

Apparate.

Fritz Fischer & Röwer, *Neue Glashähne mit grossem Durchlaß*. Die nach DRP. 174793 hergestellten Glashähne enthalten ein aus 3 miteinander verschmolzenen Teilen bestehendes Küken, dessen Durchlaßöffnung einen Durchmesser von 40 mm hat. (Chem.-Ztg. 30. 733. 28/7. Stützerbach.) BLOCH.

C. Nalenz, *Exsikkator*. In den Kopf des Exsikkatordeckels ist ein Hohlstopfen mit Griff derart eingeschliffen, daß der Griff nur wenig aus dem Deckelknopfe hervorragt. Der Eintritt der Luft beim Erkalten erfolgt durch 2 in halber Höhe des Deckelknopfes angebrachten Bohrungen, denen 2 Löcher im Stopfen entsprechen. Der Hahn hindert beim Abnehmen des Deckels nicht u. ist vor Zerstörung durch Abstofsen etc. geschützt. — Zu beziehen von STRÖHLEIN & Co. in Düsseldorf. (Chem.-Ztg. 30. 696. 14/8.) BLOCH.

Reiser, *Aufsatz für Bakterienfilter bei kleinen Flüssigkeitsmengen*. Beim Filtrieren kleiner, bakterienhaltiger Flüssigkeitsmengen dauert es, wenn die Filterkerze aus der Fl. ragt, sehr lange, bis die Filtration beendet ist, denn die mit durchgezogene Luft vereitelt die Verminderung des Druckes. Zur Behebung dieses Übels dient ein im Original abgebildeter Aufsatz; um die Kerze ist fest anschließend ein Röhrchen mit Glasansatz u. Gummischlauch aufgesetzt, so daß nur ein kapillarer Zwischenraum bleibt. Saugt man nun am Schlauch, bis die ganze Filterkerze von einem dünnen Flüssigkeitsmantel umgeben ist, und schließt den Quetschhahn daran, so geht die Filtration ungestört bis zum letzten Tropfen. Unten an der Röhre ist ein Bürstenkranz, der beim Heben und Senken die Kerze vom Bakterienschlamm reinigt. (Chem.-Ztg. 30. 686. 11/7. Kalk.) BLOCH.

E. J. Swaab, *Destillation von Äther*. Auf den Kolben, aus dem auf dem Wasserbad der Ä. herausdestilliert werden soll, setzt man mittels einfach durchbohrten Korks den Fig. 42 abgebildeten App., so daß der Ä. durch A nach C entweichen kann. Hier ist ein Rückfluschkühler aufgesetzt, von dem dann der Ä. kondensiert in einen bei B ebenfalls mit einfach durchbohrtem Kork angesetzten Kolben tropft. Ein Vorteil des App. ist es, daß er auf dem Tisch wenig Platz braucht. Er wird von DELIUS & Co., Amsterdam, in den Handel gebracht. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 817—18. 4/8. [26/6.] Amsterdam.) LEIMBACH.

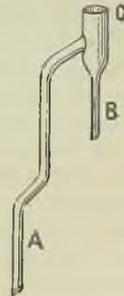


Fig. 42.

Novak, *Probenitrierapparat*. (Vgl. ESCALES, Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen 1. 23; C. 1906. I. 987.) Beschreibung einer Modifikation des SCHLEGEL'Schen App., welche die Waschung des Nitroglycerins im Nitrierapp. selbst gestattet, wo-
X. 2.

durch Verlusten vorgebeugt wird. (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen 1. 191—92. 1/6. München.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Werner, Zur Valenzfrage. In einem zusammenfassenden Vortrage werden die neueren Ansichten u. Theorien über die Valenzfrage erörtert. Neue Annahmen über Supplementärvalenzen im allgemeinen müssen mit den aus den neuen Konstitutionsbildern entwickelten Anschauungen vereinbar sein, was manchmal zu wenig berücksichtigt wird. Die Anschauungen des Vfs. über die Konstitution der Metallammoniake, der Aminalsalze u. s. f., sowie die Begriffe der Koordinationszahl, der „indirekten Bindung“ u. der „Einlagerungsverbb.“ werden an einer Reihe von Beispielen erläutert. — Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Z. f. angew. Ch. 19. 1345—52. 3/8. [8/6.*] Zürich.) BEILL.

S. M. Losanitsch, Die Grenzen des periodischen Systems der chemischen Elemente. (Vortrag vor der serbischen Akademie der Wissenschaften.) Das periodische System nach MENDELEJEV-MEYER hat die Lücke, daß es in der Richtung der Entwicklung offen ist, seine homologen Reihen sind von keiner Seite begrenzt. Man weiß nicht, ob es leichtere Atome gibt als die des H u. schwerere als die des U. Nach den Eigenschaften der Emanation schätzt man, daß die Atome des H ca. 1000 Korpuskeln, die am meisten wiegenden Atome radioaktiver Elemente über eine Viertelmillion haben. Letztere Anhäufungen sind die äußersten Grenzen, innerhalb deren die Korpuskeln in Verbindung bleiben können, ihre Atome zerfallen langsam; daraus folgt, daß größere Anhäufungen von Korpuskeln als die in den Atomen radioaktiver Elemente unmöglich sind. — Die *Emanation* ist eine ganz subtile Materie, ihre Bestandteile sind ganz kleine und verschiedenartige Anhäufungen von Korpuskeln; α -Strahlen sind wahrscheinlich am größten, nähern sich in ihrer Größe den Anhäufungen des H, manche übertreffen diese sogar; β -Teile haben etwa tausendmal kleinere Anhäufungen als die des H, γ -Teile sind kleiner als die β -Teile, die Emanation enthält deshalb Elemente sowohl von größerem (He), als auch von kleinerem Atomgewicht als H. Stärker positive radioaktive Elemente geben neben den α -Strahlen auch β - und γ -Strahlen von sich, die weniger positiven radioaktiven Elemente werfen von den feinen (β - u. γ -) Strahlen um so weniger, je schwächer ihre Positivität ist. Wahrscheinlich sind die radioaktiven Elemente aus der ersten Hälfte der fünften großen Periode (Ra, Em, Th, Ac, U) stets, diejenigen aus der zweiten Hälfte (Radiomercur, Karolinium, Radioblei, Polonium, Radiotellur) dagegen provisorisch aktiv.

Das periodische System muß das Gesetz der Anhäufung der Korpuskeln in den Atomen einzelner Elemente studieren und so die Regelmäßigkeiten, in welchen die Atomgewichte der periodischen u. homologen Elemente stehen, aufklären. Vf. stellt das folgende System auf, das dem MENDELEJEV'SCHEN nachgeformt ist, welches er der LOTHAR-MEYER'SCHEN Anordnung vorzieht (s. die Tabelle auf S. 843).

Perioden 0 und 1 sind vorläufig hypothetisch und für die Elemente der kleinsten, sich vielleicht in der radioaktiven Emanation befindlichen Atome bestimmt. Redner bespricht auch den Platz der seltenen Erden. Vermindert man das Atomgewicht des Berylliums um 1 und vergrößert das des Stickstoffs um 1, so hat man in den beiden ersten periodischen Reihen an Unterschieden der benachbarten Atomgewichte in ihren periodischen und homologen Richtungen stets 3 u. 1, resp. 16 (Quadrat des ersten Gliedes). Die periodischen Glieder sind wechsel-

He 4	Li 7	Be 8 (9)	B 11	C 12	N 15 (14)	O 16	F 19
16	8	1	3	1	3	1	3
16	16	16	16	16	16	16	16
Ne 20	Na 23	Mg 24	Al 37	Si 28	P 31	S 32	Cl 35
3	1	3	1	3	1	3	3

Die geraden Glieder sind ein Prod. des ersten, mit 1, 2, 3 etc. multiplizierten Gliedes. Solche Zahlenregelmäßigkeiten bestehen wahrscheinlich im ganzen System (auch bei Herabsetzung von Argon auf 36), können aber wegen der Ungenauigkeit der Atomgewichte nicht überall wahrgenommen werden. Zur *Best. der Atomgewichte* müssen Wege eingeschlagen werden, durch welche die infolge homologer Beimengungen entstehenden, heute noch nicht nachweisbaren Fehler vermieden werden; man sollte die Atomgewichte aus den Gewichten der Korpuskel berechnen, wie die Molekulargewichte aus den Atomgewichten, und die Berechnung durch analytische Best. beglaubigen.

Über die *Grenzen des periodischen Systems* äußert sich Redner folgendermaßen: Das System hat zwei sich kreuzende Reihen von Richtungen, bei denen der Sinn entgegengesetzt ist, periodische Reihen, bei denen die Positivität in der Richtung der Entwicklung abnimmt, u. homologe Reihen, bei denen umgekehrt die Positivität in der Richtung der Entwicklung zunimmt. Alle einzelnen Reihen der beiden Richtungen beginnen mit einem indifferenten Element, und daher sind sowohl periodische, als auch homologe Nullreihen aus lauter indifferenten Elementen zusammengesetzt. Diese beiden sich kreuzenden indifferenten Elemente begrenzen das System auf zwei Seiten. Im Winkel dieser beiden Reihen steht in der ersten Periode an erster Stelle der neutrale Wasserstoff als das erste aktive Element, aus dem sich die beiden aktiven sich kreuzenden Richtungen des Systems entwickeln. Die periodische Reihe des H geht z. B. in die allmählich stärkeren Metalloide über, seine homologe Reihe in die allmählich stärkeren Metalle. Das wiederholt sich bei jedem weiteren periodischen und homologen Glied, und so verbreitet sich die Positivität des Systems vom linken Ende zum rechten, darum nimmt die Zahl der Metalloide in der Richtung der Entwicklung ab, die Zahl der Metalle zu. Wenn in dieser Entwicklung des Systems die Positivität bis an das rechte Ende reicht — was wahrscheinlich bei der vierten großen Periode sein wird —, dann wird das Erscheinen der Metalloide aufhören, und die Metalle, indem sie an Gewicht u. Positivität gewinnen, werden radioaktiv werden u. das System so von der Seite schließen. Das wird anscheinend in der fünften großen Periode erfolgen. Gegenüber der Reihe der indifferenten Elemente, welche die positiven Anfänge der periodischen Reihen begrenzen, steht also die Reihe der negativen Halogenhomologen als Grenzen der Enden der periodischen Reihen; gegenüber der Reihe der die negativen Anfänge der homologen Reihen begrenzenden indifferenten Elemente steht die Reihe der positiven radioaktiven Elemente als Grenzen der Enden der homologen Reihen (vgl. obige Tabelle). (Serb. Akad. der Wissenschaften. Juli 1906. [22/2.* 1905.] Belgrad. 30 SS.; Sep. v. Vf.)

BLOCH.

Géza Zemplén, *Über die Oberflächenspannungen wässriger Lösungen*. Das Gesetz von EÖTVÖS ist in der Form $F = 2,1(T' - T)$ nicht brauchbar, weil T' bald oberhalb, bald unterhalb der kritischen Temperatur liegt. Man benutzt es besser in der Form: Die molekulare Oberflächenenergie homogener Fl. ist auf gleiche Entfernungen von der kritischen Temperatur (T') dieselbe. Man kann Formeln für Gemische u. Lsgg. aufstellen, in der Voraussetzung, daß beim Lösen oder Mischen keine chemische Wechselwrg. zwischen den Komponenten auftritt. — Für W. hat man den Associationsgrad bei verschiedenen Temperaturen aus der Oberflächenenergie berechnet. Es ist von Interesse, zu wissen, ob der Lösungs-

vorgang den Associationsgrad ändert, wobei natürlich die Dissociation des Gel. berücksichtigt werden muß.

Zur Best. der Oberflächenspannung benutzt Vf. die alte Methode von EÖTVÖS (optische Prüfung des Flüssigkeitsmeniskus), nicht die der Kapillarwellen. Doch sammelt sich das W. mit der Zeit auf der obersten Schicht der Lsg. an; daher hat man bisher keine konstanten Daten für die Oberflächenspannung wässriger Lösungen erhalten. Durch stetes Abdestillieren der obersten Schicht erhält Vf. konstante Werte. Die Röhren wurden mit W. geeicht. Untersucht werden Lösungen von $AgNO_3$ (0,005—7-n.), *Harnstoff* (0,005—4-n.) und eine 1-n. $NaCl$ -Lösung. Die Temperaturgrenzen sind ca. 35 und 95°. Die Temperaturkoeffizienten zeigen, daß das EÖTVÖSSCHE Gesetz auf wss. Lsgg. mit derselben Genauigkeit anwendbar ist, wie auf homogene Fll. Bei Elektrolyten stimmen die mit Berücksichtigung der Dissociation berechneten Temperaturkoeffizienten besser untereinander und mit dem Wert 2,1 überein, als die ohne Berücksichtigung der Dissociation berechneten. Z. B. liegen die Schwankungen bei $AgNO_3$ -Lsgg. im ersten Fall zwischen 2,02 und 2,30, im zweiten hingegen zwischen 2,00 und 2,50. Eine Änderung des molekularen Associationsgrades des W. bei dem Lösungsvorgang kann nicht gefunden werden. (Ann. der Physik [4] 20. 783—97. 20/7. [6/6.] Budapest. I. Chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Friedrich Kohlrausch, *Über die Bestimmung einer Kapillarkonstante durch Abtropfen*. Das Abtropfen von einer benetzten horizontalen Kreisfläche ist von Lord RAYLEIGH experimentell, von LOHNSTEIN theoretisch behandelt worden. Die theoretische Unsicherheit der Methode ist kaum größer als die experimentelle. Das Tropfengewicht ist nicht einfach gleich Oberflächenspannung \times Umfang. Das Gewicht hängender Maximaltropfen läßt sich theoretisch berechnen, das abfallender ist durch das Gewicht des hängenbleibenden unsicher, das sich nur mit Hilfe empirischer Grundlagen berechnen läßt. Vf. rekapituliert die Arbeit von RAYLEIGH (Philos. Mag. [5] 48. 321), und zeigt unter welchen Annahmen seine Formeln mit denen LOHNSTEINS zusammenfallen. (Ann. der Physik [4] 20. 798—806. 20/7. [1/7.] Marburg i/H.) W. A. ROTH-Greifswald.

Alfred Lottemoser, *Einige Bemerkungen über Kolloide*. Leichtverständliche Erklärung der Begriffe und des Wesens der Kristalloide, Kolloide, Hydrosole, ihrer Erkennung mittels des Ultramikroskopes, ihrer Unterscheidung von wahren Lsgg. und Suspensionen, Schilderung des Einflusses von Elektrolyten auf Suspensionen u. Hydrosole, der Begriffe Hydrogel, Schutzkolloid und Organosol, der Darst. von Metallhydrosolen u. deren Leitendwerden nach KUŽEL. (Chem.-Ztg. 30. 664—65. 4/7.; Journ. f. Gasbeleucht. 49. 735—36. Dresden.) BLOCH.

J. Duclaux, *Über das Waschen von kolloidalen Niederschlägen*. Die Schwierigkeit, einen kolloidalen Nd. vollständig auszuwaschen, beruht nicht darauf, daß die verunreinigende Substanz mit der Hauptmenge des Nd. eine bestimmte Verb. bildet, die durch W. nicht zers. wird, wonach man also bei fortgesetztem Waschen schließlich zu einer Verb. von bestimmtem Gehalt an der verunreinigenden Substanz kommen müßte. Vielmehr beruht sie darauf, daß die Zers. außerordentlich langsam erfolgt. Das wird an Dialysierverss. mit dem GRAHAM'SCHEN *Ferrihydrat*, $Fe_2(OH)_6 \cdot n Fe_2Cl_6$, gezeigt. Die Zahl n nimmt beim Dialysieren oder Waschen ständig ab, man kommt aber nicht, wie NICOLARDOT (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 310; C. 1905. I. 721) annimmt, schließlich zu einer Grenzverb. $Fe_2(OH)_6 \cdot \frac{1}{160} Fe_2Cl_6$, sondern n nimmt bei fortgesetzter Dialyse langsam weiter ab. Vf. erhält schließlich eine Substanz, für die $n \frac{1}{460}$ ist, aber aus dem Gang der Zahlen

für n und für die Konzentration c an Chlor in der Ausfällung schließt er, daß die Abnahme von n , wenn auch außerordentlich langsam, noch weiter gehen dürfte. Es ist unberechtigt, die Existenz von schließlichen Endverhältnissen anzunehmen. Das vollständige Auswaschen eines kolloidalen Niederschlags ist also theoretisch möglich. Da eine Proportionalität zwischen der Menge Verunreinigung, die der Niederschlag noch enthält, und der Menge, die ein jedesmaliges Waschen entfernt, nicht zu erwarten ist, kann man so den Fortgang der Reinigung des Niederschlags nicht verfolgen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 296—98. [30/7.*]) BRILL.

O. Sackur, *Die Leitung der Elektrizität in Gasen*. Zur Erforschung der neu entdeckten radioaktiven Elemente bedarf die Chemie viel schärferer Hilfsmittel, als sie selbst in der Spektralanalyse besessen. Diese neue Methode besteht in der quantitativen Messung des elektrischen Leitvermögens der Gase, welches diese bei ihrer Bestrahlung durch Radiumstrahlen etc. erhalten. Der Verf. stellt es sich daher zur Aufgabe, den Mechanismus der Elektrizitätsleitung in Gasen und die Theorie der Gasionen ausführlich zu erläutern. (Chem.-Ztg. 30. 751—53. 4/8.) SACKUR.

G. Lippmann, *Über die verschiedenen Prinzipien, auf welche man die direkte Farbenphotographie gründen kann. Direkte Farbenphotographie mittels der prismatischen Dispersion*. Die prismatische Dispersion, die im Spektroskop benutzt wird, gibt auch eine Lösung des Problems der direkten Farbenphotographie, da dasselbe die einfallenden Strahlen analysiert und auch reversibel die Farben aus den Elementarfarben wieder zusammensetzen vermag. Verf. hat ein entsprechendes photographisches Spektroskop konstruiert. Betrachtet man die damit hergestellte Platte durch den App. bei weißem Licht, so sieht man das Bild mit seinen Farben. Es wird vielleicht möglich sein, das Verf. zu vervollkommen, so daß es nicht mehr nötig sein wird, die Platte durch den App. zu betrachten, um die Farben zu sehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 270—72. [30/7.*]) BRILL.

G. Lippmann, *Allgemeine Bemerkungen zur Farbenphotographie mittels Interferenzfarben*. Verf. erweitert die früher gegebene Theorie der Photographie von einfachen und zusammengesetzten Farben auf den allgemeinen Fall von ebenen und sphärischen Wellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 273—74. [30/7.*]) BRILL.

Anorganische Chemie.

Franz Fischer u. Hans Marx, *Über den Nachweis des Ozons mit Tetramethyldi-p-diaminodiphenylmethan*. Das mit einer alkoh. Lsg. von Tetramethyldi-p-diaminodiphenylmethan getränkte „Tetramethylbasenpapier“ (ABNOLD, Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1528; C. 1906. I. 1727) gibt nur im feuchten Zustand mit O_3 eine Violettfärbung u. mit NO ein strohgelbe Färbung. — Trocknet das Papier während des Vers. ein, so bewirkt auch NO -freies O_3 eine Gelbfärbung. — Gemische von O_3 und NO färben das Reagenspapier schmutziggelblichbraun. — Zum Nachweis geringer Mengen NO neben O_3 leitet man den Gasstrom in fl. Luft und trennt die blauen Flocken der Stickoxyde von der O_3 -Lsg. durch Filtration. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2555—57. 21/7. [10/7.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Franz Fischer und Hans Marx, *Über die thermische Bildung von Ozon und Stickoxyd in bewegten Gasen*. F. FISCHER u. BRAEHMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 940; C. 1906. I. 1217) haben gezeigt, daß das bei hoher Temperatur entstehende O_3 nachgewiesen werden kann, wenn man den Erhitzungsvorgang innerhalb fl. Luft

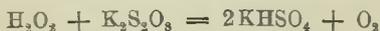
oder fl. O sich vollziehen läßt, wobei O₃ durch rasche Abkühlung und Lsg. vor dem Zerfall geschützt ist. Die O₃-Bildung ist ein thermischer, nicht photochemischer Vorgang. Die B. von Stickoxyden neben O₃ aus Luft ist abhängig von der Erhitzungs- und Abkühlungsdauer: relativ langes Erhitzen und Abkühlen liefert nur NO, schnelles Erhitzen u. Abkühlen nur O₃, langes Erhitzen u. schnelles Abkühlen beide Gase. — Die Vf. haben versucht, aus gasförmigem O, bezw. aus Luft auf thermischem Wege nach den FISCHER-BRAEHEMERschen analogen Verf. O₃ darzustellen, indem sie das bei hoher Temperatur sich bildende O₃ z. B. durch einen raschen Luftstrom rasch abkühlten. — Die in der Literatur enthaltenen Angaben über die thermische O₃-Bildung sind nicht einwandfrei, da bei Benutzung von KJ-Stärkepapier als Reagens eine Verwechslung von O₃ mit Stickoxyden u. H₂O, möglich ist.

I. Verbrennung von H in Luft und O. Auf eine H-Flamme, die aus einer senkrechten, stehenden Quarzkapillare brannte, wurde durch ein gleiches Quarzrohr ein Luftstrom geblasen; die Verbrennungsprodd. passierten eine mit W. gekühlte, mehrfach tubulierte Vorlage (Apparatur vgl. Original) u. wurden nach dem Trocknen mit konz. H₂SO₄ in fl. Luft geleitet. Die wss. Lsg. in der Vorlage gab nach 2-stdg. Durchleiten mit Titansäure die H₂O₂-Rk. Aus der fl. Luft schieden sich weiße Flocken ab, die sich nach dem Filtrieren als Stickoxyde erwiesen; der Rückstand der Lsg. in fl. Luft war nach seinem Geruch und der Tetramethylbasenrk. O₃. — Leichter gelang der O₃-Nachweis bei Benutzung von 96%ig. Bombensauerstoff.

II. Der Nachweis des O₃ am glühenden Pt konnte nicht erbracht werden, da gelbglühende Pt-Drähte beim Anblasen mit Luft, bezw. O zerstäubten und durchschmolzen, und das zerstäubende Pt auf das O₃ zerstörend einwirkt (MEISSNER, Abh. d. k. Ges. d. Wiss. Göttingen 1863; MULDEN und VAN DEN MEULEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 1. 167).

III. Ozonbildung beim Anblasen von Nernststiften durch Luft u. O. Normal belastete Nernststifte (0,5 Amp.) wurden mittels einer fischschwanzartig konstruierten Düse mit Luft, Bombensauerstoff u. elektrolytischem Sauerstoff angeblasen. Bei einem Überdruck von ca. 10 mm Hg hinter der Ausströmungsöffnung trat beim Anblasen intensiver Ozongeruch auf; Tetramethylbasenpapier wurde nach 30 Sek. violett gefärbt. Bei einem Überdruck von 0,2—0,4 mm W. gab Luft kein O₃, aber nach 4 Min. die Stickoxydrk.; reiner O zeigte in diesem Falle keine Rk. Durch systematische Unters. des Einflusses der Windgeschwindigkeit auf den Reaktionsverlauf haben die Vf. festgestellt, daß bei einer Ausströmungsgeschwindigkeit von 7 m pro Sekunde ein Übergangspunkt liegt, der an der Violettfärbung des Tetramethylbasenpapiers zu erkennen war. Bei einer geringeren Geschwindigkeit als 7 m bildete sich nur Stickoxyd; größere Geschwindigkeiten gaben mit ihrem Anwachsen wachsende Mengen O₃. — IV. Beim Anblasen eines zwischen zwei NERNSTschen Glühstiften brennenden Lichtbogens mit Luft wurde Ozongeruch wahrgenommen; ein Nachweis mittels Tetramethylbasenpapier konnte nicht erbracht werden. Bei diesem Versuche ist die photochemische B. von O₃ nicht ausgeschlossen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2557—66. 21/7. [10/7.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

John Albert Newton Friend, *Eine Studie über die Reaktion zwischen Wasserstoff-superoxyd und Kaliumpersulfat*. Es wird gezeigt, daß Lsgg. von Wasserstoff-superoxyd und Kaliumpersulfat nach der Gleichung:



reagieren. Die Rk. ist jedoch monomolekular. Dies ist der Fall infolge der B. einer intermediären, sehr unbeständigen Additionsverb., die auch in unreinem Zustande isoliert wurde, aber nicht analysiert werden konnte. H₂SO₄ verzögert die

Rk., ebenso wie die Sulfate von Na, K und Mn. Letzteres Salz zeigt jedoch gegen Ende der Rk. eine schwach beschleunigende Wrk. Kolloidales Platin beschleunigt die Rk., indem das Wasserstoffsperoxyd rasch zers. wird. (Proceedings Chem. Soc. 22. 161. 16/6.; J. Chem. Soc. London 89. 1092—1101. Juli. Watford. The Grammar School.)

POSNER.

V. Thomas u. P. Dupuis, *Über einige Reaktionen des flüssigen Chlors*. Jod wird von überschüssigem fl. Chlor in gelbes Jodtrichlorid, JCl_3 , unl. oder swl. in fl. Chlor, verwandelt. Gewisse Jodide, z. B. PbJ_2 , bilden mit fl. Chlor gleichfalls JCl_3 und das betreffende Metallchlorid. — Mit Br reagiert fl. Chlor zunächst unter B. von $BrCl$, welches unter weiterer Chloraufnahme wahrscheinlich in Bromtrichlorid, $BrCl_3$, übergeht. Eine sichere Analyse dieses Körpers, einer bei -75° festen, roten M., die etwas oberhalb dieser Temperatur zu einer hellorangeroten Fl. schm., bei -19° unter Entw. dunkelgrüner Dämpfe sd., war bis jetzt nicht zu erzielen. Bereits unterhalb 0° zers. sich der Körper unter Hinterlassung von $BrCl$; kühlt man nach Aufhören der Chlorentw. dieses Bromchlorür stark ab, so erstarrt es gegen -39° zu einer dunkelroten M. — S reagiert mit dem fl. Chlor erst in der Nähe von dessen Kp., Se u. Te bilden dagegen mit dem fl. Chlor zunächst die Chloride MCl_2 , weiterhin die Chloride MCl_4 . SO_2 vereinigt sich mit fl. Chlor zu Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 . — Von As, Sb, Bi u. Au reagiert nur As mit dem fl. Chlor, aber erst in der Nähe von dessen Kp.; es bilden sich unter Lichterscheinungen weisse Dämpfe von Arsentrichlorid. Au wird von fl. Chlor nur außerordentlich langsam angegriffen unter B. von $AuCl_3$. — Mit Schwefelkohlenstoff mischt sich das fl. Chlor in allen Verhältnissen, ohne mit ihm in Rk. zu treten. — $PbCl_2$, $MnCl_2$ u. $KMnO_4$ werden von fl. Chlor auch bei dessen Kp. nicht angegriffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 282—85. [30/7.*])

DÜSTERBEHN.

W. Hermann, *Zur Spektroskopie des Stickstoffs*. (Dopplereffekt, positive Stickstoffionen.) Aus der vorwiegend rein physikalischen Arbeit seien folgende Einzelheiten hervorgehoben: Vf. versucht, die Spektrallinien des Stickstoffs zu sortieren. Aus dem Dopplereffekt der Linie 3995,3 berechnet Vf. als Maximalgeschwindigkeit der Kanalstrahlen 263 km, während das einwertige N-Ion bei dem in Frage kommenden Kathodenfall theoretisch eine maximale Geschwindigkeit von 285 km hat. Damit wird die Existenz von positiven Stickstoffionen höchst wahrscheinlich. (Physikalische Ztschr. 7. 567—69. 15/8. [17/7.] Göttingen.) W. A. ROTH-Greifswald.

K. v. Mosengeil, *Phosphoreszenz von Stickstoff und von Natrium*. P. LEWIS beobachtete (Physikalische Ztschr. 5. 546; C. 1904. II. 937) bei Kondensatorentladungen in einem mit reinem N_2 von einigen mm bis cm gefüllten Rohr langes Nachleuchten. Die Phosphoreszenz schwindet beim elektrolytischen Einführen von Na in das Entladungsgefäß. Reinigt man den Stickstoff in einem Nebengefäß durch Na oder durch Zerstäuben einer drahtförmigen Pt-Kathode vom letzten Rest Sauerstoff, so bleibt das Nachleuchten. Das Na selbst kann der Träger einer Phosphoreszenz werden. (Ann. der Physik [4] 20. 833—36. 20/7. [30/5.]

W. A. ROTH-Greifswald.

F. Förster, *Was bedeutet Aktivierung des Stickstoffs?* Vf. erläutert an der Hand einiger einfacher Demonstrationsverss., daß der chemisch so inaktive N eine große Affinität zum O besitzt, daß diese gewissermaßen jedoch erst geweckt werden muß. Er bespricht ferner kurz die Wege, die hierzu führen, sowie ihre große wirtschaftliche Bedeutung. (Z. f. Elektroch. 12. 525—27. 3/8. [21/5.*] Dresden. Vortr. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellsch. Dresden.)

SACKUR.

F. Förster, *Über die bisherigen technischen Versuche der Stickstoffverbrennung.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Die bisher ausgeführten Vers. und ihre wirtschaftlichen Ausichten werden eingehend besprochen. Die apparativen Anordnungen werden durch zahlreiche Abbildungen erläutert. Besonders das Verf. von BIRKELAND u. EYDE scheint eine große Zukunft vor sich zu haben. (Z. f. Elektroch. 12. 529—38. 3/8. [21/5.*] Dresden. Votr. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

W. Nernst, *Gleichgewicht und Reaktionsgeschwindigkeit beim Stickoxyd.* (Z. f. Elektroch. 12. 527—29. 3/8. [21/5.*] Berlin. Votr. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellsch. Dresden. — C. 1906. II. 89.) SACKUR.

Jos. Klauy, *Die Frage der technischen Überführung nitroser Gase in Salpetersäure oder salpetersaure Salze.* Es ist schon heute gelungen, nitrose Gase synthetisch darzustellen, bei denen das Kilogramm aktivierter Stickstoff viel billiger ist als in den handelsüblichen Formen. Absorbiert man diese Gase durch H_2SO_4 , so kann man ohne Schwierigkeiten den Salpeterverbrauch in der Bleikammer ersetzen. Anders steht es mit ihrer Verwertung zu Düngezwecken und ihrer Verarbeitung zu *Salpetersäure*. Es werden die technisch möglichen Verf. und ihre eventuellen Kosten eingehend diskutiert. Es ergibt sich, daß die Rentabilität einer solchen neuen Industrie durchaus möglich ist, daß ihre Verwirklichung jedoch noch erhebliche technische Fortschritte erfordert. (Z. f. Elektroch. 12. 545—49. 3/8. [21/5.*] Wien. Votr. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

Erlwein, *Über Darstellung von Kalkstickstoff.* Nach dem Verf. von FRANK und CARO nehmen Erdalkalicyanide bei etwa 1000° Stickstoff auf. Aus BaC_2 entsteht ein Gemenge von Bariumcyanid und -cyanamid, aus CaC_2 reines Ca-Cyanamid. Bei seiner Darst. im Großbetrieb benutzt man N, der durch Fraktionierung fl. Luft gewonnen wird. Ist die LINDE-Anlage zu kostspielig, so stellt man ihn durch Überleiten von Luft über glühende Cu-Späne dar. Das Calciumcyanamid kann direkt als Düngemittel Verwendung finden. Beim Behandeln mit überhitztem Wasserdampf wird der gesamte N als *Ammoniak* gewonnen. Die in der Technik bewährten App. werden durch Abbildungen (vgl. Original) erläutert. (Z. f. Elektroch. 12. 551—54. 3/8. [21/5.*] Berlin. Votr. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

Rudolf Schmidt, *Spektrum eines neuen, in der Atmosphäre enthaltenen Gases.* Das Xenon scheint kein elementares Gas, sondern ein Gemisch solcher zu sein. Vf. untersucht das erste Kondensat von ca. 7000 ccm Luft: nach der Entfernung des O_2 300 ccm, in dem A, Kr u. He nachweisbar sind. Beim Eintauchen in fl. Luft wird ein Teil des Gases fest, wobei fast kein A mit kondensiert wird. Die weitere Fraktionierung geschieht mit Holzkohle: Kondensation in mit fl. Luft gekühlter Kohle, allmähliches Abdestillieren beim Warmwerden und Kondensation in gekühlter Kohle. Beim schwachen Erhitzen der Kohle mit einem Spiritusbrenner entweicht schließlich ein Gas, dessen ultraviolettes Spektrum Abnormitäten aufweist. Das Spektrum wird in einem Rohr aus Uviolglas mit einem Quarzspektrographen erzeugt, unter Parallelschaltung von Leidener Flaschen. (Zweites Spektrum.) Die von BALY beobachteten, dem Kr und Xe gemeinsamen Linien treten auf keiner Platte intensiver oder vereinzelt hervor. Die meisten Linien können mit Xe-Linien von BALY identifiziert werden, doch fehlen gerade die intensivsten von BALYS Linien, während bei einem Kontrollvers. mit Kr alle Kr-Linien BALYS gefunden werden. Manche Linien, die bei BALY eine ganz geringe Intensität haben, haben auf den Platten des Vfs. die größte. Manche Linien sind nicht mit be-

kantten zu identifizieren. Man hat es also hier wahrscheinlich mit dem Spektrum eines bisher unbekanntes Gases mit hohem Atomgewicht zu tun. Und der Schlufs liegt nahe, dafs das Xe ein Gasgemisch ist. (Ber. Dtsch. phys. Ges. 4. 277—82. 30/7. [Juli.] Halle a/S.-Charlottenburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

K. Olszewski, *Ein Beitrag zur Bestimmung des kritischen Punktes des Wasserstoffs.* (Ann. Chim. Phys. [8] 8. 193—201. Juni. — C. 1905. II. 1222.) DÜSTERBEHN.

Henri Moissan, *Über die Destillation der einfachen Körper.* (Ann. Chim. Phys. [8] 8. 145—81. Juni. — C. 1906. I. 125. 328. 645. 992. 1405.) DÜSTERBEHN.

Joh. Koenigsberger u. O. Reichenheim, *Über ein Temperatugesetz der elektrischen Leitfähigkeit fester einheitlicher Substanzen und einige Folgerungen daraus.* Gut leitende Metallsulfide und Oxyde zeigen dieselbe Art von elektrischem Leitvermögen wie die Metalle. Die schlecht leitenden nähern sich erst mit steigender Temperatur dem Verhalten der Metalle und zeigen dies erst oberhalb einer bestimmten Temperaturgrenze. Man mufs mit sehr sorgfältig ausgesuchten Kristallen arbeiten, gepresste Pulver sind unzuverlässig.

Gleichstrom und Wechselstrom gaben bis auf $\frac{1}{4}\%$ dieselben Werte; es fehlen also elektrische Polarisation, sowie gröfsere Übergangswiderstände. Die Leitung ist keine elektrolytische. Untersucht werden zwischen ca. -190 u. $+250^{\circ}$ Eisenglanz mehrerer Provenienzen, Pyrit, Bleiglanz, Markasit u. Graphit. Nach Erreichung eines bestimmten Widerstandes wird der Temperaturkoeffizient nach Zeichen u. Gröfse dem der Metalle gleich. Bei tiefen Temperaturen ist er negativ u. um so gröfser, je höher der Widerstand, resp. je tiefer die Temperatur ist. Eine Anwendung der Elektronentheorie auf die untersuchten Substanzen in der Art, wie sie auf die Metalle angewendet ist, führt zu einer Darst. des Widerstandes als Temperaturfunktion mit Temperaturkoeffizienten von der Gröfsenordnung, wie man sie bei den Metallen hat, und einer einzigen willkürlichen Konstanten (der Dissociationswärme). Bleiglanz verhält sich wie ein Metall (minimale Dissociationswärme); Pyrit und Graphit zeigen kleine Dissociationswärmen. Substanzen, die bei sehr hoher Temperatur noch sehr schlecht leiten, haben dementsprechend sehr grofse Dissociationswärmen. Die Formel der Vf. wird um so besser stimmen, je weiter die Substanz von ihrem F. entfernt ist, für glasartige Substanzen wird sie bei hohen Temperaturen nicht gültig sein.

Die Vf. halten es für wahrscheinlich, dafs alle Metalle bei einer genügend tiefen Temperatur einen negativen Temperaturkoeffizienten haben, wie Graphit bei gewöhnlicher Temperatur, Pyrit unterhalb -30° . Beim Pt und Fe liegen Andeutungen dafür vor. Die schwere Angreifbarkeit der festen Oxyde, Sulfide etc. als Elektroden in Lsgg. beruht wahrscheinlich darauf, dafs sie nicht in Metall und O-, bezw. S-Ionen zerfallen, sondern dafs bei der Dissociation das Molekül erhalten bleibt. Wenn im kristallisierten Zustand eine elektrolytische Leitung unmöglich ist, und freie positive Elektronen nicht existieren, müssen kristallisierte, elektro-negative Elemente Isolatoren sein. Gut leitende Oxyde und Sulfide sind para-, schlecht leitende diamagnetisch. Die Vf. suchen neue Definitionen für die drei Aggregatzustände auf Grund ihrer Befunde zu geben und diskutieren den Zusammenhang zwischen den optischen u. elektrischen Eigenschaften der Metalle, Oxyde und Sulfide. (Physikalische Ztschr. 7. 570—78. 15/8. [Juli.] Freiburg i/Br. Mathem.-phys. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

S. Nakamura, *Über die Wirkung einer permanenten mechanischen Ausdehnung auf die optischen Konstanten einiger Metalle.* Vf. arbeitet mit Metallspiegeln nach

der Reflexionsmethode, wobei sich die Schwierigkeit ergibt, daß der Spiegel schon durch das Polieren leicht Spannungen erhält. Untersucht werden Cu, Ag u. Stahl. Vf. findet an den ungedehnten Spiegeln folgende Absorptionsindizes: Cu 2,815, Ag 11,48, Stahl 1,395 und folgende Brechungsindizes: Cu 0,768, Ag 0,293, Stahl 2,373. Die Brechungsindizes parallel zur Spannungsrichtung sind stets kleiner als senkrecht dazu, für die Absorptionsindizes gilt das entgegengesetzte. Die Änderungsrichtung von n durch die Dehnung ist bei allen 3 Materialien verschieden. Die Änderung ist beim Ag am größten, beim Stahl, der fast bis zur Grenze gespannt war, am kleinsten. Es ist zweifelhaft, ob das Metall durch die Drehung wirklich anisotrop wird, vielleicht sind alle Verschiebungen nur auf Rechnung der Änderung der Politur zu setzen. (Ann. der Physik [4] 20. 807—82. 20/7. [15/6.] Göttingen. Math.-phys. Lab.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Alfred Edwin Howard Tutton, *Ammoniumselenat und die Frage des Isodimorphismus in der Alkalireihe*. Normales Ammoniumselenat kristallisiert verschieden von den sieben früher (J. Chem. Soc. London 87. 1188; C. 1905. II. 668) untersuchten rhombischen normalen Alkalisulfaten u. -selenaten, und zwar in monoklinen Prismen oder Tafeln, welche im Original genau beschrieben werden. Eine rhombische Form des Salzes wurde einmal im Jahre 1862 von v. LANG erhalten, konnte später aber nicht wieder erhalten werden. Dagegen erhielt Vf. rhombische Mischkristalle von Ammoniumselenat und -sulfat. Er schließt, daß das Ammoniumselenat dimorph ist, und daß die ganze Reihe von Sulfaten und Selenaten wahrscheinlich isodimorph ist. Eine Unters. der v. LANG'schen Originalkristalle ergab, daß dieselben größtenteils tatsächlich rhombisch sind, aber beigemischtes Sulfat enthalten, woraus sich ihre B. erklärt. Die Löslichkeit des Ammoniumselenats in 100 Tln. W. beträgt bei 7° 117 Tle., bei 59° 164 Tle., bei 100° 197 Tle. (Proceedings Chem. Soc. 22. 153—54. 16/6.; J. Chem. Soc. London 89. 1059—83. Juli.)

POSNER.

Wilhelm Biltz u. W. Geibel, *Ultramikroskopische Beobachtungen*. II. Mitteilung. Zur Charakterisierung anorganischer Kolloide (cf. Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1904. 300; C. 1904. II. 1367.) Mittels des Ultramikroskops wird die optische Auflösbarkeit von anorganischen Kolloiden untersucht. — *Aluminiumoxyd*. Eine 0,038%ige wasserklare Lsg. zeigt einen sehr schwachen Lichtkegel, sehr wenige Teilchen. *Chromoxyd*. Kein Kegel, wenige, schwach bewegte Submikronen. — *Zirkonoxxyd*. Die konz., sehr schwach getrübe Lsg. gibt ein dunkles Bild mit sehr wenig Teilchen; ebenso *Kieselsäure*. — *Eisenoxyd*. Eine fast klare, 0,073%ige Lsg. zeigt einen an der Grenze der Auflösbarkeit stehenden starken Lichtkegel. Die konz. trüben Lsgg. zeigen intensive Lichtkegel mit unzählbaren, sehr kleinen Teilchen. — *Vanadipentoxxyd* verhält sich ebenso. — *Berliner Blau* wird in optisch völlig leerer Lsg. erhalten. Nach Dialyse, aber auch nach Zusatz von Elektrolyten schwacher Lichtkegel mit äußerst zahlreichen, sehr feinen Submikronen. — *Wolframblau*. Frisch bereitetes Hydrosol ist optisch leer, alte Präparate zeigen schwache Lichtkegel. — *Molybdänblau*. Die 0,05%ige Lsg. läßt deutlichen Lichtkegel u. wenige Submikronen erkennen. — Allgemein bestehen also die anorganischen kolloidal gelösten Oxyde im Gegensatz zu Metallsgg. im wesentlichen aus Amikronen.

Goldhydrosole. Die nach verschiedenen Verf. durch Reduktion mit Acetylen, mit Formaldehyd und mit Natriumhydrosulfid hergestellten Lsgg. zeigen in Proben von gleichem Gehalt im wesentlichen dasselbe helle Bild mit äußerst zahlreichen, je nach der Darst. gelben oder roten Submikronen. Durch Reduktion mit Hydrazin erhält man je nach der Alkalität rot-, blau- und tiefviolette Lsgg., die aber ultramikroskopisch dasselbe Bild zeigen. Mit Acetylen erhält man, wenn reinstes W. verwendet wird, in großen Verdünnungen optisch fast leere Lsgg. — *Antimonsulfid*.

Das bis zu einem Gehalt von 0,25% Sb_2S_3 klare Hydrosol wird durch Eintropfen von Brechweinsteinlsg. in H_2S -W. hergestellt und zeigt einen intensiv gefärbten Lichtkegel und sehr zahlreiche Submikronen. Gleich konz. Lsgg. zeigen um so weniger sichtbare Teilchen, je verd. die Ausgangslsg. war, in der die Umsetzung mit H_2S vorgenommen worden war. Die Lsgg. sind also um so homogener, in je geringerer Konzentration sie hergestellt sind. Das „Altern“ der Lsgg. ist besonders deutlich bei 0,0002% ig. Lsgg., die aus konz. Stammlsgg. hergestellt sind. — *Arsensulfid*. Es werden nach den Vorschriften von LINDNER u. PICTON (J. Chem. Soc. London 61. 137) vier verschiedene Lsgg. hergestellt, die sich aber im Gegensatz zu den Angaben dieser Forscher nahezu gleich verhalten. Die Auflösbarkeit wird durch Zusatz von Weinstein oder durch Darst. mittels Dialyse von Sulfosalzylsgg. fast gar nicht beeinflusst, sinkt aber stark mit der Verdünnung der Stammlsg. — Da man durch weitergehende Verdünnung die Teilchengröße verkleinern kann, muß es in immer größerer Verdünnung schließlichs möglich sein, molekulare Zerteilung zu erzielen, wenn es auch nach ZSIGMONDY zweifelhaft ist, ob die amikroskopischen Lsgg. wirklich molekulare Teilchen enthalten.

Glycerinhaltige *Cerammoniumnitrat*lsgg. bleiben nach MÜLLER (Z. f. anorg. Ch. 43. 320; C. 1905. I. 659) nach Zusatz von NH_3 klar u. scheiden nach Zusatz von W. je nach der Verdünnung mehr oder weniger schnell Oxydhydrat ab. Das wird durch die ultramikroskopische Unters. bestätigt. Die Abscheidung erfolgt stets kontinuierlich, aus verd. Lsgg. in Form von Amikronen, aus konz. Lsgg. teilweise auch in Submikronen. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1906. 141—56. [12/5.*] Clausthal. Chem. Lab. der Bergakademie.) BRILL.

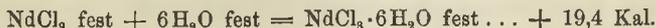
G. Urbain, *Untersuchungen über die seltenen Erden*. (Fortsetzung von S. 207.) II. Teil. *Die Yttererden*. Vf. verbreitet sich über die Schwierigkeit, die spektroskopischen Beobachtungen (Linien-, Absorptions-, Phosphoreszenzspektrum) richtig zu interpretieren, zumal schon geringe Verunreinigungen durch benachbarte Elemente große Unsicherheiten veranlassen können. Dementsprechend gibt es neben der Reihe von Elementen, deren Existenz nicht zweifelhaft ist, eine ganze Reihe, deren Individualität höchst problematisch ist. Zur Klarheit kann nur die häufige Anwendung der Fraktionier- u. Trennungsmethoden in Verb. mit spektroskopischen Unters. führen.

Die Unters. des Europiums und seiner Verb. hat dem Vf. ein großes Material an Zahlen über das Absorptionsspektrum der Salzlsgg. geliefert, die durch Abbildungen der Spektren im Original unterstützt werden. Daraus ist zu entnehmen, daß Eu durch Fraktionierung mit $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ in Ggw. isomorpher Bi-Salze nicht zerlegt wird und gleichviel welcher Herkunft (Monazit, Gadolinit, Xenotim, Pechblende) immer dieselben Eigentümlichkeiten aufweist. Seine Salze haben die von DEMARÇAY beobachteten Eigenschaften, sind schwach rosa, in Lsgg. ungefärbt. Das bei mäßiger Temperatur entwässerte Oxyd ist fast weiß, polymerisiert sich bei 1600° und ist dann rosa. Die Verb. des Eu nähern sich weitgehend denen des Sa und Gd (Bi). (Journal de Chimie Physique 4. 232—60. 12/7.) MEUSSER.

Camille Matignon, *Das Neodymchlorid*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1901. II. 618; 1904. I. 1056. 1191; 1905. I. 1694; II. 101. 294. 444; 1906. I. 734.) Nachzutragen ist folgendes. F. des Neodymchlorids, $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 126° . — Die gesättigte Lsg. des Neodymchlorids scheidet auf Zusatz von NH_4Cl -Kristallen Neodymsalz ab; umgekehrt fällt aus einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. NH_4Cl aus, wenn man in der Lsg. einige Kristalle von $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auflöst. — Das in W. unl. *Neodymformiat* ist in einer konz. h. Neodymchloridlsg. wl. — In W. unl. Kobalt-, Nickel- u. Ferrooxalat sind in einer h. Neodymchloridlsg. ll., ersteres mit

indigoblauer Farbe, die in der Kälte in Rosa übergeht; alle 3 Lsgg. scheiden beim Erkalten Nadeln von Oxalochlorid ab.

Das wasserfreie Neodymchlorid ist unl. in Ä., Chlf., den Arsen-, Phosphor-, Schwefel- und Zinnchloriden, in Chinolin, Toluidin, Dimethylanilin, Diphenylamin, Isobutylamin, Pyrrol, Piperidin, Nikotin, swl. in Anilin, Phenylhydrazin, m-Xylidin, l. in Pyridin bei 15° zu 1,8%; die letztere Lsg. scheidet beim Erhitzen einen rosafarbenen, sich in der Kälte nicht wieder lösenden Nd. ab. Das wasserfreie Neodymchlorid vereinigt sich mit Pyridin zu der Verb. $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. — Lösungswärme des Neodymchlorids:



100 g absol. A. lösen bei 20° 44,50 g wasserfreies Neodymchlorid; 100 g Lsg. enthalten 30,77 g. Absol. A. und NdCl_3 vereinigen sich zur Verb. $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, rosafarbene, durchscheinende, anscheinend orthorhombische, außerordentlich zerfließliche, mkr. Nadeln, die im Vakuum allmählich 2 Mol. A. verlieren und in die beständigere Verb. $\text{NdCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ übergehen. — Na reduziert das NdCl_3 leicht zu Neodymmetall; letzteres kristallisiert im überschüssigen Na nicht u. behält seinen Metallglanz in O, H u. bei gewöhnlicher Temperatur selbst in fl. NH_3 . Die Sulfide des Sn, As und Al setzen sich mit NdCl_3 zu Neodymsulfid etc. um. (Ann. Chim. Phys. [8] 8. 243—83. Juni.) DÜSTERBEHN.

C. Matignon u. R. Trannoy, *Einwirkung von Ammoniakgas auf wasserfreies Neodymchlorid.* (Ann. Chim. Phys. [8] 8. 284—88. Juni. — C. 1906. II. 8.) DÜSTERB.

Otto Hönigschmid, *Über das Zirkonsilicid, ZrSi_2 , und das Titansilicid, TiSi_2 .* Beim Erhitzen eines Gemisches von 120 g Kaliumfluorsilikat, 15 g Zirkonkaliumfluorid u. 50 g Al im PERROTSchen Ofen u. Behandeln des Reaktionsprod. abwechselnd mit HCl u. Kalilauge erhält man ein Silicid, welches infolge der B. der Legierung ZrAl_3 eine geringe Menge Al enthält. Die B. dieser Legierung wird vermieden, wenn man die Silicide auf dem Wege der Aluminothermie darstellt. Zu diesem Zwecke mischt man in einem hessischen Tiegel 200 g Al mit 250 g S, 180 g Sand u. 15 g Titansäure oder 40 g Titankaliumfluorid, bezw. Zirkonkaliumfluorid, bedeckt das Gemisch mit einer dünnen Schicht von Mg u. bringt es zur Entzündung. — *Zirkonsilicid*, ZrSi_2 , kleine, stahlgraue, anscheinend rhombische Säulen von lebhaftem Metallglanz (Prismawinkel = 53° 30') u. der Härte des Feldspats, D^{22} 4,88. Luftbeständig, verbrennt in fein pulverisiertem Zustande an der Luft oder im O-Strom mit lebhaftem Glanz, desgl. in Fluor bei mäfsigem Erhitzen, in Chlor oberhalb Rotglut und wird von Brom und Jod bei hoher Temperatur ohne Feuererscheinungen angegriffen. Mineralsäuren, mit Ausnahme von HF, u. 10%ig. Alkalilauge sind ohne Wrkg. auf das Silicid, ebenso schm. KHSO_4 . HF löst die Verb. dagegen leicht unter Entw. von H, schm. KOH zers. sie bei mäfsig hoher Temperatur. — *Titansilicid*, TiSi_2 , kleine, stahlgraue, tetragonale Pyramiden, Härte 4—5, D^{22} 4,02. Oxydiert sich schwer, selbst in der Flamme des Bunsenbrenners oder im O-Strom, verbrennt in Chlor unterhalb Rotglut, wird von Brom u. Jod bei Rotglut sehr langsam angegriffen. Unl. in Mineralsäuren, mit Ausnahme von HF, langsam l. in 10%ig. Kalilauge. Reagiert mit KOH bei Rotglut lebhaft, mit KHSO_4 bei der gleichen Temperatur dagegen nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 224—26. [23/7.*]) DÜSTERBEHN.

