Ein Beitrag zur Begrenzung der Dissociationstheorie.

Von R. Pauli.

Aus der Beobachtung, dass eine fast bis zur Entfärbung verdünnte Eisenchloridlösung sich auf Zusatz von concentrirter Salzsäure gelb färbte, hatte man auf die vorhandene Dissociation der Eisenchlorid-Ionen geschlossen. Durch eine Reihe von mit Kupfer-, Nickel- und Kobaltlösungen angestellten Versuchen, wobei concentrirte Schwefelsäure, Salzsäure oder getrocknetes Kochsalz zugesetzt wurde, fand Verf., dass stets die Lösung die Farbe des Anhydrids des betreffenden Salzes annahm. Erhitzen von Lösungen ergab das nämliche Resultat, und so glaubt Verf., alle diese Erscheinungen aus der Annahme erklären zu müssen, dass durch Wasserentziehung durch den zugesetzten Körper oder eine Anzahl der Molekeln desselben Körpers Anhydridbildung eintrete, das Anhydrid dann aber als solches gelöst würde. Nur das Verhalten eines elektrisch durchflossenen Systems scheint dem Verf. für die Dissociationstheorie zu sprechen. (Elektrochem. Ztschr. 1902, 9, 1.)

Ueber die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs.

(Dritte Mittheilung.)

Von Adolf Baeyer und Victor Villiger.

Kapitel I. Ueber die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs. Grignard hat vor Kurzem gezeigt, dass man durch Einwirkung von Jodalkyl auf Magnesium organische Magnesiumverbindungen, die sich wie Zinkäthyl verhalten, ebenso leicht darstellen kann wie Natriumalkoholat. Er erhielt dabei eine Verbindung des Methylmagnesiumjodids mit Aether, welche letzteren so fest gebunden enthält, dass tagelanges Erhitzen auf 150° im Vacuum nothwendig ist, um denselben vollständig zu entfernen. Grignard hat dem Aether in seiner Verbindung die Rolle von Krystalläther zugeschrieben, die ausserordentliche Beständigkeit spricht aber vielmehr dafür, dass hier eine chemische Verbindung des 4-werthigen Sauerstoffs von folgender Formel vorliegt: $\text{C}_2\text{H}_5 > \text{O} < \text{MgCH}_3$. Diese Substanz entspricht ganz den additionellen Verbindungen des Aethers mit negativen Metallchloriden, z. B. mit Zinnchlorid: $\text{C}_2\text{H}_5 > \text{O} < \text{SnCl}_3$ und den Verbindungen tertiärer Basen mit Metallchloriden. Die amphotere Natur des Sauerstoffs macht sich übrigens auch bei derartigen Additionen

geltend, da in der von Gombert entdeckten Verbindung des Aethers mit Triphenylmethyl $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{O} < \begin{matrix} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \\ \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \end{matrix}$ der Sauerstoff mehr einen negativen Charakter zu tragen scheint. — Kapitel II. Salzartige Verbindungen des Ferrocyanwasserstoffs mit den einfachsten organischen Sauerstoffverbindungen. Nach einer schon im Jahre 1854 gemachten Beobachtung von H. L. Buff entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Ferrocyanwasserstoff eine schön krystallisirte Substanz von der Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_6\text{FeCl}_2$. Während Buff dieselbe für eine additionelle Verbindung von Ferrocyanäthyl, Chloräthyl und Wasser hielt, betrachtete sie Freund, der die analytischen Resultate Buff's bestätigte, als das salzsaure Salz eines Imidoäthers. Die Annahme Freund's ist nicht sehr wahrscheinlich. Dagegen erklärt sich sowohl die Zusammensetzung als auch der Zerfall der Substanz auf das Einfachste, wenn man sie als ein Doppelsalz von Ferrocyanwasserstoff und Salzsäure als Säuren, mit Alkohol als Base betrachtet, da ein analoges Amoniumsals schon von Bunsen dargestellt worden ist: $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4(\text{NH}_3)_4 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$
 $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{OH} + 2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH} \cdot \text{HCl}$
 Die Richtigkeit dieser Auffassung ergibt sich daraus, dass Ferrocyanwasserstoff mit Alkohol direct eine salzartige Verbindung giebt. Die Verf. discutiren auch noch das Verhalten des Ferrocyanwasserstoffs gegen Aethyläther und haben eine Verbindung der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Aceton erhalten, ebenso wird die Reindarstellung complexer Säuren über die Cineolverbindung beschrieben (Darstellung von Kobaltcyanwasserstoff, Nitroprussidwasserstoff und Platincyanwasserstoff). — Kapitel III. Verbindungen von Phenolen mit sauerstoffhaltigen organischen Substanzen. Starke und schwache stickstoffhaltige Basen verbinden sich mit Phenolen zu meistens gut charakterisirten Verbindungen. Dieselbe Eigenschaft zeigen die sauerstoffhaltigen Substanzen. Die bisher bekannten Verbindungen dieser Art lassen sich ihrer Zusammensetzung nach als Ammoniumsals formuliren. Die Verf. haben noch einige neue Verbindungen hinzugefügt, welche ebenfalls diese Regel bestätigen. Sie wählten als Basen Pyridin und Chinolin, weil dieselben auch in anderer Hinsicht viele Aehnlichkeit mit den Sauerstoffbasen zeigen, und verbanden sie mit Hydrochinon bezw. mit Pyrogallol. Von Verbindungen der Phenole mit sauerstoffhaltigen Verbindungen findet sich in der Literatur nur eine Verbindung von Aceton mit Hydrochinon im Verhältniss 1:1 und eine Reihe von Camphorverbindungen. Die Verf. haben gefunden, dass sich gerade diejenigen sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche besondere Neigung zeigen, sich mit Säuren zu verbinden, auch leicht Phenole addiren und zwar in einem Verhältniss, welches den Phenolaten der Basen entspricht. — Kapitel IV. Verbindungen von Oxalsäure mit sauerstoffhaltigen Substanzen. Die Oxalsäure besitzt, wie schon Collie und Tickle beim Dimethylpyron gefunden haben, in hervorragendem Maasse die Eigenschaft, gut krystallisirende Oxoniumsals zu liefern. Die Verf. haben noch einige derartige Verbindungen dargestellt, nämlich oxalsaurer Zimmtaldehyd und oxalsaurer Cineol. Zum Schlusse bemerken die Verf., dass die Phosphorsäure- und Arsensäure-Verbindungen, welche Klages¹⁾ und Raikow²⁾ beschrieben haben, ihrem ganzen Verhalten nach auch in die Klasse der Oxoniumsals gehören. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1201.) δ

2. Anorganische Chemie.

Ueber directe Vereinigung von Chlor mit Kohlenstoff.

Von R. Lorenz.

Dass Chlor mit Kohlenstoff direct vereinigt werden kann, hat Verf. schon 1888 erkannt und darauf als auf eine Fehlerquelle bei der Wöhler'schen Methode der Kohlenstoffbestimmung im Stahl hingewiesen. Auch erhielt er es bei Ueberleiten von Chlor über ein Gemisch von Borsäureanhydrid und Kohle wahrscheinlich als Hexachlorbenzol. Die Ansicht W. von Bolton's³⁾, dass es bisher unmöglich gewesen sei, Kohlenstoff und Chlor direct zu vereinigen, ist also nicht zutreffend. (Ztschr. Elektrochem. 1902. 8, 203.) d

Die Einwirkung von Selensäure auf Gold.

Von Victor Lenher.

Die Angabe in Lehrbüchern, dass Gold durch Selensäure gelöst wird, rührt aus einer Arbeit von Mitscherlich her⁴⁾, welcher zuerst die Eigenschaften der Selensäure studirt hat. Nach diesem löst die Selensäure Gold auf, aber nicht Platin. Verf. stellte sich reine Selensäure in folgender Weise dar: Resublimirtes Selendioxyd wurde mit reinem Kaliumnitrat verschmolzen, das entstehende Selenat in Wasser gelöst und zu der verdünnten Lösung eine Lösung von Bleinitrat hinzugegeben. Der Niederschlag von Bleiselenat wurde wiederholt mit Wasser ausgewaschen, danach in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es wurde Bleisulfid neben etwas Selen als Selenit erhalten. Die verdünnte Selensäure, welche dabei entstanden war, wurde

auf dem Wasserbade concentrirt und mit Blattgold zusammengebracht. In der Kälte war keine Reaction wahrzunehmen. Wenn die Selensäure heiss und concentrirt ist, so löst sich in ihr Gold vollkommen zu einer röthlich-gelben Lösung. Die Reaction beginnt bei etwa 230°, geht aber viel besser bei etwa 300° vor sich. Es entwickelt sich Selendioxyd, während das Gold als Auriselenat, $\text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3$, in Lösung geht. Goldstückchen lösen sich fast ebenso leicht wie das Blattgold und bei fast derselben Temperatur. In vieler Hinsicht ist die Reaction ähnlich derjenigen von Schwefelsäure auf Kupfer. Das Goldselenat wurde in Form sehr kleiner gelber Krystalle erhalten. Es ist in heisser concentrirter Selensäure löslich und scheidet sich aus der röthlich-gelben Lösung beim Erkalten ab. Es ist unlöslich in Wasser und kann durch Verdünnen einer Lösung in Selensäure vollkommen als gelber Niederschlag abgeschieden werden. Das Goldselenat löst sich in Schwefelsäure und Salpetersäure. Salzsäure zersetzt das Salz unter Entwicklung von Chlor, indem sich Goldchlorid und selenige Säure bilden. Beim Stehen am Licht wird das Selenat zersetzt, es wird dunkelgrün, danach bronzefarben. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 354.) γ

3. Organische Chemie.

Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine. IV.

Von J. v. Braun und R. Schwarz.

Wie vor einiger Zeit⁶⁾ v. Braun mitgetheilt hat, reagiren tertiäre Amine mit Bromcyan in der Weise, dass eines von den drei an Stickstoff gebundenen Alkylen durch Cyan ersetzt wird, während das Brom mit dem abgespaltenen Alkyl zu einem Alkylbromid zusammentritt. Für solche Amine, welche die der folgenden Reihe angehörenden Kohlenwasserstoffreste enthalten: CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 (norm.), C_3H_7 (iso), C_4H_9 , C_6H_5 , konnte erwiesen werden: 1. dass die Intensität der Bromcyanreaction mit zunehmender Länge der Kohlenstoffketten am Stickstoff abnimmt, durch Einführung von ungesättigten (Allyl) oder verzweigten (Isopropyl) Ketten dagegen keine Depression erleidet, dass ferner die Anwesenheit des Phenylrestes die Reactionsfähigkeit ganz bedeutend herabdrückt; 2. dass die relative Leichtigkeit, mit welcher die einzelnen Alkyle sich vom Stickstoff loslösen, durch die folgende Reihe wiedergegeben wird: Allyl, Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Phenyl, d. h. dass bei gleichzeitiger Anwesenheit zweier oder dreier dieser Alkyle dasjenige als Alkylbromid austritt, welches dem Anfang dieser Reihe am nächsten zu stehen kommt. — Die Verf. haben nun auch das Verhalten des Benzylradicales bei Gegenwart von anderen Radicalen untersucht. Aus ihren Versuchen, zu denen Allyldibenzylamin, Allylbenzylanilin, Methylbenzylanilin, Diäthylbenzylamin, Dipropylbenzylamin und Isopropylbenzylanilin (das erste und die beiden letzten mussten neu hergestellt werden) benutzt wurden, ergibt sich, dass das Benzyl in Bezug auf die Leichtigkeit, mit der es vom Stickstoff losgelöst wird, allen bisher untersuchten Radicalen, mit Ausnahme des Allyls, vorangeht. Alle tertiären Amine, die neben Benzyl Methyl, Aethyl, die Propylreste oder Phenyl enthalten, liefern beim Behandeln mit Bromcyan mit Leichtigkeit Benzylbromid; tritt aber noch Allyl am Stickstoff auf, so wird Allylbromid in Freiheit gesetzt, und das Benzyl findet sich im gebildeten Cyanamid vor. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1279.) β

Bildung quaternärer aromatischer Basen.