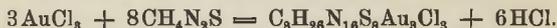
H. Moissan u. Hönigschmid, *Über die Darstellung des Thoriums.* Aus den Verss. der Vff. geht hervor, dass die Reduktion der im Zustande grösster Reinheit dargestellten Halogenverb. des Thoriums (vgl. MOISSAN u. MARTINSEN, C. r. d.

l'Acad. des sciences 140. 1510; C. 1905. II. 206) mittels überschüssigen Na die Darst. eines Metalles mit weniger als 3% Oxyd trotz größter Sorgfalt nicht ermöglicht. Die elektrolytischen Verf. führten wegen der unvermeidlichen Beschädigung der Porzellengefäße zu keinem besseren Resultat, indessen scheint das im Bad enthaltene Oxyd, wie aus dem Aussehen des häufig in gut abgebildeten Kristallen erhaltenen Metalles gefolgert werden kann, sich mechanisch zwischen die Metallteilchen im Augenblick ihrer Abscheidung einzulagern. In einigen vorläufigen Verss. im elektrischen Ofen gelang es den Vf., geringe Mengen von reinem Metall in geschmolzenem Zustande zu erhalten. — Die Verss. werden fortgesetzt. (Ann. Chim. Phys. [8] 8. 182—92. Juni.) DÜSTERBEHN.

H. Pélabon, *Über Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen von Silber*. Die Schmelzkurven folgender Reihen von Gemischen werden aufgenommen: Silber und Schwefel: Die Kurve ist einerseits durch den F. des Ag, 956°, andererseits durch den des Sulfids Ag_2S , 825°, begrenzt. Schwefelreichere Gemische verlieren leicht den Überschuss an S, bevor sie schmelzen. Ein Minimum der Kurve bei 800° entspricht einem eutektischen Gemenge von nahezu derselben Zus. wie Ag_2S . — Silber und Selen: Solange das Verhältnis R der Gewichtsmenge Ag zum Gesamtgewicht des Gemenges zwischen 5 u. 60 liegt, bildet die geschmolzene Substanz 2 getrennte homogene Teile; der obere ist reines Se, der untere ein homogenes Gemenge Ag + Se. Das Maximum der Kurve entspricht der Verb. Ag_2Se , die bei 880° schm. Bei 830° schm. ein eutektisches Gemenge von R = 80,5. — Silber und Tellur: Die Kurve zeigt ein Maximum bei 955°, das dem F. der Verb. Ag_2Te entspricht u. 2 Minima bei 345 und 825°, die 2 eutektischen Gemengen entsprechen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 294—96. [30/7.*]) BRILL.

James Moir, *Thiocarbamid als Lösungsmittel für Gold*. Durch Auflösen von Gold in einer sauren Lsg. von Thiocarbamid wurden zwei neue Komplexsalze erhalten (vgl. S. 220). Ihre Zus. nähert sich den Formeln $\text{Au}_2\text{SO}_4 + 6\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ und $\text{AuCl} + 2\frac{2}{3}\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$. Vf. nimmt an, daß die richtigen Formeln $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_{12}\text{S}_6\text{Au}_2\text{SO}_4$ und $\text{C}_3\text{H}_{26}\text{N}_{16}\text{S}_3\text{Au}_3\text{Cl}_3$ sind, und daß beide ein komplexes Kation, $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_2\text{Au}$ (wahrscheinlich $\text{NH} : \text{C}(\text{NH}_2)_2\text{S}(\text{Au}) \cdot \text{NH}$)
 $\text{NH}_2 - \text{CS}$)

enthalten. Das anormale Cuprothiocarbamid hat wahrscheinlich eine ähnliche Konstitution. Das Chlorid ist näher untersucht worden. Es wird durch Kochen mit HCl in die von REYNOLDS beschriebene Verb. $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2\text{AuCl}$ übergeführt. Seine B. aus Aurichlorid und Thiocarbamid geht nach folgender Gleichung vor sich:



Beim Erwärmen mit Natronlauge gibt es die olivgrüne Goldverb. von RATHKE (Ber. Dtsch. ehem. Ges. 17. 307) für die Vf. die Formel $\text{CH}_5\text{N}_4\text{S}_2\text{Au}_3$ annimmt. Beim Erhitzen auf 210° entsteht ein brauner Rückstand von der Zus. $\text{Au}_3\text{S}_3 \cdot 3\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$. AgNO_3 liefert AgCl , $\text{Au}(\text{OH})_3$ und Silberthiocarbamid. Substituierte Thiocarbamide wirken nicht auf Gold ein. (Proceedings Chem. Soc. 22. 164—65. 16/6.) POSNER.

Richard Zsigmondy, *Über amikroskopische Goldkeime. I*. Wird zu einer verd. Lsg. von Goldchlorid gleich nach dem Aufkochen Formaldehyd zugesetzt, so tritt nach 1—5 Minuten langsam unter Trübung Rotfärbung der Fl. ein. Wird aber zu demselben Flüssigkeitsgemisch vorher eine äußerst geringe Menge einer homogenen kolloidalen Goldlg. hinzugefügt, so tritt die intensive Rotfärbung momentan ein u. man erhält eine klare, kolloidale Goldlg. mit wenigen Submikronen. Wird bei

einer weiteren Operation eine kleine Menge dieser neuen kolloidalen Goldlag. statt der ersten homogenen Lsg. zum Reduktionsgemisch hinzugefügt, so erhält man durch mehrfache Wiederholung dieser Operationen stufenweise immer größere Goldzerteilungen, schliesslich dicht getrübte Lsgg. — Die elementaren Goldteilchen einer kolloidalen Goldlag. haben also die Fähigkeit, in kristalloiden, goldhaltigen Reduktionsgemischen, aus denen sich nach einiger Zeit von selbst Gold ausscheiden würde, zu grossen Goldteilchen heranzuwachsen: Die B. kolloidalen Goldes durch Reduktion wird durch die elementaren Goldteilchen, die sich wie kleine Kristallisationscentren verhalten, stark katalytisch beschleunigt. Aus der Analogie mit den Vorgängen bei der Darst. von Goldrubinglas lässt sich schliessen, dass die mit Formaldehyd versetzten Lsgg. der Goldverb. übersättigte, kristalloide Lsgg. von metallischem Gold in äusserst geringer Konzentration sind, die durch die elementaren Goldteilchen, die als Kristallkeime wirken, ausgelöst werden.

Durch Auszählen der in die übersättigte Lsg. eingesäten, anfänglich unsichtbaren, dann aber grossen Teilchen kann man die Anzahl u. Grösse der Amikronen bestimmen. Vorläufige Vers. ergeben für die Masse der Goldkeime 1 bis 5×10^{-18} mg und eine Lineardimension von 1,7—3 $\mu\mu$. (Z. f. physik. Ch. 56. 65 bis 76. 17/7. [31/3.] Jena) BRILL.

Richard Zsigmondy, *Auslösung von silberhaltigen Reduktionsgemischen durch kolloidales Gold II.* (vgl. vorst. Ref.) Die ultramikroskopischen Goldteilchen, die Übersättigung in goldhaltigen Reduktionsgemischen auslösen, wirken analog so in silberhaltigen Reduktionsgemischen, wo sie als Kristallkeime unter Abscheidung von *metallischem Ag* heranwachsen. Das reduzierte Ag scheidet sich an den Goldteilchen ab, die so ihre M., wie sich ultramikroskopisch zeigen lässt, vergrössern. Während die in einer Au-Lsg. heranwachsenden Goldteilchen, solange sie klein sind, grünes Licht abbeugen und die Fl. rot färben, beugen die in einer Ag-Lsg. heranwachsenden kleinen Ag-Teilchen blaues Licht ab und färben die Fl. gelb. Die Farbe der Hydrosole von Ag u. Au in feiner Zerteilung hängt also nicht so sehr von der Teilchengrösse als von der Natur der zerteilten Substanz ab.

Kolloidale Goldlagg. bestimmten Prozentgehalts, mit verschiedenster Teilchengrösse zwischen 1—30 $\mu\mu$ sind annähernd gleich stark gefärbt, sofern man Fl. von annähernd gleicher Farbnuance miteinander vergleicht. (Z. f. physik. Ch. 56. 77—82. 17/7. [März.] Jena.) BRILL.

Ernst Schmidt, *Über Goldchloridchlorwasserstoff.* Während nach WEBER (Jahresber. 1867. 314) u. SCHOTTLÄNDER (LIEBIGS Ann. 217. 312) Goldchloridchlorwasserstoff, $\text{AuCl}_3 + \text{HCl}$, bezw. Aurichloridechlorwasserstoffsäure, HAuCl_4 , mit $3\text{H}_2\text{O}$ kristallisieren soll, schrieb ihr THOMSEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 10. 1633; 16. 1586) die Formel $\text{HAuCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ zu und nahm an, dass die Verb. bei längerer Aufbewahrung in trockner Luft 1 Mol. Kristallwasser verlieren kann. Um zwischen beiden Formeln zu entscheiden, untersuchte Vf. Goldchloridechlorwasserstoff, welchen er teils selbst aus reinstem Feingold in Form dicker, durchsichtiger Tafeln darstellte, teils aus renommierten Fabriken bezog. Die über Ätzkalk aufbewahrten Proben verloren anfangs binnen 15 Stunden ca. $1\frac{1}{2}\%$ an Gewicht und lieferten dann bei der Analyse stets Zahlen, welche nur auf die Formel $\text{HAuCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ stimmen. Der anfängliche Gewichtsverlust, der 2% nie erreichte, während er bei Abgabe von 1 Mol. H_2O $4,37\%$ hätte betragen müssen, dürfte auf hygroskopische Feuchtigkeit zurückzuführen sein. — In jüngster Zeit erhielt Vf. bei langsamem Verdunsten der wss. Lsg. ausser obigen, im Exsikkator durchsichtig bleibenden Tafeln beim plötzlichen Erstarren der Lsg. auch dünne blättrige Kristalle, die im Exsikkator undurchsichtig wurden u. in 3 Tagen $5,1\%$ an Gewicht verloren. Viel-



leicht kann die Verb. unter besonderen Bedingungen auch mit 4 Mol. H_2O kristallisieren. (Apoth.-Ztg. 21. 661—62. 8/8. Marburg. Pharmaz.-Chem. Inst. der Univ.)

HAHN.

Fernand Meyer, *Verbindungen des Ammoniaks mit Goldchlorür, -bromür und -jodür*. Bringt man fl. NH_3 mit trockenem AuJ zusammen, so bildet sich eine weiße, in der Fl. wl. Paste. Nach Entfernung des überschüssigen NH_3 hinterbleiben bei -28° weiße Kristalle von der Zus. $AuJ \cdot 6NH_3$. Die gleiche Verb., aber in amorpher Form entsteht, wenn man, die Verflüssigung des NH_3 vermeidend, letzteres in der Nähe der Bildungstemperatur der Verb. auf das AuJ einwirken läßt. Der Dissociationsdruck der Verb. beträgt bei 28° 76 cm Hg. Zwischen -28 und -15° verliert die Verb. 2 Mol., bei -10° ein weiteres, bei $+20^\circ$ 2 weitere Mol. NH_3 . Die zurückbleibende Verb. $AuJ \cdot NH_3$, deren Dissociationsdruck bei gewöhnlicher Temperatur fast gleich Null ist, bildet sich auch beim Überleiten eines NH_3 -Stromes über AuJ. Weißes, sehr feines Pulver, verliert beim Erhitzen sein NH_3 und fast gleichzeitig sein Jod, wird durch W. oder feuchte Luft in Au und NH_4J zerlegt, durch verd. SS. in AuJ und das betreffende Ammoniumsalz gespalten, durch Königswasser gel., durch KOH in ein schwarzes, in einer Flamme unter Zischen verbrennendes Pulver verwandelt.

Wird NH_3 über AuBr verflüssigt, so zers. sich letztere Verb. selbst bei -40° teilweise in Au und NH_4Br . Wird NH_3 -Gas über AuBr geleitet, so bildet sich unter starker Wärmeentw. Au, NH_4Br und N. Hält man jedoch die Temperatur des AuBr während des Überleitens eines langsamen NH_3 -Stromes auf $+18^\circ$, so fixiert es 2 Mol. NH_3 . Diese Verb. $AuBr \cdot 2NH_3$ ist ein sehr feines, weißes Pulver, welches durch W., feuchte Luft und Hitze zersetzt, durch Königswasser gel. und durch HCl in NH_4Cl und ein Gemisch von Aurihaloidsäuren verwandelt wird.

Mit AuCl verbindet sich das NH_3 bei -28° zu der Verb. $AuCl \cdot 12NH_3$, die bei steigender Temperatur nach und nach 9 Mol. NH_3 abgibt. Die zurückbleibende Verb. $AuCl \cdot 3NH_3$, ein weißes Pulver, ist bis 180° beständig, worauf sie sich in Au und NH_4Cl zers. Verd. SS. verwandeln die Verb. in das entsprechende Ammoniumsalz und einen weissen, käsigen, dem AgCl ähnlichen, in HCl jedoch wl., gegen W. unbeständigen Körper. W. zers. die Verb. $AuCl \cdot 3NH_3$, Königswasser löst sie, KOH reagiert mit ihr unter Entw. von NH_3 und B. einer braunen, verpuffenden Goldverb., konz. H_2SO_4 löst sie anfangs, um kurz darauf Au abzuschneiden. Durch Überleiten von NH_3 über AuCl läßt sich die Verb. $AuCl \cdot 3NH_3$ nicht darstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 280—82. [30/7.*]) DÜSTERBEHN.

L. Hackspill, *Über die Legierungen von Blei und Calcium*. Trägt man in geschmolzenes $PbCl_2$ kleine Stückchen von metallischem Ca ein, so tritt eine explosionsartige Rk. ein. Arbeitet man aber in der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 89; C. 1906. I. 438) angegebenen Weise in einem mit MgO ausgefütterten, durch Schraubdeckel verschlossenen, eisernen Tiegel, so erhält man aus 100 g $PbCl_2$ und 40 g Ca 30 g einer Blei-Calcium-Legierung mit 21% Ca, die von einer schwammigen M. aus Calciumchlorid, -oxyd und -nitrid bedeckt ist. Für die Darst. calciumreicherer Legierungen ist dieses Verf. nicht geeignet; hierfür ist die Elektrolyse unter Verwendung einer Kathode aus geschmolzenem Blei bis jetzt der beste Weg. Die Blei-Calcium-Legierungen sind härter als Blei und weniger leicht hämmerbar als dieses; ihre Schnittfläche ist glänzend, wird aber an der Luft rasch matt. Beim Erhitzen an der Luft bedecken sich die Legierungen mit einer Schicht von Calciumoxyd und -nitrid. W. greift die Legierungen in der Kälte langsam, in der Siedehitze rasch an unter B. von Kalk und pulverförmigem Blei, HNO_3 verwandelt sie rasch in Nitrat, H_2SO_4 und HCl wirken dagegen weit langsamer ein.

Wird die Legierung mit 21% Ca im Vakuum auf 900—1000° erhitzt, so ist nach 20 Minuten eine Zunahme des Ca-Gehaltes kaum eingetreten. Setzt man der Legierung jedoch zuvor die doppelte Menge Pb zu und erhitzt 30 g des Gemisches sodann 1½ Stunden im Vakuum auf 950—1100°, so erhält man eine homogene, kristallinische Legierung von der Zus. Pb_3Ca_2 , F. 775°, D¹⁹. 7,6. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 227—29. [23/7.*]) DÜSTERBEHN.

Arrivant, *Über die Mangan-Molybdän-Legierungen*. Durch direktes Zusammenschmelzen der beiden Metalle im H-Strom oder durch Reduktion der Oxyde Mn_2O_4 und MoO_3 mittels Al hat Vf. eine Reihe von Legierungen dargestellt, welche zwischen 12,25 und 29,64% Mo enthielten. Diese Legierungen bilden homogene, brüchige, harte MM., die zum Teil Glas ritzen, luftbeständig und nicht magnetisch sind. Von verd. und konz. HNO_3 , konz. sd. H_2SO_4 , HF, HCl, $KHSO_4$, KNO_3 , Alkalicarbonaten werden die Legierungen vollständig gel., bezw. aufgeschlossen, von k. verd. Essigsäure und verd. alkoh. Ammoniumacetatlg. dagegen nur unvollständig gel. So hinterlassen die Legierungen mit 12,25—18,75% Mo bei der Einw. von k. verd. Essigsäure oder verd. alkoh. Ammoniumacetatlg. die Legierung Mn_2Mo , aus glänzenden Blättchen bestehendes Kristallpulver, D^o. 7,28, diejenigen mit 22,85 bis 29,64% Mo die Legierung Mn_4Mo , aus glänzenden Körnern bestehendes Kristallpulver, D^o. 7,85. Chlor reagiert auf diese beiden Legierungen bereits bei gewöhnlicher Temperatur, gegen 300° unter Glüherscheinungen. Die Einw. des W. beginnt bei 250° und ist bei Rotglut eine vollständige. Starke SS. greifen die beiden Legierungen energisch an, verd. Essigsäure ist wirkungslos, genügend konz. sd. Essigsäure wirkt auf Mn_2Mo langsam ein, Alkalinitrate, -carbonate und -disulfate zers. die beiden Körper bei Rotglut, $KClO_3$ reagiert mit ihnen fast explosionsartig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 285—87. [30/7.*]) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

E. Wedekind, *Organische Chemie*. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1905. (Z. f. angew. Ch. 19. 1249—60. 13/7. 1293—1302. 20/7. Tübingen.) BLOCH.

Ida Smedley, *Einwirkung von Natrium auf α, α -Dichlorpropylen*. VAN ROMBURGH u. VAN DORSSEN (Proc. K. Acad. Wetensch. Amsterdam 8. 565) haben gezeigt, daß das einfachste Hexatrien, $CH_2 : CH : CH : CH : CH_2$, durch Erhitzen von s-Divinylglykoldiformiat synthetisch erhalten wird. Verfasserin hat versucht, eine Reihe von Hexatrienen aus α, α -Dichlorpropylen und seinen Homologen zu gewinnen. Nach den Angaben von HÜBNER u. GENTHER (LIEBIGS Ann. 114. 36) ist α, α -Dichlorpropylen gegen Natrium beständig. Verfasserin findet jedoch, daß bei tagelangem Erhitzen dieser Substanz in Petroleum (Kp. 100—110°) mit Kalium oder Natrium Rk. eintritt. Bei der Fraktionierung erhält man zwei Fraktionen, deren erste (Kp. 60°) *Diallyl* ist, während die zweite (Kp. 80°) anscheinend mit dem eingangs erwähnten Hexatrien identisch ist. Außerdem scheidet sich ein in Petroleum unl. braunes, amorphes Prod. ab. (Proceedings Chem. Soc. 22. 158—59. 16/6.) POSNER.

Herbert Jackson u. Dudley Northall Laurie, *Das Verhalten des Acetylens gegen elektrische Entladungen von hoher Frequenz*. Die Vff. haben die von einem von ihnen vor mehreren Jahren beobachtete Umsetzung des Acetylens unter dem Einfluß elektrischer Entladungen von hoher Frequenz näher untersucht. Es entsteht eine halb feste, braune Substanz, welche an der Luft zu einem harten, wl., festen Körper wird. Wenn man sekundäre Rkk. infolge zu langer Einw. der Ent- X. 2.

ladungen vermeidet, hat die Verb. die gleiche Zus. wie Acetylen, ist also ein Polymeres. Die Verb. absorbiert leicht bis gegen 8% Sauerstoff. Erhitzt man sie unter Ausschluss von Luft, so destilliert ein Öl, und eine kleine Menge eines Gases wird entwickelt, das hauptsächlich aus Methan und Wasserstoff besteht. (Proceedings Chem. Soc. 22. 155. 16/6.) POSNER.

Herbert Jackson und Dudley Northall Laurie, *Das Verhalten von Methylalkohol- und Acetaldehyddämpfen gegen elektrische Entladungen von hoher Frequenz*. Die Vf. finden, dass unter dem Einfluss von Entladungen von sehr kurzer Dauer die erste Umsetzung von Methylalkoholdampf in der B. von Kohlenoxyd u. Wasserstoff besteht. Beim Acetaldehyd zerfällt der größte Teil des Dampfes in Methan und Kohlenoxyd, gleichzeitig entstehen aber auch in kleinerer Menge Acetylen u. W. Diese beiden Rkk. sind umkehrbar, letztere leichter als erstere. Die Vf. schliessen aus ihren bisherigen Verss., dass bei den Paraffinderivaten die ungesättigten Körper meist Polymere liefern, während gesättigte Verbb. in Substanzen von einfacherer Struktur zerfallen. (Proceedings Chem. Soc. 22. 156. 16/6.) POSNER.

O. Lehmann, *Die Farbenerscheinungen bei fließenden Kristallen*. Vf. sucht die prächtigen, an Beugungsgitter erinnernden Farbenerscheinungen zu erklären, die manche *Cholesterinverb.* zwischen gekreuzten Nikols zeigen. Es handelt sich um die Umwandlung einer fließend-kristallinen Modifikation in eine andere. Die Moleküle der verschiedenen Modifikationen sind nicht verschieden zusammengepackt, sondern in sich verschieden. Die Erstarrung ist die Kristallisation der festen Modifikation aus der Schmelze, der Lsg.; die Anomalien beim Kristallisieren wären leicht zu erklären, wenn man die Konzentration der „Lsg.“ könnte. — Die Vorgänge beim *Cholesterylcaprinat* werden genau beschrieben: Beim Abkühlen der Schmelze entsteht ein hellblaugrauer Schimmer, wenn die eine fließend-kristalline Modifikation auftritt, er verschwindet, aber beim weiteren Abkühlen treten, namentlich wenn das Präparat scheinbar homogen, „pseudoisotrop“ geworden ist, satte Farben auf. Die erste Modifikation ist schwach doppelbrechend und leicht fließend, die Kristallindividuen sind sehr klein; die zweite ist stark doppelbrechend u. zeigt größere Kristalle; sie ist etwas weniger leicht fl. Die zweite Modifikation war vorher in der ersten gel. Die optischen Erscheinungen zu berechnen, ist zurzeit nicht möglich. Zusätze stören das Konzentrationsgleichgewicht der beiden Modifikationen; die Umwandlung findet erst statt, wenn die erste Modifikation mehr von der zweiten enthält. Daher wird die Reihe der aufeinanderfolgenden Farben noch größer. Die Erscheinungen beim Zusatz von p-Azoxyphenetol werden ausführlich behandelt.

Beim *Isovalerat* sind die Erscheinungen ähnlich, aber nicht so deutlich, weil die Modifikationen weniger stabil sind. Beim *Caprylat* und *Isobutyrat* sind die Erscheinungen verwischt. Beim *Normalvalerat* kann man unter besonderen Bedingungen zwei Modifikationen erhalten. Beim *Acetat* und *Propionat* sind die Erscheinungen wieder verwischt. Komplizierte Bilder gibt ein Gemisch von *Benzoat* mit p-Azoxyphenetol. Andere zeigen wohl Andeutungen von zwei Modifikationen; dieselben sind aber nicht zu fassen. — In einer Anmerkung (S. 578) setzt sich der Vf. mit OSTWALD und anderen über den Begriff „Lösung“ auseinander. (Physikalische Ztschr. 7. 578—84. 15/8. [15/7.] Karlsruhe.) W. A. ROTH-Greifswald.

Gabriel Bertrand und A. Lanzenberg, *Über den kristallisierten, synthetischen l-Idit*. (Vgl. BERTRAND, C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 802. 983; C. 1905. I. 13. 218.) Zur Darst. des l-Idits verfahren Vf. nach den Angaben von E. FISCHER und FAY (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1975; C. 95. II. 759) mit der Abänderung,

dafs sie sich nach der Umwandlung der Xylose in ein Gemisch von l-Gulon- und l-Idonsäure damit begnügten, das Gulonsäurelaktin kristallinisch abzuscheiden und die Mutterlauge sodann direkt mit Na-Amalgam behandelten. Unter diesen Bedingungen ist das l-Idit von einer geringen Menge l-Sorbit begleitet, die sich durch Überführung in die Benzacetalverb. zum Teil entfernen läfst. Die jetzt noch verbleibende Sorbitmenge stört die Kristallisation des l-Idits nicht mehr; eingeleitet wird dieselbe durch Impfen der übersättigten alkoh. Lsg. des l-Idits mit einem Kristall von d-Idit. Aus 300 g Xylose erhielten Vf. auf diese Weise 28 g reinen l-Idit. Der l-Idit gleicht völlig seinem optischen Antipoden; klinorhombische Prismen von zuckerartigem Geschmack, F. 73,5°, $[\alpha]_D^{20}$ in 10%ig. wss. Lsg. = +3,5°. *Hexaacetylderivat*, hexagonale Blättchen, F. 121,5°, $[\alpha]_D^{20}$ in 5%ig. Chlf.-Lsg. = +25,33°. *Triformalverb.*, C₆H₁₄O₆, durch Erhitzen von 2 g l-Idit mit 2,5 cem 40%ig. Formaldehydlsg. und 5 cem rauchender HCl im Rohr auf 100°, Nadeln, fast unl. in A., völlig unl. in Chlf., l. in Eg. bei gewöhnlicher Temperatur zu ca. 0,2%, $[\alpha]_D$ entgegen den Angaben von DE BRUYN und VAN EKENSTEIN nahe bei -30°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 291-94. [30/7.*]) DÜSTERBEHN.

O. Angelucci, *Über die Konstitution der „Nitrimine“ von Scholl.* Vf. weist darauf hin, dafs seine Arbeiten von SCHOLL (LIEBIGS Ann. 345. 363; C. 1906. I. 1777) nicht genügend berücksichtigt worden sind. Wenn letzterer behauptet, dafs die Nitrimine (Nitroverb.) mit Aminen nach der Gleichung:



reagieren, ohne experimentelle Beweise für eine derartige höchst wichtige Rk. zu erbringen, so erinnert Vf. an seine früheren Verss. (L'Orosi 26; C. 1904. I. 727) mit Kampfernitrin, das in der Kälte mit Methylamin H₂O u. N₂O ergibt. Diese Verb. können nicht durch Zers. des Nitramids entstehen, da dieses unter derartigen Versuchsbedingungen stabil ist. Entgegen SCHOLL gibt Pernitrosokampfer auch unter den von diesem gewählten Bedingungen durchaus nicht die LIEBERMANNSCHE Rk. (Gaz. chim. ital. 36. I. 627-28. 18/7. Rom. Chem.-pharmaceut. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

C. Azzarello, *Einwirkung von Diazomethan auf Äthylen und auf Diallyl.* (Gaz. chim. ital. 36. I. 618-20. — C. 1905. II. 1236.)

ROTH-Cöthen.

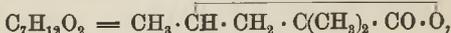
E. E. Blaise und A. Courtot, *Über die Laktonisierung der α -dimethylierten, β,γ -ungesättigten Säuren.* Die α -dimethylierten β,γ -ungesättigten SS. lassen sich in Bezug auf ihre Laktonisierung in 3 Gruppen einteilen. Die SS. vom Typus R·CH:CH·C(CH₃)₂·COOH, z. B. die Dimethylpropenylessigsäure, gehen unter dem Einflufs von H₂SO₄ sehr leicht in ein Lakton über. Die SS. vom Typus CH₂:CR·C(CH₃)₂·COOH (R bedeutet in beiden Fällen ein einwertiges, acyklisches Radikal), z. B. Dimethylvinylessigsäure und Dimethylisopropenylessigsäure, regenerieren bei der Einw. von H₂SO₄ zunächst unter Fixierung einer OH-Gruppe in der β -Stellung zur Carboxylgruppe die Alkyloxypropylsäuren, aus denen sie hervorgegangen sind, um dann unter Verlust von CO₂ und H₂O in einen ungesättigten KW-stoff überzugehen. Die einen Benzolkern enthaltenden SS. endlich, z. B. die α -Dimethyl- β -phenyl- und α -Dimethyl- δ -benzylvinylessigsäure, bleiben bei der Einw. von H₂SO₄ grösstenteils unverändert und bilden nur geringe Mengen eines ungesättigten KW-stoffes. Die FITTIGSCHE Regel von der Laktonisierung der β,γ -ungesättigten SS. ist also keine allgemein gültige.

Läfst man auf die *Dimethylvinylessigsäure* H₂SO₄ nach der FITTIGSchen Methode einwirken, so erhält man Trimethyläthylen und CO₂. Unterbricht man aber die Einw. der H₂SO₄ in dem Augenblick, wo sich die Dimethylvinylessigsäure gerade

gel. hat, so kann man der Reaktionsmasse durch Ä. *Methyloxy-pivalinsäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$, F. 31° , Kp₁₀. 140° , entziehen. Die Dimethylvinylelessigsäure fixiert leicht HBr, u. zwar erfolgt die Anlagerung des Bromatoms zum Teil in der β -, zum Teil in der γ -Stellung zur COOH-Gruppe, so dafs bei der Einw. von K_2CO_3 auf diese bromierte S. gleichzeitig aus der γ -Bromsäure α, α -Dimethylbutyrolakton,

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2 = \overline{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}}$, Fl. von stark hervortretendem Geruch, Kp₁₈. 84° , Kp. 194° , F. 6° , aus der β -Bromsäure *Trimethyläthylen*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$, Kp. $37-38^\circ$, entsteht. Bei der Fixierung von HJ durch die Dimethylvinylelessigsäure erfolgt die Anlagerung des J-Atoms ausschliesslich in der β -Stellung unter B. von *Methyljodpivalinsäure*, F. 44° , die bei der Einw. von K_2CO_3 lediglich Trimethyläthylen liefert. *Trimethyläthylendibromid*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Br}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3)_2$, F. 7° , Kp₁₄. 57° .

Dimethylpropenylelessigsäure geht unter dem Einflufs von H_2SO_4 nach der FITTIG'schen Methode glatt in α, α -Dimethylvalerolakton:



stark lichtbrechende Kristalle aus PAe., F. 52° , Molekularvolumen = 130,44 (Molekularvolumen der Dimethylpropenylelessigsäure = 138,9), über. Die Dimethylpropenylelessigsäure fixiert sehr leicht HJ unter B. von α -Dimethyl- γ -jodvaleriansäure, die gut kristallisiert, bei gewöhnlicher Temperatur aber bereits wieder HJ verliert u. unter dem Einflufs von K_2CO_3 sofort in Dimethylvalerolakton übergeht. Das aus gleichen Mengen von Dimethylvalerolakton u. KCN im Rohr bei 300° entstehende α -dimethyl- γ -cyanvaleriansäure K geht bei der Einw. von HCl nicht in Trimethylglutarsäure, sondern in *Trimethylglutarimid*, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \overline{\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}}$, Kristalle aus Ä., F. 139° , sublimiert leicht, über.

Dimethylisopropenylelessigsäure liefert bei der Einw. von H_2SO_4 nach FITTIG *Tetramethyläthylen*, F. 72° (F. eines Polymeren 180°), ohne eine Spur eines Laktone. Das Gleiche gilt für die durch Anlagerung von HBr, bezw. HJ an die Dimethylisopropenylelessigsäure entstehende α, α, β -Trimethyl- β -brombuttersäure, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$, federbartartige Kristalle aus Ä. + PAe., zers. und verflüchtigt sich von 150° ab, ohne zu schm., bezw. α, α, β -Trimethyl- β -jodbuttersäure, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{J}$, kleine, leichte Kristalle aus Ä. + PAe., zers. u. verflüchtigt sich von 170° ab, ohne zu schm., wenn diese beiden SS. der Einw. von K_2CO_3 unterworfen werden. *Tetramethyläthylendibromid*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CBr} \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3)_2$, quadratische Prismen aus Ä., F. 92° unter Zers.

Dimethylphenylvinylelessigsäure bleibt bei der Einw. von H_2SO_4 nach FITTIG zum weitaus grössten Teil unverändert u. bildet nur eine geringe Menge von *Trimethylphenyläthylen*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14} = (\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{C} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$, bewegliche, riechende Fl., Kp. 189° , Kp₁₂. 83° , liefert bei der Anlagerung von Br oder HClO fl. Prodd., wird durch KMnO_4 zu Aceton und Acetophenon oxydiert. In gröfserer Ausbeute entsteht der erwähnte ungesättigte KW-stoff durch Dest. der Dimethylphenylvinylelessigsäure unter einem Druck von einigen cm Hg. — α, α -Dimethyl- δ -benzylvinylelessigsäure wird von H_2SO_4 nach der Methode von FITTIG nicht angegriffen. — *Vinyloxy-pivalinsäure* wird bei der FITTIG'schen Rk. zum Teil in CO_2 und einen im Vakuum nicht destillierbaren, polymerisierten Diäthylen-KW-stoff zerlegt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 580—88. 5.—20/7. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

E. E. Blaise u. A. Courtot, *Anormale Dehydratationen der Alkyloxy-pivalinsäureester. II. Umlagerungen der Alkyl- und Carboxylgruppe.* (Vgl. S. 318.) Dehydratation des Oxy-pivalinsäureäthylesters. Bei der Einw. von P_2O_5 auf *Oxy-pivalinsäureäthylester* in Ggw. von Bzl. tritt, wie bereits l. c. erwähnt ist,

Wanderung der einen α -Methylgruppe unter B. von α - β -Dimethylhydrakrylsäure-äthylester ein, welcher letzterer sodann unter Austritt von W. in der α , β -Stellung in ein Gemisch von *Tiglinsäure* — mit etwas *Angelicasäureäthylester* übergeht. Gleichzeitig verseift die gebildete Phosphorsäure partiell den ungesättigten Ester unter B. von Äthylen u. Tiglinsäure und den Oxypivalinsäureester unter B. eines Hemipolylaktids (BLAISE u. MARCILLY, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 308; C. 1904. I. 1134) vom F. ca. 160°.

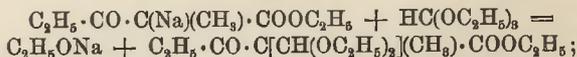
Dehydratation des Phenyloxy-pivalinsäureäthylesters. Dargestellt wurde der *Phenyloxy-pivalinsäureäthylester*, $C_9H_9 \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$, durch Kondensation von 100 g Bromisobuttersäureester mit 65 g Benzaldehyd in Ggw. von 40 g Zn, 80 g Bzl. und 20 g Ä.; Kp₁₄. 163°; Ausbeute 90%. Bei der Einw. von 25 g P₂O₅ auf 50 g Phenyloxy-pivalinsäureäthylester in Ggw. von 50 g Bzl. entsteht neben geringen Mengen von Isobuttersäureester, Benzaldehyd und *Dimethylphenyläthylen*, $C_{10}H_{12} = (CH_3)_2C : CH \cdot C_6H_5$, Kp₁₅. 72°, bildet ein fl. Bromadditionsprod., als Hauptprod. *Dimethylatropasäureäthylester*, $C_{13}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C : C(C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, bewegliche, nahezu geruchlose Fl., Kp₁₈. 132°, Kp₁₇. 136°. — *Dimethylatropasäure*, $C_{11}H_{13}O_2$, durch Verseifung des Esters mittels alkoh. Kalilauge, Nadeln aus A., F. 151°, wl. in Ä., swl. in CS₂, l. in h. A. ($C_{11}H_{11}O_2$)₂Ca + 2H₂O, Nadeln. — β -Methyl- α -phenyl- α , β -dibrombuttersäure, $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = (CH_3)_2CBr \cdot CBr(C_6H_5) \cdot COOH$, aus Dimethylatropasäure und Brom in Ggw. von CS₂ bei 0°, Nadeln aus PAe., F. 105°. — *Dimethylatropasäuremethylester*, $C_{12}H_{14}O_2$, grobe, prismatische Kristalle, F. 32°, Kp₂₆. 142°. — *Phenylmethylbutanol*, $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2OH$, durch Reduktion des Dimethylatropasäureäthylesters mittels Na und A., dickliche Fl. von angenehmem Thymianeruch, Kp₁₅. 127°; *Acetat*, $C_{13}H_{18}O_2$, bewegliche, angenehm riechende Fl., Kp₁₅. 134°.

Konstitution der Dimethylatropasäure. KMnO₄ oxydiert die Dimethylatropasäure zu Aceton u. Phenylglyoxylsäure, welche letztere S. weiter in CO₂ und Benzoesäure zerfällt. *Phenylhydrazon der Phenylglyoxylsäure*, $C_{14}H_{13}O_2N_2$, gelbe Kristalle aus Eg., F. 163° unter Zers. — Synthese der Dimethylatropasäure. Kondensiert man 40 g Aceton mit 100 g Phenylbromessigester in Ggw. von 40 g Zn u. 50 g Ä., so erhält man etwas α , α' -Diphenylbernsteinsäureäthylester, $C_{20}H_{22}O_4$, Nadeln aus A., F. 140°, ll. in sd. A., und *Dimethylatropasäureäthylester*, $C_{13}H_{16}O_2$, dickliche Fl., Kp₁₉. 152°, liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge nicht die freie S., sondern Aceton und Phenylessigsäure. Löst man auf den in einer Ausbeute von 35% entstehenden Dimethylatropasäureäthylester P₂O₅ in Ggw. von Bzl. einwirken, so entsteht Dimethylatropasäureäthylester, Kp₁₇. 136° und durch Verseifung des letzteren Dimethylatropasäure vom F. 151°.

Verss. zur Darst. von Diphenyloxy-pivalinsäureäthylester. Durch Kondensation von Benzophenon mit Bromisobuttersäureester in Ggw. von Zn und Bzl. oder einem anderen Lösungsmittel entsteht *Diphenyloxy-pivalinsäureäthylester*, $C_{19}H_{22}O_3 = (C_6H_5)_2COH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$, Nadeln aus PAe., F. 101°, nur in einer Ausbeute von höchstens 2%. Eine Kondensation von Brombenzol mit Benzoyldimethyllessigester trat in dem gewünschten Sinne in Ggw. von Mg überhaupt nicht ein. — *Benzoyldimethyllessigsäureäthylester*, $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$, aus Benzotrinitril und Bromisobuttersäureäthylester in Ggw. von Zn, wenig bewegliche Fl., Kp₂₀. 152°. — *Benzophenonsemicarbazon*, $C_{14}H_{13}ON_3$, Nadeln aus A., F. 167°, wl. in Ä., leichter in Bzl. und h. A. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 589—600. 5—20/7. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

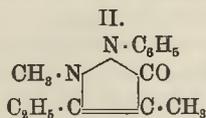
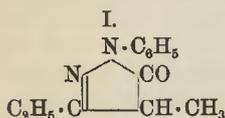
O. Emmerling und L. Kristeller, *Derivate des Propionylpropionsäureesters*. Die bei der Einw. von Na auf Propionsäureester entstehende Verb. ist von HANTZSCH und WOHLBRÜCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 1320), sowie von GEUTHER als das

α -Derivat $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ erkannt worden. Im Verhalten gegen Phenylhydrazin ähnelt sie dem Acetessigester $\text{H} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{H}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$; mit $\text{Na} + \text{CHCl}_3$ verläuft die Umsetzung dagegen in abweichender Richtung. Wie beim Acetessigester, der bei dieser Rk. die aromatische Oxyvitinsäure liefert, ist auch hier die primäre Entstehung von Orthoameisensäureester aus $\text{CHCl}_3 + 3\text{NaOC}_2\text{H}_5$ anzunehmen; dann aber tritt folgende Umsetzung ein:



beim Verseifen spaltet sich diese Zwischenstufe alsbald in Alkohol, Propionsäure und β -Äthoxymethakrylsäure, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$, deren Formel synthetisch sichergestellt wurde. Diese S. der Zus. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ hat den gleichen F. wie eine S. $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, in welcher HANTZSCH und WOHLBRÜCK die α -Propionylakrylsäure, $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$, vermuteten; da eine Identität der beiden Prodd. möglich erschien, haben Vff. letztere S. ebenfalls dargestellt, hierbei aber den F. 124° beobachtet, so daß die beiden SS. zweifellos voneinander verschieden sind.

Durch allmähliches Erhitzen des α -Propionylpropionsäureesters mit Phenylhydrazin auf 140° entsteht 4-Methyl-3-äthyl-1-phenyl-5-pyrazolon (I). Kristallmasse;



F. $112,5^\circ$; swl. in W., Ä., sl. in A., Chlf.; aus h. verd. HCl und H_2SO_4 kristallisieren beim Erkalten die betreffenden Salze. — Mit Jodmethyl und Methylalkohol bei 110° liefert die Base das dem Antipyrin

entsprechende 2,4-Dimethyl-3-äthyl-1-phenyl-5-pyrazolon (II.); F. $37,5^\circ$; Kp_{18} : 208 bis 210° ; II. in Ä., A., Chlf., Bzl.; wl. in W. — Pt-Salz, $(\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ON}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Granatförmige Kristalle. — Chlf. setzt sich mit dem Einw.-Prod. des Na auf Propionsäureester lebhaft um; es fällt NaCl aus, u. es bildet sich ein dickes, braunes Öl, dessen Fraktionierung ein Öl vom Kp_{18} . $94-110^\circ$ liefert. Die Verseifung des letzteren ergab β -Äthoxymethakrylsäure, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$; Blättchen oder Nadeln aus PAe.; F. $106-107^\circ$; sublimiert (unter teilweiser Zers.) schon auf dem Wasserbade; II., außer in PAe.; W. von 20° nimmt $\frac{1}{482}$ seines Gewichts auf; das K-Salz kristallisiert aus A. wasserfrei, das Cd-Salz enthält $3\text{H}_2\text{O}$. — Der Äthylester ist eine gewürzig riechende Fl. vom Kp . $198-199^\circ$. — Bei gelindem Erwärmen mit verd. H_2SO_4 zerfällt die S. in A., CO_2 und Propionaldehyd. — Mit Brom in CS_2 erhält man das Dibromid $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{Br}_2$ als gelbliche Kristallm., die an der Luft, neben viel HBr, die Augen sehr stark angreifende Dämpfe entwickelt, die von einem gebromten Aldehyd herrühren dürften. — Bei der Synthese der β -Äthoxymethakrylsäure gingen Vff. von der Citrakonsäure aus, die sie zunächst in Dibrombrenzweinsäure überführten; wurde diese S. alsdann mit Soda erwärmt, so spalteten sich (unter Auftreten eines Geruchs nach Propionaldehyd) CO_2 u. HBr ab, u. H_2SO_4 fällte nunmehr die bei 65° schm. β -Brommethakrylsäure. Als diese mit $\text{NaOC}_2\text{H}_5 +$ etwas A. mehrere Stunden auf $130-140^\circ$ erhitzt wurde, tauschte sie — wie erwartet — das Halogen gegen OC_2H_5 aus. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2450—55. 21/7. [5/7.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

H. N. Morse, J. C. W. Frazer und B. S. Hopkins, *Der osmotische Druck und die Gefrierpunktniedrigung von Glucoselösungen. I. Teil.* In einer früheren Mitteilung (Amer. Chem. J. **34**. 23; C. 1905. II. 670) haben Vff. gewisse „Thermometereffekte“ beschrieben, d. h. „zeitweise Schwankungen des Druckes, die auf Temperaturschwankungen folgen, und durch die Ausdehnung oder Kontraktion der Fl. in den Zellen und nicht durch wirkliche Schwankungen des osmotischen Druckes

bedingt werden“, und haben eine Wiederholung ihrer Verss. bei konstanter Temperatur angekündigt. Diese „Thermometereffekte“ sind das hauptsächlichste Hindernis, das der Erreichung größtmöglicher Genauigkeit bei den Druckmessungen entgegensteht. Die Beseitigung dieser „Thermometereffekte“ macht eine komplizierte Apparatur erforderlich, die von den Vff. auf das eingehendste beschrieben wird und durch eine Reihe von Abbildungen erläutert ist. Vff. besprechen sodann einige Beobachtungen über die Membranen und berichten über Verss., welche den Zweck verfolgen, das geeignetste Mittel ausfindig zu machen, um der in den Glucoselsgg. auftretenden Entw. von *Penicillium glaucum* entgegenzuwirken. Als am geeignetsten für den vorliegenden Zweck erwies sich Thymol.

Über die eigentlichen Messungen des osmotischen Druckes von Glucoselsgg. soll in dem später zu veröffentlichenden 2. Teile berichtet werden. (Amer. Chem. J. 36. 1—39. Juli. [1/5.] JOHNS HOPKINS-Univ.) ALEXANDER.

H. N. Morse, J. C. W. Frazer, E. J. Hoffman und W. L. Kennon, *Eine Neubestimmung des osmotischen Druckes und der Gefrierpunktserniedrigung von Rohrzuckerlösungen*. Aus den Resultaten ihrer Messungen des osmotischen Druckes von Rohrzuckerlsgg. haben MORSE und FRAZER (Amer. Chem. J. 34. 93; C. 1905. II. 670) die folgende Schlussfolgerung gezogen: „Rohrzucker, in Wasser gelöst, übt einen osmotischen Druck aus, den er bei gleicher Temperatur ausüben würde, wenn er gasförmig wäre, und das Volumen des Gases auf das des Lösungsmittels in reinem Zustande reduziert sein würde.“ Die Konzentration der untersuchten Lsgg. erstreckte sich von 0,05—1,0 Grammoleküle Zucker in 1000 g W. Fehlerquellen, die eine Neubestimmung des osmotischen Druckes von Rohrzuckerlösungen wünschenswert erscheinen ließen, sind 1. „Thermometereffekte“ (vgl. das vorst. Ref.), 2. die Ungewisheit über das Fassungsvermögen des geschlossenen Endes des Manometers und 3. die in der Zelle auftretende Inversion. Von den Vff. aufs neue mit der größtmöglichen Genauigkeit ausgeführte Messungen (Einzelheiten sind aus dem Original zu ersehen) bestätigen die Richtigkeit der von MORSE und FRAZER aus den Resultaten der früheren Messungen gezogenen Folgerung. Später wird gezeigt werden, daß diese Folgerung auch bei Glucoselsgg. zutrifft. Unentschieden bleibt, ob als Normales für das Volumen des Lösungsmittels in reinem Zustande dessen Volumen bei größter D. oder das Volumen bei der Versuchstemperatur anzusehen ist. Durch Messung des osmotischen Druckes von Rohrzuckerlsgg. kann diese Frage nicht gelöst werden, weil die durch die Inversion hervorgerufenen Ungenauigkeiten zu groß sind. Als Mol.-Gew. des Rohrzuckers wurde als Mittel aller Bestst. 337,59 gefunden. Dies weicht von dem theoretischen Werte (339,6 bezogen auf $H = 1$) um 2,01 Einheiten = 0,59% ab. Vff. gedenken, weitere Messungen in der Nähe von 0° auch mit konzentrierteren Lsgg. auszuführen.

MORSE und FRAZER (l. c.) haben darauf hingewiesen, daß die scheinbare Anormalität der EE. von Rohrzuckerlsgg. verschwindet, wenn der Dichtefaktor in Betracht gezogen wird. Es wurde die folgende Gesetzmäßigkeit ermittelt. Ist Δ_1 die berechnete Gefrierpunktserniedrigung, Δ der beobachtete Wert, D die D. der Lsg. beim E. und N die Konzentration in Normalgewicht, so ist:

$$\Delta_1 = 1,85 ND = \Delta$$

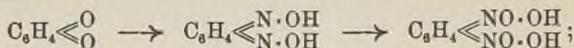
für alle Konzentrationen. Neuere, mit größerer Genauigkeit als früher ausgeführte Messungen haben die Richtigkeit dieses Gesetzes bestätigt. (Amer. Chem. J. 36. 39—93. Juli. [25/5.] JOHNS HOPKINS-Univ.) ALEXANDER.

Jakob Meisenheimer und Egbert Patzig, *Über die Reduktion aromatischer*

o- und *p*-Dinitroverbindungen. Wie MEISENHEIMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 4174; C. 1904. I. 264) nachgewiesen hat, entstehen bei der Reduktion von *o*- oder *p*-Dinitrobenzol mit Zinnoxidul, bezw. Hydroxylamin in alkal. Fl. tiefgefärbte Lsgg., welche die Alkalisalze von *diaci*-Dinitrodihydrobenzolen (I., bezw. II.) enthalten. — Bei Verwendung von NaOH statt KOH wird die Ausbeute nahezu quantitativ, weil die Prodd. in diesem Fall wl. und leichter zu isolieren sind. Dafs die Rk. in dem angenommenen Sinne verläuft, liefs sich beim *o*-Dinitrobenzol auch indirekt durch Best. des bei Anwendung von $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ als Reduktionsmittel entbundenen Stickstoffs nachweisen, dessen Menge dem nach der Gleichung:



zu erwartenden Volumen entsprach. Das auf diesem Wege jedoch nur schwer rein zu erhaltende Prod. konnte leichter durch Anlagerung von Na-Äthylat an *o*-Nitrosnitrobenzol dargestellt werden. — Beim *o*-Dinitro-*p*-xylole vollzog sich die Reduktion ganz ähnlich wie beim *o*-Dinitrobenzol; ein kristallisiertes Salz war auch hier nicht zu erzielen, doch gab die Fl. beim Ansäuern reines *o*-Nitrosnitro-*p*-xylole. — Die neuen Reduktionsprodd. stehen in naher Beziehung zu den Chinonen, bezw. zu den Chinonoximen:



auch bei ihnen bestätigt sich die Erfahrung, dafs *o*-chinoide Verb. intensiver gefärbt sind als *p*-chinoide.

Zur raschen *Darst.* (kleinerer Mengen) *p*-Dinitrobenzol empfehlen Vff. folgende Arbeitsweise: *p*-Nitroanilin wird in salpetersaurer Fl. diazotiert und die Lsg. dann allmählich zu einem nach SANDMEYER bereiteten Cu_2O -Gemisch hinzugegeben, wobei man allzustarkem Schäumen durch Zufügen von A. vorbeugt. Nach zweitägigem Stehen destilliert man das Gemisch mit Wasserdampf; wird nach dem Abfiltrieren der Hauptmenge des *p*-Dinitrobenzols das Kondensat sorgfältig ausgeäthert, so gewinnt man aus 27,6 g *p*-Nitroanilin 8 g nach dem Umlösen aus A. bei 172 bis 173° schm. Prod. — Das *Na*-Salz des *diaci*-*p*-Dinitrodihydrobenzols, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2\text{Na}_2$, entsteht zu 85–90% der Theorie, wenn man Hydroxylamin auf eine methylalkoh. *p*-Dinitrobenzollsg. bei Ggw. von überschüssigem Natriumäthylat einwirken läfst; rotes, beim Erhitzen schwach verpuffendes Pulver, dessen Lsg. in NaOH sich rasch zers. — Das entsprechende Salz des *diaci*-*o*-Dinitrodihydrobenzols ist auf dem gleichen Wege nur in ziemlich unreiner Form als tiefbraunes, in W. u. Alkalien mit blauer Farbe l. Pulver erhältlich; in reinerer Form bildet es sich beim Zufügen 5%ig. Natriummethylatlsg. zu einer Bzl.-Lsg. des *o*-Nitrosnitrobenzols. Hierbei scheidet es sich als rotes Pulver aus, dessen tief blauviolette wss. Lsg. beim An-

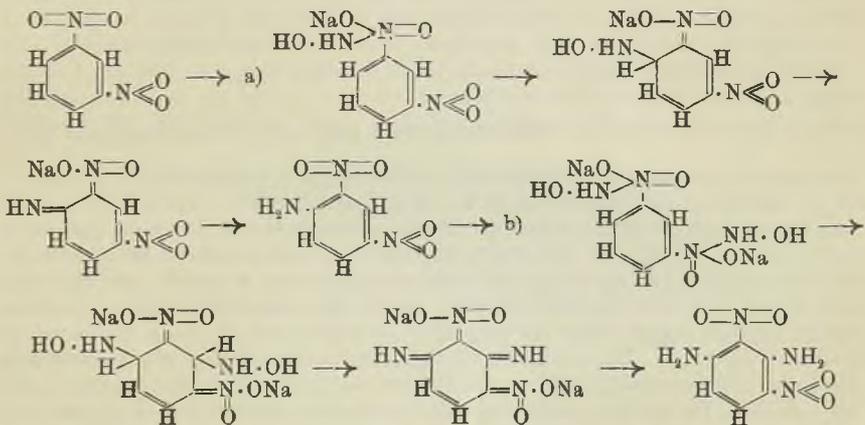


säuern, besser auf Zusatz von Brom (in letzterem Falle mit 75% der theoretischen Ausbeute), das *o*-Nitrosnitrobenzol zurückliefert. — Bei der Bereitung dieser Verb. aus *o*-Dinitrobenzol darf während der Reduktion die Temperatur nicht über 40° steigen; ferner ist es vorteilhaft, nach Beendigung der lebhaftesten Gasentw. sofort auf 0° abzukühlen, dann mit gleichfalls stark gekühlter und verd. HCl anzusäuern und den Ätherauszug nur auf 100 ccm einzuengen. Die Ausbeute an aus Chlf. umgel. Prod. erreicht dann 40–50% der möglichen. — Bequemer ist die schon erwähnte Umsetzung des *diaci*-Dinitrosalzes mit Brom; die hierbei zu erwartende, tatsächlich aber ausbleibende Oxydation des Nitrosnitroderivates zum Dinitroprod. trat ebensowenig bei Anwendung anderer Oxydationsmittel ein. — Wird das *o*-Di-

nitrobenzol, wie angegeben, mit $\text{NH}_3 \cdot \text{OH}$ reduziert und die auf -20° abgekühlte Fl. dann mit CO_2 behandelt, so fällt NaHCO_3 aus; die rote Lsg. enthält ein saures kohlen-saures Salz, denn beim Erwärmen tritt die ursprüngliche, tief blaue Färbung wieder hervor. — Setzt man das Einleiten von CO_2 noch länger fort u. verd. dann mit W. , so scheidet sich *o*-Dinitrobenzol aus.

Von den methylierten *o*-Dinitrobenzolen ist nur das *o*-Dinitro-*p*-xylyl (III.), und auch dieses nur in Form seiner bei $99,5^\circ$ schm. Doppelverb. mit *m*-Dinitro-*p*-xylyl (vgl. das folgende Ref.), leichter zugänglich. Als dies Gemisch analog dem Benzolderivat mit Hydroxylamin reduziert wurde, blieb das *m*-Derivat unverändert, und die von letzterem befreite rote Lsg. gab beim Ansäuern *o*-Nitrosodinitro-*p*-xylyl, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$; gelbliche, in Lsg. schön grüne Kristallm. aus Chlf.; F. $130,5^\circ$; zl. in h. Bzl., Chlf., Eg., schwerer in A. und Ä.; die alkoh. Lsg. färbt sich mit Alkali rot; mit Anilin tritt keine Rk. ein, während das *o*-Nitrosodinitrobenzol sich unter gleichen Bedingungen zu einem Azokörper kondensiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2526 bis 2532. 21/7. [9/7.] Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochsch.) STELZNER.

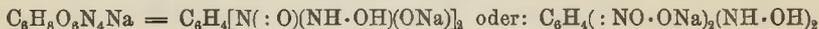
Jakob Meisenheimer und Egbert Patzig, Direkte Einführung von Aminogruppen in den Kern aromatischer Nitrokörper. Falls die im voranstehenden Ref. widergegebene Auffassung der Vff. bezüglich der Reduktion von *o*- und *p*-Dinitroverb. mittels Hydroxylamin zutrifft, mußte der Verlauf des Prozesses bei den *m*-Dinitrokörpern — u. zwar infolge der Unwahrscheinlichkeit, daß hierbei *m*-Chinone entstehen würden — ein anderer sein. In der Tat zeigte es sich, daß *m*-Dinitroverb. vom Hydroxylamin nicht reduziert, sondern substituiert werden. Beim Arbeiten in alkoh.-alkal. Fl. bilden sich hierbei zunächst salzartige, in W. l. Additionsprodd., die dann durch Isomerisation und Wasserabspaltung in Amino- u. Diamino-*m*-dinitrobenzole übergehen. Beim *m*-Dinitrobenzol, aus welchem *m*-Dinitroanilin und *m*-Dinitro-*m*-phenylendiamin hervorgehen, ist die Rk.-Folge wahrscheinlich durch das Schema:



zu erklären, und zwar gelingt es leicht, die Umsetzung so zu leiten, daß das *m*-Dinitro-*m*-phenylen-diamin in fast theoretischer Menge entsteht. Auch kann man das *m*-Dinitroanilin für sich auf gleichem Wege bequem in das Diamin umwandeln. — 1,3,5-Trinitrobenzol lieferte Pikramid und wenig Trinitro-*m*-phenylen-diamin; das von O. W. SCHULTZE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2287; C. **96**. II. 1107) beim Arbeiten in wss. Lsg. erhaltene „Dinitronitrosophenylhydroxylamin“, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot$

N_2O_5H , ist nichts anderes als Pikramid. — Die Einführbarkeit von Aminogruppen in aromatische Kerne mittels Hydroxylamin war übrigens schon bekannt: GRAEBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1778; C. 1901. II. 206) hat aus Bzl., $NH_2 \cdot OH$ u. $AlCl_3$, kleine Mengen Anilin erhalten, KEHRMANN und DE GOTTRAU (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2574; C. 1905. II. 637) wiesen nach, daß das „Naphthophenoxazonoxim“ von O. FISCHER und HEPP (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 1807; C. 1903. II. 205) in Wirklichkeit ein Aminonaphthophenoxazon ist, und ANGELI (Gaz. chim. ital. 31. I. 27; C. 99. II. 371) erwähnt bereits die B. von 4-Nitro-1-naphtylamin aus α -Nitronaphtalin. — Die Rk. ist jedoch keiner großen Verallgemeinerung fähig, denn es zeigte sich bald, daß bei den methylierten Benzolen infolge Mitreagierens der CH_3 -Gruppe oder auch einer von dieser ausgeübten sterischen Behinderung des Prozesses die Addition des Hydroxylamins, bezw. die sich daran anschließende Umlagerung sehr wenig glatt verläuft. Schon das 2,6-Dinitrotoluol reagiert so langsam, daß ein Teil des entstehenden 2,6-Dinitro-3-toluidins sich in der alkal. Fl. bereits wieder zers., ehe die primäre Anlagerung beendet ist. — 2,4-Dinitro- und 2,4,6-Trinitrotoluol werden von $NH_2 \cdot OH$ + Alkali zwar rasch in alkalil. Stoffe übergeführt, letztere fallen beim Ansäuern aber stark gefärbt aus u. lassen sich nicht kristallisieren. — 2,6-Dinitro-p-xylol setzt sich (vergl. das voranstehende Ref.) mit Hydroxylamin kaum um, und Dinitromesitylen blieb sogar völlig unverändert. — Dagegen ist die Möglichkeit einer direkten Einführung von 2 Aminogruppen nicht an das Vorhandensein zweier Nitroreste in m-Stellung gebunden: die eine Nitrogruppe kann auch durch ein anderes ungesättigtes Radikal vertreten sein. So läßt sich das 2-Nitronaphtalin, welches auch mit alkoh. Kali reagiert (MEISENHEIMER, WITTE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 4164; C. 1904. I. 286) mittels $NH_2 \cdot OH$ recht glatt in 2-Nitro-1-naphtylamin umwandeln, während andererseits m-Nitrobenzaldehyd u. m-Nitrobenzoesäureester hierbei lediglich das Aldoxim, bezw. die Hydroxamsäure liefern. — Bemerkenswert ist noch, daß bei der hier in Rede stehenden Einführung der Aminogruppe diese stets in o- oder p-Stellung zu den Nitrogruppen tritt, während letztere sonst neu eintretende Substituenten — unabhängig von deren Natur — in die m-Stellung zu dirigieren pflegen.

Vermischt man eine kalt gesättigte alkoh. m-Dinitrobenzollösung mit einer überschüssiges Natriumäthylat enthaltenden Hydroxylaminslg., so fällt ein hellroter, rasch dunkler werdender Nd. der Zus.:



aus, der bei gelindem Erwärmen, sowie in Berührung mit wenig W. heftig verpufft; frisch dargestellt, ist er in W. klar l.; diese Lsg. ist jedoch nur bei Anwesenheit von überschüssigem Alkali einige Zeit haltbar; beim Ansäuern liefert sie quantitativ m-Dinitrobenzol zurück. — Zur Gewinnung von 2,4-Dinitro-1,3-phenylendiamin bringt man das ausgefallene Na-Salz durch Zusatz von möglichst wenig W. wieder in Lsg und kühlt stark ab; innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. haben sich dann 90% der theoretischen Menge Diamin ausgeschieden. Orange gelbe, verfilzte Nadelchen aus A.; F. 253 bis 254°; wl. in A., Ä., Bzl. — Verdünnt man die wss.-alkoh. Lsg. des Na-Salzes dagegen bereits nach wenigen Min. mit viel W., so enthält die Fällung, neben m-Dinitrobenzol u. Dinitrophenylendiamin, auch 2,4-Dinitroanilin, das durch fraktionierte Kristallisation aus A. rein zu erhalten ist. Durch Behandeln mit Hydroxylamin etc. geht es glatt in 2,4-Dinitro-1,3-phenylendiamin über. — Bei der Einwirkung von $NH_2 \cdot OH$ + $NaOCH_3$ auf 1,3,5-Trinitrobenzol reagieren nur 2 NO_2 -Gruppen in der erwarteten Weise, gleichzeitig treten aber je eine NH_2 - und OCH_3 -Gruppe in das Molekül ein, so daß ein Produkt der Konstitution $C_6H_2(NH_2)(OCH_3)(:NO \cdot ONa) \cdot [NO(ONa)(NH \cdot OH)]_2$ oder $C_6H_2(NH_2)(OCH_3)(:NO \cdot ONa)_2(NH \cdot OH)_2$ entsteht. Der intensiv rote, feinkörnige Nd. enthält noch 2, bezw. 3 Mol. W., läßt sich aber,

obwohl er beständiger als das entsprechende Salz aus *m*-Dinitrobenzol ist, nicht unzers. entwässern. Die trockne Verb. verpufft ziemlich heftig; frisch bereitet, ist sie in W. mit roter Farbe ll., in A. zwl.; aus der auf 0° abgekühlten wss. Lsg. fallen SS. 90% des ursprünglichen Trinitrobenzols als *Pikramid*, $C_6H_3(NO_2)_3(NH_2)$, aus; breite, oberflächlich blauschimmernde Nadeln aus A.; F. 188°; wird am besten über das braunschwarze NH_4 -Salz gereinigt, das schon beim Liegen an der Luft alles NH_3 wieder abgibt. — Bei Verarbeitung größerer Mengen Trinitrobenzol konnte aus den Mutterlängen des Pikramids etwas *2,4,6-Trinitro-1,3-phenylendiamin*, $C_6H_3(NO_2)_3(NH_2)_2$, isoliert werden; blauschimmernde, zwl. Nadeln aus Essigester; F. 275°. — Das *2,6-Dinitrotoluol* gab mit $NH_2 \cdot OH +$ methylalkoh. Kali nur 10–15% der theoretischen Menge *2,6-Dinitro-3-toluidin*, $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2(NH_2)$; gelbe Kristalle; F. 132,5°; all. in A., wl. in Ä., CS_2 .

2-Nitro-1-naphthylamin wird vorteilhaft wie folgt dargestellt: Man nitriert α -Acetnaphthalid nach der Vorschrift von LELLMANN u. REMY (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 786), verseift das bei 171° schm. Gemisch von 2- u. 4-Nitro-1-acetnaphthalid nach LELLMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 892) und löst das erhaltene Gemenge von 2-Nitro-1-acetnaphthalid und 4-Nitro-1-naphthylamin in sd. Essigester. Beim Erkalten scheiden sich dann reichliche Mengen von *2-Nitro-1-acetnaphthalid* aus, das nach dem Umlösen aus A. bei 199° schm. — Aus der gut gekühlten Mutterlauge fällt man mittels HCl-Gas das Chlorhydrat des *4-Nitro-1-naphthylamins* aus, das beim Umkristallisieren aus A. die S. verliert. — Weder 2-, noch 4-Nitronaphthylamin konnten mittels CAROScher S. zum Dinitroderivat oxydiert werden. — Wird das *2-Nitronaphthalin* mit $NH_2 \cdot OH +$ Alkali behandelt, die Lsg. nach einigen Minuten mit dem halben Vol. W. verdünnt und 10 Stdn. sich selbst überlassen, so scheidet nach dieser Zeit viel W. 80% der theoretischen Menge *2-Nitro-1-naphthylamin*, $NO_2 \cdot C_{10}H_7 \cdot NH_2$, ab; rote Nadeln aus A.; F. 144°. — Löst man die Rk.-Fl. zu lange stehen, so wandelt sich das Amin in *2-Nitro-1-naphthol*, $NO_2 \cdot C_{10}H_7 \cdot OH$, um; gelbe Nadeln; F. 128°. — Als *m-Nitrobenzoesäureäthylester* in etwas konzentrierterer, alkoh. Lsg. mit Hydroxylamin und Alkali behandelt wurde, fiel gelbes *m-nitrobenzohydroxamsaures Na*, $C_6H_4(O_2N)N_2Na$, aus; ll. in W.; färbt sich beim Trocknen oberflächlich rot; verpufft beim Erhitzen schwach. — Aus *m-Nitrobenzaldehyd* wurde analog das *Oxim*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot OH$, gewonnen, dessen F. Vff. bei 123°, also einige Grade höher als frühere Autoren, beobachteten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2533–42. 21/7. [9.7.] Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) STRIZNER.

Jakob Meisenheimer u. M. Schwarz. Über aliphatische Polynitroverbindungen.

Das α -*Trinitroäthan*, $CH_3 \cdot CH(NO_2)_3$, geht bei der Behandlung mit K-Äthylat in ein K-Salz über, welches HANTZSCH und BINCKENBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 630; C. 99. I. 872) als das *dinitroäthanestersaure Salz*, $CH_3 \cdot CH(NO_2) \cdot NO(OC_2H_5) \cdot OK$, auffaßten, während MEISENHEIMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 434; C. 1903. I. 563) bei seinen Verss. über die Einw. des methylalkoh. Kalis auf das gleiche Polynitroderivat zu der Ansicht kam, daß hier die *K-Verb. des aci- β, β -Dinitrodiäthyläthers*, $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(: NO \cdot OK) \cdot NO_2$, entstanden sei. Letzteres hat sich jetzt als zutreffend erwiesen; das fragliche Salz enthält tatsächlich 2 Atome H weniger, als seine Entdecker annahmen. Mit Brom liefert es ein Bromderivat, mit SS. den freien β, β -Dinitrodiäthyläther. Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der neuen Formel liegt in der Feststellung, daß der Methyl- β, β -dinitroäthyläther bei der Reduktion mit Sn + HCl *Methylätherglykolsäure*, $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$, ergab. Die Ausbeute war allerdings gering, weil ein Teil des Nitrokörpers unter B. von Formaldehyd zerfiel, sich also ähnlich verhielt, wie der zu Grunde liegende Dinitroäthylalkohol, dessen K-Salz nach DUDEK u. PONDORF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2031; C. 1905. II. 299) sich schon in wss. Lsg. in CH_2O und Dinitromethankalium

spaltet. — Verss., mittels rauch. HNO_3 in den Methyl-dinitroäthyläther noch eine dritte NO_2 -Gruppe einzuführen, schlugen fehl; desgleichen gelang es nicht, in dem zugehörigen Bromid das Halogen mit Hilfe von AgNO_3 gegen Nitro auszutauschen. Da auch bei der Umsetzung von Chlordimethyläther mit Trinitromethansilber infolge des Kristallwassergehaltes im letztgenannten Salz die Rk. nicht wie erwartet verlief, war es unmöglich, den Methyltrinitroäthyläther zu gewinnen. Ebenso wenig gelang die Darst. des Triphenyltrinitroäthans (aus Triphenylchlormethan + AgNO_3) oder eine Synthese des Hexanitroäthans (aus Brom- oder Jodtrinitromethan + Ag-Nitroform). Und doch hätte die Gewinnung dieser Verbb. ein besonderes Interesse gehabt, da bei der Analogie zwischen Phenyl- und Nitrogruppe hier Substanzen von ähnlichem Charakter wie das Triphenylmethyl zu erwarten waren.

Analog wie die Alkoholate wirkt *Cyankalium* auf α -Trinitroäthan ein; es entsteht das *K-Salz des aci- β , β -Dinitropropionitrils*, $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{NO}\cdot\text{OK})\cdot\text{NO}_2$, aus welchem das freie Nitril, sowie die zugehörige S. und deren Methyl ester gewonnen wurden. Eigenartig ist die Einw. des Wasserstoffsperoxyds auf das K-Salz; in sehr energischer Rk. bildet sich hierbei *Cyanessigsäure*, wodurch die für das Salz vorausgesetzte Formel bewiesen ist. — *Hydroxylamin* in alkal. Lsg. wird vom α -Trinitroäthan nicht addiert, wie man erwarten sollte (vgl. die beiden voranstehenden Ref.), sondern wirkt gewissermaßen reduzierend und liefert quantitativ *aci-Dinitroäthankalium*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NO}\cdot\text{OK})\cdot\text{NO}_2$; diese Rk. ist zurzeit die beste *Darstellungsmethode für α , α -Dinitroäthan*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)_2$.

Die Umwandlung des α -Trinitroäthans mittels alkoh. K-Äthylatlg. in das *K-Salz des aci- β , β -Dinitrodiäthyläthers*, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_3\text{K}$, gelingt unter bestimmten Bedingungen mit recht guter Ausbeute; hellgelbe Nadeln aus A.; sll. in h. W., viel schwerer in A.; läßt sich wochenlang unzers. aufbewahren und wird auch durch mehrstdg. Kochen mit konz. alkoh. Kali nicht verändert. — Der beim Ansäuern der wss. Lsg. als schweres Öl ausfallende freie β , β -Dinitroäthyläther, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2$, ist in organischen Solvenzien, außer Lg., ll.; Kp_{11} . 100° ; zers. sich allmählich unter Abgabe von Stickoxyden. — Beim Zufügen der berechneten Menge Bromwasser zur wss. Lsg. des K-Salzes scheidet sich ein *Brom- β , β -dinitrodiäthyläther*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$, als Öl vom Kp_{13} . 103 – 104° ab, das in Löslichkeit u. Haltbarkeit dem Dinitrodiäthyläther gleicht u. bei der Behandlung mit wss. oder alkoh. Kali dessen K-Salz zurückliefert. — Bemerkenswert ist, dafs, wie bei den entsprechenden Methyl-derivaten auch hier der Ersatz eines H-Atoms durch Br keine Erhöhung des Kp. zur Folge hat. — Der *Abbau des Methyl- β , β -dinitrodiäthyläthers zur Methylätherglykolsäure* gelang bei vorsichtiger Reduktion des K-Salzes mit $\text{Sn} + \text{HCl}$; die S. wurde als Ag-Salz, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{Ag}$ (Blättchen aus W. + etwas A.) charakterisiert. — Fügt man eine konz. methyalkoh. Trinitroäthanlg. langsam zu einer Hydroxylaminlg., so scheidet sich *aci-Dinitroäthankalium*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{K}$, quantitativ in hellgelben Nadeln ab. — Mit *Cyankalium* entsteht unter ähnlichen Bedingungen die *K-Verb. des aci- β , β -Dinitropropionsäurenitrils*, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_3\text{K}$; gelbe Blättchen aus W.; zll. in k. W., wl. in A.; wird von w. W. rasch, von sd. A. etwas langsamer zerstört. — Ag-Salz, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_3\text{Ag}$. Gelbliche, breite Nadeln; liefert mit CH_3J unter Ausscheidung von AgJ nur eine zähe, rötliche M.

SS. scheiden aus dem K-Salz freies β , β -Dinitropropionsäurenitril als gelbliches Öl ab, das sich bereits wenige Grade oberhalb der Zimmertemperatur zers., im Vakuum aber zu gelblichen Nadeln erstarrt, die an feuchter Luft wieder zerfließen; zl. in W., Bzl., Chlf., ll. in A. u. Ä. — Sättigt man eine gut gekühlte methyalkoh. Suspension des K-Salzes mit HCl -Gas, so entsteht quantitativ der β , β -Dinitropropionsäuremethyl ester als grünliches Öl, das selbst im fast absol. Vakuum bei nur wenig erhöhter Temperatur unter Entw. roter Dämpfe zerfällt. — Das beständigere K-Salz, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_2\text{K}$, kann man dagegen mittels methyalkoh. Kali in hellgelben, in

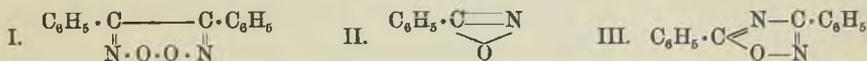
W. ll., in A. wl. Nadeln erhalten. — Durch k. konz. HCl wird das Nitril zur β, β -Dinitropropionsäure verseift, einem dicken, grünlichen Öl, das beim Erhitzen explodiert. Das K-Salz bildet voluminöse gelbe Flocken, die schon auf dem Filter zerfließen. — Schlämmt man das K-Salz des Nitrils in 10%ig. H₂O₂ auf, so geht es unter freiwilliger Steigerung der Temperatur auf 70° in Lsg., u. nach mehrstdg. Stehen hat sich fast die theoretische Menge Cyanessigsäure, CN·CH₂·COOH, gebildet, die Vff. in an der Luft zerfließlichen Blättchen vom F. 69° isolierten.

Tetranitromethan, C(NO₂)₄, wird sowohl durch Cyankalium als auch durch Hydroxylamin + Alkali in *aci-Trinitromethankalium*, C(NO₂)₃(:NO·OK), verwandelt. — Trinitroiodmethan, CJ(NO₂)₃, wurde durch Zufügen der berechneten Menge Jod zu einer äth. Lsg. von Ag-Nitroform gewonnen; hellgelbe Blättchen aus Lg.; F. 55 bis 56°; Kp₁₃. 48–48,5°; unl. in W., wl. in Lg., sonst sll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2543–52. 21/7. [9/7.] Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochschule.)

STELZNER.

Heinrich Wieland und Leopold Semper, *Zur Kenntnis der Benznitrolsäure*.

Die bisher noch unbekannte Benznitrolsäure, C₆H₅·C(:N·OH)·NO₂, liefs sich durch Behandeln von *Isophenylnitromethan*, C₆H₅·CH:NO·OH, mit Nitrit in oxalsaurem Lsg. gewinnen, wobei sich jedoch rasches Arbeiten und sorgfältiges Kühlen der äth.-wss. Fl. als notwendig erwiesen. Die leicht zers. Substanz kristallisiert aus PAe. oder lauwarmem W. in farblosen oder lichtgelben Nadeln, die der Äthylnitrolsäure außerordentlich ähnlich sind; sie schm. bei 57–58° und zerfällt wenige Grade höher. Benznitrolsäure schmeckt ungemein bitter u. gleichzeitig zusammenziehend; beim Aufbewahren innerhalb einiger Stunden, bei gelindem Erwärmen momentan, spaltet sie sich in salpetrige S. und *Diphenylglyoximperoxyd* (I); daneben entsteht das halb molekulare Isomere dieses Superoxyds: das von WERNER und BUSS schon beschriebene *Benzonitriloxyd*, C₆H₅·C:NO oder (II), als stark riechendes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl, das sich leicht zum Diphenylglyoxymperoxyd polymerisiert. — Alkal. Lsgg. der Benznitrolsäure trüben sich rasch, wobei sich im wesentlichen die gleichen Vorgänge abspielen, gleichzeitig sich aber noch ein bei 258° unter Zers. schm. gelber Körper, sowie kleine Mengen Benzhydroxamsäure bilden. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam konnte die erwartete Azaurolsäure nicht erhalten werden; neben anderen Prodd. trat *Benzonitril* auf.



Bei der Darst. der Benznitrolsäure erhält man als Nebenprod. das von BECKMANN bei der Oxydation des Benzaldoxims beobachtete *Benzaldoximperoxyd*, C₆H₅·CH:N·O·O·N:CH·C₆H₅. Diese Verb. färbt sich mit Phenolschwefelsäure unter heftiger Zers. grün; beim Verd. wird die Lsg. rot, beim Alkalisieren blaugrün. Beim Erwärmen mit Chlf. trat die bereits von BECKMANN erwähnte Umlagerung in das bei 108° schm. *Diphenylazoxim* (III.) ein. — Bei der Oxydation ihrer alkal. Lsg. mit KMnO₄ lieferte die *Benznitrosolsäure*, C₆H₅·C(:N·OH)·NO (WIELAND, BAUER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1480; C. 1906. I. 1741) geringe Mengen Benznitrolsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2522–26. 21/7. [11/7.] München. Chem. Lab. d. Akad. der Wiss.)

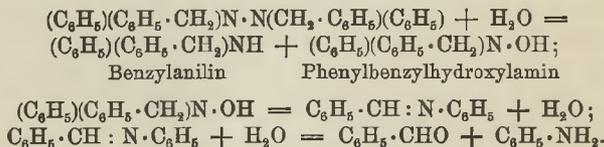
STELZNER.

Robert Riedel, *Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeitsbeeinflussung*. Es wird der Einfluss anorganischer Basen auf die Löslichkeit von *Anilin* untersucht, indem die Verteilung von Anilin zwischen Toluol u. W., resp. zwischen Toluol u. Lsgg. von Elektrolyten [von Ba(OH)₂, Sr(OH)₂, Ca(OH)₂, KBO₃ u. K₂SO₄] bestimmt wird. Die Best. des Anilins in wss. Lsgg. erfolgt durch Titration mit KBr + KBrO₃

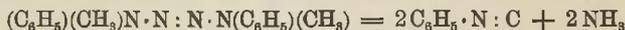
in saurer Lsg. (Überführung in Tribromanilin). Die Löslichkeit von Anilin in W. bei 25° wird zu 3,607 g pro 100 ccm der Lsg. bestimmt. Die Best. des Anilins im Toluol geschieht durch Best. der D. mit einem eigens konstruierten, im Prinzip dem OSTWALDSchen entsprechenden Pyknometer für leicht bewegliche Fll. — Der Teilungsfaktor des Anilins zwischen Toluol u. W. wurde inkonstant gefunden; sonach ist der Molekularzustand des Anilins in beiden Lösungsmitteln verschieden. Eine Erklärung, die sich mit den erhaltenen Zahlen in Einklang bringen läßt, ist die, daß Anilin im Toluol neben einfachen auch Doppelmoleküle bildet, die beide miteinander im Gleichgewicht stehen. Die verdrängende Wrkg. der anorganischen Basen auf Anilin ist, wie der Vergleich der relativen äquivalenten Löslichkeitserniedrigungen zeigt, stärker als die Wrkg. von Neutralsalzen und steigt mit der Stärke der Basen. In den gesättigten Anilinelektrolytlsgg. verläuft die Zurückdrängung des Anilins proportional der des Salzes. (Z. f. physik. Ch. 56. 243 bis 253. 17/7. Breslau. Phys.-Chem. Abt. des chem. Inst.)

BRILL.

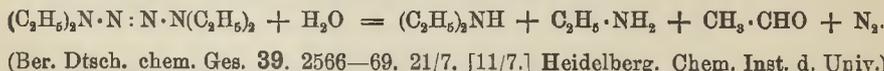
Hartwig Franzen u. F. Zimmermann, *Über eine neue Darstellungsweise der quartären Hydrazine und deren Eigenschaften*. Erhitzt man das *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-dibenzyltetrazon; $(C_6H_5)(C_6H_5 \cdot CH_2)N \cdot N : N \cdot N(C_6H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5)$, längere Zeit in einem indifferenten Solvens, z. B. Xylol, über seinen F., so zerfällt es unter N-Entw. und B. von *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-dibenzylhydrazin, $(C_6H_5)(C_6H_5 \cdot CH_2)N \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)(C_6H_5)$, das bei niedriger Temperatur erstarrt; Kp_{19} . 181—181,5°. Aus der alkoh. Lsg. kann man mittels verd. HCl das Chlorhydrat, $C_{20}H_{24}N_2 \cdot 2HCl$, in wenig beständigen Nadelchen vom F. 215,5° fällen. — Durch längeres Kochen mit verd. H_2SO_4 wird das Hydrazin unter B. von Benzaldehyd, Anilin u. Benzylanilin zers., wobei sich wahrscheinlich nacheinander die folgenden Prozesse abspielen:



Das *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diphenyltetrazon zeigt ein etwas anderes Verhalten: Beim Erhitzen in Xylol liefert es mit recht guter Ausbeute *Phenylisocyanid*, das nach der Gleichung:



entstehen dürfte. — Die von WIELAND u. GAMBARJAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1499; C. 1906. I. 1739) geäußerte Ansicht, daß bei der Hydrolyse des *Tetra*phenylhydrazins zunächst β, β -Diphenylhydroxylamin auftreten sollte, gewinnt durch diese Beobachtungen an Wahrscheinlichkeit, und die Beobachtung von E. FISCHER (LIEBIGS Ann. 199. 324), nach welcher bei der Behandlung des *Tetraäthylhydrazins* mit SS. Diäthylamin, Äthylamin, Acetaldehyd und Stickstoff entstehen, wird leicht verständlich, wenn man auch hier die intermediäre B. eines Tetrazons annimmt, welches dann nach dem Schema zerfällt:



STELZNER.

Samuel Smiles u. Robert Le Rossignol, *Die Einwirkung von Schwefeldioxyd und Aluminiumchlorid auf aromatische Verbindungen*. Die Vff. haben vor kurzem (S. 112) gezeigt, daß Thionylchlorid bei Ggw. von $AlCl_3$ mit Phenetol reagiert unter

B. eines Sulfoxyds und einer Sulfoniumbase. Sie haben jetzt gefunden, daß dieselbe Rk. auch mit SO_2 bei Ggw. von AlCl_3 vor sich geht. Die Prüfung des Verhaltens verschiedener Phenoläther gegen diese Reagenzien hat ergeben, daß die Rk.-Prodd. je nach der Art und Stellung der Substituenten im aromatischen Kern variieren, u. in einzelnen Fällen liefs sich als primäres Prod. die betreffende Sulfinsäure isolieren. Vorläufige Verss. haben gezeigt, daß auch aromatische KW-stoffe in ähnlicher Weise angegriffen werden. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 158. 16/6.)

POSNER.

C. Graebe und Hermann Kraft, *Über das Verhalten der Sulfosäuren in der Oxydationsschmelze*. *p*-Toluolsulfosäure liefert, wie Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 794; C. 1906. I. 1153) nachgewiesen haben, beim Verschmelzen mit $\text{KOH} + \text{PbO}$, sehr viel Benzoesäure u. nur ganz kleine Mengen *p*-Oxybenzoesäure; ganz analog erleiden auch die Sulfosäuren höher methylierter Benzole in der Oxydationsschmelze eine Umwandlung ihrer Methyl- in Carboxylgruppen und einen Ersatz von SO_3H durch H. — Da nun die Kresole in der Oxydationsschmelze und die Sulfobenzoesäuren beim Erhitzen mit KOH für sich bei der gleichen Temperatur quantitativ Oxybenzoesäuren liefern, so mußte eine Erklärung für die Nichtbildung (größerer Mengen) von Oxyssäuren aus den Sulfosäuren der KW-stoffe gesucht werden; diese fand sich im Verhalten der Benzylalkohol- und Benzaldehydsulfosäure in der Schmelze: erstere ergab mit KOH 93% der theoretischen Menge Benzoesäure, letztere verhielt sich wie ein Gemisch von gleichen Molekülen Benzylalkohol- u. Benzoesulfosäure, so daß in der Schmelze 40% Benzoe- u. 54% *p*-Oxybenzoesäure vorhanden waren. — Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß bei dem Angriff des PbO , auf die Seitenkette der Arylsulfosäuren zuerst Sulfosäuren von Alkoholen oder Aldehyden entstehen, in welchen dann der Schwefelsäurerest gegen Wasserstoff ausgetauscht wird. Bei letzterem Vorgang wirken PbO u. PbO_2 nicht mit, denn die *m*-Sulfobenzoesäure lieferte in der Oxydationsschmelze neben Oxybenzoesäure nur Spuren Benzoesäure.

Beim Verschmelzen von *p*-Toluolsulfosäurechlorid mit $\text{KOH} + \text{PbO}_2$ beträgt die Ausbeute an Benzoesäure 78% der Theorie, an *p*-Oxybenzoesäure dagegen nur 2 bis 3%. — Beim *p*-Toluolsulfosäureamid waren die entsprechenden Zahlen (bei 8% unverändertem Amid) 26,6 und 34,7%; die erhebliche Verschiebung zu Gunsten der Oxyssäure ist wohl der Fähigkeit des Amids, ein beständiges K-Salz zu bilden, zuzuschreiben. — 5 g NH_4 -Salz der *o*-Toluolsulfosäure lieferten, mit $\text{KOH} + \text{PbO}_2$, $\frac{3}{4}$ Stdn. auf 220° erhitzt, 1,3 g Benzoesäure und 1 g *o*-Kresol; bei Anwendung des Amids entstand gleichzeitig auch etwa $\frac{1}{2}$ g Salicylsäure, neben geringen Mengen einer in Chlf. unl. S. — Aus *o*-Xylol-*p*-sulfosäure wurden 70,5% Phthalsäure, aus der schwerer angreifbaren *m*-Xylol-*p*-sulfosäure 33% Isophthalsäure, sowie kleine Quantitäten Benzoesäure u. *m*-Toluylsäure gewonnen. — Die *p*-Xylolsulfosäure ergab bei $250\text{--}260^\circ$ 11% Terephthalsäure u. 26–28% *p*-Xylenol, neben Spuren von Oxyterephthalsäure oder Salicylsäure. — Aus Mesitylensulfosäure resultierten 55% roher, noch mit etwas Uvitinsäure verunreinigter Trimesinsäure. — Aus *p*-Äthylbenzolsulfosäure wurden 10% Benzoesäure u. 15% *p*-Oxybenzoesäure erzielt, denen noch ölige Körper beigemischt waren.

o-Tolylsulton, $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{CH}_2\text{SO}_2\rangle\text{O}$, lieferte bei direktem Verschmelzen mit KOH 64% der Theorie an Benzoesäure; gleichzeitig trat Geruch nach Benzaldehyd auf, u. entstanden kleine Mengen *o*-Kresol. — Wurde das Sulton zunächst durch Kochen mit Alkalien zur Benzylalkohol-*o*-sulfosäure, $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{H}$ (LIST, STEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1648; C. **98**. II. 331) aufgespalten und dann mit $\text{KOH} +$ etwas W. $\frac{3}{4}$ Stdn. auf $220\text{--}240^\circ$ erhitzt, so stieg die Ausbeute an Benzoesäure auf 93% der Theorie; der ölige Rest war im wesentlichen *o*-Kresol. — Bei der Benz-

aldehyd-*p*-sulfosäure stellten sich die Ausbeuteziffern für *Benzoessäure* u. *Oxybenzoessäure* auf 40, bezw. 54% der Theorie; während des Schmelzens traten Dämpfe von *Benzaldehyd* auf. — Die *Benzaldehyd-o-sulfosäure* verhielt sich ähnlich, da 36,5% *Benzoessäure*, 52% *Salicylsäure* und einige % *o-Kresol* erhalten wurden. — Aus *o-Sulfobenzoessäure* entstand dagegen quantitativ *Salicylsäure*. — *m-Sulfobenzoessäure* lieferte mit KOH allein bei 220° vollkommen quantitativ *m-Oxybenzoessäure*, unter Zusatz von PbO₂ oder PbO, das nur langsam u. auch nur partiell reduziert wurde, entstanden 97% *m-Oxybenzoessäure*, während 2–3% derselben während der Rk. verbrannten; in beiden Fällen war nur eine Spur *Benzoessäure* nachzuweisen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2507–12. 21/7. [9/7.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

R. Gnehm u. O. Knecht, *Zur Kenntnis der Nitrophenolsulfosäuren*. Die Vff. nahmen das Studium der Nitrophenolsulfosäuren in der Absicht auf, das Verhalten der Nitrophenole u. deren Äther gegen Sulfurierungsmittel zu prüfen, u. die Prodd. in Sulfochloride, Merkaptane u. Disulfide überzuführen. Letztere kämen als Ausgangsmaterial für die Darst. von mit gewissen Sulfinfarbstoffen in Beziehung stehenden Thiazinen in Betracht. — Bei der Darst. der Nitrophenolsulfosäuren wurden außer der üblichen Methode noch neuere Vorschläge berücksichtigt, wie Verstärkung der H₂SO₄ durch Kapillarwrkg., durch Katalysatoren [H₃BO₃, Al₂(SO₄)₃, Hg, Hg₂SO₄]; Anwendung von Alkalipolysulfaten, Chlorsulfosäure, Sulfurylchlorid; Oxydation von Sulfinsäuren und Merkaptanen; Darst. von Aminosulfosäuren aus Disulfiten u. Nitroso- u. Nitrokörpern. Literatur vgl. Original.

o-Nitrophenol liefert mit einer Mischung von 1 Tl. Monohydrat und 2,5 Tln. 25%ig. Oleum bei anfänglichem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur u. späterem Erwärmen *o-Nitrophenol-p-sulfosäure*, C₆H₅O₆NS = C₆H₅(OH)(NO₂)(SO₃H); diese erhält man auch beim Eintropfen von Chlorsulfosäure in ein Gemisch von *o-Nitrophenol* u. trockenem CS₂. Diamantglänzende, farblose Prismen aus Chlf. mit 1 Mol. Chlf., oder Tafeln (aus Essigester-Bzl.), F. 141–142°; sehr hygroskopisch und im Gegensatz zu anderen Sulfosäuren sll. in Essigester, A., Ä., h. Chlf., wenn sowohl Sulfosäure als Lösungsmittel völlig trocken sind. — K₂C₆H₃O₆NS + 1 H₂O. Das saure Na-Salz bildet blafs gelbe Nadeln. — Sulfuriert man *o-Nitrophenol* mit rauch. H₂SO₄ bei höherer Temperatur und Ggw. von Hg, so resultieren Gemische verschiedener Sulfosäuren, darunter eine *o-Nitrophenoltrisulfosäure*, die in Form ihres Ba-Salzes isoliert werden konnte. Ba₂C₆HO₁₂NS₃: schmutzig gelbes Pulver aus W.

m-Nitrophenol gibt mit Chlorsulfosäure in CS₂ keine Sulfosäure; mit rauch. H₂SO₄ bei 90° entsteht *m-Nitrophenolsulfosäure*, auch bei Ggw. von Hg₂SO₄. In letzterem Fall ist jedoch die Ausbeute bedeutend geringer. *m-Nitrophenolsulfosäure*, C₆H₅O₆NS (Stellung der Sulfogruppe unbestimmt) bildet aus W. farblose, durchsichtige, sechsseitige Tafeln mit 4 H₂O; schm. bei 50–60° im Kristallwasser; bei 100° entsteht wasserfreie S.; diese ist sehr hygroskopisch, ll. in k. Essigester; Kristalle aus Essigester u. Bzl. oder Lg., F. 105–107°. Beim Erwärmen über den F. entsteht ein Sublimat von weissen Nadeln, wahrscheinlich *m-Nitrophenol*; mit Br in wss. Lsg. entsteht *Dibromnitrophenol*. — Na₂·C₆H₅O₆NS = C₆H₅(ONa)(NO₂)(SO₃Na), orangefarbene, golden schimmernde Nadeln oder dunkel granatrote, monokline Prismen; zll. in W. — Das saure Na-Salz bildet hellgelbe, glänzende Nadelchen, fast unl. in k. W., zwl. in h. W. — Ba·C₆H₅O₆NS + H₂O: chinizarinrote Nadeln, fast unl. in k. W., swl. in h. W. Das Kristallwasser entweicht erst bei 230° im Vakuum. — Durch Reduktion der *m-Nitrophenolsulfosäure* mit Sn u. HCl entsteht eine *Aminophenolsulfosäure*, wahrscheinlich identisch mit der *Aminophenolsulfosäure* IV; sie bildet derbe, weisse Nadeln aus h. W. Das Na-Salz ist sll. in W. — Saures Ba-Salz, Ba·C₁₂H₁₂O₆N₂S₂, bräunliche Nadeln oder Prismen aus W. mit 4 Mol. H₂O; sll. in W. mit neutraler Rk.

p-Nitrophenol gibt wie die *m*-Verb. mit Chlorsulfosäure in CS₂ keine Sulfosäure; mit rauch. H₂SO₄ entsteht *p*-Nitrophenol-*o*-sulfosäure. Die Ggw. von Kieselerde, H₃BO₃ oder Hg ändert das Versuchsergebnis nur quantitativ. Sulfurierung mit Monokaliumdisulfat, KHSO₄, H₂CO₃, gibt das gleiche Resultat. — *p*-Nitrophenol-*o*-sulfosäure, C₆H₄O₆NS, isoliert in Form des neutralen Ca-Salzes, CaC₆H₄O₆NS + 2½H₂O; kanariengelbe Nadeln aus W. — CaC₁₂H₈O₁₁N₂S₂; farblose, diamantglänzende Prismen, l. in sd. absol. A. u. sd. Amylalkohol. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 519—37. 9/6.)

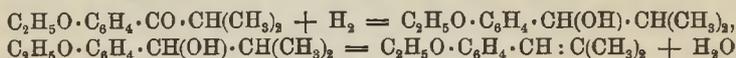
BLOCH.

August Klages und Karl Klenk, *Versuche zur Synthese des Phenylallens*. Von phenylierten Derivaten des Allens, CH₂:C:CH₂, sind bisher nur das Trimethylphenylallen, (C₆H₅)₃C:C:C(CH₃)₃ (KLAGES, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2305; C. 1904. II. 215), und das Teträphenylallen, (C₆H₅)₄C:C:C(C₆H₅)₂ (VORLÄNDER, SIEBERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1124; C. 1906. I. 1346), bekannt. — Vff. haben sich bemüht, dem Zimtalkohol, C₆H₅·CH:CH·CH₂·OH, u. *α*-Phenylallylalkohol, C₆H₅·CH(OH)·CH:CH₂, Wasser, bezw. den entsprechenden Halogeniden Halogenwasserstoff zu entziehen und so das Phenylallen, C₆H₅·CH:C:CH₂, zu gewinnen, sind aber nicht zum Ziel gelangt. — Das Chlorid des Zimtalkohols, (Cinnamylchlorid), C₆H₅·CH:CH·CH₂·Cl, entsteht beim Behandeln des Alkohols mit HCl-Gas in der Kälte; lichtbrechendes Öl; K_{P18}. 120°; D¹⁵. 1,101. — Vereinigt sich mit Brom zum Chlor-1^a-dibrom-1^a,1^a-propylbenzol, C₆H₅·CHBr·CHBr·CH₂·Cl; stark glänzende Blättchen aus A.; F. 104—105°. — Beim Kochen mit Pyridin bildet sich das *N*-Cinnamenylpyridiniumchlorid, C₆H₅·CH:CH $\left\langle \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{C}_5\text{H}_5$, in hygrokopischen Blättchen, die in W. und A. ll., in Ä. wl. sind und mit KOH das entsprechende Hydroxyd als gelben, amorphem, in verd. HCl ll. Nd. abscheiden. Die frisch gefällte Base löst sich mit gelblicher Farbe leicht in Ä. und Bzl., wird aber vom Luftsauerstoff rasch zers. — Das Pt-Salz ist eigelb; das Au-Salz fällt ölig aus, wird jedoch rasch kristallinisch. — HgCl₂-Doppelsalz. Nadelchen aus A. — Das Bromid des Zimtalkohols (Cinnamenylbromid), C₆H₅·CH:CH·CH₂·Br, wurde mit Eg·HBr bei 0° dargestellt; nach 8-stdg. Stehen hatte es sich als schweres Öl abgeschieden, das nach dem Fraktionieren im Vakuum (K_{P22}. 103°) zu großen Tafeln vom F. 34° erstarrte. — Mit Brom vereinigte es sich zum Tribrom-1^a,1^a,1^a-propylbenzol, C₆H₅·CHBr·CHBr·CH₂Br; Nadeln; F. 128°. — Durch Pyridin liefs sich dem Bromid selbst bei 140° kein HBr entziehen; von alkoh. Kali wurde es bei 130° in den Zimtalkoholäthyläther, C₆H₅·CH:CH·CH₂·O·C₂H₅, umgewandelt. Schwach riechendes Öl; K_P. 231—232°.

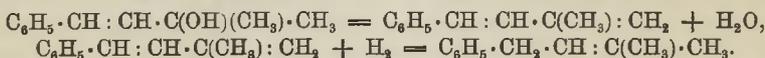
Aus 40 g Akrolein, CH₂:CH·CHO, und Phenylmagnesiumbromid wurden 50 g *α*-Phenylallylalkohol, C₆H₅·CH(OH)·CH:CH₂, erzielt. Geruchloses Öl von der Konsistenz des Glykols, das ätzend-süßlich, fast wie Phenol, schmeckt; K_{P18}. 106°, K_{P746}. 214°; D¹⁵. 1,027; n_D¹⁵ = 1,5406; Mol.-Refr. 41,92; entfärbt in CS₂ 2 Atome Brom und liefert in konz. Lsg. mit überschüssigem Halogen das oben erwähnte Tribrompropylbenzol. — HCl-Gas wirkt auf eine äth. Lsg. des *α*-Phenylallylalkohols unter B. von *α*-Chlorallylbenzol, C₆H₅·CHCl·CH:CH₂, ein; das intensiv riechende Öl addiert Br₂ zu dem bei 104° schm. Chlor-1^a-dibrom-1^a,1^a-propylbenzol, C₆H₅·CHCl·CHBr·CH₂Br. — Mit Eg·HBr bildet sich aus dem *α*-Phenylallylalkohol das *α*-Bromallylbenzol, C₆H₅·CHBr·CH:CH₂, ein die Augen stark reizendes, in Eis zu Kristallen erstarrendes Öl. — Alkoh. Kali führt das Bromid bei 120° in den *α*-Phenylallylalkoholäthyläther, C₆H₅·CH(OC₂H₅)·CH:CH₂, über; schwach fruchtartig riechendes Öl; K_{P766}. 203—205°. — Pyridin wirkte auf das Chlorid oder Bromid erst bei 150° unter HHLg-Abspaltung ein, doch waren die dunkelgefärbten, schmierigen

Prodd. nicht zu reinigen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2552—55. 21/7. [10/7.] Heidelberg. Univ.-Lab.) STELZNER.

August Klages, *Über die Reduktion aromatischer Carbinole*. Bei der *Reduktion aromatischer Aldehyde und Ketone* sind neben Carbinolen vereinzelt auch KW-stoffe beobachtet worden, und zwar scheint die Zus. des Prod. hierbei wesentlich von der Art des Reduktionsmittels abzuhängen. So liefert *Benzophenon*, $(C_6H_5)_2CO$, mit Zinkstaub + Eg. vorwiegend *Benzhydrol*, $(C_6H_5)_2CH \cdot OH$, mit Na + A. dagegen glatt *Diphenylmethan*, $(C_6H_5)_2CH_2$; beim *Zimtalkohol*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot OH$, erhält man im ersten Fall γ -*Phenylpropylalkohol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, im letzteren ein Gemisch von *n*-*Propylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, und Δ^1 -*Propenylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_3$. — Der γ -Phenylpropylalkohol ist wie der β -Phenyläthylalkohol und alle übrigen primären aromatischen Alkohole, deren Hydroxyl dem Benzolkern nicht benachbart ist, gegen Na + A. völlig beständig; nur die Nachbarschaft einer Doppelbindung ermöglicht (wie im Zimtalkohol) den direkten Ersatz von OH durch H. — Zu beachten ist jedoch, daß bei der Reduktion sich bildendes Natriumäthylat wasserabspaltend wirken kann; so gewinnt man aus dem *Isobutyrylphenetol* nach folgenden Gleichungen:



ausschließlich *Isobutenylphenetol*, das als Styrol mit der Gruppe $R \cdot CH : C(R)_2$ nicht reduzierbar ist (KLAGES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1721; C. 1904. I. 1515). — Das sek. *Butenylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, liefert bei der Reduktion vorwiegend Δ^2 -*Butenylbenzol* und nur kleinere Mengen *n*-*Butylbenzol*; die B. des ungesättigten KW-stoffs erklärt sich durch eine primäre Wasserabspaltung und darauffolgende Reduktion des entstandenen Phenylbutadiens, denn ein sich etwa primär bildendes gesättigtes Carbinol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, würde durch Na + A. nicht mehr verändert werden. — Ganz analog ist die fast ausschließliche Entstehung von Δ^2 -*Methobutenylbenzol* aus *Methobutenylbenzol* durch folgendes Schema wiederzugeben:



Bei den Carbinolen mit dreifacher Bindung vom Typus $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CH(OH) \cdot R$ lagert sich der H zunächst an die Acetylenbindung an; dann werden die nunmehr im Gemisch vorhandenen Δ^1 -*Butenylbenzole*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot R$, in der schon erwähnten Weise durch Na + A. weiter verändert.