Von S. Schliom.

Beobachtungen bei der Methylierung nitrirter Toluidine, insbesondere die Beobachtung der Thatsache, dass das *o*-Nitrodimethyl-*o*-toluidin, $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{NO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, sich auf keine Weise in das Bromid oder Jodid einer quaternären Base überführen liess, weiter die eigenthümlichen Erscheinungen beim Methylieren von *p*-Nitro-*o*-toluidin waren die Veranlassung, vergleichende Versuche anzustellen zur Darstellung quaternärer Bromide, einerseits aus primären, andererseits aus tertiären Basen. Die Versuche beschränkten sich bislang auf die Methylierung einiger aromatischer Amine. Diese wurden stets durch Erhitzen der Bromhydrate mit Methylalkohol bewerkstelligt. Es ergab sich hierbei, dass die Bildung der quaternären Verbindung beim Anilin aus der tertiären Base reichlicher als aus der primären erfolgt, dass aber beim *p*-Toluidin und *m*-Nitroanilin gerade das Umgekehrte der Fall ist, dass überhaupt *m*-Nitroanilin am leichtesten sich bis zur quaternären Verbindung methylieren lässt, während *o*-Toluidin nur sehr geringe Mengen quaternärer Base liefert. Das Vorhandensein einer Seitenkette in *para*- oder *meta*-Stellung zu NH_2 lässt die Bildung der quaternären Base direct aus der primären günstiger ausfallen als die Bildung aus tertiärer Base. Steht im Benzolkern eine Seitenkette in *ortho*-Stellung zu NH_2 , so ist die Bildung der quaternären Verbindung sehr erschwert, wie beim *o*-Toluidin, oder unmöglich gemacht, wie beim *o*-Nitro-*o*-toluidin. (Journ. prakt. Chem. 1902. 65, 252.) δ

Zur Kenntniss des *p*-Chlorbenzaldehyds.

Von R. von Walther und W. Raetze.

Um Untersuchungen in grösserer Zahl vornehmen zu können, war es vor allen Dingen nothwendig, eine bequeme Methode der Darstellung

⁵⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 166, 338.

¹⁾ D. chem. Ges. Ber. 1898. 31, 1298; 1899. 32, 1549.

²⁾ Chem.-Ztg. 1900. 24, 367; 1901. 25, 1134.

³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 104.

⁴⁾ Poggend. Ann. 1828. 12, 630.

des *p*-Chlorbenzaldehyds zu ermitteln, die zu gleicher Zeit die Gewähr bietet, dass der Aldehyd frei von seinen Verwandten, ortho- und Dichlorderivaten, wie solche beim Chloriren des Toluols, des *p*-Chlorbenzyl- und Chlorbenzalchlorids unvermeidlich auftreten, zu gewinnen ist. Eine solche Methode wurde gefunden durch Ueberführung des jetzt erheblich leichter zugänglichen *p*-Amidobenzaldehyds in den entsprechenden Chloraldehyd. Der *p*-Chlorbenzaldehyd geht ganz rein bei 213–215° bei gewöhnlichem Luftdruck ohne Zersetzung über und erstarrt in der Vorlage zu weissen Nadeln, die dem Sonnenlicht ohne Veränderung ausgesetzt werden können. Die Oxydation des reinen *p*-Chlorbenzaldehyds durch den Luftsauerstoff ist nur eine ganz geringe. *p*-Chlorbenzaldehyd verhält sich beim Kochen mit Cyankalium in alkoholischer Lösung, um das Benzoin zu erhalten, sowie gegen Ammoniak ganz anders als Benzaldehyd. Bei ersterer Reaction war *p*-Chlorbenzylalkohol und *p*-Chlorbenzoesäure entstanden, lässt man Ammoniak auf *p*-Chlorbenzaldehyd in ätherischer Lösung wirken, so findet überhaupt keine Reaction statt, dagegen wirkt concentrirtes alkoholisches Ammoniak in der Kälte ein. Man erhält einen Körper vom Schmelzp. 86°. Merkwürdigerweise zeigte sich aber die Reactionsfähigkeit aromatischer Amine gegen *p*-Chlorbenzaldehyd als ziemlich beträchtlich, und es bot die Erzeugung und Charakteristik der einschlägigen Derivate durchaus keine Schwierigkeit. Ferner haben die Verf. das *p*-Chlormandelsäurenitril, $C_6H_4ClCH(OH)CN$, dargestellt und dieses mit aromatischen Aminen condensirt. Sodann beschreiben die Verf. Condensationen des *p*-Chlorbenzaldehyds mit Ketonen, mit Benzylcyanid etc. (Journ. prakt. Chem. 1902. 65, 258.) δ

Ueber *m*-Dinitroacetophenon und seine Derivate.

(I. Mittheilung.)

Von L. Berend und F. Heymann.

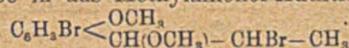
Bis jetzt sind nur Mononitroacetophenone einer eingehenden Untersuchung unterworfen worden. Allerdings haben in neuester Zeit H. Rupe, A. Braun und K. Zembuski über das *o*-Nitro-*m*-dimethylamidoacetophenon und das *o*-Amido-*m*-dimethylamidoacetophenon berichtet⁶⁾. Da diese Derivate eines Dinitroacetophenons als Ausgangspunkt für gewisse Synthesen Interesse beanspruchen, haben die Verf. vor einiger Zeit, vom *m*-Dinitrobenzoylchlorid ausgehend, nach der Claisen'schen Methode der fractionirten Acylierung den *m*-Dinitroacetessigester und das *m*-Dinitroacetylacetone dargestellt. Während aus jenem durch Spaltung mittels Schwefelsäure glatt das Dinitroacetophenon entsteht, gelingt es nicht, aus diesem durch Einwirkung von Ammoniak und Alkalien dasselbe zu gewinnen; es resultirte stets *m*-Dinitrobenzoesäure, was wohl auf die Anhäufung negativer Gruppen zurückzuführen ist. Das *m*-Dinitroacetophenon, $C_6H_3(NO_2)_2COCH_3$, erhält man ganz rein weiss aus Ligroin in glänzenden Nadeln; Schmelzp. 82–84°. Die Verf. haben das Phenylhydrazon dieser Verbindung, das *m*-Diamidoacetophenon und das *m*-Dinitrobenzoylacetylacetone dargestellt. (Journ. prakt. Chem. 1902. 65, 290.) δ

Die Einwirkung von Methyl-

Aethylalkohol auf die Bromide gewisser Propenylverbindungen.

Von F. J. Pond, E. S. Erb und A. G. Ford.

Vor mehreren Jahren wurde mitgetheilt, dass gewisse Bromderivate des Anethols, Isosafrols, Isoapiols und anderer analoger Verbindungen, welche eine Propenylgruppe, C_3H_5 , am Benzolkern gebunden enthalten, sich mit merklicher Zersetzung in Aethylalkohol lösen oder beim Kochen mit Alkohol in Verbindungen übergeführt werden, welche einen geringeren Procentgehalt an Brom besitzen. Den Verf. ist es nun gelungen, die Methyl- und Aethylalkohol-Additionsproducte des Monobromanethols durch Kochen des Anetholdibromids mit den entsprechenden Alkoholen darzustellen. Beide Verbindungen sind Flüssigkeiten und werden bei der Behandlung mit 1 Mol. Natriummethylat oder alkoholischem Kali in Anisyläthylketon, $C_{10}H_{12}O_2$, übergeführt. Wenn Monobromanetholdibromid mit Methylalkohol gekocht oder aus diesem auskrystallisirt wird, so verwandelt sich dasselbe in das Methylalkohol-Additionsproduct

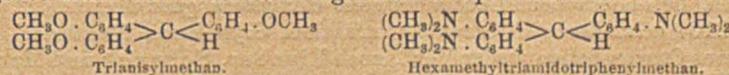


Diese Substanz bildet grosse, prachtvolle Krystalle, welche bei 72–74° schmelzen. Das entsprechende Aethylalkohol-Additionsproduct ist ein Oel. Wenn diese Verbindungen mit 1 Mol. Natriumalkoholat oder alkoholischem Kali behandelt und das entstehende Product mit Salzsäure hydrolysiert wird, so erhält man Monobromanisyläthylketon. Dasselbe bildet lange Nadeln und schmilzt bei 100°. Zwei neue Verbindungen werden durch die Einwirkung von Methyl- und Aethylalkohol auf Monobromisofroldibromid erhalten. Das Methylalkoholproduct scheidet sich in gut ausgebildeten Krystallen ab und schmilzt bei 75–76°, die Aethylalkoholverbindung bildet grosse Krystalle vom Schmelzp. 59–60°. Das entsprechende Monobromketon liess sich nicht gewinnen. Aethylisoeugenoldibromid wird durch Kochen mit Methyl- und Aethylalkohol ebenfalls umgewandelt; ersterer giebt eine krystallinische Verbindung, die bei 68° schmilzt, während letzterer ein Oel liefert. Monobromisopioldibromid wird in ein krystallinisches Product beim Kochen mit Methylalkohol übergeführt; es schmilzt bei 92°. Das Aethylalkohol-Additionsproduct ist ein Oel. Die Verf. reserviren sich dieses Gebiet der Untersuchung von Propenylverbindungen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 327.) γ

Dibenzalacetone und Triphenylmethan. Ein Beitrag zur Farbtheorie.

Von Adolf Baeyer und Victor Villiger.