(Nach Versuchen von Ernst Lauck u. Karl Gieser.) Bei der Reduktion mit Na + A. ergaben 12 g *Benzylalkohol* 5,5 g *Toluol* und 6 g *Benzhydrol* 4,5 g *Diphenylmethan*; *Methylphenylcarbinol*, $(CH_3)(C_6H_5)CH \cdot OH$, lieferte nur kleine Mengen *Äthylbenzol*; ganz unverändert blieben β -*Phenyläthylalkohol*, γ -*Phenylpropylalkohol*, *Methyldiphenyl*-, *Dimethylphenyl*- und *Tribenzylcarbinol*. — Aus 25 g *Zimtalkohol* wurde mit 25 g Na u. A. ein Gemisch von *Propenyl*- und *Propylbenzol* erhalten, dessen Hauptmengen (15 g) bei 158—159° destillierten; beim Schütteln mit $KMnO_4$ -Lsg. lieferte es 2,1 g *Benzoessäure*, während reines *Propylbenzol* zurückblieb. — Aus dem α -*Phenylallylalkohol*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH : CH_2$ (vgl. das voranstehende Ref.), entstand mit Na + A. ein intensiv riechendes, dünnfl. Öl vom $K_{p_{150}}$ 158—160°, das ein Gemisch von viel *Allylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, mit wenig *n*-*Propylbenzol* war. Wurde ersteres (bezw. das Gemisch) mit alkoh. KOH auf 130° erhitzt, so lagerte es sich in *Propenylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ (Kp. 155—156°; D_{17}^{20} 0,8533; $n_D^{17} = 1,4982$) um, das nunmehr mit Na + A. leicht zum *n*-*Propylbenzol* zu

reduzieren war. — Das früher von KLAGES aus *Zimtaldehyd* u. Methylmagnesiumjodid erhaltene *Buten-(1¹)-ylol-(1³)-benzol*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, läßt sich sicherer mit Methylmagnesiumbromid darstellen; zers. man das Prod. mit eiskalter Salmiaklg., so beträgt die Ausbente aus 30 g Aldehyd etwa 21–23 g Carbinol. Die Reduktion ergab ein Gemisch (Kp₁₁, 61–67°) von *n-Butylbenzol* mit Δ^3 -*Butenylbenzol* (KLAGES, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2311; C. 1904. II. 214); Kp₁₁, 65°; D₁₇⁴, 0,8878; $n_D^{17} = 1,5078$; das *Dibromid*, $C_{11}H_{12}Br_2$, ist ölig. — *Penten-(1¹)-ylol-(1³)-benzol*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus Zimtaldehyd u. C_2H_5MgBr ; zähfl. Öl; Kp_{11,5}, 138°. Ausbente 24,5 g aus 30 g Aldehyd. — Die Reduktion mit Na + A. führte zum Δ^3 -*Pentenylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$; eigentümlich riechendes, leicht bewegliches Öl; Kp₁₂, 80°; D₁₆⁴, 0,8837; $n_D^{16} = 1,5059$; Mol.-Refrakt. 48,97; das *Dibromid*, $C_{11}H_{14}Br_2$, ist fl. — Durch 1-tägiges Erhitzen mit alkoh. KOH auf 150° isomerisiert sich der KW-stoff zum Δ^1 -*Pentenylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$; Kp₉, 82°; D₁₅⁴, 0,892; $n_D^{15} = 1,5139$. — *Dibromid*, $C_{11}H_{14}Br_2$, Blättchen aus A.; F. 61°. — Das *Metho-(1³)-buten-(1¹)-ylol-(1³)-benzol*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(OH)(CH_3)_2$, läßt sich leicht aus *Benzylidenacetone*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$, und $CH_3 \cdot MgBr$ darstellen; Kristalle; F. 38,5°; Kp₁₁, 123–124°; bei der Reduktion mit Na + A. bildete sich das von KLAGES schon früher erwähnte *1-Phenyl-3-methylbuten-(2)* oder *Metho-(1³)-buten-(1³)-ylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$; dünnfl. Öl; Kp₁₁, 83°; D₁₅⁴, 0,8944; $n_D^{15} = 1,5115$; Mol.-Refr. 48,94; das *Dibromid* schm. bei 68°. — *Metho-(1³)-penten-(1¹)-ylol-(1³)-benzol*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus Benzylidenacetone und C_2H_5MgBr ; zähfl. Öl; Kp₁₁, 124–125°; D₁₇⁴, 0,9645; $n_D^{17} = 1,5137$; Mol.-Refr. 54,94; wird durch Na + A. merkwürdigerweise nicht reduziert. — Bringt man das Benzylidenacetone mit 2 Mol. Äthylmagnesiumjodid zur Rk. u. zerlegt das Prod. nicht mit Salmiak, sondern mit Eis + verd. H_2SO_4 , so entsteht infolge H_2O -Abspaltung aus dem Carbinol *1-Phenyl-3-methylpentadien* [*Metho-(1³)-pentadien-(1¹)-ylbenzol*], $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_3$; Kp₂₃, 130°; D₁₉⁴, 0,9593; $n_D^{19} = 1,5366$; Mol.-Refr. 51,42. — Durch Na + A. ist dieses $\Delta^{1,2}$ -Styrolen zum *1-Phenyl-3-methylpenten-(2)* [*Metho-(1³)-penten-(1³)-ylbenzol*], $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, reduzierbar; dünnfl. Öl; Kp₂₀, 119–120°; Kp₁₄₉, 226; D₁₈⁴, 0,9014; $n_D^{18} = 1,5100$; Mol.-Refr. 53,10; das *Nitrosochlorid* schm. bei 151°.

Die *Homologen des Phenylpropargylalkohols*, d. h. die Carbinole $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CH(OH) \cdot R$, können aus *Phenylpropargylaldehyd* und Alkylmagnesiumsalzen synthetisiert werden, lassen sich aber auch erhalten, indem man den α -*Bromzimtaldehyd* nach der GRIGNARDSchen Rk. in die gebromten Carbinole $C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CH(OH) \cdot R$ umwandelt und diese mit alkoh. Kali kocht. — Die Acetylenalkohole sind farblose, zähe Fl., die sich nicht mit Phenylisocyanat vereinigen und wenig Neigung zur Wasserabspaltung zeigen. Sie sollen noch eingehender untersucht werden. — *Bromo-(1³)-buten-(1¹)-ylol-(1³)-benzol*, $C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, aus α -*Bromzimtaldehyd* und $CH_3 \cdot MgBr$; dickes Öl; Kp₁₁, 142°; D₁₄⁴, 1,4059; $n_D^{14} = 1,6002$; Mol.-Refr. 55,24. Ausbente 40 g aus 55 g Bromaldehyd. — Geht durch 4-stdg. Kochen mit alkoh. KOH in *Butin-(1¹)-ylol-(1³)-benzol*, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, über; Öl; Kp₉, 121–122°; Ausbente 16 g aus 37 g der Bromverb. — Bei der Einw. von Na + A. bildete sich ein Gemisch, das vorwiegend aus Δ^3 -*Butenylbenzol* bestand und nur wenig *Butylbenzol* enthielt. — 21 g α -*Bromzimtaldehyd* lieferten mit $1\frac{1}{2}$ Mol. C_2H_5MgBr 14 g *Bromo-(1³)-penten-(1¹)-ylol-(1³)-benzol*, $C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$; Kp₁₁, 146–147°; D₁₇⁴, 1,3533; $n_D^{17} = 1,5840$; Mol.-Refr. 59,60. — Liefs sich durch Kochen mit alkoh. Kali recht glatt in *Pentin-(1¹)-ylol-(1³)-benzol*, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, umwandeln, das mit guter Ausbente auch aus *Phenylpropargylaldehyd* und C_2H_5MgBr gewonnen wurde. Kp_{10,5}, 133–134°; D_{15,4}⁴, 1,018; $n_D^{15,5} = 1,5570$; Mol.-Refr. 50,60. — Bei der Reduktion mit Na + A. entsteht reines Δ^2 -*Pentenylbenzol*, das sich mit dem aus *Pentenylolbenzol* gewonnenen

KW-stoff (siehe weiter oben) identisch erwies. — Aus der Lsg. des Acetylen-carbinols in Eg.-HBr scheidet sich ein schweres Öl der Zus. $C_{11}H_{12}Br_2$ aus, die der Formel $C_6H_5 \cdot C_2HBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$ entspricht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2587—95. 21/7. [11/7.] Heidelberg. Univ.-Lab.)
STELZNER.

Gino Abati, Über die Hydrophthalsäuren. II. Mitteilung. Die Affinitätskonstante der zwei neuen Anhydride. (Vgl. ABATI u. DE BERNARDINIS, Rend. della R. Accad. delle Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli 1905; C. 1905. I. 1318.) Das $\Delta^{1,3}$ -Dihydrophthalsäureanhydrid ergab bei Best. der Leitfähigkeit mit einer WHEATSTONESchen Brücke $K = 0,0798$ und das Δ^3 -Tetrahydrophthalsäureanhydrid $K = 0,0581$. Bei der Titration in wss. Lsg. verhalten sich diese beiden Anhydride gegen Methylorange wie SS. Der hohe Wert der Affinitätskonstante der beiden Anhydride steht im Einklang mit der ihnen (l. c.) gegebenen Konstitution, weil nach Unterss. anderer Forscher die Stellung β, γ der Doppelbindung ganz besonders die Energie ungesättigter SS. zu erhöhen pflegt. Dazu kommt noch bei dem Anhydrid $\Delta^{1,3}$ der Einfluss der Stellung α, α , der nach Vf. (vgl. folgendes Ref.) sich in demselben Sinne äußert. (Rend. della R. Accad. delle Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli 1906. 4 SS. Juli. [9/6.*] Neapel. Chem.-pharm. Univ.-Inst.; Sep. vom Vf.)
ROTH-Cöthen.

Gino Abati und Andrea Contaldi, Über die Hydrophthalsäuren. III. Mitteilung. Die Umwandlung des neuen Dihydrophthalsäureanhydrids durch Wärme. Eigenschaften der p-Methoxyphenylhydrophthalsäureimide. (Vergl. vorst. Ref.) Das von ABATI und DE BERNARDINIS (l. c.) erhaltene $\Delta^{1,3}$ -Dihydrophthalsäureanhydrid verwandelt sich beim 2-stäg. Erhitzen auf 225° , wie bereits erwähnt, in ein anderes Anhydrid, vielleicht in das nach BAEYER (LIEBIGS Ann. 269. 204) nicht existenzfähige $\Delta^{2,5}$ -Anhydrid(?). Das durch Erhitzen der alkoh. Lsg. mit p-Anisidin er-

Anhydride	F.	Entsprechende Imide	
		F.	Farbe
$\Delta^{2,5}$ -Dihydrophthalsäureanhydrid(?) . . .	(?)	92°	weifs
		92—97°	gelb
		98°	weifs
$\Delta^{1,3}$ -Dihydrophthalsäureanhydrid	58°	104°	gelblich
$\Delta^{1,4}$ -Dihydrophthalsäureanhydrid	134—135°	141° 1)	gelb
$\Delta^{2,6}$ -Dihydrophthalsäureanhydrid	81—82°	—	—
$\Delta^{2,4}$ -Dihydrophthalsäureanhydrid	103°	122° 2)	gelb
cis- $\Delta^{3,5}$ -Dihydrophthalsäureanhydrid . . .	99—100°	160° 3)	dunkelgelb
Δ^1 -Tetrahydrophthalsäureanhydrid	74°	96°	weifs
		108°	gelb
Δ^2 -Tetrahydrophthalsäureanhydrid	78°	71°	weifs
Δ^3 -Tetrahydrophthalsäureanhydrid	70°	88°	weifs
cis- Δ^4 -Tetrahydrophthalsäureanhydrid . .	58—59°	—	—
trans- Δ^4 -Tetrahydrophthalsäureanhydrid .	140°	128°	weifs
Phthalsäureanhydrid	128°	162°	weifs gelb

1) Mol.-Gew. gef. kryoskopisch 222, ber. 255. — 2) Mol.-Gew. gef. kryoskopisch 254, ber. 255. — 3) Mol.-Gew. gef. kryoskopisch 233, ber. 255.

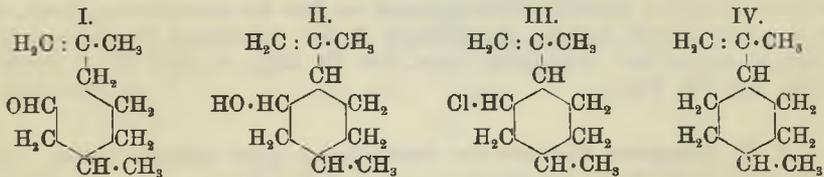
haltene Imid schm. etwas höher, als früher angegeben. Das Molekulargew. wurde kryoskopisch in Essigsäure zu 247, ber. für $C_{15}H_{13}O_3N$ 255, gefunden. Vf. geben sodann eine Übersicht über die bisher bekannten Di- und Tetrahydrophthalsäure-

anhydride und ihre Imide, die von BAEYER sowie von den Vffn. und ABATI im Verein mit PIUTTI (Rend. A. della Accad. delle Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli 1902; C. 1903. I. 1131) u. DE BERNARDINIS (l. c.) dargestellt worden sind. Die Imide wurden aus den betreffenden Anhydriden stets durch 5—10 Min. langes Erhitzen äquimolekularer Mengen Anhydride mit p-Anisidin aus 96°ig. A. am Rückfluskkühler erhalten (s. obige Tabelle).

Aus dieser Übersicht ergibt sich, da eine tiefere molekulare Umlagerung angesichts des auf ein Imid stimmenden Mol.-Gew. ausgeschlossen erscheint, die Konstitution des fraglichen Imids als eines $\Delta^{2,5}$ -Imids. Danach ist eine Wandlung der Doppelbindung α,α in die benachbarte α,β -Stellung anzunehmen, während die andere Doppelbindung unverändert in β,γ -Stellung bleibt. Damit ist aber auch die von BAEYER angezeifelte Existenz einer $\Delta^{2,5}$ -Säure als möglich erwiesen. Aus der in der Tabelle gegebenen Übersicht ersieht man weiter, daß die in ihren Eigenschaften sich ähnelnden Anhydride im allgemeinen auch untereinander ähnliche Imide liefern. Die Dihydrophthalsäureimide zeigten sämtlich beim Lösen in H_2SO_4 Halochromie, während von den Tetrahydrophthalsäureanhydriden diese Eigenschaft nur die Δ^1 - und Δ^3 -Imide aufwiesen. (Rend. della R. Accad. delle Scienze Fisiche Matematiche di Napoli 1906. 10 SS. Juli. [9/6.*] Neapel. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

Ossian Aschan, *Terpene der finnländischen Fichten- und Tannenharze. Berichtigung.* Infolge eines Übersetzungsfehlers ist das Resultat der vor kurzen vom Vf. gemachten Mitteilung (C. 1906. I. 1884) dahin zu ändern: 1. Das Terpentin der finnländischen Kiefer oder der Föhre (*Pinus silvestris* L.) enthält d-Pinen, d-Sylvestren sowie Dipenten (resp. l-Limonen); 2. das der finnländischen Fichte oder Rottanne (*Pinus abies* L.) enthält l-Pinen und wahrscheinlich l-Limonen, ist aber frei von Sylvestren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2596. 21/7. [12/7.]) SCHMIDT.

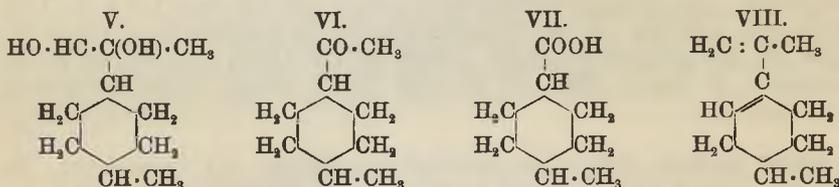
F. W. Semmler u. Ch. Rimpel, *Synthese des $\Delta^{8(9)}$ -Menthens und des aktiven $\Delta^{3,8(9)}$ -Menthadiens.* Vom p-Menthan (p-Methylisopropylhexahydrobenzol) leiten sich theoretisch 6 p-Menthene ab, von welchen das Δ^1 - und Δ^3 -Derivat (Carvo- und Mentomenthen) am besten bekannt sind. Das Δ^2 -Derivat ist in dem Rohmenthen enthalten, welches durch Wasserentziehung aus dem Menthol gewonnen wird, war aber in reinem Zustande bisher nicht isoliert worden. — Vff. gingen vom *akt (d)-Citronellal* (I.) aus, führten dieses nach TIEMANN u. SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 27; C. 97. I. 414) in *Isopulegol* (II.) über und verwandelten letzteres mittels der äquimolaren Menge PCl_5 in *Isopulegolchlorid* (III.). Verhütet man hier-



bei jede Erwärmung und dest. das Solvens (PAe.), wie auch das entstehende $POCl_3$ im Vakuum ab, so ist die Ausbeute quantitativ und das Prod. frei von Isomeren. Kp_{12} . 85—90°; D^{20} . 0,96; $n_D = 1,4774$; α (im 10 cm Rohr) = +19,15°; Mol.-Refr. 50,62. Das Chlorid geht beim Erwärmen mit alkoh. Kali in den *Isopulegoläthyläther*, $C_{10}H_{17} \cdot OC_2H_5$ (Kp_{14} . 85—88°; D^{20} . 0,8972) über, erweist sich aber gegen HCl -abspaltende Mittel äußerst resistent. Dieser Umstand deutet darauf hin, daß das Chloratom und die Isopropylgruppe, nicht aber das Chlor und das tertiäre

H-Atom, auf derselben Seite der Ringebene liegen. — Durch Na + A. wird das Chlorid zum $\Delta^{8(9)}$ -Menthen (IV.) reduziert; $K_{P_{14}}$. 53—55°; D^{20} . 0,8104; $n_D = 1,45662$; Mol.-Refr. 46,31. — Bei der Oxydation des KW-stoffes mit $KMnO_4$ in sehr verd. Lsg. bildet sich das *p*-Menthendiol-(8,9) (V.) ($K_{P_{26}}$. 165°), das unter der Einw. von Chromsäure in *p*-Methylhexahydroacetophenon (VI.) übergeht. $K_{P_{13}}$. 70—73°; D^{20} . 0,8982; $n_D = 1,44561$; Mol.-Refr. 41,61; optisch inaktiv. — Semicarbazon, $C_9H_{16} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F. 164—165°. — Alkal. Bromlsg. führt das Keton in die bei 108° schm. *p*-Hexahydrotoluylsäure (VII.) über. — Hierdurch ist die für das $\Delta^{8(9)}$ -Menthen, das man auf dem angegebenen Wege zu etwa 50% aus dem Isopulegol erhält, angenommene Formel sichergestellt.

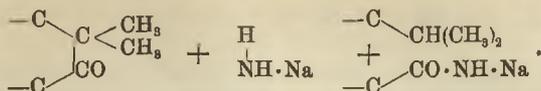
Tropft man eine Chinolinlg. des Isopulegolchlorids in auf ca. 200—210° erhitztes Chinolin ein, welches sich in einem Siedekölbchen befindet, so daß das entstehende Prod. aus dem Gemisch sofort abdestillieren kann, so gewinnt man ein ganz vorwiegend aus $\Delta^{8(9)}$ -Menthadien (VIII.) bestehendes Gemisch, welches nach



dem Fraktionieren im Vakuum (zuletzt über Kalium) folgende Konstanten besitzt: $K_{P_{14}}$. 62—65°, $K_{P_{760}}$. 174—177°; D^{20} . 0,842; $n_D = 1,48422$; $\alpha = +15^\circ$; Mol.-Refr. 46,22. — Der für die Mol.-Refr. gefundene Wert zeigt, daß ein Terpen mit 2 Doppelbindungen vorliegt; von diesen muß eine — mit Rücksicht auf das verwendete Ausgangsmaterial — sich in $\Delta^{8(9)}$ -Stellung befinden; für das Vorhandensein einer zweiten Doppelbindung in Δ^8 spricht das Verhalten gegen Brom, von welchem — entsprechend der sich aus der Formel (VIII.) ergebenden Ggw. eines konjugierten Systems von Doppelbindungen — genau 2 Atome aufgenommen werden. — Im Vor- und Nachlauf von der Darst. des $\Delta^{8(9)}$ -Menthadiens fanden sich kleine Quantitäten anderer Terpene, dagegen auch nicht einmal Spuren von Terpinen. — Die von den Vf. beschriebene KW-stoffe sind von PERKIN (J. Chem. Soc. London 87. 639; 89. 839; C. 1905. I. 1100. 1320; 1906. I. 237. II. 341. 342) ebenfalls erhalten worden, und zwar vorwiegend durch Wasserabspaltung aus dem entsprechenden Menthanol und Menthenol mittels $KHSO_4$; hieraus erklären sich die etwas abweichenden Angaben bezüglich der Eigenschaften: Die von PERKIN angewendete Methode involviert erhebliche Veränderungen im Bau der entstehenden Prodd., wie unter anderem auch aus der gleichzeitigen B. sehr erheblicher Mengen von Terpinen zu ersehen ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2582—87. 21/7. [7/7.*] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.)

STELZNER.

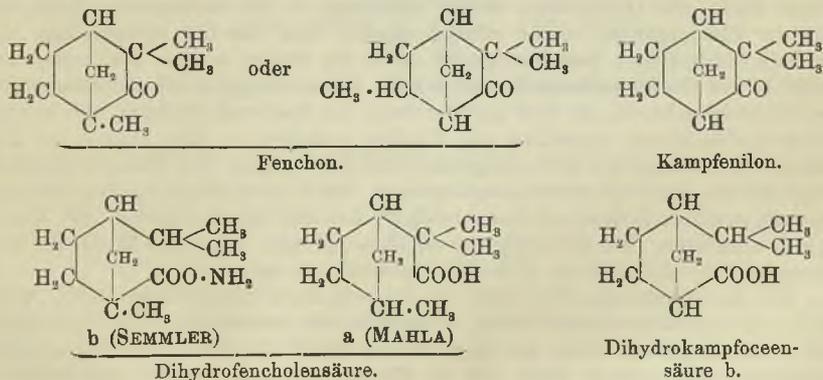
F. W. Semmler, Verhalten des Natriumamids gegen cyclische Ketone. Über Derivate des Fenchons, Kampfenilons und ihre Konstitution. Aus Arbeiten von CLAUSEN, HALLER und TITHERLEY ist bekannt, daß sich das Natriumamid für Kondensationen und Alkylierungen cyclischer Ketone sehr gut eignet; Vf. hat festgestellt, daß es ferner ein spezifisches Reagens auf solche Ringketone darstellt, in welchen neben der Carbonylgruppe nur methylierte Kohlenstoffatome stehen. Auf solche Ketone wirkt es unter Ringsprengung und B. des Na-Amids einer S. von gleicher Kohlenstoffzahl ein:



Wird *Fenchon* in Bzl.-Lsg. mit der äquimolaren Menge Natriumamid 4 Stdn. gekocht, so entsteht quantitativ das Amid einer S., die Vf. zum Unterschied von der MAHLASCHEN S. als *Dihydrofencholensäure b* bezeichnet. Das Amid schm. bei 94°; $K_{P_{11}}$. 160°; α (in 25%ig. äth. Lsg., 10 cm-Rohr) = ca. +1°; die Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich auf Zusatz von wenig KNO_2 braun, dann rot und schliesslich grün. — Das Amid liefert bei mehrstdg. Kochen mit alkoh. Kali die berechnete Menge der S.; harte Kristalle, die bei Handwärme schm.; $K_{P_{10}}$. 140—141°; D^{16} . 0,9742; $n_D = 1,45862$; $\alpha = +3^\circ 12'$; Mol.-Refr. 47,70; das Ag- und Cu-Salz sind unl. — *Methylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$. $K_{P_{12}}$. 91°; D^{22} . 0,9295; $n_D = 1,4426$; $\alpha = +3^\circ$ Mol.-Refr. 52,28. — *Äthylester*. $K_{P_{10}}$. 97°; D^{20} . 0,9129; $n_D = 1,43958$; $\alpha = +3,5^\circ$.

Die *Dihydrofencholensäure a* von MAHLA zeigte dagegen folgende Konstanten: $K_{P_{10}}$. 140,5—141°; D^{20} . 0,9742; $n_D = 1,45962$; $\alpha = +4,1^\circ$; Mol.-Refr. 47,7; das Amid ist weit schwerer verseifbar als das der b-S., so dass man am besten mit konz. HCl auf 180° erhitzt. — *Methylester*. K_{P_2} . 90°; D^{22} . 0,93306; $\alpha = +3^\circ$; $n_D = 1,44662$; Mol.-Refr. 52,65. — Bei der Reduktion des Äthylesters der b-S. mit $\text{Na} + \text{A}$. erhielt Vf. 80% der Theorie an *Dihydrofencholenalkohol b*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$; $K_{P_{11}}$. 100°; D^{22} . 0,8869; $n_D = 1,45662$; $\alpha = +10^\circ$; Mol.-Refr. 47,92. — *Acetat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3$. $K_{P_{14}}$. 112—113°; D^{22} . 0,9123; $\alpha = +12,44^\circ$; $n_D = 1,44159$. — *Saures Phthalat*, $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{18}$. F . 86°; das Ag-Salz schm. bei 113°. — Aus dem Ester der MAHLASCHEN S. bildete sich analog der *Dihydrofencholenalkohol a*; $K_{P_{10}}$. 99—100°; D^{22} . 0,9072; $n_D = 1,45762$; Mol.-Refr. 46,89. — Der *Dihydrofencholenaldehyd b*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, wurde durch Oxydieren des zugehörigen Alkohols mit Chromsäure in Eg. zu etwa 40% der Theorie gewonnen; $K_{P_{10}}$. 80—85°; D^{20} . 0,835; $n_D = 1,445$; F . des Semicarbazons, $\text{C}_{10}\text{H}_{18} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, 144—145°. — Das *Kampfenilon*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, verhielt sich gegen Na-Amid in Bzl. ganz analog wie das Fenchon und lieferte das bei 168° schm. *Amid* $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$ der *Dihydrokampfoceensäure b*. Diese selbst bildete sich bei 24-stdg. Erwärmen des Amids mit alkoh. KOH ; $K_{P_{12}}$. 138—139°; D^{22} . 0,9815; $n_D = 1,45662$; Mol.-Refr. 43,30.

Wie Vf. schon früher (Chem.-Ztg. 29. 1313; C. 1906. I. 358) dargelegt hat, scheint ihm das Verhalten des Fenchons und Kampfenilons bei der Oxydation und einigen anderen Rkk. dafür zu sprechen, dass in diesen Ketonen dem Carbonyl keine CH_2 , sondern eine $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe benachbart ist; in den voranstehend mitgeteilten Verss. erblickt er neue Stützen für die folgenden Formeln:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2577—82. 21/7. [7/7.*] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)
STELZNER.

Adolf von Baeyer, Über Anilinfarben. (Festvortrag vor der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Nürnberg.) Der Vortrag enthält eine Vollständigkeit des experimentellen Materials für die Diskussion des *Zusammenhanges zwischen Farbe und chemischer Konstitution*. Über die früher erschienenen Originalarbeiten ist im C. jeweils referiert worden. — In der Frage der *Säuresalze des Triphenylcarbinols* zeigte sich, daß die den Anisylcarbinolen entsprechenden Phenolverb. der o- u. m-Reihe, z. B. *Mono-o-oxytriphenylcarbinol*, mit starken SS. intensive Färbung geben, welche der der entsprechenden Anisylverb. gleich ist. Aber nur diejenigen Phenolderivate, welche eine OH-Gruppe in p-Stellung enthalten, zeigen bei der Hydrolyse Gelbfärbung infolge Chinonbildung. Daher braucht die Färbung der Säureverb. des Triphenylcarbinols, seiner Sauerstoff- und Halogenderivate nicht auf einer Chinonbildung zu beruhen. Die früher geäußerte Ansicht des Redners, daß die Erscheinung dieser gefärbten Salze auf Halochromie beruht, ist im wesentlichen richtig und wird durch die Unterss. von HARTLEY über die Beziehungen zwischen Absorption und Konstitution organischer Körper, besonders bei Benzolderivaten, gestützt. Es ist also in der gelben Lsg. des Triphenylcarbinols in H_2SO_4 das Triphenylmethyl das Chromophor und die Sulfatgruppe das Auxochrom.

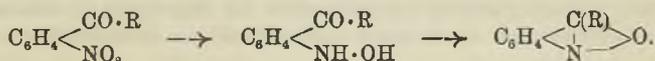
Die gefärbten Salze der Auringruppe. Die phenolartigen Derivate des Triphenylcarbinols lösen sich mit Farbe in H_2SO_4 u. farblos in Alkalien. Sie können durch Wasserabspaltung in Substanzen übergeführt werden, welche sich, mit Ausnahme des Fuchsons selbst, mit Farbe in Alkali lösen, vorausgesetzt, daß mindestens eine OH-Gruppe in p-Stellung steht. In der o- und m-Stellung findet keine derartige Wasserabspaltung statt, die Anhydride sind daher als parachinoide Formen zu betrachten. Die wss. Lsgg. der Oxyfuchson sind, wie die der Dioxyanthraquinone, je nach der Stellung des OH im zweiten Benzolring verschieden — aber immer intensiv — gefärbt; *p-Oxyfuchson (Benzaurin)* löst sich in NaOH mit violetter, *o-Oxyfuchson* mit blauroter u. *m-Oxyfuchson* mit blutroter Farbe. Setzt man überschüssiges Alkali zur alkal. Lsg. eines Oxyfuchsons, so verschwindet wieder die Färbung langsam beim p-, schnell beim o- u. m-Oxyfuchson. Die Entfärbung beruht auf einer Wasseraufnahme der chinoiden Gruppe und Rückbildung des Carbinols. Umgekehrt ist die Rückbildung des chinoiden Körpers aus dem Carbinol eine verschieden schnelle, p-Oxyfuchson wird aus der entfärbten, alkal. Lsg. durch Essigsäure orange als wieder zurückgebildetes Chinon gefällt, während o- u. m-Oxyfuchson vollständig weiß als Carbinole ausgefällt werden u. nur langsam die gelb-orange Farbe des Oxyfuchsons wieder annehmen. — Die verschiedene Beständigkeit der Chinongruppe beruht offenbar darauf, daß das OH in p-Stellung das Centralkohlenstoffatom basischer macht, als in den beiden anderen Stellungen. Die Basizität des Centralkohlenstoffatoms erklärt die salzartige Natur der Säureverb. des Triphenylcarbinols; sie wird gestützt durch den Nachweis HENRYs, daß tertiäre Alkohole sich Säuren gegenüber wie Alkalien verhalten. — Eine Unters. des Einflusses der Stellung der Methoxylgruppe auf die Basizität des Centralkohlenstoffatoms bei den Säureverb. der Anisylcarbinole führte zur Aufstellung des Potenzengesetzes, welches Redner als das wichtigste Resultat seiner Arbeiten auf diesem Gebiet betrachtet. Die Beständigkeit der Chinongruppe liefert ein Mittel, die Veränderungen der Basizität des C-Atoms quantitativ zu messen.

Die Anilinfarbstoffe. Fest steht die chinoide Natur der Anilinfarbstoffe. Wäre die ROSENSTIEBELSche Formel richtig, so müßten alle Aminoverb. in jeder Stellung eine Färbung geben. Aber das Gegenteil ist der Fall. Die o-Aminoverb. (Tri-o-aminotriphenylcarbinol) lösen sich in Säuren vollständig farblos und heben in

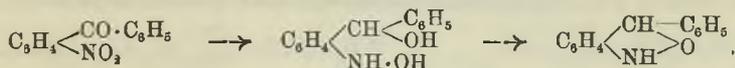
Kombination mit einer p-Aminogruppe sogar die durch letztere bedingte Gelbfärbung auf (o,p-Diaminotriphenylcarbinol); die o-Aminogruppe wirkt also antiauxochrom, die m-Aminogruppe verhält sich indifferent, das Malachitgrün der m,p-Reihe löst sich in Säuren mit oranger Farbe. — *Aurin* und *Fuchsin* sind nicht nur die entsprechenden O- u. N-Verbb., ihre Struktur ist auch die nämliche, und die Aurin- und Fuchsinfarbe verdankt ihren Ursprung demselben Zustand; auch die Beständigkeit der chinoiden Gruppe ist in beiden Klassen nahezu dieselbe. Die Basizität des Centalkohlenstoffatoms wächst, wie in der Auringruppe, auch bei den amidierten Abkömmlingen des Triphenylcarbinols in einer dem Potenzengesetz ähnlichen Weise.

Zusammenfassend ist das Resultat der Unterss. des Redners, daß die chinoiden Gruppe nicht, wie man heute annimmt, die spezifische Ursache der Färbung der Anilinfarbstoffe bildet, sie ist nur deshalb für die B. brauchbarer Farbstoffe unumgänglich, weil sie schwächerer Auxochrome (B. von Alkalisalzen, von Ammoniumsalzen) bedarf, um intensive Färbungen zu erzeugen. Dadurch werden die chinoiden Farbstoffe wasserlöslich, ohne ihre Färbung einzubüßen, während die gefärbten Abkömmlinge des unveränderten Triphenylmethans — die man zweckmäßig *benzoiden Farbstoffe* nennen könnte — von W. sofort hydrolysiert werden und keiner Anwendung fähig sind. Das, was die Farbstoffe brauchbar macht, ist die Beständigkeit der chinoiden Gruppe, und diese rührt her von der Basizität des Centralkohlenstoffatoms. Der Schlüssel zum Verständnis der Natur der Anilinfarben liegt in den basischen Eigenschaften des C-Atoms. (Z. f. angew. Ch. 19. 1287—92. 20/7. [7/6.*].) BLOCH.

Carlo Baezner u. August Gardiol, *Über o-Nitrobenzophenon und seine Reduktionsprodukte*. Bei vorsichtiger Reduktion von o-Nitrobenzaldehyd, -acetophenon und -benzophenon erhält man (vgl. z. B. BAMBERGER, ELGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 1611. 3645; C. 1903. II. 35. 1331) *Hydroxylamininderivate*, die durch Säuren leicht in *Anthranile* überführbar sind:

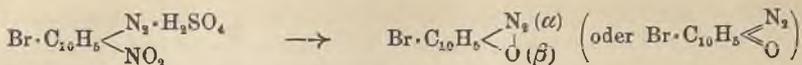


Als Vf. das *o-Nitrobenzophenon* mit Al-Amalgam oder elektrolytisch in A. reduzierten, ging die Reduktion — ähnlich, wie dies WISLICENUS beim o-Nitroacetophenon beobachtet hat — weiter bis zum *o-Hydroxylaminodiphenylcarbinol*, welches sich jedoch zu der Verb. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}$ anhydrierte:



Kristalle aus Bzl.-Lg.; F. 116,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2512—14. 21/7. [10/7.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

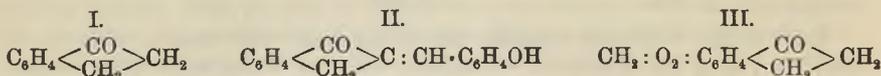
Raphael Meldola und Hugh Gordon Dale, *Notiz über 4-Brom-2-nitro-1(α)-naphthylamin*. Einer der Vf. hat vor mehreren Jahren (J. Chem. Soc. London 61. 765) in Gemeinschaft mit DESCH gefunden, daß oben genannte Verb. unter den gewöhnlichen Bedingungen diazotiert werden kann, u. daß das entstehende Diazoniumsalz bei Ggw. eines Überschusses von H_2SO_4 und in kalter Lsg. beständig ist. Bei Wiederholung der Diazotierung zu einem anderen Zwecke haben die Vf. gefunden, daß beim Verdünnen und Erwärmen der Diazoniumsulfatlsg. eine Umsetzung stattfindet, bei der die Nitrogruppe eliminiert u. ein *Diazoxyd*, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ON}_2\text{Br}$, gebildet wird.



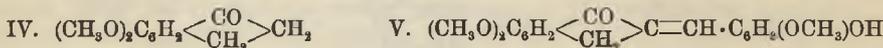
Die Verb. ist identisch mit der von ORTON (Proceedings Chem. Soc. 17. 253) dargestellten Verb. vom F. 132°. Kocht man das Diazooxyd mit Kupferchlorürslg., so geht es über in *1-Chlor-4-brom-2(β)-naphthol*, C₁₀H₆OClBr. Weisse Nadeln aus verd. A. F. 112°. (Proceedings Chem. Soc. 22. 156—57. 16/6.) POSNER.

O. A. Oesterle, *Neue Versuche zur Darstellung von Aloeemodin*. Von der Voraussetzung ausgehend, daß die Aloetinsäure ein Nitroemodin sein könne, hat Vf. diese S. reduziert, die entstandene Hydroaloetinsäure diazotiert u. die Diazogruppe durch sd. A. gegen H ausgetauscht. Er erhielt in der Tat Aloeemodin, doch ließen die Ausbeuten zu wünschen übrig. — Zur Darst. der *Aloetinsäure* wurde Aloin mit der 3¹/₂-fachen Menge konz. HNO₃ übergossen, nach Beendigung der Hauptrk. die M. auf dem Wasserbade, zum Schlufs unter weiterem Zusatz von HNO₃, eingengt, der kristallinisch erstarrende Rückstand mit W. versetzt und ausgewaschen. Die so gewonnene, rohe Aloetinsäure ist in Kalilauge ll., enthält also keine wesentlichen Mengen von Chrysamin- und Pikrinsäure. Die Reduktion wurde in der Weise ausgeführt, daß die rohe Aloetinsäure in die 70—80-fache Menge einer 33%ig. Kaliumsulfhydratlg. eingetragen und die Lsg. zum Schlufs kurze Zeit zum Sieden erhitzt wurde. Die *Hydroaloetinsäure* ist ein blauschwarzes, amorphes Pulver, unl. in k. W., etwas l. in h. W. und sd. A., ll. in Alkalien und Alkalicarbonaten mit tiefblauer Farbe, ohne daß die h. gesättigten Lsgg. beim Erkalten Kristalle abscheiden, l. in konz. H₂SO₄ mit braugelber Farbe; letztere Lsg. scheidet auf Zusatz von W. kein Sulfat, sondern die freie Säure ab. Die Diazoverb. ist in A. ll. (Schweiz. Wehschr. f. Pharm. 44. 509—12. 4/8.) DÜSTERBEHN.

William Henry Perkin jun. und Robert Robinson, *Brasilin und Hämatoxylin*. VIII. Teil. Die Vf. haben folgende Synthesen zur Bestätigung der Brasilin- und Hämatoxylinformel unternommen. *α-Hydrindon* (I.) kondensiert sich leicht mit Salicylaldehyd zu *Salical-α-hydrindon* (II.). *Methylendihydroxy-α-hydrindon* (III.) entsteht aus Methylendihydrokaffeesäure mit PCl₅ und dann mit AlCl₃. Analog entsteht aus Dimethylidihydrokaffeesäure *4,5-Dimethoxy-α-hydrindon* (IV.) u.



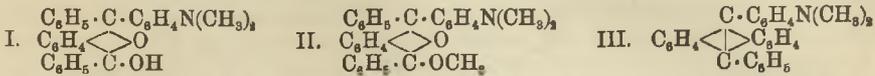
indon (III.) entsteht aus Methylendihydrokaffeesäure mit PCl₅ und dann mit AlCl₃. Analog entsteht aus Dimethylidihydrokaffeesäure *4,5-Dimethoxy-α-hydrindon* (IV.) u.



aus diesem mit Salicylaldehyd *Salicaldimethoxy-α-hydrindon*, bezw. mit p-Methoxysalicylaldehyd *p-Methoxysalicaldimethoxy-α-hydrindon* (V.). Letztere Verb. ist von besonderem Interesse wegen ihrer nahen Verwandtschaft mit *Trimethylbrasilin*. (Proceedings Chem. Soc. 22. 160—61. 16/6. Ausführliches Ref. nach J. Chem. Soc. London später!) POSNER.

J. Pérard, *Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf die Ester der Dialkylaminobenzoylbenzoesäuren*. (Vgl. GUYOT und CATEL, C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 254; C. 1905. I. 679.) Trägt man fein pulverisierten p-Dimethylaminobenzoylbenzoesäuremethylester in kleinen Portionen in die äth. Lsg. eines grossen Überschusses von Phenylmagnesiumbromid ein, zers. nach beendigter Rk. die Mg-Verb. mit W. und neutralisiert die M. sehr genau mit einer S., so erhält man in guter

Ausbeute *p*-Dimethylaminotriphenyloxydihydrobenzofurfuran (I.), schwach gelbliche Nadeln aus Bzl. + A., F. 194°, l. in den KW-stoffen, weniger in den Alkoholen, fast unl. in Ä. und Aceton, unl. in PAe., l. in SS. mit roter Farbe, bildet mit SS.



intensiv rot gefärbte, aus Aceton in feinen Nadeln kristallisierende, gegen W. unbeständige Salze, ferner ein Pikrat vom F. 246° unter Zers. und ein rot gefärbtes Chlorplatinat. Ätherifiziert sich mit der größten Leichtigkeit durch Zusatz einiger Tropfen HCl zu der sd. methyl- oder äthylalkoh. Lsg. *Methyläther* (II.), farblose Prismen aus Bzl. + A., F. 158°. *Äthyläther*, farblose Prismen, F. 169°.

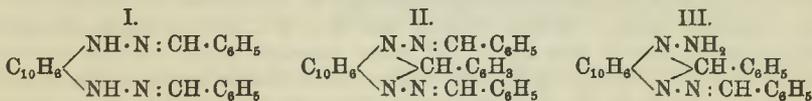
Durch Reduktion des *p*-Dimethylaminotriphenyloxydihydrobenzofurfurans mittels Na-Amalgam in sd. alkoh. Lsg. entsteht *p*-Dimethylamino-*o*-benzhydryltriphenylcarbinol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH}(\text{C}_6\text{H}_5)) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, weiße Kristalle aus A. + Ä., F. 145°, sl. in A., weniger in Ä., fast unl. in Bzl. Verliert in Benzollsg. unter



dem Einfluß einiger cem konz. H_2SO_4 in der Kälte 2 Mol. W. unter B. von *Dimethylaminodiphenylanthracen* (III. oder IV.), mkr., grüne Kristalle aus Bzl. + Lg., F. 298°, l. in Bzl., Eg. und CS_2 , weniger in A., ll. in Pyridin, unl. in Ä. und PAe. Trägt man in die sd. Eg.-Lsg. des *p*-Dimethylamino-*o*-benzhydryltriphenylcarbinols einige Tropfen H_2SO_4 ein, so erfolgt unter Austritt von 1 Mol. W. Ringschluss zu *p*-Dimethylaminotriphenyldihydrobenzofurfuran (V.), weiße Prismen aus Bzl. + A., F. 110°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 237—39. [23/7.*]) DÜSTERBEHN.

Hartwig Franzen, Zur Kenntnis der *N*-amidierten heterocyclischen Verbindungen.

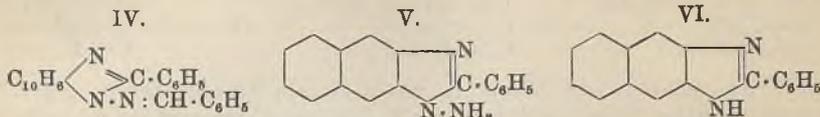
I. Abhandlung. Über das μ -Phenyl-*n*-amino-2,3-naphtoglyoxalin. Das vom Vf. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 266; C. 1905. I. 518) aus dem Dibenzylidenhydraton des 2,3-Naphtylendihydrazins (I.) durch Verb. mit einem weiteren Mol. Benzaldehyd erhaltene Dibenzylidenhydraton des μ -Phenyl-*n*-diamino-2,3-naphtodihydroglyoxalins (II.) erleidet bei der Einw. von Mineralsäuren nicht einfach eine Hydrolyse unter Abspaltung von 2 Mol. Benzaldehyd u. B. des μ -Phenyl-*n*-diamino-2,3-naphtodihydroglyoxalins, sondern es entsteht unter Abspaltung von nur 1 Mol. Benzaldehyd zunächst *Monobenzyliden- μ -phenyl-*n*-diamino-2,3-naphtodihydroglyoxalin* (III.), das aber sehr wenig beständig ist und unter NH_3 -Abspaltung sofort in das



*Benzyliden- μ -phenyl-*n*-amino-2,3-naphtoglyoxalin* (IV.) übergeht. Letzteres gibt mit verd. SS. unter Abspaltung von Benzaldehyd μ -Phenyl-*n*-amino-2,3-naphtoglyoxalin (V.), das nach seiner Formel ein sek., asymm. Hydrazin ist, aber die charakteristischen Rkk. dieser Körperklasse nicht gibt. Vf. setzt sich zur Aufgabe, dieses abweichende Verhalten zu erklären.

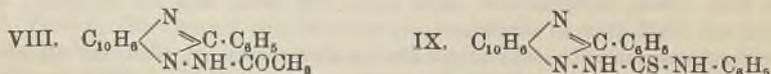
μ -Phenyl-*n*-amino-2,3-naphtoglyoxalin ist eine schwache, trotz der Ggw. eines tertiären N-Atoms und der Hydrazinogruppe nur einsäurige Base, deren Salze schon durch sd. W. zum Teil hydrolysiert werden. Mit aliphatischen Aldehyden, Ketonen, Brenztaubensäure, FEHLINGScher Lsg., HgO , Cyansäure reagiert es nicht; mit aromatischen Aldehyden verbindet es sich allerdings, aber bedeutend schwieriger

als sek., asymm. Hydrazine. Von wss. HNO_2 wird es nicht angegriffen; erst bei längerer energischer Behandlung mit Amylnitrit in salzsaurer Lsg. entsteht das salzsaure Salz des entsprechenden sek. Amins (μ -Phenyl-2,3-naphtoglyoxalin = VI.)



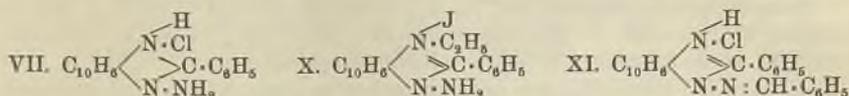
ohne B. von Nitrosamin. Mit Säureanhydriden gibt es Acidylderivate, mit Phenylsenföl das Phenylthiosemicarbazid. — Zur Erklärung des eigentümlichen Verhaltens des Körpers wendet Vf. auf ihn die von BAMBERGER in Bezug auf die Imidazole (LIEBIGS Ann. 273. 267; C. 93. I. 733) entwickelte Theorie an, wonach an dem tertiären N-Atom der Hydrazinogruppe Additionsrkk. nicht mehr eintreten können. Zur Entscheidung zwischen den beiden noch übrigen Angriffspunkten der Additionsrkk. (dem andern tertiären N-Atom und der primären Aminogruppe des Hydrazinrestes) argumentiert Vf. in folgender Weise: Das Benzyliden-p-phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalin bildet Salze und andere Additionsverb. ; da aber die Hydrzone normaler, sek., asymm. Hydrazine keine Salze u. Jodäthylate zu bilden vermögen, kann die Salzbildung etc. bei dem Hydrazon des μ -Phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalins nur am zweiten, tertiären N-Atom angreifen; daraus folgt, daß letzteres auch bei dem freien μ -Phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalin der Fall ist, wodurch sich das Verhalten gegen HNO_2 und Cyansäure erklärt. Rückschließend nimmt Vf. an, daß auch bei sek. asymm. und bei primären Hydrazinen die Salzbildung nicht an der primären, sondern an der tertiären, bezw. sek. Aminogruppe angreift, und interpretiert auf Grund dieser Annahme das Verhalten der Hydrazine gegen HNO_2 .

Darst. des μ -Phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalins: Man suspendiert 10 g Dibenzyliden- μ -phenyl-n-diamino-2,3-naphtodihydroglyoxalin in 200 cem Eg., fügt 3 bis 5 cem konz. HCl zu und kocht bis zur völligen Lsg.; nach dem Abkühlen scheidet sich beim Eingießen in W. das Benzylidenhydrazon des μ -Phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalins aus, das man entweder isoliert oder direkt durch Einleiten von Wasserdampf in Benzaldehyd und das salzsaure Salz des μ -Phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalins zersetzt. Die freie Base $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3$ = V. bildet kleine, etwas bräunliche Blättchen (aus A.), F. 264° unter Zers.; swl. in sd. A., wl. in sd. Aceton. — $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ = VII.; schwach gelbliche Nadelchen aus A., F. 245°; ll. in h. A., wl. in h. W.; wird durch reines W. hydrolysiert. — $(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$: Aus Benzyliden- μ phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalin in h. Eg. und sd. 10⁰/₁₀ig. H_2SO_4 ; feine, schwach gelbe, verfilzte Nadeln (aus A.), F. 240°. — $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot \text{HNO}_2$: schmutzgelbe Nadeln (aus A.), F. 176° unter Schwärzung und heftiger Gasentw.; zll. in sd. A. — *Pikrat*, $\text{C}_{38}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_6$: kleine, gelbe Nadeln (aus A.), F. 205—206° unter Zers.; zll. in sd. A. — $(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$: lehmgelber Nd., unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ = VIII., kurze, farblose, derbe Prismen (aus A.), F. 192°; zwl. in A. — *Phenylthiosemicarbazid*, $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{S}$ = IX.; feine, schmutzgelbe Nadeln (aus Aceton), swl. in sd. A. — *Jodäthylat*,



$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{J}$ = X.; feine, gelbe Nadeln (aus A.), F. 195—196° unter Schwärzung nach vorherigem Sintern und Braunwerden; zll. in sd. A.; gibt mit verd. HCl salzsaures μ -Phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalin.

Benzyliden- μ -phenyl-*n*-amino-2,3-naphtoglyoxalin, $C_{24}H_{17}N_3 = IV.$; B. aus Dibenzyliden- μ -phenyl-*n*-diamino-2,3-naphtodihydroglyoxalin (s. o.); ferner entsteht es durch 12-stdg. Kochen von μ -Phenyl-*n*-amino-2,3-naphtoglyoxalin mit Benzaldehyd und A. Sehr feine, rein gelbe oder braungelbe Nadeln (aus A.), F. 169°; zll. in h. A., ll. in h. Eg., unl. in W. — $C_{24}H_{17}N_3 \cdot HCl = XI.$; feine, hellgelbe Nadeln (aus



A.), sintert bei 210°, ist bei 285° noch nicht geschm.; in A. weniger l. als das freie Hydrazon. — $(C_{24}H_{17}N_3)_2 \cdot H_2SO_4$: feine blafsgebe Nadeln, sintert bei 235°, ist bei 285° noch nicht geschm. — *Pikrat*, $C_{30}H_{20}O_7N_8$, feine, gelbe Nadeln, F. 248—249° unter starker Gasentw. und Schwärzung. — Das *Jodäthylat*, $C_{30}H_{22}N_3J$, entsteht durch 8-stdg. Erhitzen der Base mit Äthyljodid und absol. A. im Rohr auf 100°; feine, gelbe Nadeln (aus A.), F. 218° unter Schwärzung; swl. in sd. A. — *o*-Nitrobenzyliden- μ -phenyl-*n*-amino-2,3-naphtoglyoxalin, $C_{24}H_{16}O_2N_4$, entsteht durch 18-stdg. Erhitzen von μ -Phenyl-*n*-amino-2,3-naphtoglyoxalin, *o*-Nitrobenzaldehyd und A.; goldbraune Nadeln (aus A.), F. 217—218°; swl. in sd. absol. A. — Analog erhält man mit Salicylaldehyd *o*-Oxybenzyliden- μ -phenyl-*n*-amino-2,3-naphtoglyoxalin, $C_{24}H_{17}ON_3$; feine, schwach gelbliche Nadeln, F. 284° unter Schwärzung; äufserst wl. in sd. absol. A.

Durch Reduktion von Benzyliden- μ -phenyl-*n*-amino-2,3-naphtoglyoxalin mit Zinkstaub und Eg. (vgl. FRANZEN, J. f. pr. Chem. [2] 72. 211; C. 1905. II. 1244) entsteht neben Benzylamin und Dibenzylamin μ -Phenyl-2,3-naphtoglyoxalin, $C_{17}H_{13}N_2 = VI.$; Nadelchen oder Blättchen (aus Bzl.), F. 210—211°; sil. in A. u. Essigester, zll. in Bzl., wl. in Lg. — $C_{17}H_{13}N_2 \cdot HCl$: undeutlich kristalline, intensiv gelbe Flocken (aus sd. A.), sintert bei 170°, ist bei 285° noch nicht geschm. — $(C_{17}H_{13}N_2)_2 \cdot H_2SO_4$: flockiger, gelber Nd., swl. in sd. A. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 545—70. 22/6. Heidelberg. Chem. Univ.-Inst.) BLOCH.

F. Carlo Palazzo, *Einwirkung von Hydroxylamin auf den Dimethylpyrondi-carbonsäureester*. (Gaz. chim. ital. 36. I. 596—611. — C. 1905. II. 900. 1184.) ROTH-Cöthen.

F. Carlo Palazzo und N. Salvo, *Einwirkung von Hydroxylamin auf den Acetylmalonsäureester*. (Gaz. chim. ital. 36. I. 612—15. — C. 1905. II. 1185.) ROTH-Cöthen.

F. Carlo Palazzo und E. Carapelle, *Einwirkung von Hydroxylamin auf den Diacetylmalonester*. (Gaz. chim. ital. 36. I. 615—18. — C. 1905. II. 1236.) ROTH-Cöthen.

E. Azzarello, *Einwirkung von Hydroxylamin und von α -Benzylhydroxylamin auf den Trimethyloxykomensäureester*. (Gaz. chim. ital. 36. I. 621—26. — C. 1905. II. 901.) ROTH-Cöthen.

B. Fosse u. A. Robyn, *Einführung der Dinaphtopyryl- und Xanthylradikale in die elektronegativen Moleküle*. Die elektropositiven Radikale $O \langle (C_{10}H_8)_2 \rangle CH$ u. $O \langle (C_6H_4) \rangle CH$ können 1 H-Atom der β -Ketonensäureester, β -Diketone, Malon- und Cyanessigester ersetzen. Die Vereinigung des positiven Radikale mit dem negativen kann erfolgen 1. durch einfaches Erhitzen der äquimolekularen Gemische, z. B. von Xanthidrol u. β -Keton- oder Cyanessigestern, 2. durch Einw. in essigsaurer Lsg., wie z. B. beim Xanthidrol und den β -Diketonen oder beim Dinaphtopyranol und dem Acetessigester, 3. durch doppelte Umsetzung zwischen Dinaphtopyrylbromid u.

den Na-Verbb. der β -Ketonester, β -Diketone, Malon- u. Cyanessigester. Alle diese Körper zerfallen sehr leicht wieder in ihre Komponenten; die Halogenwasserstoffsäuren spalten sie in wss. oder essigsaurer Lsg. in den negativen Körper und das Pyrylsalz. Ob die Bindung zwischen dem elektropositiven und negativen Radikal durch C oder O erfolgt, ist gegenwärtig noch unaufgeklärt.

Dinaphtopyrylacetessigester, $(O\langle[C_{10}H_8]_2\rangle CH)(CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot COOC_2H_5)$, farblose Kristalle, F. 116—118°. — *Xanthylacetessigester*, $(O\langle[C_6H_4]_2\rangle CH)(CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot COOC_2H_5)$, weiße Kristalle, F. 87—89°. — *Xanthyläthylacetessigester*, $(O\langle[C_6H_4]_2\rangle CH)(CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5)$, aus der vorhergehenden Verb., Na u. C_2H_5J , Blättchen, F. 126—127°. — *Xanthylbenzoylessigester*, $(O\langle[C_6H_4]_2\rangle CH)(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot COOC_2H_5)$, weiße Nadeln, F. 80°. — *Dinaphtopyrylacetylaceton*, $(O\langle[C_{10}H_8]_2\rangle CH)(CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3)$, farblose Kristalle, F. 155—157°. — *Xanthylacetylaceton*, $(O\langle[C_6H_4]_2\rangle CH)(CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3)$, weiße Nadeln, F. 141—142°. — *Dinaphtopyrylbenzoylaceton*, $(O\langle[C_{10}H_8]_2\rangle CH)(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3)$, farblose Kristalle, F. 201—204° unter Zers. — *Xanthylbenzoylaceton*, $(O\langle[C_6H_4]_2\rangle CH)(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3)$, weiße Kristalle, F. 171°. — *Dinaphtopyrylmalonester*, $(O\langle[C_{10}H_8]_2\rangle CH)(C_2H_5OOC \cdot CH \cdot COOC_2H_5)$, farblose Kristalle, F. 109—110°. — *Dinaphtopyrylcyanessigester*, $(O\langle[C_{10}H_8]_2\rangle CH)(CN \cdot CH \cdot COOC_2H_5)$, Kristalle, F. 158—159°. — *Xanthylcyanessigester*, $(O\langle[C_6H_4]_2\rangle CH)(CN \cdot CH \cdot COOC_2H_5)$, weiße, sich schwach grün färbende Kristalle, F. 124—126°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 239—42. [23/7.*])

DÜSTERBEHN.

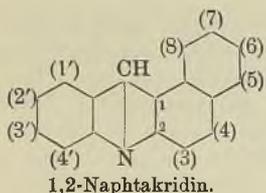
W. Meigen, *Brom-p-aminochinolin*. Nach CLAUS und SCHNELL nimmt in dem durch Bromieren von p-Aminochinolin erhältlichen Brom-p-aminochinolin das Br-Atom nicht, wie erwartet, die *ana*-Stellung ein, da sie beim Ersatz der NH_2 -Gruppe durch Br eine bei 68° schm. Verb. erhielten, die sie als *m-p*-Dibromchinolin ansprachen. Die Oxydierbarkeit des Brom-p-aminochinolins zu einem Br-freien Chinolinazin (MEIGEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 747; C. 1906. I. 1008), die der unwahrscheinlichen Ringschließung von einer β -Stellung zur anderen entsprechen würde, widerspricht der Ansicht von CLAUS und SCHNELL und bestimmte den Vf. zur Wiederholung des Nachweises für die Stellung des Br-Atoms. Die Unters. ergab, daß sich das Br-Atom in der *ana*-Stellung befindet.

Mit E. Nottebohm stellte Vf. Brom-p-aminochinolin nach der Vorschrift von CLAUS und SCHNELL dar; silberglänzende Kristallblättchen mit $2H_2O$, F. 67°, völlig lufttrocken F. 83°; F. der wasserfreien Verb. 127°. Die NH_2 -Gruppe ist durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverb. mit A. nicht, wohl aber über das Hydrazin (Reduktion mit $SnCl_2$ und Kochen des Sn -Doppelsalzes mit Natriumacetat und $CuSO_4$) durch H ersetzbar; es entsteht *ana*-Bromchinolin. Letzteres gibt ein Nitroprod. vom F. 136°, das durch Reduktion und Ersatz der NH_2 -Gruppe durch Br *o-ana*-Dibromchinolin, F. 127°, liefert. Die FF. der erhaltenen Körper lagen etwas tiefer als die der reinen Verb., was durch die leichte Ersetzbarkeit des Br in den Br-Derivaten des Chinolins durch Cl begründet ist (HOWITZ, WITTE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1260; C. 1905. I. 1409).

Die Konstitution des Brom-p-aminochinolins stellte Vf. noch auf folgendem Weg sicher: Beim Nitrieren von *ana*-Bromchinolin erhält man neben viel *o*-Nitroverb., die nur schwach basisch ist und sich beim Verdünnen der Reaktionsfl. schon zum größten Teil ausscheidet, wenig *p*-Nitro-*ana*-bromchinolin, das erst bei der Neutralisation mit NH_3 ausfällt. Letzteres gibt mit Fe und Essigsäure (zur Vermeidung eines Br-Austausches reduziert man nicht mit $SnCl_2$) ein mit dem durch Bromieren von p-Aminochinolin erhältlichen identisches *Aminobromchinolin*. — Beim Diazotieren des Brom-p-aminochinolins in bromwasserstoffsaurer Lsg. und Verkochen der Diazoverb. mit Cu_2Br_2 erhält man weiße Nadelchen eines sublimierbaren Dibromchinolins, $C_9H_8NBr_2$, F. 80—81°, das *p-ana*-Dibromchinolin

sein muß, für das bisher der F. 135° angegeben wurde. Die Verb. ist auch aus *p*-Bromchinolin durch Nitrierung, Reduktion der Nitroverb. mit Fe und Essigsäure und Ersatz der NH₂-Gruppe nach SANDMEYER durch Br darstellbar. — (C₉H₆NBr₂)₂, H₂PtCl₆, Kristalle. — *Jodmethylat*, aus *p*-ana-Dibromchinolin und Methyljodid durch 1-stdg. Erhitzen im Rohr auf 120°, gelbe Nadelchen aus h. W., F. 250°. — Mit rauchender HNO₃ und konz. H₂SO₄ liefert *p*-ana-Dibromchinolin *o*-Nitro-*p*-ana-dibromchinolin, lange, schwach gelbliche Nadeln (aus A.), F. 196°. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 248—53. 24/2. Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

C. Baezner u. J. Georgiew, Überführung von *o*-Nitro- und *o,p*-Dinitrobenzylchlorid in Akridinderivate. Durch Reduktion des *o,p*-Dinitrobenzylchlorids, (NO₂)₂·C₆H₃·CH₂Cl, bei Ggw. von β -Naphthol entsteht nach BAEZNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3082; C. 1904. II. 1474) das *3'*-Amino-1,2-naphtakridin, wobei durch einige Modifikationen der älteren Darstellungsmethode die Ausbeute auf 80—85% der Theorie gesteigert werden kann. — Chlorhydrat. Rote Nadelchen; in W., verd. SS. und A. mit orangeroter Farbe u. grüner Fluoreszenz l. — *Acetylderivat*, C₁₉H₁₄ON₂. Gelbe Nadelchen aus Nitrobenzol und wenig Toluol; F. 267°; ll. in A., Essig- und verd. Mineralsäuren; unl. in Bzl., Ä., W.; die orangegelbe alkoh. Lsg. fluoresziert stark violettblau. — Chlorhydrat. Gelb; in W., A., verd. SS. mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz l. — Pt-Salz, (C₁₇H₁₂N₂·HCl)₂PtCl₄. Braunrot; wl.; alkoh. Lsg. orangerot mit grüner Fluoreszenz. — ZnCl₂-Doppelsalz, (C₁₇H₁₂N₂·HCl)₂ZnCl₂. Rote Nadelchen; ll. in W., A.; die verd. orangegelben Lsgg. fluoreszieren stark grün. — Chromat, C₁₇H₁₂N₂·H₂CrO₄. Braunrot, unl. — Durch 7 bis 8-stünd. Erhitzen mit der 10-fachen Menge 10%ig.



verd. H₂SO₄ auf 200—210° geht die Aminoverb. in *3'*-Oxy-1,2-naphtakridin, C₁₇H₁₁ON, über; gelbliche Nadelchen aus Nitrobenzol; schm. unscharf gegen 300—301°; unl. in Ä., Bzl., Lg.; wl. in A. mit orangegelber Farbe und grüner Fluoreszenz; sll. in Nitrobenzol, Anilin; die braungelben, alkal. Lsgg. scheiden beim Erwärmen infolge Dissociation der Salze das freie Oxynaphtakridin ab, das sich in der Kälte wieder l.; die gelbe Lsg. in konz. H₂SO₄ fluoresziert grün. — Chlorhydrat, C₁₇H₁₁ON·HCl. Rote Kristalle aus HCl-haltigem A.; ll. in W., A., Eg. mit orangeroter Farbe und grüner Fluoreszenz; die roten Lsgg. in konz. H₂SO₄ und h. konz. HCl fluoreszieren stark grün. — *Acetylderivat*, C₁₇H₁₀N(O·COCH₃). Nadelchen aus Methylalkohol; F. 160°; l. in Bzl., Eg.; die verd. alkoh. Lsgg. fluoreszieren violett; bildet gelbe Salze; wird von Alkalien leicht verseift. — *Benzoylderivat*, C₂₄H₁₅O₂N. Gelbe Nadelchen aus A.; F. 186,5—187°; l. in Nitrobenzol, Eg., Chlf. mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz; wl. in Ä.; die alkoh. Lsgg. fluoreszieren violett; Lg. in konz. H₂SO₄ gelb mit grüner Fluoreszenz; ebenso verhalten sich die Lsgg. der gelben Salze in A. — *3'*-Amino-7-oxy-1,2-naphtakridin, C₁₇H₁₂ON₂, scheidet sich bei der Reduktion von *o,p*-Dinitrobenzylchlorid mit SnCl₂ + HCl in Ggw. von 2,7-Dioxy-naphtalin in granatroten Kristallen des Zinndoppelsalzes ab; zerlegt man letzteres mit h. W., so erweist sich nur ein Teil des Prod. als in NaOH l., während der Rest aus einem alkal. unl., durch Kondensation von 1 Mol. Dioxy-naphtalin mit 2 Mol. Dinitrobenzylchlorid hervorgegangenen Diakridin besteht. Das Aminooxynaphtakridin wird aus dem alkal. Filtrat durch wenig Essigsäure gefällt. Ausbeute ca. 58% der Theorie. Orangegelbe Nadelchen aus Nitrobenzol; F. 180°; ll. in Nitrobenzol, Anilin; wl. in Bzl., Toluol mit gelber Farbe und blaugrüner Fluoreszenz, in w. W., A. mit orangeroter Farbe und grüner Fluoreszenz; aus den roten Lsgg. in konz. Mineralsäuren fällt W. die ebenfalls roten Salze. — Chlorhydrat, C₁₇H₁₁ON₂·

HCl. In W., A., Eg. mit orangeroter Farbe und orangegrüner Fluoreszenz l.; Lsg. in konz. H_2SO_4 orangerot, in konz. HCl und HNO_3 rot; färbt tannierte Baumwolle orangebraun. — *N-Acetylderivat*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$. Gelbe Nadelchen aus Nitrobenzol; F. 233—285°; unl. in Ä., Lg., Bzl; ll. in A. mit orangeroter Farbe und grüner Fluoreszenz; l. in Alkalien; wird durch SS. leicht verseift. — *O,N-Dibenzoylderivat*, $C_{31}H_{30}O_2N_2$. Bronzgelbe Nadeln aus Nitrobenzol; F. 212—215°; wl. in Alkoholen mit orangeroter Farbe und grüner Fluoreszenz, in Bzl. u. Toluol mit gelber Farbe und blauvioletter Fluoreszenz; unl. in Alkalien; die dunkelbraune Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert grün u. färbt sich auf Zusatz von W. rot; die gelblichen Lsgg. in konz. HCl u. HNO_3 liefern beim Verdünnen gelbe Salze; beim Erhitzen färben sie sich rot, und W. fällt dann ebenfalls rote Salze. — Wird das Aminoxyderivat mit 10%ig. H_2SO_4 6 Stdn. auf 190—205° erhitzt, so entsteht *3',7-Dioxy-1,2-naphtakridin*; braune Schüppchen; swl., außer in Alkalien. — *Dibenzoylderivat*, $C_{31}H_{16}O_4N$. Kristalle aus A.; F. 198—201°. — *3',7-Diamino-1,2-naphtakridin*, $C_{17}H_{13}N_2$, bildet sich zu 64—65% der Theorie, neben dem in Alkalien l. *3'-Amino-7-oxy-1,2-naphtakridin*, durch Reduktion von o,p-Dinitrobenzylchlorid in Ggw. von 7-Acetylamino-2-naphtol. Hellbraune Nadelchen aus Nitrobenzol + Toluol; F. 180°; sll. in Eg. mit weinroter Farbe; die braunrote Lsg. in viel A. fluoresziert grün; die intensiv roten Salze färben tannierte Baumwolle braunrot.

(Mitbearbeitet von A. Gardiol.) Wird *o-Nitrobenzylchlorid* unter Zusatz von *2,6-Dioxy-naphtalin* mittels $SnCl_2 + HCl$ reduziert, so erhält man das *6-Oxy-1,2-naphtakridin*, $C_{17}H_{11}ON$. Kristalle aus Nitrobenzol; F. 212°; unl. in Ä., Bzl., wl. in A., ll. in w. Nitrobenzol, Eg.; ll. in verd. NaOH mit orangegelber Farbe. — Chlorhydrat, $C_{17}H_{11}ON \cdot HCl$. Wl. in W., A., ll. in Eg. — Analog entstand mit o,p-Dinitrobenzylchlorid das *3'-Amino-6-oxy-1,2-naphtakridin*, $C_{17}H_{12}ON_2$. Mkr., gelbbraune Nadelchen aus Nitrobenzol; F. 218—220°. — *Acetylderivat*. Kristalle aus Bzl.; F. 263°. — Chlorhydrat, $C_{17}H_{12}ON_2 \cdot HCl$. F. 168°; mit roter Farbe ll. in W. und A., schwerer in Eg. — Das *2,3-Dioxy-naphtalin* lieferte mit den Reduktionsprodd. des o-Nitro- u. o,p-Dinitrobenzylchlorids in Alkalien unl. Diakridinderivate; wurde es aber mit Dimethylsulfat in alkal. Fl. zuvor in *2-Oxy-3-methoxynaphtalin* (Nadelchen aus Lg.; F. 65°; Kp. 285°) umgewandelt, so verlief die Kondensation mit Dinitrobenzylchlorid in $SnCl_2$ -Lsg. normal unter B. von *3'-Amino-3-methoxy-1,2-naphtakridin*, $C_{17}H_9N(NH_2)(OCH_3)$, welches über das durch k. konz. HCl innerhalb einiger Tage wieder verseifbare Acetylderivat gereinigt wurde. Gelbe Kristalle aus Toluol; F. 137°; Lsg. in konz. H_2SO_4 orangebraun mit starker, grüner Fluoreszenz; l. in Bzl. mit orange-, in Toluol mit hellgrüner Farbe; die Lsgg. in w. A., sowie in viel Ä. fluoreszieren grün. Das Chlorhydrat schm. bei 212°. — *3'-Acetylamino-3-methoxy-1,2-naphtakridin*, $C_{20}H_{16}O_2N_2$. Kristalle aus Methylalkohol; F. 187°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2438—47. 21/7. [5/7.] Genf. Univ.-Lab.)

STELZNER.

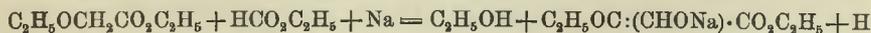
A. Ladenburg, *Über das Isoconiin und die Synthese des Coniins*. Die Charakterisierung des Isostilbazolins (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3688; C. **1904**. II. 1508) als chemisches Individuum veranlafte den Vf., auch das *Isoconiin* (LADENBURG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 854; **29**. 2706; C. **93**. I. 890; **97**. I. 50; WOLFFENSTEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2615; **29**. 1956; C. **94**. II. 764; **96**. II. 495) in reinem Zustande zu gewinnen. Hierfür wurde bei neueren, in größerem Mafsstabe ausgeführten Verss. die Kristallisation des d-weinsauren Salzes benutzt, um das r- und l-Coniin zu entfernen, und die Behandlung des Pt-Doppelsalzes mit Ä.-A. zur Trennung von d-Coniin. Das auf diesem Wege gewonnene Isoconiin zeigte ein nicht ganz konstantes, aber stets höheres Drehungsvermögen als das d-Coniin. Die gleiche Beobachtung hatte der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 858. 3062; C. **94**. I. 870; **95**. I. 69; vgl. WOLFFENSTEIN, l. c.; SCHOLTZ, Ber. Dtsch. chem. Ges.

38. 595; C. 1905. I. 750) bereits früher gemacht; sie führte ihn zu der Annahme, daß das Drehungsvermögen des d-Coniins infolge Verunreinigung mit Isoconiin herabgedrückt werde. Diese Annahme ist nach dem jetzigen Befund, wonach das Isoconiin stärker als das d-Coniin dreht, ausgeschlossen. In dem synthetischen Coniin liegt das Isoconiin vor. Es ist ein Isomeres des d-Coniins u. gleicht diesen in fast allen Eigenschaften, unterscheidet sich aber von diesen durch sein höheres Drehungsvermögen. — Die von dem Vf. aufgestellte Theorie des dreiwertigen, asymmetrischen N ist hiermit sichergestellt.

Während früher durch Erhitzen von Pikolin und Paraldehyd im Rohr auf 250 bis 260° direkt das Allylpyridin gewonnen wurde, hat der Vf. jetzt durch Erhitzen molekularer Menge von α -Pikolin und Paraldehyd mit dem gleichen Volumen W. im Autoklaven auf 150° zunächst das *Methylpikolyalkin*, $C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, Kp₁₃. 116—120°, dargestellt. Dieses gab bei 10-stdg. Erhitzen mit rauchender HCl auf 185° ein Gemenge von *Allylpyridin* (*Isoallylpyridin*), $C_5H_4N \cdot CH : CH \cdot CH_3$, und *Chlorpropylpyridin*, $C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$. Bei der Reduktion des Gemenges mit Na und absol. A. entsteht das *racemische Coniin*, $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus dem durch Weinsäure das *Isoconiin*, $C_8H_{17}N$, erhalten wurde. — *Isoconiin*, Kp. 167° (korr.), D^{17}_D 0,8472, $[\alpha]_D = 19,2$ (Mittel). — $C_8H_{17}N \cdot HCl$. F. 221—222°. — $(C_8H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. F. 174°. — $C_8H_{17}N \cdot C_4H_9O_6 + 2H_2O$. F. 54—55° (lufttrocken). — Die kristallographische Unters. des Pt-Salzes und des Bitartrats zeigte für diese Körper dieselben Formen und Winkel wie die entsprechenden Salze des d-Coniins. — Bei 8-stdg. Erhitzen mit KOH auf 240—248° ging das Isoconiin teilweise in *d-Coniin* über, das aus dem Gemenge als Pt-Salz isoliert wurde. — Beim 8-stdg. Erhitzen des Isoconiins ohne Zusatz von KOH auf 290—300° entstand fast reines *d-Coniin*. Hiermit ist die vollständige Synthese des d-Coniins durchgeführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2486—91. 21/7. [2/7.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

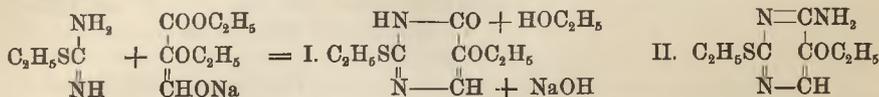
E. Léger, *Über die Konstitution des Hordenins*. (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 108; C. 1906. I. 565.) $KMnO_4$ oxydiert das Hordenin in saurer und alkal. Fl. lediglich zu Oxalsäure, ebenso Chorsäure. Bei der Oxydation mittels HNO_3 in der Hitze entsteht ein Gemisch von Prikrin- u. Oxalsäure. Unterwirft man eine Lsg. des in farblosen Nadeln kristallisierenden Hordeninmethylhydrats der Dest. nach HOFMANN, so erhält man Trimethylamin, eine geringe Menge eines farblosen, in W. untersinkenden, mit Wasserdämpfen flüchtigen Öles von angenehmem, aromatischem Geruch und einen amorphen Rückstand von Phenolcharakter. Die beiden letzteren Körper wird Vf. später näher untersuchen. Auf Grund der Resultate der vorliegenden Arbeit erteilt Vf. dem Hordenin vorläufig die Konstitution $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 234—36. [23/7.*]) DÜSTERBEHN.

Treat B. Johnson u. Elmer V. Mc Collum, *Untersuchungen über Pyrimidine: Über Methoden zur Synthese von Isobarbitursäure und 5-Oxycytosin*. (14. Mitteilung.) CONRAD (LIEBIGS Ann. 219. 28) hat gezeigt, daß Äthylglykolsäureäthylester in Bzl. bei Ggw. von Na eine innere Kondensation erleidet und in das Na-Salz des α, γ -Diäthoxyacetessigsäureäthylesters übergeht. Analog kondensiert sich Äthylglykolsäureester mit Ameisensäureäthylester entsprechend der Gleichung:



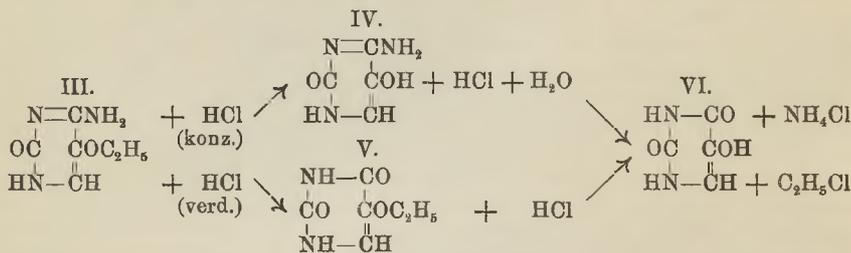
unter B. des Na-Salzes des α -Äthoxy- β -oxyakrylsäureäthylesters. (Auch mit Phenoxyessigsäureester kondensiert sich Ameisensäureester bei Ggw. von Na, wobei quantitativ das Na-Salz des α -Phenoxy- β -oxyakrylsäureesters gebildet wird. Vff.

beabsichtigen, Ameisensäureester noch mit anderen Glykolsäureestern zu kondensieren und die Rkk. dieser neuen Klasse substituierter Akrylsäureester zu untersuchen.) Wird das Na-Salz des α -Äthoxy- β -oxyakrylsäureesters in wss. Lsg. mit der ber. Menge Pseudoäthylthioharnstoff versetzt, so entsteht 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin (I). Dieses Merkaptopyrimidin geht beim Erhitzen mit HCl

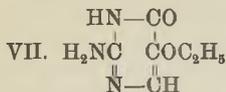


praktisch quantitativ in Isobarbitursäure (VI.) über. Als Zwischenprod. wird dabei zunächst unter Abspaltung von Merkaptan 2,6-Dioxy-5-äthoxy-6-oxypyrimidin (V.) gebildet.

Die einzige bisher bekannte Methode zur Darst. von Isobarbitursäure ist die von BEHREND (LIEBIGS Ann. 229. 39) angegebene Methode der Reduktion von Nitrouracil mit Sn und HCl. Diese eignet sich nicht zur Darst. größerer Mengen, weil nur 30–45% Ausbeute an Isobarbitursäure erhalten werden, während der Rest des Nitrouracils in Aminouracil übergeführt wird. 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin geht beim Erwärmen mit POCl_3 glatt in 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin über, das beim Erhitzen mit konz. alkoh. NH_3 in theoretischer Ausbeute 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-aminopyrimidin (II.) gibt. Von besonderem Interesse ist das Verhalten dieses Aminopyrimidins gegen HCl. Durch mehrere Zwischenstufen geht es beim Erwärmen mit HCl in Isobarbitursäure über. Zunächst wird Merkaptan abgespalten und 2-Oxy-5-äthoxy-6-aminopyrimidin (5-Äthoxycytosin) (III.) gebildet. Dieses reagiert je nach der Konzentration der HCl in zweierlei Weise. Bei Einw. konz. S. wird die C_2H_5 -Gruppe als $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ abgespalten und 2,5-Dioxy-6-aminopyrimidin (5-Oxycytosin) (IV.) gebildet, während bei Einw. verd. S. neben NH_4Cl 2,6-Dioxy-5-äthoxy-6-aminopyrimidin (V.) entsteht. Beide Verb. werden durch überschüssige HCl in Isobarbitursäure (VI.) übergeführt:



Das Na-Salz des α -Äthoxy- β -oxyakrylsäureesters kann auch zur Darst. von 5-Oxyderivaten des Isocytosins (WHEELER und JOHNSON, Amer. Chem. J. 29. 492; C. 1903. I. 1310) benutzt werden. Mit Guanidin kondensiert es sich zu 2-Amino-5-äthoxy-6-oxypyrimidin (5-Äthoxyisocytosin) (VII.).



Experimentelles. Na-Salz des α -Äthoxy- β -oxyakrylsäureäthylesters, $\text{NaO}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. B. Ä., der die ber. Menge Na enthält, wird langsam mit einem Gemisch äquimol. Mengen Ameisensäureäthylester u. Äthylglykolsäureäthylester versetzt. Das hygroskopische und in Ä. unl. Salz wurde nicht isoliert. Für die weiteren Kondensationen wurde eine wss. Lsg. des Rückstandes benutzt, der nach dem Verdunsten des Ä. im partiellen Vakuum zurückbleibt. — 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (I.). B. 80 g HBr-Salz des Pseudoäthylthioharnstoffs wird in ca. 150 ccm k. W. gelöst, eine konz. wss. Lsg. der dimolekularen Menge Na-Salz des α -Äthoxy- β -

oxyakrylsäureesters u. eine Lsg. der äquimol. Menge KOH (24,5 g) in 50 ccm W. zugesetzt. Das Gemisch wird 1 Stde. lang bei gewöhnlicher Temp. stehen gelassen und dann 1 Stde. lang auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Essigsäure, unter Vermeidung eines Überschusses, angesäuert. Rhombenförmige Prismen (aus A.), F. 169°, wl. in h., unl. in k. W. Das Merkaptoradikal ist sehr fest gebunden und kann nicht in der üblichen Weise durch Kochen mit HCl abgespalten werden. Bei 4 stdg. Erhitzen mit 20%iger HCl auf 150—155° wird eine kristallinische Substanz erhalten, die wahrscheinlich ein Gemisch von Isobarbitursäure und 2,6-Dioxy-5-äthoxy-pyrimidin darstellt. Bei 3 stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf 145—155° wird glatt *Isobarbitursäure*, $C_4H_4O_3N_2$ (VI.), (körnige Kristalle, die sich bei ca. 300° ohne zu schmelzen zers.) gebildet. — Beim Erwärmen von 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin mit $POCl_3$ wird zunächst eine Doppelverb. von $POCl_3$ u. Chlorpyrimidin erhalten, die von k. W. nicht verändert wird, sondern erst bei Einw. von h. W. *2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin*, $C_8H_{11}ON_2S$ Cl, gibt. Prismen (aus Lg.), F. 46°, l. in k. A., Bzl., kann stundenlang, ohne dafs Veränderung eintritt, mit W. gekocht werden. Bei 3 stdg. Erwärmen mit überschüssigem, konz., alkoh. NH_3 auf 150—160° entsteht *2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-aminopyrimidin*, $C_8H_{13}ON_2S$ (II.), rhombenförmige Prismen (aus W. oder A.), F. 105°, unl. in k. W. und A. — Wird das Aminopyrimidin mit 20%ig. HCl 4 Stdn. lang auf 150—160° erhitzt und das Reaktionsgemisch auf $\frac{3}{4}$ seines Volumens eingedampft, so scheidet sich zunächst etwas Isobarbitursäure aus. Das saure Filtrat wird auf ein geringes Volumen eingedampft und gibt dann *2,6-Dioxy-5-äthoxy-pyrimidin*, $C_6H_8O_3N_2$ (V.). Strahlenförmig angeordnete Aggregate von Prismen (aus W.), die sich bei ca. 220° bräunen u. bei 260—280° (je nach Art des Erhitzens) unter Aufbrausen zers.; unl. in SS. Wird die Mutterlauge vom 2,6-Dioxy-5-äthoxy-pyrimidin bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen, so hinterbleibt ein kristallinischer Rückstand, aus dessen wss. Lsg. sich beim Zusatz von NH_3 *2-Oxy-5-äthoxy-6-aminopyrimidin (5-Äthoxycytosin)*, $C_6H_9O_3N_3$ (III.), ausscheidet. F. 300° (scharf), ll. in warmem W. Pikrat, $C_6H_9O_3N_3 \cdot C_6H_5O_7N_3$, verzweigte Kristalle, F. 229—231° bei langsamem Erhitzen. — Wird 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-aminopyrimidin mit konz. HCl 2 Stdn. lang auf 150° erhitzt, das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade zur Sirupkonsistenz eingedampft, in 10 ccm W. gelöst und mit NH_3 versetzt, so erhält man *2,5-Dioxy-6-aminopyrimidin (5-Oxycytosin)*, $C_4H_5O_3N_3$ (IV.). Prismatische Kristalle, die unterhalb 280° nicht schmelzen. Pikrat, $C_4H_5O_3N_3 \cdot C_6H_5O_7N_3$, kreuzförmig angeordnete Prismen, die oberhalb 220° sintern, sich oberhalb 240° langsam zers., aber bei 270° nicht aufbrausen. Bei 3 stdg. Erhitzen des Merkaptopyrimidins mit konz. HCl auf 150—160° wird hauptsächlich Isobarbitursäure gebildet.

Analog wie die entsprechende Äthylmerkaptoverb. wurde *2-Methylmerkapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin*, $C_7H_{10}O_2N_2S$, dargestellt. Gedrungene Prismen (aus A. oder W.), F. 190°, unl. in k. W.

Mit Carl O. Johns. *2-Amino-5-äthoxy-6-oxypyrimidin*, $C_6H_9O_3N_3$ (VII.). B. 82 g Guanidincarbonat werden in W. gelöst und mit einer Lsg. von 150 g $Ba(OH)_2$ versetzt. Das Filtrat wird einer wss. Lsg. von 90 g Na-Salz des α -Äthoxy- β -oxyakrylsäureesters zugesetzt. Nach 24 stdg. Stehen wird mit Essigsäure neutralisiert, die Lsg. auf dem Dampfbade konz. und die Base mit einer k., gesättigten $HgCl_2$ -Lsg. gefällt. Das Hg-Salz wird mit H_2S zers., das Filtrat zur Trockne verdampft und die wss. Lsg. des Rückstandes nach der Entfärbung mit Tierkohle mit NH_3 versetzt. Die in verschobenen Prismen sich ausscheidende Base bildet ein swl. Sulfat, $(C_6H_9O_3N_3)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, aus dem beim Digerieren mit Wasser und $BaCO_3$ die freie Base in reinem Zustande erhalten wird. Mikroskopische Prismen (aus W.), F. 243°. (Journ. of Biol. Chem. 1. 437—49. Juni. Sheffield Lab. of Yale Univ.)

ALEXANDER.

Carl Neuberg, *Zur Kenntnis des Tryptophans*. Bei der Darst. von Tryptophan nach HOPKINS und COLE erleichtert folgende vom Vf. vorgeschlagene Modifikation die Beschaffung eines reinen Materials. Bei der zweiten Fällung mit Merkurisulfat werden die ersten, fast allein aus Cystin-, resp. Cystein-Hg bestehenden Anteile verworfen, das Filtrat mit H_2S behandelt, dessen Überschuss ausgetrieben. Dann wird mit Bleicarbonat im Überschuss (bei Anwendung von 1 kg Kasein 100 g $PbCO_3$ oder PbO) versetzt und $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, NH_3 bis zum Auftreten schwachen NH_3 -Geruches hinzugefügt und noch $\frac{1}{4}$ Stunde erwärmt. Nach dem Erkalten fällt man gel. Pb mit H_2S und verdampft auf dem Wasserbad. Ohne Verfärbung scheidet sich nun beim Einengen Tryptophan rein weiß ab. Nach diesem Verf. gewonnenes schon analysenreines Tryptophan kann man ohne Einbuße aus W. oder verd. A. umkristallisieren. Ausbeute: 7–8 g aus 1 kg gut verdaulichem Kasein. (Charité-Ann. 30. Sep. v. Vf.) RONA.

Physiologische Chemie.

Stefano Mancini, *Untersuchungen über die im Organismus an das Nukleoprotein gebundene Pentosenmenge und Beitrag zur Pathogenese der chronischen Pentosurie*. Die Unterss. des Vfs. zeigen, daß weder Hunger, noch Pankreasexstirpation, noch Vergiftung mit Phloridzin oder mit Phosphor die an Nukleoprotein gebundene Pentosenmenge vermindern können. Bei normalen Hunden wurde an *l*-Xylose gefunden (Best. nach COUNCLER-KRÖBER) im Mittel in der Leber 0,1237%, im Muskel 0,0327%, im Pankreas 0,3366%, in der Milz 0,0834%, in der Niere 0,0772%, im Gehirn 0,0357%, im Darm 0,0612%. — Bei pankreaslosen Hunden im Mittel in der Leber 0,131% *l*-Xylose, im Muskel 0,0394%; bei phloridzindiabetischen Hunden im Pankreas 0,4150%, in der Milz 0,0951%, in der Niere 0,0891%, im Gehirn 0,0371%. Bei mit Phosphor vergifteten und hungernden Hunden in der Leber 0,1371%, im Muskel 0,0501%, im Pankreas 0,4151%, in der Milz 0,0801%, Niere 0,0841%, im Gehirn 0,0411%. (Die Prozente sind auf die frische Substanz bezogen.) — Die Organpentose ist nach aller Wahrscheinlichkeit nicht die, die im Harn bei der Pentosurie gefunden wird. (Arch. d. Farmacol. sperim. 5 309–27 u. 337–50. Juli-August [März]. Siena. Clinica medica generale della R. Univ.) RONA.

M. Tswett, *Physikalisch-chemische Studien über das Chlorophyll. Die Adsorptionen*. Vf. prüfte das Verhalten verschiedener Lösungsmittel gegen die Blattfarbstoffe. Als Untersuchungsobjekte dienten *Plantago*-Arten und *Lamium album*. Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Aceton, Acetaldehyd, Ä., Chlf. lösen sowohl bei frischen, als bei trockenen Blättern alle Farbstoffe gleichmäßig und reichlich auf. — Durch PAe. und Petroleumbenzin werden außer Karotin nur Spuren anderer Farbstoffe gelöst. Gekochte oder nur bei höherer Temperatur erwärmte Gewebe liefern grüne Auszüge. — Bzl., Xylol, Toluol, Schwefelkohlenstoff stehen in ihrer Wirkg. auf die Blattfarbstoffe zwischen den beiden erwähnten Gruppen von Lösungsmitteln. — Es genügt, dem PAe. etwas absol. A. (10% für frische, 1% für trockene Blätter) oder Aceton oder Ä. zuzusetzen, um eine schön grüne Lsg. zu erhalten. Der A. wirkt hier physikalisch, nicht chemisch, indem die Adsorption der Farbstoffe, die mechanische Affinität der Stoffe zum Chloroplastenstroma durch A. oder Ä. — nicht aber durch PAe. — überwunden wird. Für diese Auffassung spricht auch die Tatsache, daß Zellulose (Filterpapier), wie auch alle in Petrolkohlenwasserstoffen unl. festen Körper, die Chlorophyll adsorbieren, in feinem, pulverförmigem Zustande angewandt, dessen PAe.-Lsg. teilweise oder vollständig entfärben. Vf. gibt eine Übersicht der daraufhin untersuchten Körper (cf. Original).

— Wird die petrolätherische Chlorophyllsg. mit dem Adsorptionsmittel zusammen geschüttelt, so reißt letzteres die Farbstoffe nieder, und bei einem gewissen Überschuß desselben bleibt nur Karotin in Lsg., das der Adsorption entgeht. Der grüne Nd. wird mit PAe. sorgfältig ausgewaschen, dann mit alkoholhaltigem PAe. behandelt, wodurch man eine schöne grüne Lsg. erhält, die mit 80%ig. A. entmischt werden kann. Die petrolätherische Phase (blaugrün) enthält hauptsächlich die Chlorophylline, die unteren, gelben Phasen vornehmlich die Xantophylle. Näheres über die Trennung der Farbstoffe, wie über die chromatographische Methode des Vfs. cf. Original. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 24. 316—23. 25/7. [21/6.] Warschau. Pflanzenphysiolog. Inst. der Univ.) RONA.

Wyndham R. Dunstan, T. A. Henry und S. J. M. Auld, *Cyanbildung in Pflanzen. IV. Teil. Das Vorkommen von Phaseolunatin im gewöhnlichen Flachs (Linum usitatissimum)*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London 72. 285; C. 1903. II. 1333.) Zur Isolierung des Glucosids werden Stamm, Blätter u. Wurzel von *Linum usitat.* bei 40° getrocknet, gepulvert und mit 90%ig. A. extrahiert, der A. zum größten Teil abdestilliert, der Rückstand in W. gegossen, dekantiert, mit Bleiacetat entfärbt, mit H₂S behandelt und bei vermindertem Druck bis zum Sirup eingedampft. Der Sirup wird in A. gel., in die 6-fache Menge Ä. eingegossen, von der ausgeschiedenen Dextrose und Kaliumnitrat abfiltriert, der Ä. abgedampft, der Rückstand wieder in A. gel. und in Ä. gegossen, von der ausgeschiedenen Dextrose mit wenig Glucosid abfiltriert, abgedampft. Nach wenigen Tagen scheiden sich aus dem Sirup massenhaft in Rosetten geordnete Nadeln, die, aus A. umkristallisiert, mit dem aus dem *Phaseolus lunatus* gewonnenen *Phaseolunatin* identisch sind. F. 133° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = -27,4^\circ$, in A. bei 15°; von bitterem Geschmack. Gewonnen wurden 0,3 g. — Die Hydrolyse des Glucosids mit 10%ig. HCl lieferte Blausäure und Aceton. — Aus den gereinigten Extrakten des Flachses konnte ein bei 78—80° schmelzender, FEHLINGSche Lsg. nicht reduzierender, schwach rechtsdrehender Zucker (Raffinose?) in geringen Mengen isoliert werden. Das Enzym wurde durch Maceration fein zerkleinerter Linsensamen mit W. präpariert. Dieser Extrakt spaltet — wie Emulsin — Amygdalin und Salicin und hydrolysiert, zu einer wss. Lsg. eines Flachsextraktes hinzugefügt, schnell das darin enthaltene *Phaseolunatin* unter B. von Aceton und Blausäure. Wahrscheinlich ist sowohl im *Phaseolus lunatus*, als im Flachssamen dasselbe emulsinartige Enzym enthalten. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie B. 145—52. 7/8. [10/5.*] Imperial Inst. Scientific Department.) RONA.

Wyndham R. Dunstan, T. A. Henry und S. J. M. Auld, *Cyanbildung in Pflanzen. V. Teil. Das Vorkommen von Phaseolunatin in Cassava (Manihot Aipi und Manihot utilissima)*. Die getrocknete Wurzel von Cassava lieferte nach Extraktion mit A. und Hydrolyse des alkoh. Rückstandes mit HCl ca. 0,009%, die getrocknete Rinde 0,035% Blausäure. Die Isolierung des *Phaseolunatins*, wie dessen Hydrolyse und die Präparation des Enzyms geschah wie bei *Linum usit.* (siehe vorsteh. Ref.). Cassava enthält nach den Unterss. der Vff. ebenfalls ein Blausäure lieferndes Glucosid, wie auch ein Enzym, das befähigt ist, das Glucosid zu spalten. Das Auftreten eines und desselben Glucosids, des *Phaseolunatins*, in so verschiedenen Pflanzen wie *Phaseolus lunatus*, *Linum usit.* und *Manihotarten* ist bemerkenswert. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie B. 152—58. 7/8. [10/5.*] Imperial Inst. Scientific Department.) RONA.

W. Zaleski, *Über die Rolle der Enzyme bei der Umwandlung organischer Phosphorverbindungen in keimenden Samen. Vorläufige Mitteilung*. Um die Natur der Verwandlungen, die die organischen Phosphorverb. während der Keimung der

Samen erleiden, zu studieren, wurden Keimlinge von *Lupinus angustifolius* in verschiedenen Altersstadien bei 37—39° getrocknet, gepulvert und das Mehl zu Autodigestionsverss. genommen. Aus den Verss. ist ersichtlich, daß die phosphorhaltigen Eiweißstoffe u. Phosphatide (hauptsächlich Lecithin) sich durch Enzyme unter der B. anorganischer Phosphate zersetzen. — Die l. organischen Phosphorverb. fallen einer enzymatischen Zers. anheim, da die Menge von Phosphaten, die bei der Autodigestion der Keimlinge sich ansammeln, etwas größer ist, als die Menge der Phosphate, die durch Zerfall nur der Eiweißstoffe und Phosphatide entstehen könnte. Weitere Verss. machen es wahrscheinlich, daß die Phosphorabspaltung aus Eiweißstoffen und die proteolytische Zers. derselben unabhängig voneinander stattfinden können. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 24. 285—91. 25/7. [12/6.] Charkow. Pflanzenphysiolog. Kabinet.) RONA.

R. Chodat, *Zur spezifischen Wirkung der Peroxydase — eine Prioritätsfrage*. Die kürzlich von BACH (S. 260) gemachten Mitteilungen über die Tyrosinase und das Verhalten des Tyrosins gegen Peroxydase-H₂O₂ veranlaßt den Vf. darauf hinzuweisen, daß er bereits im vorigen Jahre in einem Vortrage „Les ferments oxydants“ (Schweiz. Wechschr. f. Pharm.) das gleiche Thema behandelt hat. Er hat hier den Nachweis erbracht, daß Tyrosin durch Peroxydase-H₂O₂ nicht oxydiert werden kann. Auch ist dort die Idee der spezifisch wirkenden Peroxydasen ausgesprochen. — Für den Existenznachweis einer spezifischen Tyrosinaseperoxydase genügen die BACH'schen Verss. nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2506—7. 21/7. [5/7.] Genf. Pflanzenchem. Lab.) SCHMIDT.

W. Zaleski, *Zur Frage über den Einfluß der Temperatur auf die Eiweißzersetzung und Asparaginbildung der Samen während der Keimung*. Verss. an Samen von *Lupinus angustifolius* zeigen, daß die Temperatur einen Einfluß nur auf die Geschwindigkeit der Eiweißzers. und Asparaginbildung ausübt, ohne dabei den Charakter dieser Prozesse zu ändern. Im ganzen zersetzen, resp. bilden sich die gleichen Mengen der Eiweißstoffe und des Asparagins während der Keimung der Samen bei den verschiedenen Temperaturen, nur verlaufen diese Prozesse für die betreffenden Temperaturen mit verschiedener Geschwindigkeit. So wurden je 75% der Eiweißstoffe unter B. von 58% Asparagin zers. bei 5° nach 50, bei 17° nach 20, bei 36° nach 10 Tagen der Keimung. Die täglichen Schnelligkeiten des Eiweißverlustes und der Asparaginzunahme stehen demnach untereinander in den Beziehungen 1:2,5:5, entsprechend der VAN'T HOFF'schen Regel für die Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Rkk. Die Temperatur hat hingegen keinen qualitativen Einfluß auf die Eiweißumwandlung während der Keimung der Samen, da das Verhältnis der Eiweißstoffe zum gebildeten Asparagin bei den verschiedenen Temperaturen nahezu das gleiche bleibt. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 24. 292—95. 25/7. [12/6.] Charkow. Pflanzenphysiolog. Kabinet.) RONA.

W. Palladin u. S. Kostytschew, *Anaerobe Atmung, Alkoholgärung und Acetonbildung bei den Samenpflanzen*. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 24. 273—85. 25/7. [25/5.] St. Petersburg. Pflanzenphysiolog. Inst. der Univ. — C. 1906. II. 616.) RONA.

A. Herzfeld, *Welches sind die Ursachen der Bildung von Raffinose in den Rüben?* Nach den bisherigen Forschungen ist als sicher anzunehmen, daß die Raffinose bereits in der Rübe fertig gebildet wird und nicht erst im Betriebe entsteht. Vortragender zeigt, daß die experimentell nicht zu belegende Auffassung, daß die Pektinstoffe der Rübe unter gewissen Verhältnissen (nach Frost oder ungünstigen Witterungsperioden) in Lsg. gebracht und zum Teil in reduzierende

Zucker verwandelt werden und aus ihnen in Verb. mit den Komponenten des Rohrzuckers Raffinose gebildet wird, durch eine Reihe von Beobachtungen aus der Praxis, namentlich durch das Auftreten kristallisierter Raffinose in den aus 1902/03 stammenden Speisesirupen der Strontianraffinerien u. der Strontianmelasse verarbeitenden Saftfabriken bestätigt wird. Auch für die unter ungünstigen Witterungsverhältnissen stehende Kampagne 1905/06 sind ähnliche Erscheinungen nach der Zus. der Rohrzucker, Melassen u. Abläufe, von denen eine Anzahl Analysen aus den letzten Jahren mitgeteilt werden, zu erwarten. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1906. 751—60. August. Vortrag, geh. auf d. Gen.-Vers. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. München.)

MACH.

H. Cousin, *Über die Fettsäuren des Cephalins*. Zur Darst. des Cephalins (vgl. THUDICHUM, Die chemische Konstitution des Gehirns des Menschen u. der Tiere) erschöpft man getrocknetes Ochsenhirn mit Chlf., filtriert den Auszug, verdunstet das Lösungsmittel, behandelt den Rückstand mehrmals mit sd. Aceton zur Entfernung des Cholesterins, zieht ihn mit dem doppelten Gewicht Ä. aus, filtriert die äth. Lsg. und fällt sie mit dem 4—5-fachen Volumen A. aus. Das abgeschiedene, rohe Cephalin löst man wiederum in Ä., fällt es von neuem mit A. aus, behandelt es mehrmals mit sd. A. u. trocknet es im Vakuum. Ausbeute 50 g pro kg trocknen Hirns. Das gewonnene Cephalin ist eine wachsartige M. von bläugelber Farbe, die bald in Braunrot übergeht, unl. in W. und Aceton, swl. in k. A., l. in h. A., wl. in Essigester, schm. unter Zers. Die Analyse lieferte 3,73—3,89% P und 1,82 bis 1,86% N. Das Cephalin löst sich durch SS. und Alkalien weit schwerer verseifen, als das Lecithin. Durch 2—3stdg. Erhitzen mit verd. HCl wurde das Cephalin in Stickstoffbasen und ein Gemisch von Fett- u. komplexen Glycerophosphorsäuren zerlegt. Letzteres lieferte beim darauffolgenden 10—15stdg. Erhitzen mit alkoh. Kalilauge am Rückfluschkühler Glycerophosphorsäure, $C_3H_5O_6P$, feste u. fl. Fettsäuren. Die festen Fettsäuren bestehen vornehmlich aus Stearinsäure, die flüssigen, die sog. *Cephalinsäuren*, gehören, wie Vf. gefunden hat, in die Linolsäurereihe u. nicht, wie THUDICHUM angibt, zu den ungesättigten SS. mit 3 O-Atomen. Ölsäure ist nicht zugegen. (J. Pharm. Chim. [6] 24. 101—8. 1/8. [4/7.*])

DÜSTERBEHN.

J. Wohlgemuth u. C. Neuberger, *Zur Frage des Vorkommens von Aminosäuren im normalen Harn*. Da das Verf. von EMBDEN u. REESE (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 411; C. 1906. I. 483) eine sekundäre Erzeugung von Glykokoll nicht ausschließt, haben Vf. mittels der Naphtyl-i-cyanatmethode (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2359; C. 1905. II. 459) den Harn auf Vorhandensein von Aminosäuren untersucht. Aus 8 l Harn konnten 0,8 g Bariumnaphtylecyanatglykokoll isoliert werden, 0,2 g Glykokoll (0,0025%) entsprechend. Es finden sich demnach im Harn präformiert, keine physiologisch irgendwie in Betracht kommenden Glykokollmengen. (Mediz. Klinik 1906. Nr. 6. Sep.-A. v. Vf.)

RONA.

J. Papsotiriou, *Einige Beobachtungen über den Einfluss von Bakterien auf Pepsin*. Schon 9stdg. Einw. von Faulflüssigkeit zerstört die Wrkg. des Pepsins vollständig. Eine solche Fl. wirkt nicht anders, als ob kein Pepsin mehr vorhanden wäre. Verss. mit Reinkulturen von Bac. fluorescens, Bacter. putidum und vulgare gaben ein analoges Resultat. (Arch. f. Hyg. 57. 269—72. Athen. Hygien. Inst. Würzburg.)

PROSKAUER.