Den Ausgangspunkt für die Untersuchung bildete der auffallende Umstand, dass die Oxoniumsalze des Dibenzalacetons eine intensive Färbung zeigen. Das salzsaure Salz ist, wie schon Claisen beobachtet hat, intensiv orange gefärbt. Das jodwasserstoffsäure Salz ist sogar schwarz. Was den Grund der Färbung der Salze des Dibenzalacetons betrifft, so beruht dieselbe nicht auf der Bildung einer mit der Salzbildung verknüpften chromophoren Gruppe, z. B. einer chinoiden, sondern das Dibenzalacetone liefert als solches gefärbte Salze. Die Verf. nennen diese Eigenschaft der Kürze halber „Halochromie“. Im Uebrigen entspricht das Dibenzalacetone ganz dem Azobenzol. Um über das Vorhandensein einer chinoiden Gruppe im Dibenzalacetone Klarheit zu gewinnen, haben die Verf. das Dianisalacetone dargestellt. Das Dianisalacetone besitzt eine stark ausgeprägte Halochromie. Es ist sehr viel basischer als das Dibenzalacetone, und die Färbung der Salze ist dementsprechend auch viel intensiver als bei dem letzteren. In rauchender Schwefelsäure löst sich Dianisalacetone mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit conc. Schwefelsäure in Roth umschlägt. — Da das Triphenylmethan sich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe löst, so haben die Verf. daraus den Schluss gezogen, dass diesem Kohlenwasserstoff an und für sich die Fähigkeit zukommt, in salzartigen Verbindungen gefärbt zu erscheinen. Die gelbe Lösung von Triphenylmethan in Schwefelsäure wird durch Eisessig vollständig zerstört, so dass eine Verunreinigung des Kohlenwasserstoffs mit Triphenylcarbinol ausgeschlossen ist, dessen schwefelsäure Lösung beim Verdünnen mit Eisessig gelb bleibt. Nachdem die Verf. so die Halochromie des Triphenylmethans nachgewiesen hatten, haben sie sich auch mit den in letzter Zeit bekannt gewordenen gelben Verbindungen des Triphenylchlormethans und des Triphenylcarbinols beschäftigt. Norris und Sanders haben eine bernsteingelbe Verbindung des Triphenylchlormethans mit Aluminiumchlorid beobachtet, und Kehrman zeigte darauf, dass auch andere negative Chloride mit ersterem gelbe, doppelsalzartige Verbindungen liefern. Die Verf. sind zu der Annahme gelangt, dass sich negativen Chloriden gegenüber das Triphenylchlormethan wie ein Salz verhält, ebenso dass das Carbinol mit starken Säuren eine salzartige Verbindung liefert. In beiden Fällen muss das Triphenylmethyl Gombert's metallähnliche Eigenschaften annehmen. Nach Ansicht der Verf. ist das Triphenylmethyl ein zusammengesetztes Metallatom. Es hat Aehnlichkeit mit dem Aluminium. Das Aluminiumhydroxyd reagirt nicht alkalisch, giebt aber mit Schwefelsäure doch ein wahres Salz. Triphenylcarbinol ist keine Base, mit Schwefelsäure liefert es jedoch ein Salz. Aluminiumchlorid und Triphenylchlormethan sind keine Salze, jedoch wird letzteres zu einem solchen, wenn ein negatives Chlorid hinzutritt. Der experimentelle Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung ist beim Triphenylcarbinol durch die Einführung der Anisylgruppe an Stelle des Phenyls gelungen. Das Trianisylmethan und sein Carbinol sind halochrome Substanzen, die intensive Färbung der Salze des letzteren, die derjenigen wahrer Farbstoffe nicht nachsteht, rührt nicht von einer chromophoren Gruppe, sondern von den Eigenschaften des ganzen Complexes her. Trianisylmethan ist vollständig farblos, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe ohne Veränderung auf und wird daraus durch Wasser wieder abgeschieden. Sehr auffällig ist die Halochromie des Trianisylmethans, da Leukofarbstoffe der Triphenylmethangruppe, z. B. Leukobittermandelölgrün, sich in concentrirter Schwefelsäure farblos lösen, während Trianisylmethan und Hexamethyltriamidotriphenylmethan unter Berücksichtigung der basischen Eigenschaften des Sauerstoffs eigentlich entsprechende sind:



Das viel weniger basische Triphenylleukanilin löst sich ebenfalls farblos in concentrirter Schwefelsäure. Wenn sich bei weiteren Versuchen kein noch geringeres basisches Derivat des Leukanilins erhalten lassen sollte, welches sich in Schwefelsäure wie das Trianisylmethan mit Farbe löst, so würde sich daraus ein spezifischer Unterschied der Oxonium- und Ammoniumsalze ergeben, und man würde in zweifelhaften Fällen durch eine Farbreaction entscheiden können, ob es sich um das eine oder das andere handelt. Das Trianisylcarbinol, welches die Verf. dargestellt haben, bildet im reinen Zustande vollständig farblose Krystalle. Es verhält sich Säuren gegenüber im Allgemeinen ebenso wie das Triphenylcarbinol, jedoch ist es stärker basisch und giebt ausser den Carbonium- auch noch Oxoniumsalze. Das Chlorid ist farblos und kein Salz, es giebt aber mit negativen Chloriden gefärbte Doppelsalze. Das Nitrat, sowie überhaupt die Verbindungen mit starken Sauerstoffsäuren sind gefärbt und wahrscheinlich Salze. Scheidet man aus einem Salze des Trianisylcarbinols letzteres ab, so zeigt es sich vollständig unverändert, wodurch der Beweis geliefert wird, dass die Färbung nicht auf der Bildung einer chinoiden Gruppe beruht. Da das Studium der eine chinoiden Gruppe enthaltenden sauerstoffhaltigen Verbindungen des Triphenylmethans wegen des Vergleiches mit den Rosanilinfarbstoffen von hohem Interesse ist, haben die Verf. noch das Dianisylphenylmethan und das Amidotriphenylcarbinol von Baeyer und Löhr dargestellt, um das

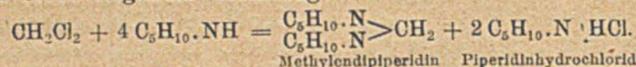
⁶⁾ D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3521.

Verhalten der chinoiden Gruppe unter noch einfacheren Verhältnissen zu studiren. Das Resultat der Untersuchungen der Verf. giebt keine Veranlassung, an der Richtigkeit der jetzt geltenden Theorien über die Constitution der Rosanilinfarbstoffe zu zweifeln: in denselben ist als Chromophor eine Chinonimidgruppe enthalten. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1189.) δ

Methylendipiperidin.

Von E. Schmidt.

Ehrenberg⁷⁾ erhielt dasselbe durch directe Destillation eines Gemisches von Piperidin und Trioxymethylen, Trebst⁸⁾ durch Einwirkung von Methylenchlorid auf Piperidin im geschlossenen Rohre bei 100° im Sinne folgender Gleichung:

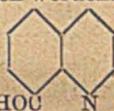


Die Angaben von Trebst über die chemischen Eigenschaften der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Methylendipiperidine weichen von denen Ehrenberg's und Kraut's⁹⁾ ab. Die auf Veranlassung von E. Schmidt von P. Köhler ausgeführte vergleichende Untersuchung hat ergeben, dass die Angaben von Trebst unrichtig sind; die Methylendipiperidine verschiedenen Ursprungs zeigen weder in den physikalischen noch in den chemischen Eigenschaften Verschiedenheiten. (Arch. Pharm. 1902. 240, 230.) δ

Ueber *o*-Chinolinaldehyd.

Von J. Howitz.

Erhitzt man ω -Brom-*o*-toluchinolin mit der molecularen Menge Jodmethyl 1 Std. im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade auf etwa 80°, so findet ein glatter Austausch von Brom gegen Jod statt, und man erhält, neben Brommethyl, ω -Jod-*o*-toluchinolin in quantitativer Ausbeute. Wird letzteres mit überschüssiger Salpetersäure (spec. Gewicht 1,25—1,3) lange gekocht, bis keine Joddämpfe mehr auftreten und die zuerst durch ausgeschiedenes Jod schwarz gefärbte Flüssigkeit wieder nahezu farblos geworden ist, so enthält die Lösung das salpetersaure Salz des *o*-Chinolinaldehyds. Dieser selbst kann durch Zusatz von Natronlauge oder Soda bis zur alkalischen Reaction gewonnen werden. Der *o*-Chinolinaldehyd (Chinolin-*o*-carbonsäurealdehyd) bildet aus wässrigem Alkohol lange, weisse, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 94—95°. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich, ebenso in kochendem Wasser. Mit HOC N Wasserdampf ist er leicht flüchtig. Er besitzt die Fähigkeit, sich mit Natriumbisulfit zu verbinden, ammoniakalische Silberlösung zum Silber Spiegel zu reduciren, sowie mit Hydrazinsulfat, Hydroxylaminchlorhydrat und Anilin Condensationsproducte zu bilden. Die Ueberführung des Aldehyds in die bekannte Chinolin-*o*-carbonsäure gelingt am besten durch Oxydation mit Chromsäure in verdünnter schwefelsaurer Lösung. Die so gewonnene Säure zeigte den Schmelzp. 183°, während in der Literatur als Schmelzp. 186—187° angegeben ist. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1273.) β



Ueber die Zuckerbestandtheile des Crocins und Pikrocrocins.

Von J. Kastner.

Verf. hat die Zuckercomponenten der zwei im Safran sich findenden Verbindungen glykosidischer Natur, und zwar des Crocins und des bitter schmeckenden Pikrocrocins studirt und ist zu dem Schlusse gekommen, dass der aldehydische Zuckerbestandtheil beider Glykoside des Safrans, des Crocins und des Pikrocrocins, die *d*-Glykose ist, und zwar aus folgenden Gründen: 1. Die starke Rotation nach rechts stimmt in beiden Fällen, besonders beim Crocin mit der *d*-Glykose ganz überein. 2. Das bei 210° schmelzende Osazon ist mit dem Glykosazon identisch. Ein anderes Osazon haben weder Verf., noch Fischer, Schunck und Marchlewski gefunden. 3. Bei Pikrocrocine hat man ein mit dem bei 162° schmelzenden Glykosediphenylhydrazon identisches Diphenylhydrazon erhalten. 4. Abwesenheit von Methylpentosen. In Anbetracht dessen, dass die älteren Autoren der „Crocose“ die halbe Glykoserotation zuschreiben, muss man vermuthen, dass ihr Zucker vielleicht mit einem Fehling'sche Lösung nicht verändernden und die Polarisationsebene nur schwach oder gar nicht drehenden Körper gewogen wurde. Dies könnte nur ein Hexit sein. Die Zusammensetzung der Hexite weicht so wenig von derjenigen der Hexosen ab, dass die Elementaranalyse von König dadurch erklärt würde. (Listy cukrovarnické 1902. 20, 297.) β

Synthesen unter Einwirkung von Zinkchlorid in der hydroaromatischen Reihe. Von I. Kondakow. (Journ. prakt. Chem. 1902. 65, 201.)

Methylierung des *o*-Nitro-*o*-toluidins. Von A. von Tatschaloff. (Journ. prakt. Chem. 1902. 65, 239.)