A. Bach, *Oxydationsprozess in der lebenden Zelle*. Zusammenfassende Darst. der Arbeiten des Vfs. über den Mechanismus der Oxydationen, die innerhalb der lebenden Zelle ablaufen. — Über die Rolle der Peroxyde in der Ökonomie der lebenden Zelle bildet sich Vf. zum Schlusse auf Grund der jetzigen Kenntnisse

über den Mechanismus der langsamen Verbrennungen im allgemeinen und über die oxydierenden Fermente in den Organismen folgende Hypothese. Die B. der Peroxyde, als eine notwendige Phase bei allen langsamen Oxydationen ist ein konstanter Faktor im Leben der Zellen, an welchen diese durch B. dreierlei spezifischer Fermente, der Oxygenasen, der Peroxydasen und der Katalase, sich anpassen. Die *Oxygenasen* fixieren den atmosphärischen Sauerstoff unter intermediärer B. der Peroxyde; diese, in verd. Zustände wenig aktiv, werden durch die *Peroxydasen*, ähnlich wie H_2O_2 durch Eisensulfat, aktiviert. Das System Peroxydase-Peroxyd veranlaßt die Oxydation schwer verbrennbarer, den Zellen als Nahrungsstoff dienender Körper. Die *Katalase* hat zur Aufgabe, das H_2O_2 — das bei der Hydrolyse der organischen Peroxyde in erster Linie sich bildet — unter Freiheitssetzung molekularen Sauerstoffs zu zersetzen, und wirkt so nicht nur schützend gegen eine zu energische Oxydation, sondern auch als ein Agens, das chemische Energie in Wärme umwandelt, da H_2O_2 ein endothermischer Körper ist. (Mon. scient. [4] 20. I. 321 bis 331 u. 20. II. 549—61.)

RONA.

Otto Cohnheim, *Der Energieaufwand der Verdauungsarbeit*. Die Resultate der Verss. faßt Vf. dahin zusammen, daß bei der Scheinfütterung das Versuchstier eine Energieproduktion zeigt, die um 3,3 Kalorien = 0,98 g CO_2 = 0,35 g Fett höher liegt, als bei Hunger. Diese Differenz ist auf die Arbeit der Verdauungsorgane zu beziehen. Trotz dieser Steigerung der Gesamtproduktion ist die N-Ausscheidung nicht vermehrt. Die Arbeit der Verdauungsorgane erfolgt also wie die der Muskeln auf Kosten von N-freiem Material. (Arch. f. Hyg. 57. 401—18. Heidelberg. Hyg. Inst. d. Univ. Berlin.)

PROSKAUER.

Ernst Heilner, *Die Wirkung des dem Tierkörper per os und subkutan zugeführten Traubenzuckers. Mit besonderer Berücksichtigung der Frage von der „Verdauungsarbeit“*. Vf. schließt aus seinen umfangreichen Verss., bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, daß es eine Verdauungsarbeit im ZUNTZ-MERINGschen Sinne nicht gibt. Führt man einem hungernden Tier per os so viel Traubenzucker in wss. Lag. zu, als dem im Hunger zerstörten Fett entspricht, so erfährt die Größe der Gesamters. und die Wärmeproduktion des Tieres keine Änderung. Für das im Hunger zers. Fett tritt in isodynamen Mengen das eingeführte Kohlehydrat ein, das durch seine Verbrennung die in den „per os“-Verss. beobachtete CO_2 -Steigerung hervorruft. Nach subkutaner Zufuhr der gleichen Zuckermenge, wie sie bei den „per os“-Verss. in Anwendung kam, zeigt sich bei gleichbleibender CO_2 -Ausscheidung eine nach 24 Stdn. vorübergehende, außerordentlich starke Verminderung der Gesamters. und der Wärmeproduktion. Dies ist auf eine Zellschädigung infolge der durch die eingespritzte Zuckerwasserlösung auftretenden osmotischen Ausgleichsvorgänge zurückzuführen. Beim Kaninchen tritt selbst nach größeren Zuckergaben (per os oder subkutan) nur in der Hälfte der Fälle etwas Zucker in den Harn über. (Z. f. Biolog. 48. 144 bis 231. München. Physiolog. Inst.)

RONA.

O. Kellner, *Zur Kenntnis der Wirkung nicht eiweißartiger Stickstoffverbindungen auf den Stickstoffumsatz im Tierkörper*. Vf. wendet sich zunächst gegen die Arbeit von C. LEHMANN über den Einfluß des Asparagins auf den Eiweißumsatz (S. 140), dessen Schlufszahlen nicht richtig sind, da nicht berücksichtigt wurde, daß die N-haltigen Prodd. der Asparagin- und Albuminzers. nicht schon in 24 Stdn. im Harn erscheinen, sondern einer erheblich längeren Zeit zur Ausscheidung bedürfen. Vf. schließt im Gegensatz zu LEHMANN'S Schluffolgerungen aus den LEHMANN'Schen Verss., daß das verzehrte Asparagin mit und ohne Ein-

hüllung in Zelluloidin den N-Umsatz in ganz gleicher Weise gesteigert hat, und dafs das Albumin dem Asparagin bei der N-Versorgung des Fleischfressers bedeutend überlegen ist. — Was die Mitteilung von W. VÖLTZ anlangt (S. 142), so ist die von VÖLTZ angebrachte Korrektur in dem N-Wert des Kotes willkürlich und verschiebt die Resultate. Stichhaltige Beweise für eine verschiedene Wrkg. der vier untersuchten N-Substanzen sind durch VÖLTZ nicht beigebracht worden. (PFLÜGERS Arch. 113. 480—86. 1/8.) RONA.

Carminè Cianci, *Über den Mechanismus der Wirkung des intravenös oder subkutan eingeführten Phenols*. Die Carbolsäure intravenös oder hypodermal in noch nicht toxischen Dosen angewandt schwächt die Giftigkeit des *Strychnins* bei Kaninchen nicht ab, noch macht sie diese gegen die Wrkg. dieses Alkaloids resistenter. Die hämolytische Fähigkeit des Blutsersums wird durch die Wrkg. der Carbolsäure erhöht, ferner findet nach einer vorübergehenden Hypoleucocytosis eine bleibende und bedeutende Hyperleucocytosis, namentlich bei wiederholten Carbolinjektionen, statt. (Arch d. Farmacol. sperim. 5. 328—36. und 351—67. Juli—August. Neapel. Inst. di Farmakologia sperim. Materia med. e terapeut. della R. Univ.) RONA.

N. H. Alcock, *Wirkung der Anästhetika auf lebende Gewebe*. II. Teil. *Froschhaut* (siehe Proc. Royal. Soc. London 77. Serie B. 267; C. 1906. I. 1034). Die charakteristische Wrkg. des Ohlf. besteht in der Vernichtung der Semipermeabilität des lebenden Gewebes. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie B. 159—69. 7/8. [10/5.*] London. Physiol. Lab. der Univ. u. St. Marys Hospital Medical School.) RONA.

S. Loewenthal, *Über die Einwirkung von Radiumemanation auf den menschlichen Körper*. 1 g Ba(Ra)CO₃, das ca. 0,3 mg RaCO₄ enthält, wird in einem mit Pergamentpapier abgedichteten Glasfläschchen in 250 ccm Leitungswasser versenkt. Je 1 ccm des „Emanationswassers“ wird verwendet. Bei gesunden Menschen, Kaninchen oder Katzen bewirken selbst 10 ccm des Emanationswassers noch keine merkbare Störung, obwohl sich Emanation im Harn und in der ausgeatmeten Luft deutlich nachweisen läfst. Einer Aufnahme von 10000 Einheiten (= 10 ccm Emanationswasser) entspricht nach 1 Stunde eine Ausscheidung von 14,2 Einheiten pro Liter Harn. Dafs eine jahrelange Aufnahme von Emanation für einen Gesunden unschädlich ist, kann man an F. GIESEL sehen. Hingegen reagieren Kranke — namentlich solche, die an chronischem Gelenkrheumatismus leiden — sofort, und zwar in der Art der bekannten „Bäderreaktion“ (vermehrte Schmerzen, Anschwellung, eventuell Entzündung). Es wird konstatiert, dafs die Emanation durch die Lungen, nicht durch die äufere Haut aufgenommen wird. (Physikalische Ztschr. 7. 563—64. 15/8. [25/6.] Braunschweig.) W. A. ROTH-Greifswald.

Gärungschemie und Bakteriologie.

P. Harckman, *Wirkung des Partikularzustandes auf die Mikrobenkulturen*. Mit Hilfe der Theorie DE HEENS über den Zustand der Atome läfst sich eine Erklärung für die ungeheure Wrkg. der Mikroben bringen, die danach veranlaßt ist durch die Desassimilation des unbeständigen Atoms, das in der Mikrobe eingeschlossen ist. Vf. untersucht, von diesen Theorien geleitet, die Wrkg. partikularer Lsgg., z. B. von Sn oder Cu auf Mikrobenkulturen u. findet auch eine entsprechende Erklärung für das Ergebnis der Verss. (Bull. Acad. roy. Belgique 1906. 335 bis 340. 8/5.*) LEIMBACH.

A. Maurizio, *Die Gärung des Mehlteiges*. Eine zusammenfassende Übersicht,

in der die spontane, die Sauerteiggärung, die Gärung mit Zusatz von Prefshefe, die Säureproduktion, die Gärung des Teiges mit Reihhefe u. die Arten der Teiggärung behandelt werden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 513—24. 20/6. Zürich.)
PROSKAUER.

F. Hayduck, *Über die Beziehungen des Sauerstoffs und der Bewegung der Nährlösung zur Vermehrung und Gärbarkeit der Hefe. Kritische Übersicht und neue Untersuchungen.* Vf. berichtigt einige chronologische und sachliche Fehler, die den Vf. der unter obigem Titel veröffentlichten Arbeit (vgl. LEOPOLD NATHAN u. WILLY FUCHS, S. 63) untergelaufen sind, u. hebt hervor, daß bereits DELBRÜCK im Jahre 1878 die Beförderung der Gärung durch mechanische Bewegung festgestellt hatte; es werden die Verdienste DELBRÜCKS um die Schnellgärung hervorgehoben u. neuere Arbeiten darüber im einzelnen referiert. (Wchschr. f. Brauerei 23. 371—74. 21/7.)
PROSKAUER.

W. Hoffmann, *Über den Einfluss hohen Kohlensäuredruckes auf Bakterien in Wasser und Milch.* Durch stationäre Einw. von hohem CO_2 -Druck können Wasser-Bakterien stark in ihrer Entw. gehemmt werden. Die 24-stdg. stationäre Einw. 50-atmosphärischer CO_2 bei niedriger Temperatur auf filtriertes Flußwasser ist eine solche, daß trotz 24-stdg. Anreicherung mit Pepton-Kochsalz-Lsg. Bakterien auf festen Nährböden bei mehrtägiger Beobachtung nicht zum Auswachsen kommen. Filtrierte wss. Aufschwemmungen von Typhus-, Cholera-, Ruhrbacillen zeigen nach 3-stdg. Einw. von CO_2 unter 50 Atm. und nachfolgender 48-stdg. Anreicherung bei 37° keine Entw. auf optimalen Nährböden. 50 atmosphärische CO_2 läßt bei 56° in 24 Stdn. in Milch das Kasein ausfallen u. das Serum sich abscheiden. Es gelingt nicht, die Milchbakterien durch hohen CO_2 -Druck so zu beeinflussen, daß sie auf festen Nährböden nicht mehr wachsen; es tritt jedoch zum mindesten keine Vermehrung der Milchkeime ein. Frische, unter hygienischen Vorsichtsmaßregeln gewonnene Milch kommt unter hohem CO_2 -Druck 24—48 Stdn. später zur Gerinnung, als dieselbe Milch ohne CO_2 -Druck unter sonst gleichen Bedingungen. Agglutinine werden durch 48-stdg. Einw. mittlerer CO_2 -Drucke in verd. Serumlgg. nicht geschädigt, vorhandene bakterielle Verunreinigungen zurückgedrängt, bezw. beseitigt. (Arch. f. Hyg. 57. 379—400. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

Otto Bahn, *Über den Einfluss der Stoffwechselprodukte auf das Wachstum der Bakterien.* Das hier wesentliche Resultat der mit *Bac. fluorescens liquef.* angestellten Verss. ist, daß nicht die Summe aller verschiedenen Stoffwechselprod. das Wachstum hemmt, sondern ein spezifischer, außerordentlich labiler, toxinähnlicher Stoff. Der *Bac. fluorescens liquef.* wächst nach der Übertragung in frische Nährlg. in den ersten Stunden langsamer als einige Zeit darauf; diese anfängliche Wachstumsverzögerung ist nur in ganz geringem Grade abhängig vom Alter des Impfmateri- als und von der O-Spannung in der Nährlg. Die maximale Vermehrungsgeschwindigkeit, bezw. die minimale Generationsdauer tritt ein bei einer bestimmten Konzentration eines kochfesten, durch Ton nicht filtrierbaren Stoffes, der von den Bakterien selbst während des Wachstums erzeugt wird. Diese Ergebnisse sind nicht ohne weiteres auf andere Bakterien zu übertragen, wie Verss. mit *Bact. coli* zeigten. — Der wachstumshemmende Stoff ist durch Ä. nicht zerstörbar, wohl aber durch Hitze. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 417—29. 15/6., 609—17. 5/7. Göttingen. Milchwirtsch. Lab. d. landw. Inst.)
PROSKAUER.

Walther Hausmann, *Zur Kenntnis der von Schimmelpilzen gebildeten gasförmigen Arsenverbindungen.* Von BIGINELLI u. MAASSEN (Atti R. Accad. dei Lincei

Roma [5] 9. II. 210; Arbb. Kais. Ges.-A. 18. 475; C. 1900. II. 1067; 1902. I. 1245) ist festgestellt worden, daß die von Schimmelpilzen aus As-Verbb. freigemachten überriechenden Gase aus Diäthylarsin bestehen. Vf. berichtete früher (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 5. 397; C. 1904. I. 1536) über die Entw. von Arsinen durch Algen und über die Zers. von Se- und Te-Verbb. durch Zooxanthellen. In vorliegender Abhandlung werden die Verss über die Frage mitgeteilt, ob die von *Penicillium brevicaulis* gebildeten As-Gase giftig sind. Mäuse konnten diese Gase wochenlang, ohne Schaden zu leiden, ertragen. Diese Art der As-Entw. kann also nicht die Schuld an den Vergiftungen tragen, welche man bei giftigen Tapeten in Wohnräumen beobachtet hat. (Z. f. Hyg. 53. 509—11. Wien. Physiol. Inst. d. Hochschule f. Bodenkultur.)

PROSKAUER.

Eduard Kohn u. Friedrich Czapek, *Beobachtungen über Bildung von Säure und Alkali in künstlichen Nährsubstraten von Schimmelpilzen*. Die Beobachtungen der Vff. zeigen, daß häufig eine Anhäufung von H- oder OH-Ionen durch Aufnahme bestimmter Salzbestandteile seitens der Schimmelpilze im Nährsubstrate stattfinden kann, die deren Wachstum hindert. Man kann also von vitaler Säure- und Alkalibildung durch diese Organismen sprechen. Als obere Grenze der Acidität, die von den Schimmelpilzen ertragen werden, fanden Vff. für *Aspergillus* 0,38% n. HCl, 0,83% n. H₂SO₄, 1,26% n. Essigsäure, für *Penicillium* 0,66% n. HCl, 0,88% n. H₂SO₄, 1,30% n. Essigsäure. Die schädliche Wrkg. der OH-Ionen äußert sich schon bei viel niedrigeren Alkaliesenzzgaben. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 302—12. Juli.)

RONA.

Theo Gruber, *Die beweglichen und unbeweglichen Gärungserreger in Milch. Gruppe des Bacillus coli und Bakterium aerogenes*. Bei sämtlichen beweglichen Gärungserregern war eine peritriche Anordnung nicht vorhanden, weshalb die Bezeichnung *Pseudomonas coli* für sie vorgeschlagen wird. Kulturell, besonders das Wachstum auf Gelatineplatten kann für sich allein nicht diagnostisch zur Unterscheidung von *Pseudomonas coli* und *Bakterium aerogenes* angewandt werden. Die *B. von Indol* muß als Charakteristikum für die beweglichen Gärungserreger fallen, da dieselben auch den unbeweglichen zukommt. Die Nitrübildung kommt sämtlichen Stämmen beider Gruppen zu. Die gärungsphysiologischen Eigenschaften der beiden Arten von Gärungserregern lassen streng differenzierte Untergruppierungen der Stämme von *Pseudomonas coli* u. von *Bakterium aerogenes* zu; zur Differentialdiagnose der beiden Arten voneinander ist die physiologische Eigenschaft nicht anwendbar, da die einzelnen Unterabteilungen der beiden Arten von Gärungserregern zum Teil miteinander korrespondieren. Die Virulenz der Gasbildung und Koagulation in steriler Milch ist bald mehr oder minder ausgeprägt; den charakteristischen Geruch, sogen. Stallgeruch, auf Agarplatten, Agarstrich oder in ausgegorener Milch erzeugen die einzelnen Stämme von *Pseudomonas coli* u. *Bakterium aerogenes*. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 654—63. 5 7. 711—19. 26/7. Hamburg. Bakt. Lab. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen. Kiel.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

P. Lehnkering, *Phosphorwasserstoffvergiftung durch im elektrischen Ofen hergestelltes Ferrosilicium*. Bei der Herst. von hochprozentigem Ferrosilicium auf elektrischem Wege bildet sich gleichzeitig aus dem Phosphorgehalt des Eisens und Koks, sowie dem Kalkgehalt des letzteren Phosphorealcium. Wird nun derartige Ferrosilicium naß oder nur feucht, so entwickelt sich Phosphorwasserstoff, welcher

gesundheitsschädlich und sogar tödlich wirken kann. Vf. teilt verschiedene Fälle mit, wo Menschen und Tiere, welche sich auf mit derartig hergestelltem Ferrosilicium beladenen Schiffen befanden, gestorben waren. 1 kg solchen Ferrosiliciums entwickelte 0,0227 g gasförmigen PH_3 , entsprechend 851 g für die ganze Ladung von 750 Ctr. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußsm. 12. 132—35. 15/7. [26/5.]* Duisburg. Vortrag auf der 5. Jahresversammlung der freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker zu Nürnberg.) DITTRICH.

S. di Palma, *Zusammensetzung der Ziegenmilch, die in Messina verkauft wird.* Vf. gibt eine kurze Beschreibung über die in Messina gehaltenen Ziegenrassen, über ihre Ernährung u. über die von ihnen im Durchschnitt gelieferte Milch. Aus den vom Vf. ausgeführten, aber nicht weiter mitgeteilten Analysen ergibt sich ein großes Schwanken der Morgen- gegenüber der Abendmilch. (Staz. sperim. agrar. ital. 39. 67—68.) ROTH-Cöthen.

Niederstadt, *Der Kefir, seine Entstehung und Beschaffenheit.* Zusammenfassende Abhandlung über den Kefir; seine Zus. ist: 3 Tage alt: D^{15} . 1,0116, 3,15% Fett, 3,68% Kasein und Albumin, 0,260% A. (Gewichtsprozente), 0,996% freie S. als Milchsäure berechnet. 2 Tage alt: D. 1,0277, 3,91% Fett, 3,40% Kasein und Albumin, 0,99% freie S. als Milchsäure berechnet. 1 Tag alt: D^{15} . 0,9980, 5,13% Fett, 3,67% Kasein und Albumin, 0,96% freie S. als Milchsäure berechnet, 0,74 Gew.-% A., 0,93 Vol.-% A. (Pharm. Zeitung 51. 555. 23/6. Hamburg.) BLOCH.

F. Blumenthal u. Wolff, *Beitrag zur Milchgärung.* Die Vff. suchten die Frage zu lösen, warum die Bakterienzers. der Milch nicht in ähnlicher Weise verläuft, wie die anderer Eiweißlagg., z. B. des Fleisches, wobei Fäulnisprodd. wie Indol, Phenol, H_2S , Mercaptan entstehen. Die Unterss. zeigten, daß selbst jahrelang aufbewahrte Milch noch 50% des ursprünglich in ihr vorhandenen Milchezuckers enthalten kann, daß dagegen Milchezucker in alkalischer Milch schon nach 8 Wochen nicht mehr nachzuweisen war. Die spontane saure Gärung der Milch verläuft, ohne daß eine wesentliche Peptonisierung der Eiweißkörper nachweisbar ist, unter B. von großen Mengen Aminosäuren, insbesondere Leucin. Von aromatischen Körpern wurde nur Tryptophan gefunden. Die Menge der Aminosäuren steigt ebenfalls, sobald die Milch alkalisiert wird. Sowohl die flüchtigen Fettsäuren als auch die eigentlichen Säuren der Milch, die Milch- u. Bernsteinsäure, sind bei langandauernder Fäulnis vermehrt, die Milchsäure mehr als die Bernsteinsäure. (Charité-Ann. 29. 12—18. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

L. Mathieu, *Über das Verhältnis Alkohol-Glycerin in den Weinen.* Vortragender hebt, gestützt auf die Angaben in der Literatur und auf eigene Unterss. hervor, daß das Verhältnis zwischen Alkohol und Glycerin in den Weinen nicht konstant ist, und je nach der Acidität des Weines, der Weinsorte, der Intensität der Gärung u. auch infolge verschiedener Behandlungsweise (Konservierung) in weiten Grenzen schwankt, und daß die Heranziehung des genannten Verhältnisses zur Beurteilung des Weines nur unter weitgehender Berücksichtigung der sonstigen Zus. und Beschaffenheit zulässig ist. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 23. 1411 bis 1415. Juni. Vortrag, geh. auf d. Kongr. f. angew. Chem. in Rom.) MACH.

A. Funaro u. A. Rastelli, *Über den Zustand der organischen Bindung des Phosphors im Wein.* (Vgl. Staz. sperim. agrar. ital. 37. 881; 38. 470; C. 1905. I. 552; II. 1041 u. Gaz. chim. ital. 35. I. 486; C. 1905. II. 504.) Aus ihren Unterss. folgern Vff.: 1. In der Weintraube ist stets *Lecithin* vorhanden, von Anfang der

B. der Beere an. 2. Dieses Lecithin zers. sich zum Teil während der Gärung und bleibt jedenfalls unl. in dem Bodensatz zurück, welcher vom Ferment u. von den sich niederschlagenden Treestern gebildet wird. 3. Das Lecithin bleibt niemals in Lsg. in den alkoholarmen, weinähnlichen Fl. 4. Bei der Zers. bildet es *Phosphorglycerate*, die in W., in wss., alkoh. Fl. besonders bei Ggw. von Glycerin l. sind. 5. In Naturweinen findet sich demgemäß Lecithin wohl nur ganz ausnahmsweise und nur in unbestimmbaren minimalen Mengen. 6. Wahrscheinlich sind in den Weinen immer Verb., die Phosphor organisch gebunden enthalten, die durch eine Zers. des vorhandenen Lecithins entstanden sind und vorwiegend *Phosphorglycerate* vorstellen. 7. Im Einklang hiermit liefs sich in den Weinen auch eine stickstoffhaltige Base nachweisen, welche ebenfalls wohl durch Zers. von Lecithin entstanden ist und Cholin oder Betain oder Neurin darstellt. — Auf Grund dieser Unters. werden die Ergebnisse der bisherigen Studien über das angebliche V. von Lecithin im Wein verständlicher. In physiologischer Hinsicht ist es vollkommen gleichgültig, ob im Wein sich Lecithin oder Phosphorglycerinsäure findet, da es sich in beiden Fällen um organisch gebundenen assimilierbaren Phosphor handelt. Zum Schluss geben Vf. eine Umrechnung der früheren Angaben, ber. auf Phosphorglycerinsäure statt auf Lecithin. (Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 35—56.) ROTH Cöthen.

B. Hansteen, Nordische Flechten als Nahrungsmittel. Flechten, *Cetraria islandica* Ach und *Cetraria nivalis* Ach, botanisch ungenau als isländisches und gelbes Moos bezeichnet, können als billiges und wohlschmeckendes Volksnahrungsmittel zubereitet werden. Beide sind von buschigem Wuchs mit 10—15 cm hohen, aufrechten, flachen und gegabelten Ästen, die bei der ersteren oberseits braun oder grün, unterseits weißlich, bei der zweiten ganz schwefelgelb sind; beide vermehren sich schnell vegetativ. *Cetraria islandica* enthält bis 3% von der sehr bitter schmeckenden Cetrarsäure, die bis zur letzten Spur entfernt werden muß. Das leicht verdauliche Gemüse enthält nach der Präparation N-haltige Stoffe 2,81%, Rohfett 0,40%, Rohfaser 4,60%, Asche 6,99%, H₂O 6% und N-freie Extraktivstoffe (Lichenin oder Flechtenstärke und nahe verwandte Stoffe) 79,2%. *Cetraria nivalis* enthält linksdrehende Usninsäure, die auch entfernt werden muß, und außerdem N-haltige Stoffe 2,35%, Rohfett 3,99%, Rohfaser 2,07%, Asche 1,39% und N-freie Stoffe 90,20% (in der Trockensubstanz). Vom weißlichen Mehl dieser Flechte läst sich mit Milch verschiedenes Gebäck herstellen. (Chem.-Ztg. **30**. 638. 27/6. Åas. Landwirtschaftl. Hochschule.) BLOCH.

Ed. Schaer, Notizen über die Firnisierung von Kaffeebohnen. Vf. verlangt ein Verbot der Verwendung von Lackharz (Schellack, Körnerlack) zur Firnisierung von Kaffee, da es nicht ausgeschlossen ist, daß aus irgend einem Lackbaume schädliche Stoffe in das Harz übergehen können. (Z. f. Unters. Nabr.-Genußsm. **12**. 60—61. 15/7. [25/5.*] Straßburg. Vortrag auf der 5. Jahresversammlung der freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker zu Nürnberg.) DITTRICH.

Ed. Schaer, Bemerkungen zur Frage der Verwendung von Saponinen bei brausenden Getränken. Da es nicht möglich ist, die verschiedenen Saponinsubstanzen, wenigstens bei kleinen Mengen, wie sie z. B. in Brauselimonaden Verwendung finden, genau zu unterscheiden, verlangt Vf. das vollständige Verbot der Anwendung von Saponinen bei kohlensäurehaltigen oder anderen Getränken, oder, falls dies nicht durchführbar sei, daß nur solche Saponine zur Verwendung gelangen dürfen, welche nachweislich unschädlich sind, und daß die Fabrikanten den Behörden gegenüber den ausschließlichen Bezug derartiger Präparate nachweisen müssen. (Z. f. Unters. Nabr.-Genußsm. **12**. 50—52. 15/7. [25/5.*] Straßburg. Vortrag

auf der 5. Jahresversammlung der freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker zu Nürnberg.)

DITTRICH.

Medizinische Chemie.

Carl Neuberg, *Chemisches zur Carcinomfrage*. 3. Mitteilung. Zur chemischen Charakterisierung des Krebsweissees (untersucht wurden die in der Leber von einem primären Magencarcinom erzeugten Metastasen) wurden darin zunächst die verschiedenen N-Formen nach HAUSMANN-GUMBEL bestimmt und gefunden: Gesamt-N 14,13%, Amid-N 0,54%, Monoamino-N 9,07%, Diamino-N 5,06% oder in % des Gesamt-N, Amid 3,82%, Monoamino-N 64,19%, Diamino-N 35,81%. Vom N ist also ca. $\frac{2}{3}$ in Form von Monoaminosäuren ca. $\frac{1}{3}$ in Form von Diaminosäuren zugegen. Basische Spaltprodd. sind reich vertreten, ohne über die Werte bei anderen Proteinstoffen hinauszugehen. Weiterhin wurde gefunden 1,09% Schwefel, 0,88% Phosphor, 3,76% Asche. Von den einzelnen Spaltungsprodd. des Krebsweissees bestimmte Vf. (bezügl. der angewandten Methode cf. Original) Tyrosin (gefunden 1,3%), Leucin (gefunden ca. 17% aus einem Gemisch von Leucin und Isoleucin bestehend), Glutaminsäure (gefunden weniger als 1%), Glykokoll (4,92%). — Die Zus. steht demnach der gewöhnlichen Zellglobuline sehr nahe. — Die Angabe von BLUMENTHAL u. WOLFF bezüglich der Resistenz der frischen Tumoren gegen die Pepsinverdauung und ihre leichte Angreifbarkeit durch Trypsin konnte Vf. bestätigen. — Zur Darst. eines *Nukleoproteids* wurden 400 g Metastasen in der Leber fein zerkleinert, mit 2 l W. ausgekocht, warm filtriert, nach 12-stünd. Stehen von ausgeschiedenen Fett getrennt, auf 60° erwärmt, mit Essigsäure schwach angesäuert. Der entstehende Nd. wird mit A. u. Ä. entfettet, in schwacher Sodalsolng. aufgenommen und mit Essigsäure gefällt. Zus. in % C 44,2, H 6,32, N 17,08, P 3,97, S 0,58. Zeigt intensive Phloroglucin- u. Orcinrk. Nach der Hydrolyse mit der 50-fachen Menge 10% H₂SO₄ sind Orthophosphorsäure, reduzierende Pentose, sowie Purinbasen nachweisbar. — Bezüglich der *Art der Röntgenwirkung auf Krebsgewebe* weist Vf. zunächst die Anschauung von R. WERNER, von A. EXNER und E. ZDAREK, wonach die Röntgenwirkung auf die Gewebeelemente auf dem Umwege über eine Cholinabspaltung aus dem Lecithin zu Stande kommen soll, zurück. Die Unters., ob unter dem Einfluß der Röntgenstrahlung eine Steigerung der Autolyse im Krebsgewebe statt hat, zeigte, daß diese vorhanden ist, jedoch viel geringer ist, als die früher beim Radium gefundene (vgl. Ztschr. f. Krebsforschung 2. 171). (Arbeiten aus d. pathol. Inst. zu Berlin. Sep. v. Vf. 15 Seiten.) ROMA.

R. Thal, *Über Durit und die im Militär-Medizinalressort eingeführten, aus Kautschuk hergestellten, medizinischen Gebrauchsgegenstände*. Vf. hat eine Reihe von aus Durit, einem Kautschukfabrikat von FRITZ HEEDE in Münden hergestellten Gegenstände, wie Schläuche, Eisbeutel, Sitzringe, Kappen für Reagensgläser und Heißwasserbeutel, näher untersucht. Die quantitative chemische Analyse erstreckte sich auf die Bestimmung des Wassers, der Asche, der in heißen Nitrobenzol unlöslichen Mineralstoffe, des S und der Löslichkeit in h. 8% ig. alkoh. Natronlauge. Qualitativ untersucht wurde der in Nitrobenzol unlösliche Rückstand, der Pb, Zn, Ca, Mg, S und CO₂ enthielt. Außerdem wurden die Gegenstände auf ihre Reißfestigkeit, auf ihr Verhalten gegen 2% ig. Phenollsg. und Temperaturen von -20 u. +115° geprüft. Die Unters. ergab, daß die aus Durit gefertigten Gegenstände wegen ihres Bleigehaltes für gewisse medizinische Zwecke unzulässig sind. Die Duritfabrikate besitzen außerdem eine geringere Elastizität und Dehnbarkeit, sowie eine geringere Haltbarkeit, als die aus reinem Parakautschuk hergestellten

Gegenstände. Ferner können die Duritschläuche in 2%ig. Phenollsg. nicht aufbewahrt werden. Aus ihrem Verhalten gegen h. 8%ig. alkoh. Natronlauge muß gefolgert werden, daß die Duritfabrikate aus einer Kautschuksorte von geringerer Güte hergestellt werden. — Im Anschluß hieran bespricht Vf. eingehend die Anforderungen, welche das russische Kriegsministerium an die medizinischen Zwecken dienenden Kautschukgegenstände stellt. (Apoth.-Ztg. 21. 623—24. 28/7. 641—43. 1/8. Chem. Abt. d. Lab. beim gelehrten militärmed. Komitee. d. Russ. Kriegsminist.)

DÜSTERBEHN.

Otto v. Herff, *Zur Frage der Katgutsterilisation*. Eine sichere Sterilisation des Katguts wird durch alkoh. HgCl_2 -Lsg. im SCHÄFFERSchen App. bewirkt; die nachträgliche Infektion wird bei Aufbewahrung in einer 1%ig. alkoh. HgCl_2 -Lsg. ausgeschlossen. Auch das mittels der Joddurchtränkung nach CLAUDIUS-SCHMIDT erhaltene Katgut zeigte sich geeignet. Es werden Unterss. von Katgut, das durch chemische Mittel sterilisiert war, auf Zugfestigkeit und Dehnung mitgeteilt. Die Festigkeit wird durch alle Mittel, Jod, HgCl_2 und vor allem durch W., durch Kochen sowohl in Cumol, wie in W. (Formolkatgut) geschädigt, die Dehnung in erster Linie durch W. gesteigert. Als keimfreies Katgut kann das Cumolkatgut gelten; keimfrei und keimtötend ist das Jodkatgut. (Münch. med. Wehschr. 53. 1297—98. 3/7. Basel. Frauenspitale.)

PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

Berthold Heinze, *Einige Beiträge zur mikrobiologischen Bodenkunde*. Die Arbeit enthält vorläufige Mitteilungen über die Verarbeitung des elementaren N der Luft durch niedere pflanzliche Organismen, Assimilation des freien N durch Algen. Vertreter der Algengattung *Stichococcus* waren nicht im Stande, den elementaren N zu verarbeiten; ein gewisses Mehr an Gesamt-N ist demnach durch dieselben im Boden nicht zu erwarten. Bindung elementaren N tritt aber ein, wenn mit den Algen als Reinkultur gleichzeitig andere Bodenorganismen in Form einer Bodenaufschwemmung oder einer Azotobakterkultur eingepflegt werden. Weiter wird die Assimilation des elementaren N durch blaugrüne Algen erörtert; danach scheint es, als wenn die event. gemeinschaftlich sich entwickelnden Organismen (*Nostoc* und andere Bodenorganismen) nur auf Kosten von Kohlehydraten gedeihen können, die bei eintretender Hydrolyse d-Glucose liefern.

Es unterliegt keinem Zweifel mehr, daß gerade die von Algen der verschiedensten Art besiedelten und vom Lichte getroffenen Bodenschichten in den weitesten Fällen der Sitz der intensivsten N-Fixierung sind. An dieser Anreicherung des Bodens an Gesamt-N sind nun zweifellos direkt auch gewisse, wenn nicht viele blaugrüne Algen beteiligt, nach den bisherigen analytischen Daten von *Nostoc* allerdings nur in untergeordneter Weise und in weitestgehend geringerem Maße, als von Azotobakter. Die grünen Algen spielen dann noch als Lieferanten, der C-Nahrung für N-sammelnde Organismen eine große Rolle. Die Bedeutung der Algen für die N-Bindung im Boden hat man darin zu suchen, daß sie N-sammelnde Organismen, vor allem Azotobakter im reichlichen Maße mit wertvollen, besonders geeigneten C-Verbb. (Mannit, Glykogen), event. auch mit Pentosanen, Pentosen versorgen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 640—53. 5/7. 703—11. 26/7. Halle. Bakter. Abt. agrik.-chem. Vers.-Stat.)

PROSKAUER.

A. Lazzari, *Resultate der Versuche, die im Jahre 1901—1902 über die direkte Düngung von Getreide in Beziehung zum Zusatz von Kalk in verschiedener Form gemacht wurden*. Nach den infolge der Krankheit des Vfs. nicht zum Abschluß

gelangten Unterss. zeigt sich im allgemeinen *Ätzkalk* in seinen Wrkgg. günstiger als *kohlensaurer Kalk*. Nach den vom Vf. aufgestellten Rentabilitätsberechnungen ist besonders die Verwendung der Rückstände der Calciumcarbidfabrikation zu empfehlen, da sie allen anderen überlegen zu sein scheint. (Staz. sperim. agrar. ital. 39. 5—17. [4/10. 1905.] 1906. Rom.) ROTH-Cöthen.

J. H. Aberson, *Die Lösung der Stickstofffrage für den Ackerbau und die Industrie*. Vf. bespricht zusammenfassend die Verss. zur Verwertung des Luftstickstoffs bis BIRKELAND und EYDE und die Bedeutung des Stickstoffs für den Ackerbau. (Chemisch Weekblad 3. 471—90. 28/7. Wageningen.) LEIMBACH.

Krüger, *Haben die weiteren Versuche zur Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffes zu praktisch brauchbaren Ergebnissen geführt?* Vortragender berichtet über die Bestrebungen, den Luft-N auf chemischem, bezw. auf biologischem Wege der Landwirtschaft nutzbar zu machen u. erörtert die bisherigen Erfahrungen mit *Kalkstickstoff*, *Stickstoffkalk* u. *Kalksalpeter* (vergl. WITT, Die Chem. Ind. 28. 699; C. 1906. I. 409). Ein mit letzterem 1905 in Bernburg bei *Zuckerrüben* durchgeführter Düngungsvers. hat gezeigt, daß sein Düngewert mindestens dem des Chilesalpeters gleich war. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1906. 794—803. August. Vortr. geh. auf d. Gen.-Vers. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. München.) MACH.

Hollrung, *Über die Steigerung der Rübeneträge durch Anwendung von Reizmitteln*. Verss., das Wachstum von *Zuckerrüben* durch mehrfaches Bewässern mit 0,001% ig. Lsgg. von KJ u. NaF zu fördern, haben zu einem vollständigen Mißerfolg geführt, vermutlich weil die Menge der verwendeten Reizmittel schon zu groß war. Unter Benutzung schwacher elektrischer Ströme als Reizmittel (die von mit Leitungsdraht verbundener Cu- u. Zn-Platte eingeschlossenen Rüben standen unter der Einw. eines Stromes von im Mittel 2 Milliampère) wurden dagegen bei den elektrisierten Rüben ganz erhebliche Mehrerträge erzielt, die sich namentlich in einer Hebung der Qualität äußerten. Auch wurde beobachtet, daß bei der Mitwrkg. der Elektrizität die Mißerfolge der KJ- und NaF-Anwendung ausblieben. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1906. 788—94. August. Vortrag, geh. auf d. Gen.-Vers. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. München.) MACH.

Ottokar Fallada, *Über die Zusammensetzung von Samenrübenrieben und von Rübenkeimlingen*. Rübenriebe von in Mieten aufbewahrten Samenrüben enthielten in der sandfreien Trockensubstanz (10,21% der Frischsubstanz) 14,76% Eiweiß, 8,31% Nukleine, 16,56% nichteiweißartige N-Verbb., 1,05% Rohfett, 47,18% N-freie Extraktstoffe, 12,59% Rohfaser und 7,86% Asche, von der 16,36% auf P_2O_5 und 38,20% auf K_2O entfielen. Saccharose konnte nicht, kupferreduzierende Verbb. nur in geringen Mengen nachgewiesen werden. Auch Oxalsäure war weder frei, noch gebunden vorhanden. Lecithin wurde ebenfalls nicht gefunden.

Die bei der Rübensamenunters. sich ergebenden *Keimlinge* zeigten folgende Zus. der 11,37% betragenden sandfreien Trockensubstanz: 24,11% Eiweiß, 7,62% nichteiweißartige N-Verbb., 7,45% Fett, 34,02% N-freie Extraktstoffe, 15,11% Rohfaser und 11,69% Asche. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. 35. 269—73. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Centr.-Ver. f. Rübenzuck.-Ind.) MACH.

F. Barnstein, *Malzkeime*. In der den Schlufs der bisher erschienenen Monographien über die *Futtermittel* des Handels bildenden Arbeit werden Produktion, chemische Zus., Feststellung der Beschaffenheit und der Futtermittelwert der Malzkeime behandelt. (Landw. Ver.-Stat. 64. 435—46. 26/7. Möckern. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

F. Honcamp, *Nährwert und Verdaulichkeit von Haferspелzen, Hirse- u. Erbsenschalen*. Vf. hat an Hammeln die Verdaulichkeit der genannten Abfälle bestimmt und gefunden, daß die Nährstoffe der *Haferspелzen* und besonders der *Hirseschalen* nur zu einem sehr geringen Prozentsatz verdaulich sind, während die Nährstoffe der *Erbsenschalen* unerwartet hoch verdaut wurden und denen der ganzen Erbsen in der Verdaulichkeit gleich kamen. (Landw. Vers.-Stat. 64. 447—69. 26/7. Möckern. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Klein, *Schweinefütterungsversuche mit Trockenkartoffelpülpe und Erdnußmehl im Jahre 1905* (vgl. Milchwirtschaftliches Centralblatt 1. 529; C. 1906. I. 264). Der an 8 Schweinen desselben Wurfes durchgeführte, 16 Wochen dauernde Fütterungsvers. sollte darüber aufklären, ob Gerstenschrot zum Teil durch Trockenkartoffelpülpe u. die Magermilch durch Fischmehl + Molken, bezw. Erdnußmehl + Molken ersetzt werden kann. Der Vers. ergab, daß an Stelle eines Teils des Gerstenschrotes (ca. $\frac{1}{8}$) ohne Nachteil für die Nährwrkg. Kartoffelpülpe treten kann. Bezüglich des Fischmehls oder des Erdnußmehls liefs sich weder ein günstiger, noch ein ungünstiger Schlufs ziehen. Die Erzeugungskosten von 1 kg Lebendgewicht wurden bei Ersatz der Gerste durch die Pülpe nicht unerheblich erniedrigt, aber auch beim Ersatz der Milch durch Fischmehl + Molken und besonders durch Erdnußmehl + Molken. Die Qualität des Fleisches liefs Unterschiede nicht erkennen. Der im allgemeinen kernige Speck zeigte nur bei der Fütterung mit Fischmehl u. besonders mit Erdnußmehl + Molken eine Beeinflussung der Konstanten. Der Einflufs des nur in kleinen Mengen gegebenen Fischmehls ist jedenfalls nur gering, doch können die Molken in gleicher Richtung wirken, so daß die allerdings wahrscheinliche Wrkg. des Erdnußmehls, den Speck öreicher und weicher zu machen, erst durch weitere Verss. nachzuweisen wäre. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 2. 345—55. August.) MACH.

Tito Burnazzi, *Versuche über die Ernährung und über die Mästung von Schweinen mittels zentrifugierter Magermilch*. Vf. erhielt bei seinen Verss. keine so günstigen Ergebnisse wie BESANA u. FASCETTI (Staz. sperim. agrar. ital. 37. 1051; C. 1905. I. 1112). Die Ursache hierfür lag vor allem in den ungünstigen äußeren Verhältnissen, besonders an der kalten Temperatur. Der Gesundheitszustand der Tiere war gut. Man wird aber kaum zur Mästung von Schweinen zentrifugierte Magermilch empfehlen können, da man wohl meist eine bessere Verwendung für sie haben wird. (Staz. sperim. agrar. ital. 39. 57—66. Lodi. Kgl. Käserei-Stat.) ROTH-Cöthen.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Hofmann, *Vorläufiger Bericht über das Goldervorkommen von Kasejovic*. Früher wurden in der Tonne Erz nur 4 g Au gefunden, den jetzt wieder gewältigten Gruben entnommene Proben ergaben dagegen 16,8—76,4 g Au. Dieser höhere Gehalt rührt von einbrechendem, jetzt erst erkanntem Nagyagit und wohl noch anderen Tellurgold- und Tellurgoldsilbermineralien her. Bisher wurden Tellurgolderze blofs im Verband mit tertiären Eruptivgesteinen nachgewiesen, hier dürften sie mit Graniteruptionen in kausalem Zusammenhang stehen. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 54. 384—85. 21/7. Pfibram.) ETZOLD.

Ernest Gourdon, *Die durch Charcots antarktische Expedition auf Grahamland gesammelten mikrolithischen Gesteine*. Dieselben bestanden aus hornblendeführenden

Andesiten (Lassenose), augitischen Labradoriten und Basalten mit Einsprenglingen von Labrador, Olivin und Angit (Limburgose). Das erste und letzte Gestein analysierte PISANI (s. Original). (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 178—80. [16/7.*])

HAZARD.

Ernst Pieszczyk, *Zur Natur des blauen Steinsalzes*. Die Behauptung SIEDENTOPFFs (vgl. Vf., Pharm. Zeitung 50. 929; C. 1905. II. 1686; STÄHLI, Apoth.-Ztg. 21. 203; C. 1906. I. 1372), daß die blaue Farbe des Steinsalzes durch feinste, zwischen den Lamellen eingelagerte Teilchen von *metallischem Natrium* verursacht sei, konnte Vf. insoweit bestätigen, als die blauen Partien des Steinsalzes tatsächlich 0,4%, weniger Chlor (60,21%) enthielten als wie das durch Erhitzen (und Verflüchtigen des Na) eben farblos gewordene Steinsalz (60,60% Cl) oder chemisch reines NaCl (60,62% Cl). Dieser Überschuss an Na scheint jedoch nicht als Metall, sondern als *Natriumsubchlorid* vorhanden zu sein, wofür verschiedene Analogien sprechen, insbesondere auch die Tatsache, daß sich die blaue Farbe des aufs feinste gepulverten Salzes weder durch Kochen mit starkem A., noch durch mehrstündiges Erhitzen mit Hg im Rohr bei 100° zerstören ließe. Metallisches Na hingegen hätte hierbei ein farbloses Alkoholat bezw. ein Amalgam bilden müssen. Doch ist die blaue Farbe nicht dauernd haltbar, da nach OCHSENTUS Steinsalz nach mehreren Jahren farblos wird. Diese Tatsache widerlegt auch die von SIEDENTOPFF zur Erklärung der Beständigkeit der blauen Farbe gemachte Annahme, die Natriumteilchen wären mit einer sehr dünnen, sie schützenden Haut von NaCl überzogen. Die Entstehung eines Subchlorids läßt sich überdies ungezwungen dadurch erklären, daß das NaCl durch radioaktive Emanationen zerlegt wurde, wobei das Cl entwich, und das Na sich im statu nascendi mit NaCl zu einem Subchlorid verband. (Pharm. Zeitung 51. 700—1. 8/8. Halle a. S.)

HAHN.

N. Costachescu, *Die im Steinsalz und in den Vulkanen Rumäniens enthaltenen Gase*. Die vom Vf. ausgeführten Analysen der verschiedenen Salze von Slanic, Ocnele-Mari, Doftana, Tîrgul-Ocna und Meledie zeigen, daß die in diesen Salzen enthaltenen Gase ganz verschieden nach Zus. und Verteilung sind. Selbst bei einem und demselben Salze schwankt der Gasgehalt je nach dem Orte der Entnahme. Irgend welche Beziehung zwischen der Gasmenge u. den fremden Bestandteilen der Salze ist nicht anzunehmen. In allen gefundenen Gasen war N enthalten (5—92%), ebenso in geringeren Mengen auch O (0,8—19%), ohne daß ein bestimmtes Verhältnis zwischen diesen beiden Gasen bestand. Danach spielen die im W. gel. Gase bei dem Gasgehalt der Salze kaum eine Rolle, so daß die Gase in den Salzen wahrscheinlich organischen Ursprungs sind. Fast alle enthielten *Methan* in sehr schwankenden Mengen (von Spuren — 87%), daneben geringe Quantitäten *Äthan* (0,4—17%) und niedere ungesättigte *KW-stoffe* (0,1—3%). Die in Vulkan- und in den Gasquellen enthaltenen Gase von Polieiori, Berca, Lunca und Ocnele-Mari zeigten ähnliche Zus., wie die in den Salzen eingeschlossenen Gase. Sie enthielten vorwiegend *Methan* (61,11—96,93), neben etwas *Äthan* (0—20%), O (0,57—3,28), N (0,87—26,61%), Äthylenkohlenwasserstoffe (0,22—1,08%) und CO₂ (0,07—8,44%). — Vf. verweist noch auf die ähnliche Zus. der im farblosen dekrepitierenden Salze von Slanic enthaltenen Gase mit denen von Salso maggiore (vgl. NASINI u. SALVADORI, Gaz. chim. ital. 30. I. 281; C. 1900. I. 1078) hin und bespricht dann die über den Ursprung der Gase in den Salzen aufgestellten Hypothesen. Diese Gase sind wahrscheinlich durch Zers. der mikroskopischen Meerfauna gebildet, die durch das Meerwasser an die Stätten der Salzbildung gelangt ist. Mit den Erdgasen und Erdölen besitzen die in den Salzen eingeschlossenen Gase nur genetische Beziehungen, d. h. sie sind beide vielleicht aus denselben organischen Substanzen entstanden, aber unter verschiedenen Bedingungen. Im Salz selbst

faund sich nie Erdöl oder derartige höhere KW-stoffe. (Annales de l'Univ. de Jassy 4. 3—59. Juni. Jassy. Anorg.-chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Julius Stoklasa, *Chemische Vorgänge bei der Eruption des Vesuvs im April 1906*. Vf. erwartet lediglich von der chemischen Analyse die Erklärung der vulkanischen Erscheinungen und teilt an dieser Stelle namentlich die von seinen Assistenten in Anflügen, Aschen, Lapillen und Laven gefundenen Mengen von Chloriden und Sulfaten mit. (Chem.-Ztg. 30. 740—42. 1/8. Prag.) ETZOLD.

Ferd. Henrich, *Versuche mit frisch geflossener Vesuvlava, ein Beitrag zur Kenntnis der Fumarolentätigkeit*. Fumarolenbildung und -tätigkeit zeigen sich oft bei demselben Lavastrom in verschiedener Entfernung von der Bocca, weiter in auffallend abweichender Energie und qualitativer Beschaffenheit und beginnen oft erst, nachdem die Lava bereits ziemlich verfestigt ist, oder steigern sich während des Verfestigungsprozesses. Die Beobachtung derartiger Erscheinungen brachte Vf. auf die Vermutung, daß während und nach dem Ausfließen mit dem Magma in Berührung kommende Stoffe bei der Fumarolentätigkeit eine Rolle spielen möchten. Diese Vermutung erwies sich auf Grund verschiedener Verss. mit gewaschener Lava im Verbrennungsrohr als richtig, so daß Vf. sagt, bei der Fumarolenbildung finde nicht allein eine mechanische Ausstoßung von bereits vorher im Magma vorhandenen Dämpfen von Alkali- und Eisenchloriden statt, sondern diese Chloride bildeten sich unter gegebenen Bedingungen erst sekundär durch chemische Einw. von H_2O -Dämpfen und HCl-Gas auf h. Lava. Eine wesentliche Rolle dürfte dabei dem von der Lava überdeckten Untergrund zuzuweisen sein. (Z. f. angew. Ch. 19. 1326—28. 27/7. Erlangen.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

W. C. Heraeus, *Kontaktvorrichtung aus Platindrahtnetz für die organische Elementaranalyse*. Die Vorrichtung besteht aus einem eigentlich wirkenden Kern u. dem diesen Kern umgebenden Schutzmantel, beide aus Pt-Drahtnetz angefertigt. Der innere Kern ist ein spiralgig aufgewickeltes, feinmaschiges Platingewebe, das zur Steigerung der Kontaktwrkg. von zahlreichen feinen Querdrähten aus Pt durchzogen ist. Der ganze innere Kern ist stark mit feinverteiltem Pt überzogen und konzentrisch in dem nur wenig größeren Schutzmantel befestigt. Der App. füllt das Verbrennungsrohr gerade aus und hat, wie Verss. bestätigen, schon bei verhältnismäßig niederer Temperatur eine hohe Kontaktwrkg. H_2SO_4 wird nicht wie beim Pt-Quarz zurückgehalten. Die Gefahr des Ritzens und Springens des Verbrennungsrohres ist sehr verringert. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 541—42. 15/7.) BLOCH.