Methylierung des symmetrischen Nitrotoluidins. — Methylierung des *o*-Nitro-*p*-toluidins. Von A. Haibach. (Journ. prakt. Chem. 1902. 65, 242, 246.)

Methylierung des *p*-Nitro-*o*-toluidins. Von O. Staden. (Journ. prakt. Chem. 1902. 65, 249.)

Ueber eine neue Darstellungsweise von Nitrobenzaldehyden. Von

⁷⁾ Journ. prakt. Chem. 1887. 36, 126.

⁸⁾ Inaugural-Dissertation Jena 1890.

⁹⁾ Lieb. Ann. Chem. 1890. 258, 109.

Franz Sachs und R. Kempf. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1224.)

Ueber Benzimidazole. Von O. Fischer und M. Rigaud. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1258.)

Ueber *o,p*-Dinitrobenzaldehyd. Von P. Cohn und P. Friedländer. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“¹⁰⁾ berichtet worden. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1265.)

Ueber einige Abkömmlinge des α -Picolins. Von K. Feist. (Arch. Pharm. 1902. 240, 178.)

Ueber Methylendipiperidine verschiedenen Ursprungs. Von P. Köhler. (Arch. Pharm. 1902. 240, 231.)

4. Analytische Chemie.

Die Bestimmung des Schwefels in Pflanzen.

Von G. S. Fraps.

Verf. empfiehlt zur Bestimmung des Schwefels in den Pflanzen folgende Methode: 5 g Substanz werden in eine 5-zöllige Abdampfschale aus Porzellan gebracht, 20 ccm concentrirte Salpetersäure hinzugegeben und das Gemisch vorsichtig auf dem Wasserbade erhitzt, bis alle Gefahr eines Ueberschäumens vorüber ist. Dann dampft man zum Theil ab, giebt 10 ccm einer 5-proc. Kaliumnitratlösung hinzu und verdampft das Gemisch zur Trockne, worauf man, zunächst schwach, dann über einem Gebläse glüht, bis der Rückstand weiss ist. Sodann wird dieser in Salzsäure gelöst, man dampft zur Trockne ein und erhitzt einige Zeit im Luftbade, um die Kieselsäure unlöslich zu machen. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, unter Zusatz von etwas Säure, filtrirt und die Schwefelsäure mit Baryumchlorid etc. auf gewöhnliche Weise gefällt. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 346.) γ

Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung der Cellulose.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von S. Zeisel und M. J. Stritar.

Das Verfahren der Verf., welches Cellulose im engeren Sinne, Dextrocellulose, zu bestimmen gestattet, beruht auf der Oxydation mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Salpetersäure. Die Nichtcellulose des Holzes wird durch Kaliumpermanganat schon in der Kälte merkwürdig rasch und sehr vollständig in Producte übergeführt, die theils an sich in Wasser löslich sind, theils durch schliessliche Behandlung mit 2 1/2-proc. Ammoniak extrahirt werden können. Die Verf. verfahren folgendermassen: Etwa 1—1,5 g der zu untersuchenden, fein zertheilten Substanz (im vorliegenden Falle Eichenholzraspelspähne) werden in verdünnter Salpetersäure aufgeschlämmt und unter Kühlung und beständigem Rühren so lange cubikcentimeterweise mit 3-proc. Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die Rothfärbung noch nach 1/2 Std. deutlich erkennbar ist; hierzu werden 2 Std. benöthigt. Der Ueberschuss des Kaliumpermanganates nebst dem abgeschiedenen Braunstein wird mit schwefeliger Säure oder Natriumbisulfit unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entfernt, der Filtrationsrückstand nach gründlichem Waschen 3/4 Std. bei 60° mit 2 1/2-proc. Ammoniak behandelt und mit heissem Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen. Die Resultate stehen unter einander in guter Uebereinstimmung, sind aber weit niedriger als die von Schulze angegebene und seither stillschweigend als richtig angenommene Zahl (45,87 Proc.). (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1252.) β

Quellung und Lösung der Stärke durch Chloralhydrat; Einfluss des Chloralhydrates auf die

Verzögerung oder das Ausbleiben der Jodstärkereaction.

Von C. Mann.

Aus den Feststellungen des Verf. sind folgende Hauptthatsachen zu erwähnen: 1. Die conc. wässrige 60—80-proc. Chloralhydratlösung besitzt ein sehr bedeutendes Lösungsvermögen für eine grosse Anzahl organischer Substanzen. Sie löst z. B. Alkaloide und deren Salze, Glykoside, Bitterstoffe, Gerbsäuren, Zuckerarten, Dextrine, Gummiharze etc. Wenig löslich sind fette Oele und feste Fette, unlöslich Cellulose, Nitrocellulose, Seidenstoff, Jodstärke. 2. Anorganischen Körpern gegenüber besitzt die Chloralhydratlösung kein ausgesprochenes Lösungsvermögen. 3. Auf Stärkemehl wirkt die Lösung am besten als 50—60-proc. quellend und lösend ein. Die Jodstärkereaction wird in der conc. Chloralstärkelösung mindestens stark verzögert, wenn mehr als 70 Proc. Chloralhydrat vorhanden sind, sogar ganz verhindert. Verf. giebt schliesslich noch eine Uebersicht über eine grosse Anzahl von Fällen in der Analyse, wo sich conc. Chloralhydratlösungen vortheilhaft verwerthen lassen. (Arch. Pharm. 1902. 240, 166.) δ

Alkalität dunkler Zuckerproducte.

Von Rümpler.

Die von Bresler und von Andorff empfohlene Methode (Erhitzen der Lösungen mit Salmiak oder Ammoniumsulfat und Titration des ausgetriebenen Ammoniaks) ist weder neu, noch brauchbar, wie das seit vielen Jahrzehnten bekannt ist. (D. Zuckerind. 1902. 26, 606.) λ

Apparat zur Herstellung feinen Rübenreibsels. Von Gallois. (Bull. Ass. Chim. 1902. 19, 1105.)

¹⁰⁾ Chem.-Ztg. 1902. 26, 263.

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Die Ausführung der Halphen'schen Reaction.

Von A. Steinmann.

Für die Ausführung der Halphen'schen Reaction auf Baumwollsamendöl empfiehlt Verf. Glasröhren von 8—12 cm Länge, 10—12 mm äusserem Durchmesser und einer Stärke von wenigstens 1 mm. Die an der einen Seite zugeschmolzenen Glasröhren werden schwach ausgeblasen und an dem anderen Ende so ausgezogen, dass die Oeffnung ca. 1/2—1 mm weit ist. Vor der Beschickung einer Röhre wärmt man dieselbe an und stellt sie mit dem offenen Ende in die zu prüfende Mischung des Fettes, Amylalkohols und des schwefelhaltigen Schwefelkohlenstoffs. Die Röhre wird etwa 1/4 mit der Mischung gefüllt, hierauf an dem offenen Ende zugeschmolzen und in bekannter Weise im Wasserbade erhitzt. Um die Gefahr einer Explosion auszuschliessen, erhitzt man das Wasserbad erst dann, nachdem die Glasröhren mit der Fettlösung in dasselbe eingetaucht sind. Auch soll die Beobachtung einer event. Reaction erst nach dem Erkalten der erhitzten Röhren erfolgen. Der Vortheil dieser Ausführung der Halphen'schen Reaction soll darin bestehen, dass die Reaction viel rascher eintritt als nach den bekannten Arbeitsweisen. (Ann. Chim. anal. appliq. 1902. 7, 85.) st

Quantitative Bestimmung ätherischer Oele in Liqueuren, Seifen und Parfümerien.

Von C. Mann.

Die vor Kurzem vom Verf. angegebene Methode zur „quantitativen Bestimmung ätherischer Oele in Gewürzen“¹¹⁾ lässt sich in abgeänderter Form auch bei oben genannten Stoffen verwenden. Liqueure. Man hat zu unterscheiden zwischen solchen, die ausser Alkohol, Wasser und Zucker nur ätherische Oele enthalten, und solchen, die ausserdem die aus den verschiedenen Vegetabilien herrührenden Harze, Fette, Chlorophyll und Extractivstoffe enthalten: a) 100 ccm Liqueur werden im graduirten Cylinder mit der 5-fachen Menge destillirtem Wasser verdünnt, mit Kochsalz übersättigt, mit 50 ccm Rhigolen versetzt, tüchtig ausgeschüttelt, die Hälfte des Rhigolens abpipettirt und behandelt, wie jüngst (l. c.) genau angegeben. b) Ein Theil der erwähnten Stoffe geht mit dem Rhigolen in Lösung und muss entfernt werden, da er sonst beim Verdunsten des Rhigolens mit zur Wägung gelangte. Man giebt in den Destillirkolben ein Gemisch von gereinigter Cellulose und dem halben Gewicht Bimssteinstückchen und lässt hierauf die abpipettirte Menge Rhigolen auftröpfeln und destillirt. Das Destillat enthält nur das ätherische Oel im Rhigolen, während die nicht flüchtigen Harze und Extractivstoffe in der Cellulose zurückbleiben. Man füllt dann die Rhigolenlösung mit Rhigolen auf 50 ccm auf, pipettirt die Hälfte ab und verfährt wie oben. Seifen. 20 g fein geschabter Seife werden im Erlenmeyer-Kolben in 150 ccm Wasser und 20 g 90-proc. Weingeist unter Aufsetzung eines Rückflusskühlers durch Erwärmen im Wasserbade gelöst. Nach dem Erkalten neutralisirt man genau mit verdünnter Schwefelsäure (15—16-proc.) und giebt dann noch 1 Tropfen Säure hinzu, so dass eine schwach opalescirende Trübung die beginnende Abscheidung von freier Fettsäure anzeigt. Man übersättigt mit Kochsalz, giebt etwa 1,5 g Tannin und einige Bimssteinstückchen hinzu und destillirt unter gleichzeitigem Durchleiten eines kräftigen Dampfstromes, bis alles ätherische Oel abgetrieben ist. Das Destillat wird dann wie oben behandelt. Parfümerien. Sind dieselben ungefärbt (Taschentuch-Parfums), so behandelt man sie wie Liqueure a. Sind sie dagegen gefärbt oder enthalten Harze (wie z. B. Räucheressenzen), so werden sie nach b behandelt. — In beiden Fällen genügen jedoch 5—10 g Material. (Arch. Pharm. 1902. 240, 161.) s

Vergleichende Untersuchung von Fleischextracten und deren Ersatzmitteln.

Von K. Micko.

Die eingehenden Untersuchungen des Verf. ergaben Folgendes:

Bezeichnung der Präparate.	Wasser.	Asche.	Chlornatrium.	Phosphorsäure.	Gesamtstickstoff.	Organische Substanz (fettfrei).	Albumosen.	Auf 100 Th. fettfreie organische Substanz kommen Theile:	
								Gesamtstickstoff.	Phosphorsäure.
Liebig's Fleischextract	17,44	22,19	2,98	7,93	9,27	60,37	10,20	15,36	13,14
Toril	28,20	28,15	16,73	4,50	6,58	43,65	12,12	15,07	10,31
Bovos { concentrirt	28,65	25,92	15,45	4,76	4,84	45,43	3,80	10,66	10,49
{ flüssig	61,67	17,51	11,71	2,44	2,27	20,82	1,70	10,90	11,73
Vir	76,60	14,70	12,67	0,69	1,22	8,70	1,50	14,02	7,93
Bios	26,52	20,32	8,57	5,52	7,05	53,16	1,10	13,26	10,95
Maggi's Suppenwürze	56,93	22,11	18,77	1,11	3,10	20,96	0,44	14,79	5,30
Präparate { Bouillon-/12 Pf	7,48	57,69	52,37	1,79	2,81	20,03	—	14,05	8,95
{ kapseln 16 Pf	9,96	66,54	59,73	2,24	3,45	23,50	—	14,66	9,54
Hefen- { Sitogen	32,50	22,00	—	6,54	5,81	45,50	—	12,77	14,37
{ Ovos	53,67	16,87	10,45	2,79	2,99	29,46	—	10,15	9,47
{ H	65,93	15,73	10,85	2,11	2,36	18,35	1,31	12,90	11,50

Nach Obigem haben alle untersuchten Präparate mit Ausnahme des Liebig'schen Fleischextractes einen Zusatz von Kochsalz erhalten. Die Phosphorsäurezahlen sind grossen Schwankungen unterworfen und be-

sonders niedrig bei Maggi's Suppenwürze. Die Phosphorsäure kann auch hier ohne Verlust in dem direct veraschten Extracte bestimmt werden. Für die Bestimmung der Albumosen empfiehlt Verf. die Bömer'sche Zinksulfatmethode. Mit Ausnahme von Sitogen und Ovos wurden sämtliche Präparate auf Peptone geprüft, und es konnten solche nur in Bios, welches aus peptonisirtem Pflanzeneiweiss bestehen soll, in nennenswerthen Mengen nachgewiesen werden. — Um zu beurtheilen, ob die oben untersuchten Präparate wenigstens zum Theil aus Fleischextract bestehen, muss die Kreatin- bzw. Kreatininbestimmung herangezogen werden, welche Verf. in folgender Weise ausführte: 5—20 g Substanz — von den dünnflüssigen Extracten wendet man entsprechend mehr an — werden unter Zusatz von 10 ccm Schwefelsäure (1:3) in Wasser gelöst, so dass das Volumen der Lösung etwa 100 ccm beträgt, und 3 Std. am Rückflusskühler gekocht, um den grössten Theil des etwa vorhandenen Kreatins in Kreatinin überzuführen. Aus der mit Natronlauge neutralisirten Lösung fällt man das Xanthin nach Krüger mit Natriumbisulfid und Kupfersulfat, filtrirt den Niederschlag ab, scheidet in dem angesäuerten Filtrate das Kupfer mit Schwefelwasserstoff ab und dampft das vom Kupfer befreite Filtrat bis fast zur Sirupdicke ein. Der Eindampfrückstand wird in einen Kolben gebracht, welcher siedend heissen Alkohol enthält, und die Mischung einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt, um das Kreatinin zu lösen; alsdann neutralisirt man mit alkoholischer Natronlauge und giesst die mit Schwefelsäure angesäuerte, vollständig abgekühlte klare Flüssigkeit nach mehrstündigem Stehen von dem gebildeten Niederschlage ab. Der Niederschlag im Kolben wird noch ein Mal mit siedendem Alkohol ausgezogen, die erhaltene Lösung mit der abgossenen Flüssigkeit vereinigt und filtrirt. Jetzt destillirt man den Alkohol ab, extrahirt den Rückstand wiederholt mit siedendem 95-proc. Alkohol, destillirt den Alkohol der vereinigten Auszüge bis auf etwa 300 ccm ab und macht die abgekühlte Lösung mit alkoholischer Natronlauge schwach alkalisch. Das Filtrat des hierbei entstehenden Niederschlages wird gelinde erwärmt und mit etwa 0,5 ccm einer conc. alkoholischen Zinkchloridlösung versetzt und, sobald sich der sich bildende Niederschlag zusammengeballt hat, sofort abgekühlt und filtrirt. Dampft man das Filtrat auf 30—50 ccm ein, so scheidet sich das Kreatininchlorzink aus der an einem kühlen Ort aufbewahrten Lösung ab. Ein grosser Ueberschuss von Zinkchlorid darf nicht angewendet werden, da hierdurch die Abscheidung des Kreatininchlorzinks unter Umständen ganz verhindert werden kann. Ein Theil des Kreatinins entgeht stets der Fällung. Um das Kreatininchlorzink von anderen mitgerissenen Extractbestandtheilen zu reinigen, wäscht man den krystallinischen Niederschlag mit 75-proc. Alkohol und bestimmt den Stickstoffgehalt der Doppelverbindung. Aus dem Liebig'schen Fleischextracte konnte das Kreatininchlorzink in schönen Krystalldrusen erhalten werden, und es beträgt der Kreatiningehalt des Liebig'schen Extractes rund 6 Proc. Auch in 10 g Maggi's Bouillonkapseln liess sich Kreatinin leicht nachweisen, dagegen konnte in 100 g Maggi's Suppenwürze auch nach vorhergehender Behandlung mit Phosphorwolframsäure Kreatinin nicht mit Sicherheit identificirt werden. — Eine zweite Gruppe stickstoffhaltiger organischer Bestandtheile des Fleischextractes bilden die Xanthinkörper, welche bekanntlich mit ammoniakalischer Silbernitratlösung oder nach Krüger mit Kupferbisulfid Niederschläge geben. Nach den Versuchen des Verf. konnte jedoch unter mehreren der oben untersuchten Präparate nur mit der ammoniakalischen Lösung des Liebig'schen Fleischextractes auf Zusatz von Silbernitratlösung ein Niederschlag von Xanthinsilber erhalten werden, dagegen gaben sämtliche der geprüften Präparate die Xanthinreaction mit Kupferbisulfid; quantitativ ist jedoch die Fällung nicht. Eine solche gelingt in der Weise, dass man die mit etwa 10 Proc. Schwefelsäure (1:3) versetzte wässrige Lösung 3 Std. am Rückflusskühler erhitzt und die hierauf neutralisirte siedende Flüssigkeit mit 30—40 ccm gesättigter Natriumbisulfidlösung und Kupfersulfatlösung (13:100) versetzt. Der entstehende Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Xanthin aus dem eingedampften Filtrate von dem Kupfersulfidniederschlage mit Silbernitrat in stark ammoniakalischer Lösung gefällt. Den Xanthinsilberniederschlag zersetzt man ebenfalls mit Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung und scheidet im Filtrate das Xanthin noch ein Mal als Silberverbindung ab, in welcher der Stickstoff bestimmt wird. Auf diese Weise wurden in Maggi's Suppenwürze nur 0,011 Proc., im Liebig'schen Fleischextracte 0,75 Proc., in den verschiedenen Hefenextracten 0,3 bis 1,14 Proc. und im Bios 0,51 Proc. Xanthin gefunden. Hieraus ist ersichtlich, dass das Xanthin einen Bestandtheil sowohl der aus thierischen als auch pflanzlichen Ausgangsmaterialien dargestellten Extracte bildet. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussm. 1902. 5, 193.) st

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Bestimmung des freien Phosphors in Phosphoröl.

Von Paul Gerlinger.

Die vom Verf. vorgeschlagene, rasch ausführbare Methode zur Bestimmung des freien Phosphors im Phosphoröl gründet sich auf die Beobachtung, dass eine Lösung von Phosphor in Oel, welche unter gewöhnlichen Umständen im Dunkeln keinerlei Lichterscheinung wahr-

11) Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 75.

nehmen lässt, beim Erwärmen plötzlich aufleuchtet, und dass die Temperatur, bei welcher dies geschieht, eine um so höhere ist, je weniger Phosphor die Lösung enthält. Zur Verwendung kamen frisch bereitete Lösungen von Phosphor in Sesamöl. Man bedient sich Reagensgläser aus Jenenser Glas von etwa 150 mm Länge, 15 mm Weite und reichlich 0,5 mm Wandstärke. Der Boden der Gläser ist nach innen umgestülpt, so dass eine Rinne im Innern des Glases entsteht, in welche einige Tropfen Oel hineinpipettirt werden. Das Reagensglas wird danach an einem Stativ dicht neben einem Thermometer so befestigt, dass der $1\frac{1}{2}$ –2 mm hohe Oelring in Höhe der Mitte der Thermometerkugel zu stehen kommt. Glas und Thermometer taucht man 2–3 cm in ein Quecksilberbad ein. Dasselbe steht auf einem Stück Schwarzblech, unter welchem eine (regulirbare) Bunsen- oder Spiritusflamme brennt. Ein 3-schenkeliges Glasrohr, welches mit dem einen, einen Hahn tragenden langen Schenkel in ein Gefäss mit Quecksilber eintaucht, ist durch die anderen beiden Schenkel mit dem Reagensglas und mit einer evacuirbaren Glocke verbunden. Bei geöffnetem Hahn wird die Temperatur des Quecksilberbades ganz allmählich gesteigert, während der Luftdruck in dem Apparat ebenfalls ganz langsam vermindert wird. Beim Eintritt des Leuchtens wird der Hahn geschlossen und die Temperatur abgelesen. Der Barometerstand, vermindert um die in dem Schenkel aufgestiegene und durch das Schliessen des Hahnes festgehaltene Quecksilbersäule, giebt den Luftdruck an, bei welchem die Phosphorescenz stattgefunden hat. Aus den Versuchen haben sich folgende gültige Sätze ergeben: 1. Für ein gegebenes Phosphoröl steigt die Leuchttemperatur t_n (auf den normalen Druck von 760 mm Quecksilber bezogen) im directen Verhältniss mit dem Atmosphärendruck, und zwar ist $t_n = t + 0,06(760 - b)$; $t =$ abgelesene Temperatur, $b =$ Luftdruck. 2. Die auf normalen Druck bezogene Leuchttemperatur t_0 eines Phosphoröles ist eine Function seiner Concentration, und zwar ist: $t_n = 57 + \sqrt{0,17316(V - 2900)}$, daraus $V = 2900 + \frac{(t_n - 57)^2}{0,17316}$, wobei V den reciproken Werth der Concentration (die Verdünnung) bedeutet. — Anschliessend an diese Bestimmungsmethode macht C. Binz einige Bemerkungen in Bezug auf die erforderliche frische Bereitung des Phosphoröles. Ausserdem empfiehlt Binz die Verwendung des Sesamöles an Stelle von Leberthran zur Bereitung von phosphorhaltigen Oelen. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus dem Centrallbl. f. innere Medicin 1902, No. 14.) *c*

Die Eigenschaften und die Bestimmung des Strontiumbromids.

Von K. J. Ferrein.