Emm. Pozzi-Escot, *Bestimmung der flüchtigen Säuren des Weines*. Vf. weist darauf hin, daß der von HUBERT (S. 816) beschriebene Apparat zur Best. der flüchtigen SS. des Weines identisch ist mit dem von ihm konstruierten App. zur Best. kleiner Mengen von äth. Ölen mit Wasserdampf (Vf., Ann. Chim. anal. appl. 9. 209; C. 1904. II. 489), dessen Anwendung zu obigen Zwecken Vf. auch schon damals angab. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 290—91. 15/8.) HAHN.

Albert Buisson, *Über die Bestimmung des Ammoniak in Wasser durch Nessler's Reagens*. Der durch das NESSLER'sche Reagens erzeugten Färbung, bezw. Fällung schreibt man die Formel eines wasserhaltigen Dimerkurammoniumjodids, $JNHg_2$.

H₂O, zu. Vf. hat den fraglichen Körper direkt aus einer NH₄Cl-Lsg. abgeschieden, die pro 1 0,006 g NH₃ enthielt, indem er die mit NESSLERS Reagens versetzte Lsg. nach 15 tägigem Stehen durch ein Tonfilter filtrierte, den braunen Nd. mit W. auswusch, über H₂SO₄ trocknete und durch Ä. vom vorhandenen HgJ₂ befreite. Die Analyse ergab für den braunen Nd. als einfachste Formel den Wert Hg₅N₄J₆, in Übereinstimmung mit den Angaben von FRANÇOIS. Brauner, amorpher Körper, unl. in den neutralen Lösungsmitteln, l. in überschüssiger KJ-Lsg. unter Abspaltung des gesamten N in der Form von NH₃:



Die umgekehrte Rk. erklärt die B. des Nd. Hg₅N₄J₆ u. die gleichzeitige Ggw. einer gewissen Menge von KJ. Diese KJ-Menge hält, wie direkte Verss. bewiesen haben, einen gewissen Teil des Nd. in Lsg. und bewirkt, da die Rk. eine begrenzte ist, daß ein Teil des NH₃ sich der Best. entzieht. In einem derartigen Vers. wurden von 0,189 g NH₄Cl 0,040 g = 21% durch das NESSLERSche Reagens nicht gefällt.

Die Rk. ist also keine vollständige, es tritt vielmehr ein Gleichgewichtszustand ein. Die Best. des NH₃ im W., ausgeführt durch eine Best. des im Nd. enthaltenen Hg, ist ungenau, die Gesamtmenge des NH₃ wird nicht gefällt, und die Zus. des Nd. entspricht nicht der bisher angenommenen Formel. Bei dem kolorimetrischen Verf. dürfte die Intensität der Färbung bei der Typslg u. der Versuchslsg. eine verschiedene sein, wenn die Ursachen, welche den Gleichgewichtszustand beeinflussen, wie Wärme, Verdünnung etc., auf die beiden Lsgg. ungleichartig wirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 289—91. [30/7.*].)

DÜSTERBEHN.

Emil Petersen, *Über Bezeichnungen und Berechnungen in der Massanalyse*. Vf. sucht die Angriffe von BRUHNS (Z. f. anal. Ch. 45. 204; C. 1906. I. 1627) auf seine Vorschläge (Z. f. anal. Ch. 45. 14; C. 1906. I. 263) zu widerlegen. (Z. f. anal. Ch. 45. 439—41. Juni. Kopenhagen. Univ.-Lab.)

DITTRICH.

H. Rebenstorff, *Acidimetrie durch Wasserstoffmessung*. Das Volumen des mittels Metalls aus SS. entwickelten Wasserstoffs zu messen (Z. f. physik.-chem. Unterr. 18. 377; C. 1905. I. 1218), hat sich nicht nur für Demonstrationszwecke bewährt, sondern liefert auch für die quantitative Unters. der SS. hinreichend genaue Daten. Als Metall verwendet Vf. stets Mg in Spänen, das sich als sehr haltbar erwiesen hat. Von SS. können nur solche gemessen werden, die nicht wie HNO₃ den Wasserstoff teilweise zu sekundären Rkk. beanspruchen. Der verwendete, von GUSTAV MÜLLER, Ilmenau, hergestellte App. ist schon S. 482 besprochen. (Z. f. physik.-chem. Unterr. 19. 201—13. Juli. Dresden.)

LEIMBACH.

Robert Cohn, *Über die Entfärbung einer schwach alkalischen Phenolphthaleinlösung durch Alkohol*. Es ist bekannt, daß eine schwach alkal. wss. Phenolphthaleinlösung ihre rote Farbe auf Zusatz eines Überschusses von A. verliert; erwärmt man die durch A. gerade entfärbte Lsg., so tritt wieder Rotfärbung auf, die beim Erkalten wieder verschwindet. Analog verhält sich eine neutrale alkoh. Seifenlösung. Nach der Beobachtung von BRAUN (Z. f. angew. Ch. 18. 475) bleibt aber die durch Erhitzen erzielte Rotfärbung beim Erkalten der Lsg. bestehen. Wie Vf. angibt, soll diese Beobachtung nicht zutreffen, sondern die Rotfärbung soll, wie auch GOLDSCHMIDT (Chem.-Ztg. 28. 302; C. 1904. I. 1174) angibt, beim Erkalten der Alkalilsg. wieder verschwinden. Die Erklärung für den ersten Vorgang — Entfärbung der alkal. wss. Phenolphthaleinlsg. — ist nach der Auffassung des Vfs. in einer Zurückdrängung der Dissoziation des Phenolphthaleinalkalis durch den überschüssigen A. zu suchen. Durch Erhitzen nimmt der Dissoziationsgrad zu, wodurch die rote

Farbe des freien Phenolphthaleinanions zum Vorschein kommen kann; beim Erkalten nimmt der Dissoziationsgrad ab. Das analoge Verhalten der Seifenlsg. läßt sich entsprechend erklären; nur muß man hier eine vorangehende hydrolytische Wrkg. des A. auf die Seife annehmen. GOLDSCHMIDT u. BRAUN (l. c.) haben andere Erklärungen für die angeführten Vorgänge gegeben. Nach FAHRION soll die entfärbende Wrkg. des A. nur dann beobachtet werden, wenn er schwach sauer reagiert. Vf. hat aber auch bei völlig neutralem, über Alkali dest. A. die gleiche Wrkg. beobachtet. Auch die Vermutung, daß die Kohlensäure der Luft bei den geschil- derten Vorgängen eine Rolle spiele, hat Vf. durch einen Vers. als unzutreffend erweisen können. (Z. f. angew. Ch. 19. 1389—90. 10/8. [7/6.] Berlin.) HÖNIGSBERGER.

Octave Boudouard, *Die mikroskopische Metallographie*. Vortrag über die Technik der mikroskopischen Metallographie (Herst. der polierten Oberfläche, chemische Einw., mkr. Unters., Photographie), die Methode der metallographischen Analyse und die Anwendung der mkr. Metallographie. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1—20. 5.—20/7.) DÜSTERBEHN.

Juan Fages Virgili, *Die Einwirkung der Sulfide auf die Nitroprussiate*. Vf. beschäftigt sich mit der Phase der Einw. der Nitroprussiate auf die Sulfide, die als analytische Rk. Verwendung findet. Er fand, daß für alle Nitroprussiate bei vollkommener Übereinstimmung der Bedingungen die Färbung mit einem Sulfid merklich dieselbe ist. Die Färbung ist aber je nach den Bedingungen sehr verschieden und hat demgemäß die verschiedensten Anschauungen über ihre Ursachen hervorgerufen. Vf. stellt die folgenden Sätze darüber auf, welche er im Original durch seine Beobachtungen stützt. 1. Bei der Einw. eines l. Sulfids auf Na-Nitroprussiat und allgemein auf jedes l. oder unl. Nitroprussiat entsteht eine blaue Substanz. Damit die blaue Farbe erscheint, darf freies Alkali, Erdalkali (hydrolytisch spaltbare Alkalisalze, Borate, Phosphate, Tartrate etc.) nicht vorhanden sein. Die Menge des Nitroprussiat soll $<$ als die des Sulfids sein. Die Färbung tritt in Glycerin u. mit alkoh. Sulfidlsg. leichter ein. In wss. Lsg. ist ein Überschuf von H_2S notwendig, oder statt dessen $NaHCO_3$ oder CO_2 -haltiges W. 2. Die blaue Substanz ist eine Molekularverb., ein Additionsprod. des Sulfids an das l. oder unl. Nitroprussiat. Vf. glaubt, allen blauen Verb. dieselbe Konstitution zuschreiben zu müssen. Er steht damit im Gegensatz zu OSTWALD, der anscheinend eine Reihe blauer Verb. von analoger Konstitution angenommen hat. 3. Läßt man ein l. Nitroprussiat im Überschuf auf ein ebenfalls l. Sulfid bei Ggw. einer hinreichenden Menge freien Alkalis wirken, so tritt eine rote Färbung auf. Man erhält sie am besten, wenn man Na- oder K-Lauge zu einer Lsg. von Nitroprussiat bis zur Gelbfärbung und deutlich alkal. Rk. hinzufügt u. dann sofort von dem Sulfid eine im Verhältnis zum Nitroprussiat kleine Menge gibt. Bei Überschuf von Alkali ist die Farbe orangegelb bis gelb. Das Auftreten violetter u. purpurner Töne ist auf Mischung der blauen u. gelben Verb., die gleichzeitig entstanden sind, zurückzuführen. Vf. formuliert diese Anschauung wie folgt: 4. Die rotgelben, roten, purpurnen und violetten Farben in ihren zahlreichen Abstufungen, die bei Einw. eines l. Sulfids auf ein l. Nitroprussiat entstehen können, sind das Resultat eines rein physikalischen Phänomens, es bilden sich nämlich gleichzeitig zwei Substanzen, eine blaue, die das einzige Reaktionsprod. zwischen Sulfid und Nitroprussiat darstellt, und eine gelbe, die durch Einw. eines Alkalis oder Erdalkalis auf das normale Nitroprussiat entsteht (gewöhnlich ein quarternäres Nitroprussiat). Zur Bestätigung werden physikalische und chemische Tatsachen ins Feld geführt.

Die Anwendung des Nitroprussiat in der Analyse zeigt als Na-Salz die nicht ionisierten l. Sulfide an und ist daher weniger empfindlich als die Metall-

salzsgg., die Reagens auf Sulfidion sind. Die Empfindlichkeit der Nitroprussiatrk. nimmt entsprechend auf Zusatz von die Ionisierung zurückdrängenden Stoffen zu. Hydrolytische Spaltung der Sulfide wirkt entgegengesetzt. Mittel, die die Hydrolyse zurückdrängen, erhöhen die Schärfe der Rk. Lässt man die mit Nitroprussiat, aber nicht mit überschüssigem Alkali versetzte Sulfidlsg. gefrieren, so wird die Empfindlichkeit der Rk. verdoppelt, aber sie entspricht doch nicht der anderer Reagenzien. Alkalien (NH_3 weniger) und Alkalicarbonat erhöhen die Empfindlichkeit, insbesondere, wenn man die Lsg. gefrieren lässt.

Eine Lsg., die Sulfidion enthält und sich auf Zusatz von Natriumnitroprussiat nach einiger Zeit färbt, enthält Sulfid, das je nach dem Eintritt oder der Intensität der Färbung hydrolytisch gespalten oder ionisiert ist. Bleibt die Färbung aus, so kann trotzdem Sulfid vorhanden sein, jedoch in einer unter der Empfindlichkeitsgrenze liegenden Menge. Sulfid u. Sulfidhydrat können durch Nitroprussiat nicht unterschieden werden. Die kolorimetrische Best. des H_2S oder der Sulfide führt zu Fehlern, weil die Schwierigkeit, vergleichbare Färbungen zu erhalten, zu groß und die Empfindlichkeit des Reagens zu gering ist. (Z. f. anal. Ch. 45. 409—39. 20/6. Madrid. Lab. de analisis. quimica general de la Facult. de Ciencias.) MEUSSER.

H. Le Blanc u. Niiranen. *Über die analytische Bestimmung von Stickoxyd in Luft, sowie über die dabei eintretenden Reaktionen.* Die analytische Best. der in der Hochspannungsflamme gebildeten Stickoxyde kann nach zwei Methoden erfolgen, erstens durch Absorption der Gase in KOH oder W. unter der Annahme, dass quantitativ die Rk. $2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ eintritt, oder durch Absorption in konz. H_2SO_4 u. Zers. im LUNGESchen Nitrometer. Kontrollbestimmungen mit NO_2 , das durch Erhitzen von $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ dargestellt wurde, wiesen jedoch Differenzen auf. Genauere Untersuchungen zeigten, dass die letztere Methode richtig ist, wenn man für vollständige Absorption in der H_2SO_4 sorgt. Die erstere liefert jedoch unter Umständen falsche Resultate, weil sich mehr Nitrit als Nitrat bildet. Zur Erklärung hierfür ist es nicht anständig, anzunehmen, dass sich bei der Oxydation des NO zunächst nur N_2O_3 bildet und dieses zuerst absorbiert wird. Dagegen scheint sich beim Zusammentreffen von NO u. NO_2 ein Gleichgewicht auszubilden, gemäß $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$, das allerdings bei Zimmertemperatur weit nach links liegt. Werden jedoch die stets vorhandenen geringen Mengen N_2O_3 rascher absorbiert als NO_2 , so werden immer neue Mengen N_2O_3 gebildet, u. das Resultat ist, dass mehr Nitrit als Nitrat entsteht. Das Verhältnis, in dem diese beiden Oxydationsstufen entstehen, hängt dann von der Absorptionsgeschwindigkeit des N_2O_3 und NO_2 ab und von der Geschwindigkeit, mit der N_2O_3 aus NO u. NO_2 entsteht. Von praktischem Interesse ist die Möglichkeit, bei der elektrischen Stickstoffoxydation nahezu quantitativ Nitrit zu erhalten. (Z. f. Elektroch. 12. 541—44. 3/8. [21/5.]* Karlsruhe. Votr. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellschaft. Dresden.) SACKUR.

C. Reichard, *Über zwei neue Farbenreaktionen der Salpetersäure.* Arbutin und Berberin geben mit HNO_3 charakteristische Färbungen, welche aber in beiden Fällen nur mit freier HNO_3 entstehen, so dass man die Rkk. wohl als oxydierende Wrkgg. der S. auffassen muss. Günstig für den Verlauf der Rkk. ist möglichst hohe Konzentration: man verwende daher die Reagenzien als trockene Substanzen und konzentriere die auf HNO_3 zu prüfende Lsg. entweder durch konz. H_2SO_4 oder durch Eindampfen nach vorhergegangener Neutralisation. Im letzteren Falle wird zum Verdampfungsrückstand außer dem trockenen Reagens ebenfalls konz. H_2SO_4 hinzugefügt. Unter diesen Bedingungen gibt Arbutin eine gelbe Färbung, welche bei Verwendung von 0,0001 g HNO_3 noch deutlich erkennbar ist. Die Farbe ist ziemlich beständig, besonders wenn statt H_2SO_4 konz. HCl verwendet wurde.

40%ig. KOH färbt rotgelb, NH_3 schwach violett. *Berberin* u. freie HNO_3 reagieren erst beim Erwärmen unter B. einer rotbraun gefärbten Substanz, die bei starker Konzentration fast schwarz erscheint; in Ggw. von konz. H_2SO_4 erfolgt die Rk. in der Kälte, in diesem Falle muß jedes Erwärmen vermieden werden; dagegen muß bei Verwendung von konz. HCl erwärmt werden. Die Rk. ist noch empfindlicher als die erstere. Die Färbung ist sehr beständig. (Chem.-Ztg. 30. 790—91. 15.8.)

FRANZ.

B. Schmitz, *Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat*. In Anschluss an die Arbeit von NEUBAUER sucht Vf. die richtige Zus. des Magnesiumammoniumphosphatd. dadurch zu erhalten, daß er das NH_3 in die sd. h. neutrale Lsg. von Phosphorsäure und Mg-Salz eintropfen läßt, um dadurch die Wrkg. des NH_3 möglichst abzuschwächen; um richtige Resultate zu erhalten, muß mit großer Vorsicht zu Werke gegangen werden.

Zur Best. der H_2PO_4 durch Fällung ohne vorhergehende Molybdänfällung wurde reines Kaliumphosphat (KH_2PO_4) u. ein großer Überschuss von angesäuertem Mg-Gemisch (55 g $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ u. 105 g NH_4Cl im Liter gel. u. nach ev. Filtrieren und Zusatz von einigen Tropfen Methylorange und HCl schwach angesäuert) und einer konz. NH_4Cl -Lsg. versetzt und bis zum beginnenden Sd. erhitzt. Unter Umrühren mit Turbine wurde 2 $\frac{1}{2}$ %iges NH_3 anfangs langsam zutropfen gelassen, bis der Nd. sich kristallin ausschied (milchige Trübungen sind nochmals in HCl zu lösen). Sobald die Fl. nach NH_3 roch, wurde die Turbine abgestellt und erkalten gelassen. Sodann wurden $\frac{1}{5}$ des Volumens konz. NH_3 zugegeben u. nach 10 Min. filtriert. Die Analysenzahlen zeigen meist sehr gute Übereinstimmung mit den durch Titration mit Mo-Lsg. u. Leim (nach E. A. GRETE) erhaltenen Werten; auch besaß das geglähte $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ die richtige Zus.

Zur Best. der H_2PO_4 nach der Molybdänmethode wurde Phosphatlsg., welche durch Fällen einer salpetersauren Lsg. von 20 g reinem Silberphosphat durch HCl, Erhitzen des stark eingedampften Filtrates mit 50 ccm konz. HNO_3 u. Verdünnen zum Liter erhalten war, mit Mo-Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur gefällt und der Nd. nach 2 Std. filtriert. Nach Auswaschen mit 7%ig. NH_4NO_3 -Lsg. wurde der Nd. in NH_3 gel., HCl bis fast zur Wiederausfällung u. Mg-Gemisch im Überschuss hinzugefügt und zum Sd. erhitzt. Nun wurde unter Zugabe von etwas Phenolphthaleinlsg. unter Umrühren so viel 2 $\frac{1}{2}$ %ig. NH_3 rasch zufließen gelassen, bis die Fl. schwach gerötet erschien, und erkalten gelassen. Nach Zugabe von $\frac{1}{5}$ des Volumens an konz. NH_3 wurde der Nd. nach 10 Minuten filtriert. Die erhaltenen Zahlen zeigen stets fast genaue Übereinstimmung mit den theoretischen Werten; durch Zusatz der Mo-Lsg. erhält man also gegenüber der Fällung nach der ersten Methode wesentlich bessere und gleichmäßigere Resultate. (Z. f. anal. Ch. 45. 512—22. Juli. Zürich. Agrikulturchem. Anstalt.)

DITTRICH.

A. Czerwek, *Eine neue Methode zur Trennung von Antimon und Zinn*. Bei Ggw. von mehrbasischen organ. Oxyssäuren löst sich Sb leicht in HNO_3 , während Sn nur bei niedriger Temperatur in Lsg. geht, sonst tritt vollständige Abscheidung desselben ein. In Legierungen findet dagegen auch beim Kochen keine Sn-Fällung statt; aus einer derartigen HCl-freien Lsg. fällt H_2PO_4 das Sn vollständig aus, während Sb quantitativ gel. bleibt. Darauf gründet Vf. sein Trennungsverf.

Etwa 0,5 g einer Sb-Sn-Legierung werden mit einer 40—50° warmen Mischung von 15 ccm HNO_3 (D. 1,42), 15 ccm W. und 6 g Weinsäure an einem warmen Orte oder auch bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Wenn nach etwa 2—3 Stunden alles gelöst ist, erhitzt man rasch zum beginnenden Sd., setzt unter Umschwenken 5—30 Tropfen — je nach der vorhandenen Sn-Menge — 45%ige H_2PO_4 hinzu, verd. auf 300 ccm mit siedend h. W., läßt auf dem Wasserbade absetzen u. filtriert.

Nach Auswaschen des Nd. mit NH_4NO_3 -haltigem W. wird dieser in w. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ gelöst, die Lsg. nach dem Abkühlen — am besten über Nacht — (sonst fällt ein olivschwarzer, schlecht filtrierender Nd. aus) mit verd. H_2SO_4 gefällt und der Nd. von neuem filtriert u. mit NH_4NO_3 -W. ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird erst das Filter verascht, sodann der Nd. selbst hinzugegeben und mit HNO_3 oxydiert, abgedampft, gegläht und als SnO_2 gewogen. Das erste Filtrat von Sn wird mit NH_3 neutralisiert, mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ versetzt mit Essigsäure angesäuert, das gefällte Antimonsulfid auf dem Wasserbade absitzen gelassen und noch w. filtriert. Zur Best. des Sb eignet sich besonders das Tetroxyd. Der Nd. wird mit NH_4NO_3 -haltigem W. ausgewaschen, in einem größeren Berliner Porzellantiegel durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ gelöst, die Lsg. verdampft, der Rückstand mit rauch. HNO_3 oxydiert, abgedampft, die H_2SO_4 auf einer Asbestplatte abgeraucht u. der Tiegel anfangs gelinde, später stark erhitzt. Die erhaltenen Analysen gaben sehr gute Resultate.

Sind neben Sn und Sb noch andere Metalle vorhanden, so wird nach Lsg. das Sn mit H_3PO_4 gefällt, der Nd. mit etwa 150—200 ccm h. n.- HNO_3 ausgewaschen, in $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, bezw. bei Ggw. von Cu in Na_2S gelöst und aus der ev. filtrierten Lsg. das Sn wie oben gefällt. Im Filtrat wird nach Zusatz von NH_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ und Abfiltrieren der ungel. Sulfide das Sb durch Essigsäure gefällt; die Sulfide werden wie üblich getrennt. — Verbesserungen der Methode sind noch beabsichtigt. (Z. f. anal. Ch. 45. 505—12. Juli 1906. [Okt. 1905.] Wien. Lab. für analyt. Chemie der techn. Hochschule.)

DITTRICH.

O. Brunck, *Metallanalyse*. Bericht über die Fortschritte auf diesem Gebiete, speziell dem der Analyse der Handelsmetalle. (Chem.-Ztg. 30. 777—80. 11/8.) HAHN.

W. Funk, *Die Trennung des Eisens von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink durch das Formiatverfahren*. Vf. prüfte ähnlich wie bei dem Acetatverf. (Z. f. anal. Ch. 45. 181; C. 1906. I. 1714) die Bedingungen, unter denen bei Anwendung von Ameisensäuren Salzen die Ausfällung des Eisens am besten und vollständigsten erfolgt. Er fand, dafs, abweichend vom Acetatverf., hierzu eine gewisse Mindestkonzentration der Lsg. in Bezug auf neutrales Ammonium- oder Alkaliformiat erforderlich ist, wobei auf 0,1 g Eisen stets mehr als 0,4 g Ammoniumformiat vorhanden sein mufs. Die Abscheidung des Fe wird aber erst vollständig, wenn man die freie S. durch vorsichtigen Zusatz von NH_3 abstumpft. Es beruht dies, von der stärkeren Wrkg. der Ameisensäure abgesehen, darauf, dafs das anfänglich abgeschiedene basische Salz $\text{Fe}(\text{CHO}_2)(\text{OH})_2$ sich noch weiter hydrolytisch spaltete in noch stärker basisches Salz, während dabei Ameisensäure frei wird, welche, wenn sie nicht abgestumpft wird, diese vollständige Fällung des Eisens verhindert.

Die Eisenndd. besitzen, je nach den Fällungsbedingungen, verschiedene Farbe und Eigenschaften und sind offenbar durch mehr oder minder starke Kondensation mehrerer Moleküle des erst entstandenen $\text{Fe}(\text{CH}\cdot\text{O}_2)(\text{OH})_2$ entstanden. Auch für Trennungen läfst sich das Formiatverf. sehr gut gebrauchen, nur mufs der Zusatz von NH_3 sehr vorsichtig unter gutem Umrühren geschehen, und die Lsg. mufs noch ganz schwach sauer bleiben. — Das gefällte Ferriformiat läfst sich sehr gut, leichter als das Acetat, auswaschen; das Filtrat braucht man zur Zerstörung der Ameisensäure nur mit Schwefelsäure abzdampfen, um dann die übrigen Metalle in der üblichen Weise trennen zu können. Besonders empfiehlt sich die Anwendung von Ammoniumformiat, da dadurch keine fixen Alkalisalze in die Ndd. gelangen.

Die Ausführung einer derartigen Trennung gestaltet sich folgendermafsen: Die Salzlsg. wird in einer geräumigen Schale unter Zusatz von 2 Mol. NH_4Cl auf 1 Atom Fe auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand oberflächlich zerrieben

und noch ganz kurze Zeit erhitzt, mit wenig W. aufgenommen u. die doppelte bis dreifache Menge des zur Ausfällung des Fe theoretisch erforderlichen Ammoniumformiat hinzugesetzt. Hierauf wird verd., jedoch nur so weit, daß der Gehalt der Lsg. an Ammoniumformiat nicht unter $\frac{1}{500}$ bis $\frac{1}{800}$ sinkt, dann erhitzt, bis der Nd. entsteht, und nun unter Umrühren stark verd. NH_3 tropfenweise zugesetzt, bis die Lsg. nur noch schwach sauer reagiert, u. das erste Wölkchen eines andersfarbigen Nd. (z. B. von Co) entsteht. Nach einer Minute Erwärmens und darauffolgendem Absitzen filtriert man und wäscht mit h., 0,1–0,2%ig. Ammoniumformiatlsg. aus. Der getrocknete Nd. wird vom Filter möglichst entfernt, dies verascht und darauf der Nd. zuerst im bedeckten Tiegel vorsichtig erwärmt und zum Schluß stark geglüht. Vf. belegt seine Verss. u. die Brauchbarkeit der Methode durch zahlreiche Analysen. (Z. f. anal. Ch. 45. 489–504. Oktober 1905. [Juli 1906.] Freiberg i. Sa. Lab. der Kgl. Bergakademie.)

DITTRICH.

Adolf Gilbert, *Beitrag zur Analyse von Molybdänlanz.* Nach Abrösten des Erzes an der Luft wird MoO_3 mit NH_3 ausgezogen und im Rückstand als Molybdat vorhandenes Mo nach Aufschluß durch Soda und Reduktion titrimetrisch bestimmt. ca. 1 g Substanz werden im Porzellanschiffchen in einem Verbrennungsrohr durch 2 Bunsenbrenner 3–4 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wird sowohl das Schiffchen wie das Rohr mit schwachem NH_3 ausgezogen, das Filtrat in gewogener Pt-Schale eingedampft u. der Rückstand bei aufgelegtem Deckel über einem Rundbrenner bis zum konstanten Gewicht erhitzt; der Schalenboden darf dabei höchstens schwach dunkelrotglühend werden. Ein bei nochmaligem Ausziehen mit NH_3 hinterbleibender Rückstand ist in Abzug zu bringen. — Zur Best. des Mo in dem beim Abrösten verbliebenen unl. Rückstand wird dieser mit Soda aufgeschlossen, die Schmelze durch h. W. ausgelaugt, das Filtrat mit Zn (10–15 g) und HCl (75 cem, D. 1,125 bei 50 cem Mo-Lsg.) reduziert und nach starkem Verdünnen mit KMnO_4 titriert. Vergleichsanalysen, mit reiner MoO_3 ausgeführt, gaben sehr gute Resultate. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 263–65. 30/7. [15/7.*] Hamburg. Öff. chem. Lab. von Dr. GILBERT.)

DITTRICH.

Paul Hett und Adolf Gilbert, *Über jodometrische Bestimmung von Vanadinsäure in Vanadinersz.* Vanadinsäure läßt sich in schwefel- oder salzsaurer Lsg. nach Zusatz von KJ jodometrisch bestimmen. Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung: $\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{HJ} = \text{V}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{J}$. Erze müssen mit Soda geschmolzen werden; nach Lösen der Schmelze in W. wird von Unlöslichem abfiltriert u. das Filtrat zur Titration benutzt. Die bei der Analyse reiner Vanadinsäure erhaltenen Zahlen stimmen leidlich genau. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 265–66. 30/7. [15/7.] Hamburg. Öff. chem. Lab. von Dr. GILBERT.)

DITTRICH.

P. V. Dupré, *Eine neue Methode der Feuchtigkeitsbestimmung mit besonderer Anwendung auf die Feuchtigkeit im Cordit und anderen Substanzen, welche andere flüchtige Bestandteile als Wasser enthalten.* Überschichtet man in einem 1 cm weiten und 12 cm langen Röhrchen wasserhaltige Substanzen, wie Ammoniumoxalat, unter Zwischenlage von etwas feinem Sand und Calciumcarbid (etwa 5 cm), verbindet das Röhrchen mit einem mit gesättigter Kochsalzlsg. gefüllten Nitrometer, so entwickelt sich beim Erwärmen im Wasserbade Acetylen. Jedem cem Acetylen entspricht, wie durch Verss. festgestellt wurde, 0,001725 g W. In gleicher Weise läßt sich auch in Substanzen, welche, wie Cordit, aufer W. noch andere flüchtige Bestandteile, wie Aceton, enthalten, das W. sehr genau ermitteln, wie Vf. an einer Reihe von Beispielen zeigt. (The Analyst 31. 213–18. Juli. [4/4.*])

DITTRICH.

A. Gascard. *Bestimmung des Molekulargewichts der Alkohole und Phenole mit Hilfe von Benzoesäureanhydrid.* Das Vf. besteht darin, die Alkohole oder Phenole mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid zu erhitzen, sie auf diese Weise in Benzoesäureester zu verwandeln und die gemäß der Gleichung:



entstandene freie Benzoesäure titrimetrisch zu bestimmen. Das in \bar{A} . gel. Gemisch von Ester, Anhydrid und S. gibt nämlich seine S. an wss. Kalilauge ab, ohne daß der Ester und das Anhydrid merklich zers. werden. Die Benzoesäureester der tertiären Alkohole liefern jedoch zu niedrige Werte, da sie bei der Titration mehr oder weniger verseift werden. — In einen langhalsigen Kolben bringt man eine bestimmte Menge des zuvor getrockneten A. oder Phenols und einen Überschufs von Benzoesäureanhydrid (das 2—3fache der Theorie), schm. den Kolben zu u. erhitzt ihn im Wasser- oder Ölbad bis zu 24 Stunden lang. Der Kolben soll im Wasser-, bezw. Ölbad völlig untertauchen. In den meisten Fällen wird eine sd., in der Kälte gesättigte CaCl_2 -Lsg. als Bad genügen. Nach beendetem Erhitzen öffnet man den Kolben, läßt 10—20 cem \bar{A} . einfließen, setzt nach eingetretener Lsg. 5 cem W. und 2 Tropfen Phenolphthaleinslg. hinzu u. titriert mittels normaler Kalilauge. Das Mol.-Gew. P ergibt sich aus der Formel $p \times 1000/N - n$, wo p das Gewicht des A. oder Phenols, N die Anzahl cem normaler Kalilauge u. n die von einem blinden Vers. mit der gleichen Menge Anhydrid, \bar{A} . u. Phenolphthalein verbrauchte Anzahl cem Kalilauge bedeutet. Handelt es sich um einen Polyalkohol, so ist das Resultat mit der Anzahl der vorhandenen Alkoholgruppen zu multiplizieren. — In den Fällen, wo der Benzoesäureester in \bar{A} . swl. oder unl. ist, muß Bzl. oder Chlf. als Lösungsmittel verwendet werden. (J. Pharm. Chim. [6] 24. 97 bis 101. 1/8.)

DÜSTERBEHN.

B. Geschwendner, *Stärkeabbau durch Osmose und Hydrolyse unter erhöhter Temperatur.* Um zu einer Vereinfachung der Stärkebest. zu gelangen, hat Vf. eine Reihe von Verss. ausgeführt, welche die quantitative Umwandlung der Stärke in Dextrose und die Best. der letzteren auf polarimetrischem Wege bezweckten. Vf. hat gefunden, daß folgendes Verf. bei Mais zu verlässlichen Ergebnissen führt: 5 oder 7,5 g Mahlgut versetzt man in einem 50 cem-Kölbehen mit 25 cem (bei 7,5 g mit 30 cem) einer Lsg. von 100 g NaCl in 400 cem W., der 50 cem 23,18% iger Salzsäure zugegeben sind, schwenkt um, bis alles suspendiert ist, dichtet mit Gummischlauch ein 40 cm langes Glasrohr als Kühler an und läßt den Kolben $1\frac{1}{4}$ Stdn. im sd. CaCl_2 -Bad (F. 107—110°). Man gibt sodann 5 cem Bleiessig zu, schüttelt gut um, kühlt, füllt auf, gibt das durch besondere Best. festgestellte Vol. des in der angewandten Substanzmenge vorhandenen Unl. an W. zu (bei 5 g Mais 0,7 cem) und polarisiert das Filtrat; 1° SOLEIL-VENTZKE entspricht 0,2957 g Stärke. Kochdauer ($1\frac{1}{4}$ —5 Stdn.) und Konzentration der Lsg. (10—20%) beeinflussten das Resultat nicht. Die bei der bisherigen Dampftopf-, bezw. Diastasemethode verbleibenden Rückstände werden bei dem beschriebenen Verf. nicht derart angegriffen, daß sie optisch-aktive l. Körper liefern. Die bisher mit verschiedenen Maissorten durchgeführten Analysen ergaben durchweg befriedigende Resultate, die etwas niedriger wie die der Dampftopfmethode u. nur unwesentlich höher wie die der Diastasemethode lagen. In den Rückständen der Diastasemethode wurden übrigens noch geringe Spuren Stärke gefunden. Über die Best. der Stärke in anderen Cerealien und in Kartoffeln sind Verss. im Gange. (Chem.-Ztg. 30. 761 bis 763. 8/8.)

MACH.

Eduard Pflüger, *Nachweis des Pferdefleisches.* Die dem Reichsfleischbeschau-

gesetz vom 30/5. 1902 zu Grunde liegende Ansicht, dafs das Ochsenfleisch sich durch Glykogenarmut vom Pferdefleisch immer wesentlich unterscheidet, ist durchaus irrtümlich. Es kommt einerseits nicht selten Pferdefleisch vor, das so arm und noch ärmer an Glykogen ist als das Fleisch der anderen Schlachttiere, andererseits kommt Ochsenfleisch oft genug vor, das ebenso reich an Glykogen als Pferdefleisch sich ausweist. Es hängt unzweifelhaft nur von dem Ernährungszustand des Schlachtieres ab, ob das Fleisch arm oder reich an Glykogen gefunden wird. — Als Mittel aus sämtlichen von Vf. und J. NERKING ausgeführten Analysen des Ochsenfleisches (vgl. PFLÜGERS Arch. 81. 8; 93. 20; C. 1900. II. 291; 1903. I. 60) enthält 100 frisches Ochsenfleisch = 21,95 fettfreies Trockenfleisch = 0,893 Glykogen = 0,991 Zucker; also die fettfreie Trockensubstanz = 4,2% Zucker. Die NIEBELSche Methode zur Erkennung des Pferdefleisches (Zeitschr. f. Fleisch- u. Milchhygiene 1. 186) mufs also aufgegeben werden. — Eine ausreichend sichere Erkennung des Pferdefleisches ermöglicht die „biologische“ Methode von UHLENHUTH. (PFLÜGERS Arch. 113. 465—79. 1/8. Bonn. Physiolog. Lab.) RONA.

H. Hanow, *Die Farbbestimmung der Würze nach den Vereinbarungen auf dem fünften internationalen Chemikerkongress zu Berlin im Vergleich zu dem früher angegebenen Farbentypus*. Vf. weist darauf hin, dafs die von ihm angegebene Tabelle (Wchschr. f. Brauerei 23. 238; C. 1906. I. 1910) nur für Würze bestimmt u. nicht auch für Bier anwendbar ist, im Gegensatz zu den Annahmen von BRAND u. JAIS (S. 171), u. zeigt die Brauchbarkeit an einem Beispiel. (Wchschr. f. Brauerei 23. 395.)

DITTRICH.

J. Blaise, *Bestimmung des Zuckers im zuckerarmen Harn*. Bei der Einw. zuckerarmen Harns auf FEHLINGSche Lsg. entsteht gelbgrünes Kupferoxydulhydrat, welches suspendiert bleibt und die Erkennung des Endes der Rk. erschwert. Die B. dieses Körpers bleibt aber aus, wenn bereits rotes Oxydul vorhanden ist. Demgemäß empfiehlt der Vf., in der zu verwendenden FEHLINGSchen Lösung mit der Zuckerlsg., welche zur Titerstellung dient, $\frac{1}{5}$ des Kupfers zu fällen und dann mit dem zu untersuchenden Harn zu titrieren. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 285. 15/8.)

FRANZ.

Ernst Kraft, *Ein neuer typischer Pentosenfall*. Vf. berichtet über einen neuen, von ihm beobachteten Fall von Pentosurie und knüpft daran einige Bemerkungen über die Ausführung der *Orcinreaktion* unter Bezugnahme auf die Mitteilungen von ESCHBAUM (Apoth.-Ztg. 21. 330 u. 344; C. 1906. I. 1763). Pentose und Glucose kommen in ein und demselben Harn niemals gleichzeitig vor; entgegengesetzte Angaben sind darauf zurückzuführen, dafs der Harn zusammen mit dem Reagens gekocht und dadurch die in jedem Harn vorhandene Glucuronsäure abgespalten wurde, wofür letztere dieselbe Grünfärbung erzeugt, wie reine Pentose. Zur Ausführung der Rk. nach BIAL erhitzt man 5 ccm des Reagenzes (500 g HCl, D. 1,151, 1 g Orcin-MERCK, 25 Tropfen offizineller Eisenchloridlsg.) bis zum Sieden, entfernt das Glas aus der Flamme u. setzt sofort 5 Tropfen des verdächtigen Harns hinzu; bei Ggw. von Pentose tritt in der Regel sofort ein prachtvoller, tiefgrüner Ring in der oberen Zone des Harns auf, der sich rasch nach unten verdickt. Das Reagens ist in gelben Glasstöpselgläsern aufzubewahren u. dann sehr lange haltbar. (Apoth.-Ztg. 21. 611—12. 25/7. Kissingen. Chem.-bakteriol. Lab. d. BOXBERGERSchen Apotheke.) DÜSTERBEHN.

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. (Thebain.)* Bringt man zu einigen Kriställchen von reinem Thebain einen Tropfen konz. H_2SO_4 , so tritt in der Kälte sogleich eine braungelbliche Färbung auf, die nach einiger Zeit in ein reines Gelb übergeht. — Beim Befeuchten des Thebains mit 25—30%ig.,

farbloser HNO_3 färbt sich die M. nach Verlauf von 10—15 Minuten allmählich gelb, nach etwa 1 Stunde dunkelgelb, unter gleichzeitigem Auftreten von braun-gelben oder ledergelben Streifen. — Konz. HCl erzeugt ebenfalls eine gelbe Färbung, in der jedoch an Stelle der braunen grüne Mischöne sich zeigen. — Ein Gemisch von Thebain und CuSO_4 wird durch einen Tropfen 25%ig. HCl bleibend intensiv grün, ein solches von Thebain und HgCl_2 erst gelb, dann grauschwärzlich gefärbt. — Ein Gemisch von Thebain und Quecksilberoxydulnitrat nimmt auf Zusatz von W. nach Verlauf von $\frac{1}{2}$ —1 Stde. eine schwärzliche Färbung an; durch diese Rk. unterscheidet sich das Thebain vom Narkotin, Narcein und Papaverin. — Saure SnCl_2 - und SbCl_3 -Lsgg. reagieren mit dem Thebain, wie HNO_3 ; versetzt man den Trockenrückstand des Thebain- SnCl_2 -Gemisches mit einem Tropfen 40%ig. Kalilauge, so färben sich die in der M. befindlichen Thebainkristalle fast schwarz bis schwarzgrün, während der Trockenrückstand des Thebain- SbCl_3 -Gemisches bei der gleichen Behandlung seine gelbliche Farbe behält. — Na_2AsO_4 verhält sich Thebain gegenüber ziemlich negativ, während es mit Morphin eine prachtvolle, purpurrote Färbung erzeugt. — Durch einen Tropfen einer konz. salzsauren BiCl_3 -Lsg. wird Thebain gelb, auf weiteren Zusatz von Kalilauge rotbraun gefärbt. — Erwärmt man einige Tropfen einer konz. Kobaltnitratlsg. vorsichtig mit einigen Thebainkristallen, so erhält man einen braunen bis braungelben Rückstand. — Ein Gemisch von Thebain und Diphenylamin wird durch einen Tropfen konz. H_2SO_4 augenblicklich tief rotbraun, fast schwarz, nach etwa 1 Stde. dunkel- bis hellgrün gefärbt, während ein Gemisch von Kodein und Diphenylamin bei der gleichen Behandlung fast gänzlich farblos bleibt. — Setzt man zu einem Gemisch von Thebain mit etwas α -Nitroso- β -naphtol einen Tropfen 25%ig. HCl , so entsteht zunächst eine hellgrüne Lsg., deren Trockenrückstand sich allmählich violett färbt und schließlichs einen unbestimmten Farbenton annimmt. — Über einige Rkk. des Thebains mit Ammoniumheptamolybdat, Ammoniumvanadat, NaJO_3 u. α -Naphtol wird Vf. später bei Gelegenheit der Unters. des Kodeins berichten. (Pharm. Centr.-H. 47. 623—29. 2/8.) DÜSTERBEHN.

H. Beckurts, *Zur quantitativen Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Blätter u. Blattstiele von Datura arborea.* Zu der von Prochnow ausgeführten Best. des Gehaltes an Skopolamin (vgl. KIRCHER, Arch. der Pharm. 243. 323; C. 1905. II. 557) etc. diente folgende Modifikation des KELLERSchen Verf. (Apoth.-Ztg. 15. Heft 2): 10 g der gepulverten u. getrockneten Blätter bezw. Blattstiele wurden mit 90 g Ä. u. 30 g Chlf. kräftig geschüttelt, mit 10 ccm einer 10%ig. Natronlauge 3 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen und dann mit so viel W. versetzt, daß sich das Pulver beim Schütteln zusammenballte. Nach ca. einstündigem Stehen wurden 60 g (= 5 g der angewandten Blätter) der tiefgrünen Lsg. des Alkaloids in Chloroformäther durch ein trocknes Filter filtriert u. die Hälfte des Filtrats, zur Entfernung von NH_3 abdestilliert. Der Destillationsrückstand wurde im Scheidetrichter mit 10 ccm $\frac{1}{100}$ -n. HCl durchgeschüttelt u. die vom Chloroformäther abgetrennte saure wss. Fl. mit $\frac{1}{100}$ -n. KOH u. Jodeosin als Indikator zurücktitriert. Auf diese Weise wurde in den Blättern ein Alkaloidgehalt von im Mittel 0,444%, in den Blattstielen ein solcher von 0,223—0,230% gefunden. (Apoth.-Ztg. 21. 662. 8/8. Braunschweig. Pharmaz. Inst. der Herzogl. Techn. Hochschule.) HAHN.

H. Franke, *Über die direkte Bestimmung von Gerbsäuren.* Vf. bestimmt die Quebrachogerbsäure mit Hilfe von Formaldehyd, indem er 0,2 g des nach den Angaben von KÖRNER (Ledermarkt 1897 Nr. 37) aus dem Quebrachholz abgeschiedenen u. gereinigten Gerbstoffes in ca. 100 ccm W. löst, diese Lsg., bezw. 100 ccm eines filtrierten wss. Quebrachholzauszuges mit 50 ccm Formaldehydgl. zum gelinden

Sieden erhitzt, 25 cem 25%ig. HCl hinzusetzt, weitere 10 Minuten erwärmt, den Nd. nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen abfiltriert, mit W., A. u. Ä. auswäscht, bei 110° trocknet und wägt. Das Reaktionsprod. ist nach Ansicht des Vfs. reine *Methylen-diquiebrachogerbsäure*, $\text{CH}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_7)_2$. Durch Multiplikation mit 0,9834 erhält man die entsprechende Menge Gerbsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_7$. (Pharm. Centr.-H. 47. 599—604. 26/7.)

DÜSTERBEHN.

Russell W. Moore, *Jalapanalysen*. 276 Analysen ergaben einen Durchschnittsgehalt an Harz von 5,95% bei einem Maximum von 15,63% und einem Minimum von 2,10%. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 627. 16/7. [20/4.*] New-York.) FRANZ.

Russell W. Moore, *Neue Analysen von Asa foetida*. Zur Ergänzung einer früheren Mitteilung (J. Soc. Chem. Ind. 18. 987) werden neue Resultate veröffentlicht. 142 Analysen ergaben durchschnittlich 31,45% Harz bei einem Maximum von 65,15% und einem Minimum von 9,35%. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 627. 16/7. [20/4.*] New-York.) FRANZ.

Will, *Über technische Methoden der Sprengstoffprüfung*. Die ältesten empirischen Methoden zur Prüfung der Explosivkraft von Sprengstoffen bestanden in der Messung der Entfernung, bis zu der ein Geschofs aus einem Mörser durch den Sprengstoff herausgeschleudert wird. Später bestimmten BERTHELOT und seine Mitarbeiter die gesamte bei der Explosion entwickelte Wärme und das Vol. der entstehenden Gase. Das Prod. aus beiden sollte der Explosivkraft proportional sein. Doch auch diese Methode ist unzulänglich, weil sie die Geschwindigkeit der Explosion nicht berücksichtigt. Diesem Mangel suchte VIELLE abzuhelpen durch Einführung der „Stauchmethode“, bei der durch den Explosionsdruck ein Cu-Cylinder mittels eines Stahlstempels gestaucht wurde. Mit dieser Methode konnte der wichtige Einfluss der Initialzündung, des Druckes und der Temperatur untersucht werden. BUNSEN bestimmte das Gewicht, durch welches dem in einem Rohr sich entwickelnden Maximaldruck das Gleichgewicht gehalten wird, und MALLARD und LE CHATELIER maßen den Druck mit einem selbstregistrierenden Federmanometer. Ein anderes praktisch zu empfehlendes Verf. mißt den Hohlraum, der in einen Bleiklotz von bekannten Dimensionen durch Explosion einer Sprengkapsel hineingerissen wird. Auf die Einzelheiten dieser Verff., sowie auf ihre Verbesserungen kann im Referat nicht näher eingegangen werden. Um ein Urteil über die Wirksamkeit eines Sprengstoffes zu erhalten, empfiehlt es sich, mehrere Methoden anzuwenden. (Z. f. Elektroch. 12. 558—67. 3/8. [21/5.*] Berlin. Vortr. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellschaft. Dresden.) SACKUR.

Technische Chemie.

Emmrich, *Verwendung und Reinigung der Abwässer, insbesondere der Schnitzel-prefs- und Diffusionswässer*. Auf Grund der bisherigen Erfahrungen mit den verschiedenen Verff., die eingehend besprochen werden, stellt Vortragender folgende Leitsätze auf: Kann das W. dem Vorfluter zur Selbstreinigung zugeführt werden, so genügt eine Reinigung durch mechanisches Absitzenlassen und Zurückhalten suspendierter organischer Schwebestoffe. Im anderen Fall sind die Abwässer möglichst getrennt im Turnus zu verwenden und die intensive Reinigung auf die Diffusions- und Prefs-wässer zu beschränken, die suspendierten organischen Stoffe aus allen Abwässern durch geeignete Fangvorrichtungen zu entfernen u. die Reinigung nur durch ein auf richtig geleiteter Gärung, Rieselei u. Bodenfiltration beruhendes Verf. vorzunehmen (die künstlichen biologischen Verff. sind für die Zuckerfabri-

ken nicht zu empfehlen). Mangelt ein geeignetes Gelände für Bodenfiltration und Rieselszwecke, so ist als Aushilfe die Rückführung der Diffusions- und Prefschwässer nach einem der neueren Verff. vorzunehmen. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1906. 740 bis 751. August. Vortrag, geh. auf d. Gen.-Vers. des Ver. d. deutschen Zuck.-Ind. München.) MACH.

Eugen Ackermann, *Über die technische und ökonomische Ausbeute von Antimon- und Wolframerz in Portugal*. Von den zahlreichen Antimonminen in Portugal werden jetzt nur wenige und diese in geringem Mafse ausgebeutet. Eines der bedeutendsten Lager ist das von Mont' Alto, wo der Gang 0,50 m dick ist und aus Schwefelantimon und mit Gold imprägniertem Quarz besteht. Das Schwefelantimon geht hauptsächlich nach England, während der goldhaltige Quarz nach Deutschland geschickt wurde. — Neben den Antimonerzen sind es Wolframerze, die eine vorteilhafte Ausbeutung geben könnten. In den letzten Jahren hat man sich sehr bemüht, neue Lager aufzufinden. (Chem.-Ztg. 30. 683—84. 14/8.) BLOCH.

P. Fournel, *Über die Änderungen des elektrischen Widerstandes von Stahlorten außerhalb der Umwandlungsgebiete*. 1. Unterhalb 600°: Die Widerstandskurven ordnen sich nicht einfach nach dem Gehalt an fremden Elementen ein. Bezeichnet man aber mit Σ die Summe der Prodd. aus Gehalt an fremdem Element mal dem At.-Gew. desselben, so ist die Reihenfolge der Σ -Werte verschiedener Proben auch die der Widerstandskurven. Der elektrische Widerstand wächst mit der Temperatur zunächst linear, dann, von einer Temperatur angefangen, die von der Zus. abhängt, steigt die Kurve stärker und wird parabolisch. Diese Grenztemperatur ist um so niedriger, je größer Σ ist, und entspricht wahrscheinlich der beginnenden B. von β -Eisen. — 2. Über 900°: Der Widerstand wächst streng linear mit der Temperatur. Der Temperaturkoeffizient ist viel kleiner als unterhalb 600° und scheint mit dem Wert von Σ zuzunehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 287 bis 288. [30/7.*].) BRILL.

H. Claassen, *Rübenzuckerfabrikation*. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1905. (Z. f. angew. Ch. 19. 945—48. 25/5. [9/4.]) BLOCH.

E. Neide, *Über Bakterien und deren zuckerzerstörende Wirkung in der Diffusionsbatterie*. Nach Erörterung der Bedeutung der verschiedenen Bakterienarten für die Zuckerfabrikation berichtet Vortragender über eigene Verss., bei denen die den einzelnen Diffuseuren entnommenen Saftproben 14 Stdn. bei 28° bzw. 1³/₄ Stdn. bei 72—75° gehalten wurden. Die hierbei beobachteten *Zuckerverluste* waren z. T. sehr erheblich; sie scheinen mit der Temperaturzunahme und der größeren Saftkonzentration in den Diffuseuren im Zusammenhang zu stehen und im Beginn der Woche nach der Absüßung geringer zu sein, als bei fortgesetzter Arbeit und am Ende der Woche. Auch scheint die Zahl der Bakterien in einem geraden Verhältnis zur Zuckerabnahme zu stehen. Es werden eine Reihe von Vorschlägen gemacht, in welcher Richtung sich weitere Unterss. zur Klärung der Frage zu bewegen hätten. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1906. 726—40. August. Vortrag, geh. auf d. Gen.-Vers. d. Ver. d. D. Zuck.-Ind. München.) MACH.