Im Handel kommen Strontium bromatum anhydricum und Strontium bromatum cryst. vor. Ueber diese Präparate giebt es in der (russischen) Pharmakopöe keine Bestimmungen. Die farblosen Krystalle von Strontium bromatum cryst. puriss. wurden getrocknet und verloren bei 110° 16,63 Proc. Wasser, bei 150° 29,02 Proc. und beim Schmelzen 31,37 Proc. Die Formel $SrBr_2 + 3H_2O$ erfordert 17,95 Proc. H_2O , die Formel $SrBr_2 + 6H_2O$ verlangt 30,43 Proc. Hieraus ist ersichtlich, dass das Strontiumbromid sein Krystallwasser schwer abgiebt und erst beim Schmelzpunkt ganz frei davon wird. Die Bestimmung des Broms ergab die vollständige Reinheit des Präparates. Die alkoholische Lösung ist neutral, d. h. sie reagirt auf Phenolphthalein nicht, während dies bei einer wässrigen Lösung wohl der Fall ist, was auf Dissociation beruht. — Das Strontium bromatum anhydricum pur. stellte ein weisses, krystallinisches Pulver dar, welches bei 110° 0,32 Proc. Wasser verlor, bei 150° 5,82 Proc., bei dem Schmelzpunkt aber 7,38 Proc. Die Formel $SrBr_2 + H_2O$ bedingt 6,79 Proc. Wasser. Die Schmelze war hellbraun, löste sich in Wasser nicht vollständig, daher musste das Präparat als nicht rein angesehen werden. Nach dem bestimmten Bromgehalte wurden im Präparat 96,95 Proc. $SrBr_2 + H_2O$ berechnet. Es wurde ferner noch eine Reihe anderer Strontiumbromide untersucht, welche aber mehr oder weniger Wasser enthielten. Auch wurden nicht unbedeutende Mengen Baryum als Verunreinigung gefunden. (Farmazett 1902, 10, 260.) *a*

Ueber das ätherische

Oel aus den Blüten süsser Orangen oder Portugal-Neroliöl.

Von Eugène Theulier.

Dieses ätherische Oel wurde durch einfache Destillation der Blüten süsser Orangen ohne Cohobation gewonnen. Es ist dunkelgelb, und sein Geruch erinnert in nichts an denjenigen des gewöhnlichen Neroli- oder Pomeranzenblüthenöles (aus Citrus Bigaradia). Die Eigenschaften des ätherischen Oeles sind folgende: Dichte bei 23° 0,860, Drehungsvermögen bei 23° + 29° 30', Ester als Linalylacetat 6,35 Proc. Mit 90-gräd. Alkohol giebt das Oel eine seidige Trübung, es tritt keine Lösung ein. Anthranilsäuremethylester konnte nicht nachgewiesen werden. Durch Abkühlen des Oeles erhält man einen ziemlich reichlichen Niederschlag von kleinen krystallinischen Lamellen von perlmutterartigem Aussehen, deren Schmelzpunkt bei 55° liegt. Das Paraffin, welches man aus dem Pomeranzenblüthenöle extrahirt, schmilzt ebenfalls bei 55°, wahrscheinlich sind beide Substanzen derselbe Körper. Nach dem Trocknen des Oeles über Natriumsulfat wurden 80 g Oel bei gewöhnlichem Drucke fractionirt destillirt. Hierbei zeigte sich das Vorhandensein einer ziemlich grossen Menge von Terpenen und von Producten mit hohen Siedepunkten.

Verf. hat folgende Bestandtheile im Oele nachgewiesen: flüssiges *d*-Camphen (durch gewonnenes Isoborneol), *d*-Limonen, *d*-Linalool (durch erhaltenes Citral). (Rev. génér. Chim. pure et appl. 1902, 5, 140.) *γ*

Gentiana-Extract.

Von Henry G. Greenish und Walter Henry Lenton.

Die Verf. empfehlen nach Prüfung der in der britischen, deutschen etc. Pharmakopöe angegebenen Methoden zur Bereitung von Gentiana-Extract folgende Methode für die Aufnahme in die nächste Ausgabe der britischen Pharmakopöe. Man giesst über die Enzianwurzel das 5-fache Gewicht destillirtes Wasser und lässt 48 Std. ziehen. Das Infus wird abgossen, der Rückstand ausgepresst. Die ausgepresste Flüssigkeit sieht man durch, mischt die Flüssigkeiten und concentrirt sie auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens; nach dem Abkühlen filtrirt man. Den festen Rückstand übergiesst man mit einer weiteren Menge destillirten Wassers, 3 mal so viel, wie das Gewicht der verwendeten Enzianwurzel betrug, und lässt 24 Std. stehen. Man wiederholt das Decantiren, Auspressen, Concentriren etc. Die beiden concentrirten Flüssigkeiten mischt man mit einander und dampft bis zur Consistenz eines festen Extractes ab. (Pharmaceutical Journ. 1902, 68, 319.) *γ*

Das Harz von Dammara orientalis (Manila-Copal).

Von A. Tschirch und M. Koch.

Das für Europa wichtige Handelsproduct, welches als Manila-Copal bezeichnet wird, ist nicht, wie meistens angegeben wird, das Harz von Vateria indica, einer Dipterocarpee, sondern das von Dammara orientalis, einer Conifere. Es besteht aus freien Harzsäuren amorpher Natur, und zwar aus α - und β -Mancopalolsäure der Formel $C_{10}H_{18}O_2$ zu etwa 80 Proc., einem Resen der Formel $C_{20}H_{32}O_2$ zu 12 Proc., ätherischem Oel 5 Proc., Wasser 2 Proc., Spuren Bitterstoff und verunreinigenden Substanzen 1 Proc. Das ätherische Oel bildet im frischen Zustande eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Es hat 0,840 spec. Gewicht, siedet zwischen 165 und 170° und ist mit Alkohol, Aether, Chloroform und fetten Oelen in jedem Verhältnisse mischbar. (Arch. Pharm. 1902, 240, 202.) *s*

Cerium oxalicum medicinale. Von C. R. Böhm. (Pharm. Ztg. 1902, 47, 297.)

Ueber Aschengehalte von Drogen aus dem Pflanzenreiche. Von R. Hauke. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1902, 40, 417.)

Chinesische Drogen und Medicinalpflanzen. Von Augustine Henry. (Pharmaceutical Journ. 1902, 68, 315.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Biologisch-chemische Studie über das Eiklar.

Ein Beitrag zur Immunitätslehre.

Von F. Obermayer und E. P. Pick.

Bisher unterschied man im Eiklar ein Globulin, ein krystallisirbares Albumin, den nicht krystallisirbaren Albuminbestandtheil (Conalbumin) und das Ovimucoid. Die Untersuchungen der Verf. führten zur Isolirung und chemischen Charakterisirung einer weiteren Reihe von Körpern aus dem Eiklar. Das Globulin liess sich in mindestens 4 verschiedene Körper zerlegen, von denen zwei, das Ovimucin und Dysglobulin, in Wasser unlöslich und zwei, das Euglobulin und Pseudoglobulin, in Wasser löslich sind. Die erwähnten Producte wurden nach ihrer Isolirung und systematischen Reinigung durch subcutane Injection Kaninchen eingebracht und die auftretenden Reactionsproducte mit den verschiedenen Bestandtheilen des Eiweiss geprüft. Die Ergebnisse der bisherigen Versuche lassen sich im Wesentlichen in folgenden Punkten zusammenfassen: 1. Die durch Immunisirung mit Eiweisskörpern des Eiklars hervorgerufene Präcipitinbildung ist von den Eiweisskörpern unabhängig; sie hängt vielmehr von einem durch die chemische Reinigung von den Eiweisskörpern nur schwer trennbaren Körper ab und kann somit auch kein spezifischer Process der einzelnen Eiweisskörper des Eiklars sein. 2. Das Präcipitinogen (immunisirende Substanz) und das Eiklarpräcipitin sind keine Eiweisskörper. 3. Das Eiklarpräcipitin wird durch Erhitzen in neutraler und saurer Lösung, sowie durch Trypsinverdauung in alkalischer Lösung nicht zerstört. Die Pepsinverdauung hebt sowohl die Präcipitogen- als auch die Eiklarpräcipitinwirkung auf. 4. Aus den angeführten Thatsachen geht hervor, dass die „biologische Reaction“ zum Nachweise und zur Identificirung von Eiweisskörpern als solche nicht verwertbar ist. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus der Wiener klin. Rundschau 1902, No. 15.) *c*

Chininum lygosinatum, ein neues Wundbehandlungsmittel.

Von J. Hevesi.

Das Chininum lygosinatum gehört in die Gruppe der Lygosinate, welche R. Fabinyi synthetisch aus dem Salicylaldehyd dargestellt hat. Lygosin wird von Fabinyi das von ihm dargestellte Di-*o*-cumarketon genannt. Das Chininsalz ist ein feines, orangefarbenes Pulver, löst sich in Wasser fast gar nicht, in Lygroin ziemlich schwer, in Alkohol, Benzin und Chloroform leicht und enthält 70,8 Proc. Chinin. In siedendem Oele, im Verhältniss 5:100 gelöst, wird es nach Wochen

nicht ausgeschieden. Es besitzt einen bitteren Geschmack und einen kaum merklichen, leicht aromatischen Geruch. Das Präparat wurde als Streupulver, als Imprägnirstoff zu Verbandgaze, in Glycerinsuspension und in letzter Zeit auch in der Form eines von Fabinyi hergestellten, sehr gut klebenden englischen Pflasters erprobt. Aus den angestellten bakteriologischen Untersuchungen ging hervor, dass das Präparat bemerkenswerthe bactericide Eigenschaften besitzt. In der Wundbehandlung konnte Verf. günstige Erfolge mit dem Präparat erzielen. In den Handel gebracht wird das Präparat von den „Vereinigten Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H.“ in Frankfurt a. M. (Nach eing. Sep.-Abdr. aus dem Centralbl. f. Chirurgie 1902, No. 1.)

Beiträge zur Kenntniss der Gallenfarbstoffe. Von William Küster. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1268.)

Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle. Von R. Chodat und A. Bach. Ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“ im Wesentlichen mitgetheilt¹²⁾. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1279.)

13. Farben- und Färberei-Technik.

Licht und Farbstoff.

Von Henri Silbermann.

Die Arbeit bringt eine allgemeine physikalisch-chemische Studie, die in den Leitsätzen gipfelt: Die Farbstoffzerstörung durch Belichtung ist ein der Elektrolyse analoger Vorgang, wobei je nach den besonderen Verhältnissen eine Reduction oder eine Oxydation stattfindet. Die Farbstoffbildung im Allgemeinen ist ein exothermischer, die Farbstoffzerstörung ein endothermischer Process; dieselbe Regel hat Bezug sowohl auf die Elektrolyse, wie auf das Licht, als Quellen der Energie. Specielle experimentelle Belege enthält die Abhandlung nicht. (Ztschr. Farben- u. Textil-Chem. 1902. 1, 122, 152.)

Ueber die färbenden Eigenschaften des 2,3-Dioxyphenazins.

Von E. Noelting.

Die Dioxyphenazine sind wenig studirt. Es war anzunehmen, dass diejenigen, welche die beiden Hydroxylgruppen in ortho-Stellung haben, auf Metallbeizen färben würden. Das 2,3-Dioxyphenazin $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \text{N} \end{matrix} C_6H_2(OH)_2$, welches von Fischer und Hepp, sowie von Nietzki und Hasterlik¹³⁾ dargestellt wurde, färbt auf Metallbeizen und ist gleichzeitig ein basischer Farbstoff. Auf Seide, Wolle und tannirte Baumwolle, sowie auf chromirte Wolle liefert es gelbe Färbungen. Auf Baumwollstoff, der mit verschiedenen Metallbeizen nach A. Scheurer bedruckt ist, färbt es je nach dem Metall gelb, orange, braun, dunkelroth-braun etc.; auf chromgebeiztem Kattun giebt es sehr echtes gelbliches Oliv; die übrigen Färbungen sind mehr oder weniger waschecht. (Rev. gén. des matières colorantes 1902. 6, 75.)

Neuere Verfahren zum Drucken mit Schwefelfarbstoffen.

Von Richard Fischer.

Die Schwefelfarbstoffe enthalten von der Fabrikation her noch Schwefelnatrium, das ihre directe Verwendung für den Zeugdruck verhindert, weil durch das Schwefelnatrium die kupfernen Rouleaux in kurzer Zeit zerstört würden. Einige Verfahren zur Verwendung dieser Farbstoffe im Zeugdruck basiren nun auf der Anwendung schwefelalkalifreier Producte, erlangen aber nur vorübergehendes Interesse, da sie meist nur für einzelne Farbstoffe anwendbar waren. Nach einer Patentanmeldung der Elberfelder Farbenfabriken sollen die Schwefelfarbstoffe mit Traubenzucker in stark alkalischer Lösung reducirt und dann durch Zusatz eines Schwermetallsalzes zur fertigen Druckfarbe das Schwefelnatrium unschädlich gemacht oder der Farbstoff mit Zinkstaub und Natronlauge reducirt werden, wobei der Farbstoff direct durch das Reductionsmittel gereinigt würde. Der reducirte Farbstoff wird dann in geeigneter Weise verdickt, aufgedruckt und durch Dämpfen fixirt. Dieses Verfahren leidet aber an dem Uebelstande, dass die Druckfarben wegen ihres hohen Gehaltes an Natronlauge beim Dämpfen fließen und daher namentlich tiefe Färbungen nicht genügend sauber zu erzielen sind. Die gleichen Fabriken empfehlen daher in einer weiteren Patentanmeldung die Anwendung vernickelter Kupferwalzen. Versuche haben gezeigt, dass die Vernickelung sich leicht in genügender Härte und Zähigkeit ohne grosse Kosten herstellen und in der Druckerei in kurzer Zeit ohne viel Mühe erneuern lässt. Solche Walzen sind auch für Spezialzwecke schon länger in Gebrauch. Die Schwefelfarben löst man nun einfach mit Wasser, Schwefelnatrium und Soda, giebt die Verdickung, z. B. Traganth oder British Gum hinzu, druckt mit vernickelter Walze, dämpft 1 Std. ohne Ueberdruck, spült und seift. (Ztschr. Farben- u. Textil-Chemie 1902. 1, 176.)

Bei solchen vernickelten Walzen werden sich zu schnell Rakelstreifen in Folge kleiner Risse in der Vernickelung zeigen, und es wird dadurch die Anwendung des Verfahrens sehr erschwert werden.

¹²⁾ Chem.-Ztg. 1902. 25, 312.

¹³⁾ D. chem. Ges. Ber. 1890. 23, 843; 1891. 24, 1338.

Ueber Lederfärberei.

Von Paul Kauschke.

Saure Farbstoffe verhalten sich der Haut gegenüber ähnlich wie Gerbstoffe. Es kommt bei der Färbung mit sauren Farbstoffen nur die Hautsubstanz in Betracht, und man kann deswegen rohe Haut und jede Ledersorte mit sauren Farbstoffen färben. Basische Farbstoffe bedürfen der Vermittelung gewisser organischer Säuren. Diese sind in den loh- und sumachgaren Ledern die vegetabilischen Gerbstoffe, bei Sämschleder, Glacéleder und einer Anzahl Combinationsgerbungen eine Fettsäure oder oxydirte Fettsäure. Chromleder oder rohe Haut lässt sich mit basischen Farbstoffen nicht färben. Hieraus ergibt sich: Loh- und sumachgares Leder kann sowohl mit basischen, wie mit Säurefarbstoffen gefärbt werden, bei Anwendung letzterer mit einem geringen Schwefelsäurezusatz, welcher, richtig bemessen, nicht schädlich auf das Leder wirkt. Chromleder wird ausschliesslich mit Säurefarbstoffen, am besten im Walkfass, gefärbt, falls dasselbe nicht mit vegetabilischen Gerbstoffen nachgerberbt worden ist. Im letzteren Fall kann es auch wie lohbares Leder gefärbt werden. — Auch das Schwärzen des Leders kann mit Theerfarbstoffen vorgenommen werden, und es eignen sich für lohbares Leder besonders basische Farbstoffe (Leder schwarz TB und TG von Cassella) und auch einige Säurefarbstoffe, wie Naphthylaminschwarz, für Chromleder das Cassella'sche Chromlederschwarz C. (D. Gerber-Ztg. 1902. 45, No. 5, 8, 10, 11, 12.)

14. Berg- und Hüttenwesen.

Zur Kenntniss der Schlacken.

Von H. v. Jüptner.

Verf. behandelt in der Hauptsache die Resultate einer Arbeit Zulkowski's. Von der Orthokieselsäure $Si(OH)_4$ leiten sich die Metakieselsäure $SiO(OH)_2$ und das Siliciumdioxid SiO_2 als Anhydride ab. Erhitzt man SiO_2 mit einem Alkalicarbonat-Ueberschuss, so entstehen Metasilicate bei hoher Temperatur, ist SiO_2 im Ueberschuss Poly-Metasilicate von der Formel $Si_nO_{2n-1}(OH)_2$. Bei sehr kalkreichen basischen Schlacken wären Orthosilicate zu erwarten, es entstehen aber nach Kosmann Kalkmetasilicate. Von den Hydroxyden der Thonerde $Al_2(OH)_6$, dem Hydrargyllit, leiten sich als Anhydride der Bauxit $Al_2O(OH)_4$, der Diaspor $Al_2O_3(OH)_2$ und der Korund Al_2O_3 ab. In den meisten künstlichen und wahrscheinlich auch natürlichen Silicaten und Aluminaten tritt Thonerde als Diaspor zweibasisch auf. Verf. weist auf die auffallende Analogie zwischen $Al_2O_4(OH)_2$ und $SiO(OH)_2$ hin. Weiter wird das Verhalten der Thonerde bei Gegenwart von Kieselsäure und Basen besprochen. Gewöhnlich bildet sich Aluminium-Kieselsäure bzw. Aluminosilicate, nur wenn die Basenmenge hinreichend gross ist, entsteht ein Aluminat, was bei der Möllerberechnung berücksichtigt werden sollte. An Stelle des bisher zur Classification der Schlacken benutzten Silicierungsgrades, d. h. des Sauerstoffverhältnisses zwischen Kieselsäure und Basen, setzt Zulkowski den Sättigungsgrad, das ist die Zahl der vorhandenen Basenmolekeln, dividirt durch die Summe der Molekeln von SiO_2 und Al_2O_3 . Verf. wendet diese Anschauungen auf die Constitution der Schlacken an und erläutert die Zusammensetzung der in den Schlacken auftretenden Mineralien. Hierbei sind besprochen die Globuliten in sauren Eisenschlacken, Augite, Pyroxene, Wollastonit, Olivine, die Äckermanit-Melilith-Gelehnit-Reihe, Spinell, Magnetit etc. Sodann behandelt Verf. die Schmelzwärme der Schlacken und zeigt an der Hand graphischer Aufzeichnungen, wie die von Vogt ermittelten Mineralgebiete ziemlich genau mit einzelnen Schmelzwärmegruppen zusammenfallen. Ein weiterer Abschnitt betrifft die Sulfide in den Schlacken. Das Lösungsvermögen der Schlacken für Sulfide ist nur ein geringes. Die in den Schlacken enthaltenen Sulfide sind nur Monosulfide (CaS , MnS , FeS , ZnS , MgS), ebenso die in Steinen und Metallen, die mit den Schlacken in Berührung treten. Es kann demnach auch hier der Satz über die Vertheilung eines Körpers zwischen zwei Lösungsmitteln angewendet werden. Hieraus zieht Verf. eine ganze Reihe interessanter Schlüsse, auf die hier nur verwiesen werden kann. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1902. 50, 165, 182.)

Cementirung von Schmiedeeisen.

Nach C. W. Bildt. Von Leo.

Die Cementirung muss bei einer Temperatur erfolgen, die etwas niedriger ist als die Schmelztemperatur der zu cementirenden Waare. Man benutzt als Cementirpulver eine Mischung aus 60 Proc. Holzkohle und 40 Proc. Knochenmehl. Der Zusatz des letzteren bewirkt, dass das Pulver während des Glühens besser compact bleibt und den Zutritt der Luft sicherer abschliesst als Holzkohle allein. Die Kohlenstoffaufnahme ist in Folge dessen gleichmässiger. Man benutzt als Material schwedisches Lancashire-Eisen oder kohlenstoffarmes Flusseisen. Sollen Theile nicht gekohlt werden, so überzieht man sie mit Thon. Verf. giebt die Construction eines Cementirofens an und beschreibt das Einsetzen des zu cementirenden Materials. Die erforderliche Temperatur beträgt 1100—1200°; die Erhitzung dauert 15 Stunden bis mehrere Tage. Die Kohlung kann 1—1,2 Proc. erreichen, sie nimmt, wie einige Tabellen zeigen, von der Oberfläche nach innen zu ab. Durch Cemen-

tirung kann man aus Lancashire-Eisen einen roth- und kaltbruchfreien Stahl herstellen, der nicht mehr Mangan enthält als das ursprüngliche Material. Cementirter Lancashire-Stahl eignet sich vorzüglich zum Abdrehen von Hartgusswalzen; er schneidet besser und stumpft weniger ab als englischer Gussstahl. (Stahl u. Eisen 1902. 22, 438.) u

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Elektrisch geheizte Laboratoriumsöfen für hohe Temperaturen.

Von W. C. Heraeus.

Die aus Platinfolie gebildete Heizspirale, mit der Verf. den Schmelzpunkt des Mangans bestimmt hat, sowie die für ihre Verwendung geeigneten Öfen werden beschrieben. (Ztschr. Elektrochem. 1902. 8, 201.) d

Gewinnung von Salpetersäure und Natrium auf elektrolytischem Wege nach Darling.

Von Th. Delahaye.

In ein mit einem feuerfesten Boden versehenes eingemauertes gusseisernes Gefäß, das zugleich als Anode dient, wird als Diaphragma ein Tiegel gestellt, gebildet aus zwei durchlöchernten Stahlplatten, deren Zwischenraum mit einer Mischung von calcinirter Magnesia mit Portlandcement gefüllt ist. In den Raum zwischen Tiegel und Gefäß kommt Natriumnitrat, in den Tiegel Aetznatron, in welches die aus einem Eisrohr bestehende Kathode taucht. Beide Körper werden geschmolzen, und dann schickt man den Strom hindurch. An der Kathode soll sich Stickstofftetroxyd und Sauerstoff bilden, welche Gase durch eine Oeffnung nach dem Deckel des Ofens treten, das im Tiegel auftretende Natrium wird etwa alle Stunde abgeschöpft. Das Stickstofftetroxyd soll dann in Berührung mit Wasser in Salpetersäure und Stickstoffdioxid übergehen. Um die Stahlplatten des Tiegels haltbar zu machen, werden 5 Proc. des Stromes in solcher Richtung durch sie geschickt, dass sie positiv werden. Sie haben dann eine Lebensdauer von 425—450 Std. Jeder Tiegel braucht etwa 400 A., bei einer mittleren Spannung von 15 V. (L'Électricien 1902. 22, 218.) d

Reinigen und elektrische Niederschlagung von Nickel.

Nach T. Ulke.

Um Kupfer und Nickel aus einer Legirung beider oder aus Erzen zu erhalten, wird die Legirung in Anodenform gegossen und in einer heißen Lösung der Sulfate ihrer Bestandtheile elektrolytirt, während die Kathode Kupfer bildet. Auf ihr schlägt sich Kupfer nieder, und die Lösung reichert sich mit Nickel an. Durch Zufügen von neuem Elektrolyten und Kupfersulfat wird nun die ursprüngliche Zusammensetzung der Lösung wieder hergestellt. So bleiben die elektrochemischen Verhältnisse der Lösung die nämlichen, und es ist nicht nöthig, die Stromdichte zu ändern. Der herausgenommenen Menge des an Nickel reicheren Elektrolyten wird nun Ammoniumsulfat zugefügt und die Lösung abgekühlt, wobei Doppel-Nickel-Ammoniumsulfat ausfällt. Der Niederschlag wird wieder in Wasser gelöst, die Lösung durch Ammoniak alkalisch gemacht und heiss elektrolytirt. Als Anoden können dabei Bleiplatten dienen, die ganz unverändert bleiben sollen. Dass die Methode auch technische Verwendung finden kann, steht zu hoffen. (Electrical World and Eng. 1902. 39, 476.) d

Elektrische Phänomene bei niedrigen Temperaturen.

Von d'Arsonval.

Bei Temperaturen von -190° , die Verf. mit flüssiger Luft erreichte, stieg die Zugfestigkeit von Metalldrähten bis auf das Dreifache ihres Normalwerthes. Der dabei verwendete Stahldraht zerriss aber beim Herausnehmen aus der Flüssigkeit. Kohle verbrennt in flüssiger Luft sehr heftig. Darauf eine industriell verwendbare Methode zur Gewinnung von Calciumcarbid zu gründen, ist jedoch nicht gelungen. Die magnetischen Erscheinungen nehmen eine grosse Intensität an. Nickelstahlsorten, die bei gewöhnlicher Temperatur fast unmagnetisch sind, werden stark magnetisch. Die Leitfähigkeit reiner Metalle nimmt sehr zu. Die des reinen Kupfers wird 6 Mal so gross wie bei 0° . Die flüssige Luft zeigte stark isolirende Eigenschaften, ein Inductionsapparat, der Funken von 50 cm Länge gab, erzeugte nur Funken von 5 mm Länge, wenn die Elektroden sich in flüssiger Luft befanden. Bei Temperaturen unter -200° behält die Curve, welche die Widerstandsänderung zeigt, nicht ihre lineare Function, sondern zeigt eine Umbiegung, so dass die gemachte Folgerung, dass der Widerstand der Metalle bei -273° Null sei, nicht gezogen werden darf. (Oesterr. Ztschr. Elektrotechn. 1902. 20, 184.) d

Untersuchungen über die Widerstandsfähigkeit von Platin und Platiniridiumanoden bei der Salzsäure-Elektrolyse.

Von F. Bran.

Haber und Grindberg hatten beobachtet, dass bei hoher Stromdichte Platinelektroden von Salzsäure nicht angegriffen wurden. Verf. zeigt nun, dass dies wohl bei niedriger Stromdichte geschieht. Bei der Lösung des Platins wird nämlich der bei Weitem grösste Theil der Stromarbeit zur Entbindung von Chlor benutzt. Bei hoher Stromdichte verarmt nun unter Verwendung einer angreifbaren Anode die Salzsäure

rasch an Chlorwasserstoff und erreicht bald einen solchen Grad der Verdünnung, dass sie nicht mehr im Stande ist, die Anode anzugreifen. Eine geringere Stromdichte aber zeigt diese Wirkung nicht. Eine Reihe von Versuchen, welche diesen Schluss als richtig erkennen lassen, wird mitgetheilt, endlich ein weiterer Versuch, der diese Verhältnisse leicht vor Augen zu führen gestattet. (Ztschr. Elektrochem. 1902. 8, 197.) d

Die elektrochemische Polarisation. Von C. J. Reed. (Journ. Franklin Institute 1902. 153, 259.)

16. Photochemie. Photographie.

Die lichtempfindlichen Verbindungen der Chromgruppe.

Von T. Thorne Baker.

Verf. giebt zunächst historische Daten an über die Anwendung der Uranverbindungen als lichtempfindliche Salze und beschreibt dann verschiedene von ihm unternommene Versuche, um die Bichromate in ihrer Eigenschaft als Sensibilisatoren der colloidalen Körper durch die analogen Molybdän-, Wolfram- und Uranverbindungen zu ersetzen. Schliesslich theilt er mit, in welcher Weise er gewisse Verbindungen dieser Metalle zur Erzeugung photographischer Copien verwendet hat. Während ein mit Urannitrat präparirtes Papier bei der Belichtung unter einem Negativ ein sichtbares Bild liefert, scheint Uranphosphat, wenn es allein auf das Papier aufgetragen wird, lichtunempfindlich zu sein. Wird der Niederschlag in Weinsäure gelöst, so wird das Präparat zwar lichtempfindlich, aber es liefert vor der Entwicklung kein sichtbares Bild; das latente Bild lässt sich aber durch Behandlung des Papiers mit einer Lösung von rothem Blutlaugensalz hervorrufen. (Da das Uranphosphat unlöslich ist, dürfte dieses Verfahren sich als nützlich erweisen bei der Verwerthung der Uranrückstände, die sich bei Urantonbädern etc. ergeben; es würde dann nur nöthig sein, das Uran durch Zusatz eines alkalischen Phosphates aus der Lösung zu fällen. D. Ref.) Von allen Uransalzen gab das Bromid die besten Resultate beim Copiren; es wurde eine 5-proc. Lösung desselben zur Präparation des Papiers verwendet und das letztere 10—15 Min. in directer Sonne unter einem normal dichten Negativ belichtet. Entwickelt wurde mit einer 2 bis 3-proc. Lösung von Ferricyankalium. Der Vorgang bei der Belichtung, bei welcher das Uranyl- zu Uranoxydulsalz reducirt wird, lässt sich, falls es sich um das Nitrat handelt, nach der Ansicht des Verf. durch die folgende Formel ausdrücken: $(UO_2)_n(NO_3)_{n-x}$. Die Wirkung des Lichtes auf Uransalze ist von besonderem Interesse, weil das Metall sowohl allein, als auch mit Sauerstoff lichtempfindliche Verbindungen bildet. Es giebt mindestens drei verschiedene Arten von Salzen dieser Gruppe, welche durch das Licht zersetzt werden: die Halogenverbindungen, die Uranyl- und die Uranverbindungen. Zur Herstellung eines Copirpapiers mit Molybdän giebt Verf. folgende Vorschrift: Man vermischt etwa 1 g gepulvertes Molybdänmetall mit möglichst wenig Wasser zu einer dicken Paste, löst dieselbe in ein wenig Königswasser, verdünnt mit Wasser bis auf 20 ccm und filtrirt. Man lässt dann 1 g Gelatine 1 Std. lang in diesem Filtrat weichen und erwärmt hierauf das Ganze unter beständigem Umrühren auf einem Wasserbade, bis der grösste Theil der gelatinösen Masse, die sich anfangs gebildet hat, sich gelöst hat. Nach wiederholtem Filtriren wird sodann die Flüssigkeit auf Papier aufgetragen. Man copirt in der Sonne, bis das Bild die gewünschte Kraft gewonnen hat, und „fixirt“ in einer 1-proc. Lösung von Essigsäure. (Phot. Journ. 1902. 25, 333.) f

Die photographischen Eigenschaften des Radiums.

Von Léon Vidal.

Verf. hat die radioactiven Eigenschaften des Radiums zur Grundlage eines Sensitometers gemacht, das die Lichtempfindlichkeit der photographischen Platten zu bestimmen und zu vergleichen gestattet. Eine aus Feldern von fortschreitender Undurchsichtigkeit bestehende Sensitometertafel, wie sie z. B. das bekannte Warnerke'sche Sensitometer besitzt, entspricht sehr gut. Die aktinische Wirkung der Radiumstrahlen wird dabei, entsprechend dem Undurchsichtigkeitsgrade der Tafel, mehr oder weniger eingeschränkt, und man erhält genau dasselbe Resultat, welches das Sonnenlicht oder eine künstliche Lichtquelle liefert. Der hohe Preis des Radiums steht allerdings der praktischen Anwendung dieser Methode noch hinderlich im Wege. Am sparsamsten verfährt man, wenn man 5 Leuchtröhrchen der Sensitometertafel gegenüber befestigt, von denen jedes etwa 0,2 g der Substanz enthält. Ein solches Röhrchen vermag in einer Entfernung von ungefähr 5 mm von der graduirten Sensitometertafel eine Fläche von nahezu 8×7 cm zu beleuchten. Verwendet man nun 5 mal so viel Substanz und nähert man gleichzeitig die Röhrchen der Tafel bis auf 2 mm, so erhält man natürlich dasselbe Resultat viel schneller. Verf. untersuchte auch die aktinische Wirkung dieser Strahlen bei Einschaltung von Farbenfiltern und fand, dass die blauen und violetten Filter ebenso leicht von den Radiumstrahlen durchdrungen werden wie farbloses Glas, während unter den rothen, gelben und grünen Filtern die Schicht nur ganz schwach oder überhaupt nicht beeinflusst worden war. Diese Analogie der Radiumstrahlen mit den anderen photographischen Lichtquellen ist von grossem Interesse. (Bull. Soc. franç. de Phot. 1902. 18, 137.) f