C. Chabrió u. F. Levallois, *Beitrag zur Kenntnis der Ultramarine*. Erhitzt man 15 g gewöhnliches Ultramarinblau mit 25 g AgNO₃ und 10—14 g W. 10 bis 80 Stdn. im Rohr auf 115—180°, so erhält man ein unl. Prod., eine Lsg. und ein Gas. Die Lsg. enthält H₂SO₄, nicht in Rk. getretenes AgNO₃ und Silbernitrit. Letzteres findet sich auch in dem unl. Prod. in Form gelber Nadeln vor. Das Gas

besteht aus Stickstoffdioxid, welches durch Einw. von metallischem Ag auf die AgNO_3 -Lsg. gebildet wird. Das metallische Ag ist das Prod. der vollständigen Reduktion des AgNO_3 durch das Ultramarinblau. Die vor dem Öffnen der Röhren von anderer Seite beobachtete, kristallinische, angeblich unbeständige Verb. ist nichts anderes als AgNO_3 . — Ultramarinblau läßt sich durch längeres Erhitzen (100 Stdn.) mit W. auf 200—300° stark entfärben; Schwefelnatrium bleibt in Lsg., und die völlig entfärbten Anteile des Ultramarins entwickeln auf Zusatz einer Mineralsäure keinen H_2S mehr.

In dem mit sd. W., Jodjodkalium- u. KCN-Lsg. gewaschenen Ultramarinsilber (s. oben) fanden Vff. nie mehr als 38,56% Ag, während ein vollständiger Ersatz des Na durch Ag 47,95% Ag fordert. Ein Teil des Na scheint sich also der Umsetzung mit AgNO_3 entziehen zu können.

Die Verss. zur Darst. von Ultramarinen mit Äthylen-, Naphtalin- u. Triphenylmethanradikalen führten nicht zu reinen, einheitlichen Verbb., während die Ultramarine mit Äthyl-, Phenyl- u. Benzylradikalen als rein gelten. Die ersteren Prodd. sind beständig gegen k. HCl und enthalten eine Schwefelgruppe, welche sie beim Erhitzen an der Luft verlieren. — Gewöhnliches Ultramarin wird durch Erhitzen mit HgO völlig entschwefelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 222—24. [23/7.*].)

DÜSTERBEHN.

A. u. L. Lumière u. A. Seyewetz, *Über das Unlöslichwerden der Gelatine durch die Luftoxydationsprodukte der Körper mit Phenolcharakter*. Vff. haben kürzlich (S. 179) gezeigt, daß das Unlöslichwerden der Gelatine in Ggw. der Pyrogallolentwickler nicht durch das Pyrogallol selbst, sondern durch dessen Oxydationsprodd. bewirkt wird. Um zu erfahren, ob die Eigenschaft, Gelatine unl. zu machen, nur denjenigen Phenolen zukäme, welche zugleich als Entwickler wirken, haben Vff. in der l. c. angegebenen Weise Phenol, p-Kresol, α - u. β -Naphtol, Resorcin, Gallussäure, Tannin, Dioxynaphtalin, Phloroglucin, Salicylsäure, p-Nitrophenol, α -naphtolsulfosaures Na-1,4, β -naphtoldisulfosaures Na-2,3,6 in 1%ig. wss. Lsg. mit oder ohne Zusatz von 3% Na_2CO_3 , bzw. 3% Na_2CO_3 + 3% Na_2SO_3 auf Gelatine einwirken lassen. Bei Luftabschluß trat in keinem Falle eine Gerbung der Gelatine ein, während bei Luftzutritt und in Ggw. von Na_2CO_3 die Gelatine durch Gallussäure in 2, durch Tannin in 4, durch β Naphtol, Phloroglucin und Dioxynaphtalin in 5, durch α -Naphtol in 25, durch Resorcin in 45 Tagen unl. gemacht wurde. Die alkal. Lsgg. von Gallussäure und Tannin rufen auch in Ggw. von Sulfit mit der Zeit ein Unlöslichwerden der Gelatine hervor. Sämtliche Lsgg., in welchen die Gelatine unl. geworden war, hatten sich mehr oder weniger dunkelbraun gefärbt, während die unl. gewordene Gelatine eine hellbraune bis braunrote Farbe angenommen hatte. — Es kann also die Gelatine auch durch leicht oxydierbare Phenole unl. gemacht werden, welche nicht zugleich Entwickler sind, indessen hat die Entwicklereigenschaft eines Phenols einen großen Einfluß auf die Schnelligkeit, mit der die Unlöslichkeit eintritt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 600—2. 5—20/7.)

DÜSTERBEHN.

W. Bruno, *Ein neues Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für Gasglühlicht, bei welchem Kupferzellulose als Oxydträger verwandt wird*. Seit einigen Jahren verwendet man als Träger für die Leuchterden (Thor- u. Ceroxyd) neben der Baumwolle auch die *Ramié*faser, auch Chinagras genannt. Andere Stoffe, wie Seide, Hanf, Jute etc. konnten als Oxydträger nicht nutzbar gemacht werden. Neuerdings ist es nun gelungen, einen künstlichen Faden aus *Kupferzellulose* herzustellen, der sich ebenso wie Baumwoll- u. Ramiégarn imprägnieren läßt. Jedoch ist hier die Verwendung des sonst allgemein eingeführten Thoriumnitrats nicht durchführbar, weil beim Veraschen des imprägnierten Kupferzelluloseglühkörpers eine Trennung des Oxydträgers von den Oxyden und damit ein Zerfall des Ganzen

stattfindet. Man muß bei der Kupferzellulose daher ein anderes Ausgangsmaterial, und zwar das Thoriumhydroxyd wählen. Die Imprägnierung geschieht auf einem Umweg, indem man das unl. zur Imprägnierung ungeeignete Thoriumhydroxyd auf dem Faden erst erzeugt, nachdem man diesen mit der Nitratlsg. imprägniert hat. — Das Thoriumhydroxyd zeigt im Gegensatz zum Nitrat in der Glühhitze kein Blähungsvermögen, eine Eigenschaft, die man vor der Entdeckung des Kupferzellulosefadens für die Verwendungsmöglichkeit eines Materials zur Glühkörperfabrikation als unerläßlich hielt. Die B. des Thoriumhydroxyds auf dem Faden wird durch Eintauchen des mit dem Nitrat behandelten Fadens in ein Ammoniakbad bewirkt. In neuerer Zeit hat man das auf dieses Verf. entnommene Patent, das sich im Besitz der Cerofirm-Gesellschaft m. b. H. befindet, dadurch zu umgehen verstanden, daß man das NH_3 durch Wasserstoffsperoxyd ersetzte, welches im Stande ist, Thoriumsalze aus saurer Lsg. als Thoriumhydroxyd zu fällen.

Die Glühkörper aus Hydroxyd und Kupferzellulose haben einige Eigenschaften, die sie vor den nach alten Verf. gewonnenen vorteilhaft auszeichnen. Sie sind im Gegensatz zu diesen nicht im geringsten hygroskopisch, so daß man sie z. B. stundenlang in W. legen kann; außerdem besitzen sie gegen Erschütterungen eine höhere Widerstandsfähigkeit. Dies läßt sich leicht dadurch demonstrieren, daß man die Hydroxydglühkörper nicht nur mit der Hand anfassen, sondern noch kräftigere Manipulationen mit ihnen vornehmen kann, ohne daß sie zu Staub zerfallen. (Z. f. angew. Ch. 19. 1387—89. 10/8. [16/7.] Berlin. Vortr. auf d. Hauptversammlung d. Ver. deutsch. Chemiker in Nürnberg am 8/6.) HÖNIGSBERGER.

E. Börnstein, *Über die Zersetzung fester Heizstoffe bei langsam gesteigerter Temperatur.* Vf. hat in einem besonderen App. Holz, Torf, Braun- und Steinkohle zunächst der niedrigsten zur Hervorrufung einer Zers. erforderlichen Temperatur ausgesetzt und die entstehenden Zers.-Prodd. aufgefangen, um so das Verhalten unserer gebräuchlichsten festen Heizstoffe bei langsam vorschreitender Erhitzung zu studieren. — Verss. mit Holz. Das zu den Unterss. benutzte *Kiefernstammholz* enthielt lufttrocken in Prozenten: 48,75 C, 6,48 H, 0,63 N, 40,75 O, 0,08 S, 3,21 W. und 0,1 Asche. Bei der Erhitzung in der Retorte wurde beobachtet: die erste Abspaltung von nicht brennbarem Gas bei 165°, von W. bei 180°, von brennbarem Gas bei 280°, des ersten Teers gegen 300°, von S-Verbb. bei etwa 280°. D. des geraspelten ursprünglichen Holzes 1,25, für die auf 450° erhitzte Kohle 1,27. Die aus dem Holze erhaltenen Teerwässer waren klare, beim Stehen sich bräunende Fll. von spezifischem Teergeruch und saurer Rk., die ammoniakal. AgNO_3 - und FEHLINGSCHE Lsg. reduzierten. Sie ergaben bei der Dest. mit H_2O -Dampf kleine Mengen neutraler Öle, Kp. 80—200°, u. flüchtige SS. (Essigsäure, Ameisensäure und höhere SS.). Die Holzgase enthielten, im Vergleich zu früheren Angaben von PETTENKOFER, sowie von KNAPP, wenig H und viel CO_2 .

Verss. mit Torf. Der benutzte *Fasertorf* von Linum zeigte lufttrocken die Zus. in Prozenten: C 43,76, H 4,16, N 2,3, O 24,57, S 0,24, H_2O 17,03 u. Asche 7,94. Bei der Erhitzung spaltete sich bei etwa 100° W., gegen 250° Gas, bei etwa 325° Teer, bei 375° flüchtige, den Kupfervitriolbimsstein schwärzende S-Verbb.; brennbar wurde das Gas erst bei 400°. Das Ausgangsmaterial zeigte D. 1,38, die auf 450° erhitzte Torfmasse 1,4. Die Torfteerwässer waren klare, schwach gefärbte Fll. von starkem Geruch, die bis 350° abgespaltenen Fraktionen zeigten neutrale, die höheren Fraktionen mehr oder weniger alkal. Rkk. FeCl_3 färbte die Fraktionen über 350° rot; alle Fraktionen reduzierten ammoniakal. AgNO_3 -Lsg. Die bis 250 und über 300° abgespaltenen Anteile enthielten sämtlich NH_3 , teilweise an Essigsäure, in höheren Fraktionen auch an CO_2 gebunden, bezw. als freie Base. In der Fraktion 250—300° war weder NH_3 , noch Essigsäure nachweisbar, dagegen fanden sich in

allen Fraktionen kleine Mengen pyridinartiger Basen, kreosotartiger Öle und einer S-haltigen, sauren Verb. von äußerst widrigem Geruch. Über 350° trat *Brenskatechin* auf. In den Torfteeren fanden sich Hartparaffine. Die Torfgase enthielten auch nur wieder wenig freien H und überwiegend CO₂ neben CO, geringe Mengen schwerer KW-stoffe und Methan.

Verss. mit Braunkohlen. Eine *märkische Braunkohle* enthielt in Prozenten: C 32,98, H 2,53, N 0,56, O 21,84, S 1,93, H₂O 33,36 u. Asche 6,8. Beim Erhitzen in der Retorte trat auf: W. bei 100°, erstes Gas bei 210°, flüchtige S-Verbb. bei ca. 295°, merkliche Teermengen (sofort erstarrend) gegen 350°. Die erhaltenen Teerwässer bildeten klare, schwach gelbliche Fll. von schwachem Geruch und schwacher, saurer Rk., die *Brenskatechine* neben größeren Mengen NH₃ u. *Essigsäure*, sowie ein wohl als *Kreosot* anzusprechendes Öl enthielten. Die aufgefangenen Gasproben enthielten hauptsächlich CO₂ neben CO, freiem H, *Methan*, schweren KW-stoffen u. *Äthan*. Die Menge des letzteren nimmt mit steigender Temperatur zu. Eine *böhmische Braunkohle* enthielt in Prozenten: 63,94 C, 5,05 H, 0,83 N, 21,7 O, 0,45 S, 1,81 W. und 6,22 Asche. In der Retorte wurden abgespalten: W. von etwa 200° an, wesentliche Gasmengen über 250°, Teer von 330°, flüchtige S-Verbb. gegen 350°. Die Gase dieser Braunkohle entsprachen im ganzen denen der märkischen.

Verss. mit Steinkohlen. Zur Unters. gelangten a) *oberschlesische (Fettflamkohle)*, b) *niederschlesische (Gaskohle)*, c) *rheinisch-westfälische (Gaskohle, Gasflamkohle, Fettflamkohle, Flamkohle, Fettkohle, Efskohle)*. Erste Abspaltung von W. trat bei diesen Kohlen bei ca. 200°, die Hauptdest. bei frühestens 325, die ersten brennbaren Gase bei frühestens 350° auf. Die abdestillierten Teerwässer waren schwach getrübt, teerig u. mehr oder weniger stark nach H₂S riechende Fll., die NH₃, *pyridinartige Basen* und *Brenskatechin* enthielten. Wie aus den Torfteeren, wurden auch aus den Steinkohlenteeren Hartparaffine abgeschieden. In dem Teer der Efskohle wurden *Isomethylantracen*, C₁₆H₁₂, F. 203° (vgl. Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 1821; 16. 2610) u. ein dem Cracken, C₂₄H₁₈, von KLAUDY u. FINK (Monatshefte f. Chemie 21. 118; C. 1900. I. 592) entsprechender KW-stoff nachgewiesen. Die Teere aus den anderen Kohlen zeigten sämtlich weitgehende Analogie mit dem Teer aus JAMESONSchen Koksöfen (vgl. DINGL. Pol. J. 252. 36). Die früher entweichenden Gase sind reicher an CO₂ u. schweren KW-stoffen u. ärmer an H als die späteren, wie bei jeder Steinkohlendest. beobachtet wurde. Auffallend ist das V. von Methanhomologen, und zwar der Verbb. noch höher als Äthan bei Temperaturen gegen 450°. (J. f. Gasbel. 49. 627—30. 21/7. 648—52. 28/7. u. 667 bis 671. 4/8. Charlottenburg.)
ROTH-Cöthen.

Ettore Bravetta, *Die Cheddite*. Angaben über Zus. u. Prüfung der „Cheddite“, die durch Zusammenschmelzen von fein gepulvertem KClO₃ mit einem Gemisch von Nitrokörpern und fetten Ölen hergestellt werden. Typ 41 hat z. B. die Zus.: 12% Nitronaphtalin, 8% Ricinusöl, 80% KClO₃; Typ 60 enthält 12% Nitronaphtalin, 6% Ricinusöl, 2% Pikrinsäure und 80% KClO₃. (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen 1. 125—27. 15/4. Venedig.)
BLOCH.

F. Volpert, *Dinitroglycerin*. Dinitroglycerin eignet sich sehr gut zum Ungefrierbarmachen von Trinitroglycerinsprengstoffen und bewährt sich auch als Zusatz zu Ammonsalpetersprengstoffen. Seine Hykroskopizität beeinträchtigt die Verwendbarkeit nicht; die Wrkg. bleibt bei geeignetem Mischungsverhältnis nicht hinter der von Nitroglycerinsprengstoffen zurück. (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen 1. 167—69. 15/5. Dortmund.)
BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 6a. Nr. 173231 vom 19/1. 1904. [26/7. 1906].

Karel Kruis, Prag, und **F. Ringhoffer**, Smichow b. Prag, *Verfahren zur Erzeugung von Presshefe*. Zur Erzeugung einer haltbaren, gärkräftigen, von fremden Mikroben freien *Presshefe* dient ein Gemisch von *stärkefreiem Kartoffelsaft* und *Rübensaft*. Der erstere wird durch Abschleudern eines ganz feinen, durch Zerreiben von gut gewaschenen, rohen Kartoffeln auf einer Reibe hergestellten Kartoffelbreies, der letztere in üblicher Weise gewonnen. Das Gemenge beider, dem noch geeignete Nährstoffe zugesetzt werden können, wird mit *Schwefelsäure* bis zu einer Acidität von 3,5—6 cem Normalnatron pro 100 cem Saft angesäuert und sodann durch *Aufkochen* sterilisiert. Durch *Filtrieren* erhält man eine völlig klare, lichtgelb gefärbte Fl., die zur Züchtung von Hefezellen nach einem der üblichen Verf. ohne weiteres geeignet ist; die danach gewonnene Hefe kann nach vollendeter Gärung direkt durch *Abpressen* gewonnen werden, u. zwar gewinnt man sämtliche während der Gärung gebildete Hefe.

Kl. 6a. Nr. 173475 vom 23/11. 1904. [13/7. 1906].

Hermann Seyffert, St. Petersburg, *Verfahren der Benutzung und Herstellung typischer Weichwässer zwecks Herstellung bestimmter Malztypen, die zur Erzeugung (Nachahmung) edler Biere, z. B. Münchener oder Pilsener, dienen sollen*. Es wurde gefunden, daß die Qualität der edlen, beispielsweise der *Pilsener* oder *Münchener Biere*, neben anderem durch die Zus. des *Weichwassers* der Mälzerei bedingt wird, indem ein an Erdalkalicarbonaten reiches W. die im Spelz der Gerste enthaltenen *Weichharze* sauren Charakters, welche einen höchst widerwärtigen, kratzend bitteren Geschmack besitzen, in größeren Mengen löst als ein an diesen Salzen armes W. Je nachdem nun eine Gerste im Weichstock der Mälzerei mit einem carbonatarmen oder mit einem carbonatreichen W. geweicht wird, werden jene Bitterharze in geringerem oder höherem Maße aus der Gerste extrahiert, mit dem Weichw. beseitigt und so dem Malze und damit dem Biere entzogen. So erzielt also ein carbonatarmes W., wie das *Pilsener*, ein herberes, noch etwas bitterstoffhaltiges Malz, dagegen ein carbonatreiches W., wie das *Münchener*, ein süßes, mildes, fast bitterstofffreies Malz. Danach besteht das neue Verf. darin, die Gerste mit Weichwässern zu behandeln, deren Gehalt an kohlen-saurem Kalk u. kohlen-saurem Magnesium dem der Originalwässer (z. B. *Pilsener*, *Münchener*) gleich oder annähernd gleich gemacht ist.

Kl. 6b. Nr. 172951 vom 31/8. 1905. [7/7. 1906].

Julius Kluge, Görlitz, *Verfahren zur Herstellung eines Denaturierungsmittels für Spiritus aus Exkrementen, insbesondere von Schafen*. Das neue *Spiritusdenaturierungsmittel* wird aus *Exkrementen*, insbesondere aus solchen von *Schafen*, durch *Auslaugen* mit W. und *Filtrieren* oder *Dest.* des Auszuges im *Vakuum* hergestellt. Bei Benutzung des Filtrates erhält der Spiritus eine grüne Farbe, welche sich auch bei Wasserzusatz erhält; das *Dest.* dagegen ist wasserklar; beide Fl. erteilen dem Spiritus einen moderig stinkenden Geruch u. widerlich bitteren Geschmack, welche Eigenschaften dem Spiritus nicht mehr zu entziehen sind.

Kl. 6b. Nr. 173232 vom 2/8. 1904. [24/7. 1906].

Sigmund Fränkel, Straßburg i. E., *Verfahren zur technischen Herstellung von*

Reindiastrase. Das neue, technisch verwertbare Verf. vermeidet das bisher übliche Abscheiden der Diastase mittels Fällmittel, was verschiedentliche Übelstände im Gefolge hat, und vergärt dafür einen mittels kurzen Auslaugens mit k. W. und Filtrierens durch Tonfilter bakterienfrei gewonnenen Malzauszug mittels hochvergärender Hefe, worauf die so erhaltene, nunmehr zuckerfreie Diastaseselg. im Vakuum eingedampft und entweder sofort oder erst nach in bekannter Weise erfolgter Dialyse eingedampft wird.

Kl. 6b. Nr. 173515 vom 16/12. 1904. [26/7. 1906].

Otto Pampe, Halle (Saale), *Verfahren und Einrichtung zur Aufrechterhaltung eines gleichmäßigen Druckes innerhalb der Kühlschlangen der Dephlegmatoren und zur Ausscheidung der leicht flüchtigen Nebenprodukte der Alkoholgärung.* Bei der bekannten Dephlegmation der Spiritusdämpfe mittels der den Dämpfen in Schlangen entgegengeführten Maische findet bei der zunehmenden Erwärmung derselben auch eine Austreibung der gel. Kohlensäure statt, welche sich leicht ansammelt u. dann stofsweise austritt, wodurch eine unregelmäßige Arbeit des ganzen App. bedingt wird. Um dies zu vermeiden, wird die Maische dadurch, daß der Abfluß der Schlangen eine Querschnittsverengung erhält, oder die Maische hier eine Düse passieren muß, in den Schlangen unter Druck gestellt, so daß die Kohlensäure, solange die Maische noch in den Schlangen fließt, aus dieser nicht entweichen kann. Hierauf tritt die Maische in einen Entgaser ein, in welchem infolge Druckentlastung und Verteilung der Maische auf größere Oberflächen die Kohlensäure aus der Maische entweicht und dabei eine Menge der leichtflüchtigen Vorlaufprodukte mit sich nimmt, die durch Abkühlung aus der Kohlensäure niedergeschlagen und als Denaturierungsmittel verwendet werden können. Die Dest. der Maische selbst wird durch diese Abscheidung des Vorlaufs wesentlich vereinfacht.

Kl. 8m. Nr. 172662 vom 22/3. 1904. [9/7. 1906].

W. Zänker, Barmen, *Verfahren zur Erzeugung von Blauholzeinbadschwarz auf tierischen Fasern.* Bei den bisherigen Blauholzeinbadschwarzfärbverfahren bilden sich im Färbbad viel Farbstoff enthaltende Ndd., welche nicht wieder in Lsg. zu bringen sind und daher einen starken Farbstoffverlust bedeuten; dieser u. andere Übelstände sollen nun vermieden werden durch Verwendung von *Ferriammoniumoxalat* allein oder mit *Kupferoxalat* an Stelle des bisher gebräuchlichen Eisen- u. Kupfervitriols. Dem sauren oder neutralen Blauholzfarbbade können außerdem neutrale Salze wie Bittersalz, Glaubersalz, Kochsalz, Ammoniumsulfat etc., sowie soche Farbstoffe, welche Wolle in saurem, bezw. schwefelsaurem Bade anfärben, wie Naphtylaminschwarz, Alizarinschwarz, Orange II, Säuregrün, Sulfocyanin etc., zugesetzt werden. Auch können die erhaltenen Färbungen einer Nachbehandlung mit Bichromat oder anderen oxydierenden Mitteln, wodurch eine größere Echtheit erzielt wird, unterzogen werden.

Kl. 8m. Nr. 173685 vom 31/3. 1905. [31/7. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zum Färben pflanzlicher und tierischer Textilmaterialien mit Schwefelfarbstoffen.* Um die zerstörende Wrkg. des Schwefelalkalis beim Färben mit Schwefelfarbstoffen aufzuheben und die Affinität des Farbstoffs zur Faser zu erhöhen, wird das Färben nunmehr in Ggw. von Salzen reduzierend wirkender organischer SS., wie *Ameisensäure*, *Milchsäure* und dgl. vorgenommen. Es wird so möglich, auch *Halbwolle* u. *Halbseide* mit Schwefelfarben anzufärben, ohne daß die Festigkeit des Gewebes leidet.

Kl. 8 n. Nr. 172675 vom 21/5. 1905. [9/7. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 167530 vom 26/4. 1905; vgl. C. 1906. I. 983.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Weis- und Bunttätzen gefärbter Böden*. Die bei dem Verf. des Hauptpat. verwendeten Metallsalze können nun mit gleichem Erfolg auch durch die entsprechenden Metall-oxyde oder auch die Metalle selbst, insbesondere Eisenoxyd und Eisen, welche in möglichst fein verteilter Form anzuwenden sind, ersetzt werden.

Kl. 8 n. Nr. 172676 vom 13/7. 1905. [9/7. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 167530 vom 26/4. 1905; vgl. vorstehend.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Weis- und Bunttätzen gefärbter Böden*. Um bei dem Verf. des Hauptpat. auch mit nicht alkal. Druckfarben arbeiten zu können, werden denselben, aufser den Metallsalzen nun noch *Nitrite* zugesetzt; auch kann man anstatt dessen auch den gefärbten Stoff mit Nitritlösung tränken und die nitritfreie Ätze dann aufdrucken. Aufser auf *α-Naphtylaminbordeaux* lassen sich auch auf anderen Böden, z. B. auf p-Nitranilinrot, Chloranisidinorange, o-Nitrotoluidgelb, Dianisidinschwarz, Chrysoidinbister etc., nach diesem Verf. gute Resultate erzielen.

Kl. 10 b. Nr. 173686 vom 26/1. 1905. [2/8. 1906].

Max Elb, G. m. b. H., Dresden-Löbtau, *Verfahren zur Herstellung von Briketts, insbesondere aus Brennstoff mit Sulfitzelluloseablauge*. Als Bindemittel für Briketts aus Holzkohlen, Steinkohlen, Torf, Lignit und anderen Brennstoffen soll nun die gemäfs Patent 166947 (vgl. C. 1906. I. 801) aus Sulfitzelluloseablauge u. *Aldehyden* hergestellte M. dienen, von welcher infolge ihrer gröfseren Klebkraft eine wesentlich geringere Menge für die gleiche Menge Brikettiergut erforderlich ist, als von nicht mit Aldehyden behandelter Lauge, so dafs eine wesentliche Erhöhung des Aschengehaltes der Briketts nicht eintritt. Durch Erhitzen können diese in bekannter Weise auch noch wasserunlöslich gemacht werden.

Kl. 10 c. Nr. 173630 vom 24/6. 1902. [27/7. 1906].

Schwarzer Diamant Adler & Kittler, Memel, *Verfahren der ununterbrochenen Entwässerung von Torf unter stetiger Bewegung der Torfmasse*. Eine Entwässerung von Torf im ununterbrochenen Betriebe soll nun dadurch bewirkt werden, dafs der nasse Torf kontinuierlich durch einen mit cylindrischer Siebeinlage versehenen liegenden cylindrischen Behälter, der unter Vakuum gesetzt wird, hindurch geführt wird, während innerhalb der Siebeinlage ein Rührwerk arbeitet, dessen Rührarme wie die Welle hohl u. durchlöchert sind und zur Zuleitung von h. Luft und als positive Elektrode dienen, während der metallene Siebeylinder die negative Elektrode bildet.

Kl. 12 a. Nr. 173129 vom 16/2. 1904. [17/7. 1906].

Gustav Wagner-Schmidt, Wien, *Verfahren zur Trennung von Gemischen flüssiger und fester schmelzbarer Stoffe, wie Öl und Stearin, Paraffin u. dergl., in Filterpressen mit zwecks Ausübung einer Pressung auf das Filtergut ineinander dicht geführten Filterplatten*. Die Trennung solcher Gemische geschah bisher in der Weise, dafs die fl. Bestandteile in einer *Filterpresse* mit dem durch diese auszuübenden Flüssigkeitsdruck abgepresst, bezw. abfiltriert wurden, worauf erst das vollständige Auspressen der festen Rückstände in einer hydraulischen Presse zwischen Platten unter einem höheren Drucke, als ihn die Filterpressen zulassen, erfolgt. — Auferdem, dafs man hierbei zwei App. braucht, erfordert die von Hand aus erfolgende Übertragung der Rückstände von der einen zur anderen Presse viel

Zeit und Mühe und ist insbesondere bei jenen Fl., bei denen dieses Verf. insbesondere angewendet wird, nämlich bei der Trennung und Gewinnung des in Erdölen enthaltenen Paraffins, für die Gesundheit der Arbeiter nachteilig. Diese Nachteile werden nun dadurch beseitigt, daß sowohl das eigentliche Filtrieren der Fl., wie auch das Entfernen der festen Rückstände aus der Presse ohne Handarbeit u. ohne Zerlegen der Presse erfolgt, indem die geschmolzenen Rückstände von den ineinander verschiebbaren Filterplatten durch ein besonders Ansaßorgan abgeleitet werden. Sollen also Fl., wie dies beispielsweise bei der Gewinnung von *Stearin* oder *Paraffin* aus *Erdölen* der Fall ist, von in den Ölen enthaltenen schmelzbaren, festen Körpern getrennt werden, dann wird die Filterpresse zur Ausscheidung der festen Stoffe aus dem Öl gekühlt und sodann zur Entfernung des ausgepressten reinen Stoffes (Rückstandes) aus der Presse erwärmt, wodurch der feste Stoff schmilzt und unfiltriert aus der Presse fließt.

Kl. 12g. Nr. 173826 vom 16/11. 1905. [23/7. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 172680 vom 14/4. 1904; vgl. S. 377.)

Heinrich Stroh, Heilbronn, Württemberg, *Apparat zum Entwickeln von Gas unter beliebig hohem Druck mittels Einwirkung von Flüssigkeit auf feste Stoffe*. Der App. des Hauptpatentes wird nun dahin verbessert, daß der Gasverbindungskanal zwischen Entwicklungsgefäß und Flüssigkeitsbehälter, bezw. Gasabzugsrohr durch zwei Hähne oder dgl. abgesperrt werden kann, wovon der eine ausschließlich zur Regulierung der Gasentw., der andere zur In- u. Außerbetriebsetzung des App. dient, wodurch eine jedesmalige neue und umständliche Regulierung der Gasentw. nach Unterbrechung der Gasentnahme vermieden wird. Des weiteren mündet der Gasverbindungskanal nicht direkt in den Flüssigkeitsbehälter, sondern mittels einer Ansatzröhre, über welche eine dicht anschließende, bewegliche Röhre geschoben ist, die mehr oder minder tief in die Fl. eingetaucht werden kann, so daß das Gas, um vom Entwickler in das Flüssigkeitsgefäß gelangen zu können, diesen Rohransatz samt einem beliebigen Teil der Fl. im Flüssigkeitsgefäß durchströmen muß, wodurch das Maximum der Gasentw. unabhängig von der Höhe der Eintauchung des Entwicklers beliebig begrenzt werden kann, und die Drosselung des Gasverbindungskanals behufs weiterer Verminderung der Gasentw. nur noch in geringem Grad stattfinden muß zwecks Erzielung einer regelmäßigeren Gasentw. Ferner wird die Gasverb. zwischen beiden Gefäßen mittels eines Druckreglers bei einem beliebig einstellbaren Gasdruck im App. selbsttätig ganz oder teilweise geschlossen, wodurch die Gasentw. ganz oder teilweise aufhört, zu dem Zweck, im App. einen gleichbleibenden Gasdruck zu erzielen, die Gasentnahme sicherer und bequemer zu gestalten und unabhängig von zeitweisen Störungen der Gasentw. zu machen.

Kl. 12h. Nr. 173519 vom 28/10. 1903. [27/7. 1906].

August Schneller, Ginneken b. Breda und **Dirk Koelemann**, S'Gravenhage, *Verfahren zum Behandeln von Gasen oder Gasgemischen mit dunklen elektrischen Entladungen*. Die bei App. der genannten Art benutzten dielektrischen Schichten aus festen Substanzen, wie Glas, Glimmer, emaillierte Metallflächen u. dgl. bringen bei Anwendung hochgespannter Ströme manche Überstände mit sich, welche nun durch den Ersatz der festen Substanzen durch Fl. mit hohem elektrischen Leitungswiderstand, wie Öl, Bzl., Schwefelkohlenstoff, gegebenenfalls unter Mit-anwendung fester dielektrischer Schichten vermieden werden sollen. Um diese fl. dielektrischen Schichten genügend kühl zu erhalten, genügt es, dieselben dauernd oder zeitweilig in Bewegung (Umlauf) zu erhalten.

Kl. 12h. Nr. 173520 vom 22/11. 1904. [26/7. 1906].

Wilhelm Wunder, Nürnberg, *Verfahren zur Elektrolyse zähflüssiger Körper, insbesondere teigartiger Massen*. Bei der Elektrolyse zähflüssiger MM. veranlaßt die die durch die Zähflüssigkeit des Elektrolyten bedingte mangelhafte Gasableitung mancherlei Übelstände, welche nun dadurch vermieden werden sollen, daß der zu elektrolysierende Körper zwischen zwei den Elektrolyten nur einseitig berührende Elektroden eingebracht u. das an diesen sich ansammelnde, gegebenenfalls durch Gegeneinanderpressen der Elektroden aus dem Elektrolyten verdrängte Gas durch natürliche oder künstlich erzeugte Kanäle der Elektroden abgeführt wird. Da auch bei der Elektrolyse von Fl. die Entfernung u. Trennung der Gase häufig Schwierigkeiten bereitet, so ist es unter Umständen von Vorteil, die Fl. mit indifferenten Körpern, beispielsweise gemahlener Kieselerde, zu einer teigartigen M. zusammenzumischen und diese M. nach dem vorliegenden Verf. zu behandeln. Der Druck auf die Elektroden kann beliebig erhöht werden, sobald der Querschnitt der Kanäle in der Elektrode entsprechend eng gewählt ist, um zu verhindern, daß die zu elektrolysierende M. aus dem Gefäß in die Kanäle herausgepreßt wird. Da die Kanäle bei Anwendung höheren Druckes sehr klein ausfallen müßten, wodurch die Elektrode stark geschwächt würde, so ist es zweckmäßig, zwischen dem Elektrolyten und der mit Kanälen versehenen Elektrode eine für die Gase durchlässige, hinreichend poröse Schicht, beispielsweise von Kohlenstücken, welche alsdann die Rolle der Elektroden übernehmen, anzuordnen, während die Kanäle ihre gewöhnliche Größe behalten können.

Kl. 12i. Nr. 173130 vom 26/5. 1904. [7/7. 1906].

E. A. Behrens u. Joh. Behrens, Bremen, *Verfahren zur Gewinnung der Kohlensäure aus Generatorgas unter Benutzung einer alkalischen Absorptionslösung*. Das Verf. bezweckt die Gewinnung von Kohlensäure aus den durch Verbrennung von Generatorgas entstandenen Verbrennungsgasen in der Weise, daß die Verbrennung in einem Gasmotor erfolgt u. die hierbei entstandenen kohlen säurehaltigen Auspuffgase durch eine auf der Dissociationstemperatur gehaltenen Alkalicarbonatlsg. unter Druck geleitet werden u. die hierbei absorbierte Kohlensäure durch Druckentlastung aus der Lsg. wieder ausgeschieden wird. Dieses Verf. erfordert nur ein Drittel der bei den bisherigen Verf. nötige Lauge und nur wenig Heizmaterial, da die Wärme der Auspuffgase genügt, die Absorptionslauge auf der erforderlichen Temperatur zu erhalten.

Kl. 12i. Nr. 173239 vom 12/6. 1904. [7/7. 1906].

Chemische Fabrik Rhenania u. Fritz Projahn, Stolberg bei Aachen, *Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff oder solchen enthaltenden Gasgemischen*. Bei der Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff oder solchen enthaltenden Gasgemischen in einem schachtförmigen oder ähnlich geformten Ofen (CLAUS-Ofen), in welchem die mit Sauerstoff oder Luft gemischten schwefelwasserstoffhaltigen Gase von oben nach unten über Kontaktmaterial geführt werden, benutzte man bisher fast ausschließlich Raseneisenerz als Kontaktmasse, wobei aber beträchtliche Verluste an Schwefel in den Abgasen eintraten; dies und andere sich bei der Benutzung von Raseneisenerz ergebende Übelstände sollen nun vermieden werden, wenn als Kontaktsubstanz *Bauxit* oder ähnlich zusammengesetzte aluminiumoxydhaltige Materialien benutzt werden, welche eine größere Reaktionskraft als die bisher benutzte Eisenverb. besitzen, was sich schon bei Inbetriebsetzung eines frisch gefüllten Ofens vorteilhaft bemerkbar macht. Die Inbetriebsetzung eines mit Raseneisenerz (Eisenoxydhydrat) frisch gefüllten Clausofens geschieht in der Weise, daß die Kontaktmasse zunächst durch hindurchgeleitete h. Feuergase vor-

gewärmt wird. Nachdem dann noch durch Anzünden eines Holz- oder Kohlenfeuers auf der Kontaktmasse für die sofortige Entzündung des Gasgemisches Sorge getragen ist, erfolgt die Überleitung des Gasgemisches aus Schwefelwasserstoff und Luft. Da Schwefelwasserstoff mit Luft im Überschuss ein explosives Gasgemisch darstellt, sind solche Inbetriebnahmen nicht ungefährlich. Tatsächlich sind hierbei in England gewaltige Explosionen vorgekommen. Ein mit Bauxit gefüllter CLAUS-Ofen braucht weder vorgewärmt zu werden, noch braucht der Prozess durch einen Feuerbrand eingeleitet zu werden. In kurzer Zeit wird selbsttätig die zur kontinuierlichen Ofenarbeit erforderliche Temperatur erzeugt. Da kein Feuerbrand angewendet wird, und die Schwefelwasserstoffgase sofort bis auf einen geringen Rest von der Kontaktmasse gebunden werden, ist eine Explosionsgefahr so gut wie ausgeschlossen. Auch sind hierbei die Schwefelverluste in den Abgasen außerordentlich geringer als bei Inbetriebsetzung eines mit Raseneisenerz gefüllten Ofens.

Kl. 121. Nr. 173900 vom 12/7. 1903. [26/7. 1906].

H. L. Herrenschildt, Genest (Mayenne), *Verfahren zur Abscheidung reiner Vanadinsäuren aus unreinen, insbesondere kieselensäurehaltigen Alkalivanadatlösungen.* Alle Verff., welche bisher zur Darst. reiner Vanadinsäure aus Alkalivanadatlgg., im besonderen solchen, welche durch Aufschließen vanadinhaltiger Prodd. erhältlich sind, vorgeschlagen wurden, beruhen im wesentlichen auf einer äußerst umständlichen Darst. von vanadinsaurem Ammonium, welches durch Glühen in Vanadinsäure übergeführt wird. Nach dem neuen Verf. gelingt es, die Vanadinsäure in weit einfacherer Weise, und zwar unmittelbar als solche aus unreiner, im besonderen Kieselensäure enthaltender Alkalivanadatlg. dadurch darzustellen, daß eine Alkalivanadatlg., wie solche z. B. durch Aufschließen eines beliebigen vanadinhaltigen Prod. mittels Alkalicarbonat und Kohle erhältlich ist, zunächst entweder durch Eindampfen und Kristallisieren oder zweckmäßiger durch Zusatz von Vanadinsäure behufs Abscheidung, bezw. Fällung der Kieselensäure gereinigt wird und die gereinigte Lsg. zur Sirupkonsistenz eingedampft u. daraus die Vanadinsäure mit Schwefelsäure gefällt wird. Die Benutzung von Vanadinsäure bietet den Vorteil, daß dadurch schon aus verd. Alkalivanadatlgg., wie solche im Laufe der Fabrikation erhalten werden, die Kieselensäure gefällt wird, was bei Verwendung anderer SS. nicht bewirkt werden könnte, da diese erst in konz. Lsgg. eine Fällung hervorrufen, wodurch auch Vanadinsäure gefällt würde und somit eine Trennung der Kieselensäure von der Vanadinsäure nicht bewerkstelligt werden könnte.

Kl. 121. Nr. 173976 vom 4/1. 1905. [27/7. 1906].

George Alfred Stebbins, Watertown (V. St. A.), *Apparat zur Darstellung von Bisulfitlauge.* Bei den bisherigen App. zur Herst. von Bisulfitlauge durch Absorption der schwefligsauren Gase durch in mehreren hintereinander geschalteten Zellen befindliche Alkalilauge findet eine genügende Kühlung des Gasstromes nicht statt. Um nun eine genügende Kühlung sowohl des Gasstromes, als auch der Lauge zu erzielen, ist der vorliegende App. in eine Anzahl von Zellen geteilt, von denen die einen zur Absorption, die anderen zur Kühlung der Gase dienen, wobei die Anordnung so getroffen ist, daß die Gase nacheinander einen Kühlraum und einen Absorptionsraum durchströmen. Ferner wird das in die erste Absorptionszelle zu leitende schwefligsaure Gas vorher abgekühlt, und zwar wird der Gasstrom, bevor er in die zu diesem Zwecke vorgeschaltete Kühlkammer gelangt, auseinandergezogen oder verbreitert, um eine recht schnelle und ergiebige Wärmeentziehung zu erzielen. Die Absorptions- und Kühlzellen werden durch nicht bis auf den Boden, bezw. an die Decke eines gemeinschaftlichen Behälters reichende Scheidewände gebildet, zum Zweck, die Gase beim Überströmen von einer Absorptionszelle

in die anliegende Kühlkammer und von dieser in die nächste Zelle in Gestalt eines breiten Bandes zu führen, wodurch sie sowohl der Absorptionslauge, als auch dem Kühlmittel eine große Angriffsfläche darbieten.

Kl. 121. Nr. 173977 vom 8/10. 1905. [26/7. 1906].

(Für die diesem Pat. zu Grunde liegende Anm. ist die Priorität der franz. Anm. vom 20/2. 1905 gewährt worden.)

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, Verfahren zur Darstellung von Persulfaten durch Elektrolyse. Das bei Anwendung kleiner Strommengen bei der elektrolytischen Darst. von Persulfat beobachtete starke Sinken der Ausbeute rührt, wie gefunden wurde, von der B. von CAROSCHE S. her. Dieselbe wird an der Anode unter Sauerstoffentw. zerstört und wirkt somit als anodischer Depolarisator, wodurch natürlich die Persulfatausbeute entsprechend herabgehen muß. Um dies zu vermeiden, wird nun die CAROSCHE S. in dem Masse ihrer B. durch Hinzufügen leicht oxydierbarer Substanzen zum Elektrolyten zerstört. Als Zerstörungsmittel für die CAROSCHE S. sind die verschiedensten Stoffe verwendbar. Für die Natriumpersulfatdarst. haben sich Natriumsulfit, Disulfit, Salzsäure und Kochsalz am zweckmäßigsten erwiesen. Letztere Zusätze wirken besonders günstig durch den Umstand, daß das Chlorion, ähnlich wie das Fluorion, das Anodenpotential erhöht und daher, wie schon ELBS bei der Darst. der freien Überschwefelsäure beobachtet hat, die anodische Oxydation begünstigt.

Das Verf. benutzt die Tatsache, daß CAROSCHE S. bei gewöhnlicher Temperatur ein viel kräftigeres Oxydationsmittel ist als Überschwefelsäure und daher durch reduzierende Substanzen zuerst zerstört wird. Fügt man zu einer CAROSCHE S. enthaltenden Persulfatlsg. eine dem Gehalt an ersterer entsprechende Menge einer derartigen Substanz hinzu, so kann man, ohne irgend einen Verlust an Überschwefelsäure zu erleiden, die CAROSCHE S. vollständig zerstören.

Kl. 121. Nr. 174097 vom 12/1. 1905. [31/7. 1906].

Robert Gans, Pankow b. Berlin, Verfahren zur Herstellung von wasserhaltigen Erdalkalialuminatsilikaten oder künstlichen Zeolithen. Die Verwendung der Zeolithe beruht auf ihrer Eigenschaft, den durch sie hindurch filtrierenden *Melassen* ihren *Alkaligehalt* zu entziehen, indem sie das Alkali derselben, die sog. *Melassebildner*, gegen ihren Erdalkaligehalt austauschen, so daß noch ein großer Teil Zucker durch Kristallisation gewonnen werden kann. Dieser Austausch muß, wenn diese Verwendung der Zeolithe technisch brauchbare Resultate ergeben soll, natürlich in möglichst kurzer Zeit geschehen. Hierzu geeignete Zeolithe werden nun erhalten, wenn man zwecks Vermeidung der B. freien, die Zeolithe zerstörenden Kalkes entweder eine von ungebundenem Alkali freie Alkalialuminatlsg. auf Kieselsäurehydrat unter nachträglichem Zusatz von Erdalkalichloridlsg. oder aber unl. Erdalkalialuminate auf vollständige oder unvollständige Lsgg. von Kieselsäurehydrat in Alkali einwirken läßt, die Endprodd. entsprechen in ihrer chemischen Zusammensetzung den natürlichen Zeolithen gemäß den Formeln $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Nur diese Erdalkalialuminatsilikate sind zu einem schnellen Austausch des Alkalis der *Melassen* geeignet, nicht aber die Tonerdedoppelsilikate.

Kl. 121. Nr. 174128 vom 11/1. 1905. [31/7. 1906].

Deutsche Solvay-Werke, Akt.-Ges., Bernburg, Verfahren zur Darstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse von Halogenverbindungen. Es wurde gefunden, daß wie bei dem Verf. des Patentes 136678 (vgl. C. 1902. II. 1349) durch Zusatz von Dichromat zum Elektrolyten die kathodische Reduktion bei der

elektrolytischen Darst. von Halogensauerstoffsalzen, insbesondere von *Chlorat* ohne Diaphragma, nun auch durch Zusatz von im Elektrolyten l. *Vanadiumverbindungen* verhindert werden kann. Nach Verss. ist es bei dem Verf. des Patentes 136678 nicht von Wesenheit, die zugesetzte Chromverb. in Form von Dichromat zu erhalten; es handelt sich vielmehr lediglich darum, zu verhindern, daß sich neben dem neutralen Chromat auch freies Alkali bildet, welches dann ein Anwachsen des Hypochloritgehaltes über die zulässige Grenze hinaus veranlaßt. Das Intakterhalten des Dichromatgehaltes ist lediglich eine durch praktische Rücksichten gebotene Maßnahme, da man im praktischen Betriebe aus der Farbe des Elektrolyten am bequemsten auf seinen Zustand schließen kann. Es ist nicht erforderlich, von vornherein ein bestimmtes *Vanadiumsalz* dem Elektrolyten hinzuzufügen; man kann beliebige Vanadiumverb., wie Chlorid, Nitrat oder Sulfat anwenden. Aus diesen bildet sich dann im ersten Stadium des elektrolytischen Prozesses jedesmal das *Vanadat* des im Elektrolyten vorhandenen Alkalis. Ein Zusatz von z. B. 0,5 bis 1 g Vanadiumchlorid auf 1 l des Elektrolyten erweist sich in den meisten Fällen als ausreichend. Die Vanadiumsalze bieten nur den Vorzug, daß die Gefahr einer Vergiftung während des Betriebes sowie durch das fertige Prod. gegenüber der Verwendung von Chromsalzen verringert ist, und daß man, selbst wenn der Elektrolyt bereits an Chlorat gesättigt ist, und die Ausscheidung desselben beginnt, ruhig weiter elektrolysieren kann, wenn man nur dafür sorgt, daß das ausgeschiedene Chlorat von den Elektroden ferngehalten wird.

Kl. 12i. Nr. 173901 vom 18/12. 1904. [26/7. 1906].

Ettore Crudo, Rom, *Verfahren zur Gewinnung von Ätzalkali durch Umsetzung von Alkalisulfat mit Monocalciumphosphat*. Das neue Verf. bezweckt die Gewinnung von *Ätzalkalien* aus *Alkalidisulfat*, und zwar in einem Kreisprozesse, bei welchem Dicalciumphosphat als Zwischenprod. verwendet wird. Die Verwendung von Dicalciumphosphat weist gegenüber der bereits bekannten Verwendung von Tricalciumphosphat große Vorteile auf, indem sich dadurch der Verbrauch an Schwefelsäure und Kalk zur Gewinnung einer bestimmten Menge freien Alkalis auf ein Mindestmaß reduziert. Das Dicalciumphosphat wird in ununterbrochener Weise wiedergewonnen und kehrt immer wieder in den Betrieb zurück. Danach besteht das neue Verf. darin, daß eine mit Schwefelsäure versetzte konz. Alkalidisulfatlsg. auf Dicalciumphosphat behufs B. einer Lsg. von Monoalkaliphosphat und freier Phosphorsäure unter Abscheidung von Gips zur Einw. gebracht wird. Diese Lsg. wird sodann zwecks Abstumpfung der freien Phosphorsäure mit gefällttem Tricalciumphosphat und sodann mit so viel Ätzkalk behandelt, daß das Monoalkaliphosphat in Dialkaliphosphat unter Abscheidung von wieder in das Verf. einzuführendem Dicalciumphosphat übergeführt wird, worauf aus der erhaltenen Lsg. des Dialkaliphosphats durch weiteres Behandeln mit Kalk unter Abscheidung von bei dem Verf. von neuem zu verwendenden Tricalciumphosphat das Ätzalkali gewonnen wird.

Kl. 12m. Nr. 173902 vom 1/11. 1904. [26/7. 1906].

(Für die diesem Pat. zu Grunde liegende Anm. ist die Priorität der amerik. Anm. vom 30/10. 1903 gewährt worden.)

William Taylor Gibbs, Buckingham (V. St. A.), *Verfahren zur nassen Aufschließung von schwer aufschließbaren Silikaten*. Kieselflußsäure, welche nicht einmal frisch gefällte gelatinöse Kieselsäure auflöst und somit zum Aufschließen von Silikaten nicht in Frage kommen konnte, wird nach vorliegendem Verf. nun doch hierzu nutzbar gemacht. Es wurde nämlich gefunden, daß selbst sehr schwer auf nassem Wege aufschließbare *Silikate*, wie *Feldspat*, *Kaliglimmer*, in befriedigender Weise mittels Mineralsäuren, z. B. *Schwefelsäure*, aufgeschlossen werden können,

wenn man letztere mit einer verhältnismäßig kleinen Menge von *Kieselflußsäure* versetzt. Dabei findet ein Verbrauch der *Kieselflußsäure*, bezw. die Überführung in Verb., aus denen sie mittels besonderer Verff. regeneriert werden mußte, nicht statt, sondern sie findet sich in der erhaltenen Lsg. wieder. Diese eigentümliche Tatsache wird damit erklärt, daß die *Kieselflußsäure* als katalytisch wirkendes Zwischenglied eingreift. Ein Zusatz von 2—4% *Kieselflußsäure* zu der anderen Mineralsäure hat sich als hinreichend erwiesen.

Kl. 12 n. Nr. 173773 vom 8/7. 1904. [26/7. 1906].

Heinrich Schweikert, Bonn, *Verfahren zur Herstellung einer zur Reinigung von Wasser im Großbetriebe geeigneten Lösung von Eisenhydroxyd ohne Dialyse*. Die Darst. einer wegen ihres niedrigen Herstellungspreises zum Reinigen von W. im Großbetriebe geeigneten, *kolloidalen Eisenhydroxydlösung* geschieht ohne Dialyse wie folgt: *Eisenchloridlsg.*, welche frei von Schwefelsäure sein muß, wird allmählich mit einer in kleineren Mengen zugefügten, gleichfalls schwefelsäurefreien Sodalsg. in der Weise versetzt, daß man den entstehenden Nd. sich immer erst wieder auflösen läßt, und zwar so lange, bis die Lsg. sich mit Rhodansalzen nicht mehr blutrot färbt, aber im durchfallenden Lichte noch klar erscheint. Alsdann fügt man der Lsg. noch so viel einer Lsg. von doppeltkohlensaurem Natrium oder einer stark verd. Sodalsg. hinzu, daß das Eisen sich als chlorhaltiges Eisenhydroxyd abscheidet, die Fl. aber noch schwach sauer bleibt. Hierauf läßt man den Nd. abtropfen, wäscht mit W. in nicht zu reichlicher Menge nach u. befreit möglichst von der Fl. durch Absaugen. Endlich wird der noch feuchte, gelatinöse Nd. in der nötigen Menge W., erforderlichenfalls unter Zusatz einer ganz geringen Menge *Eisenchlorid*, aufgelöst.

Kl. 12 n. Nr. 173774 vom 11/1. 1905. [30/7. 1906].

Hans Foersterling, Perth Amboy (V. St. A.), *Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Zinnoxid*. Um ein von niederen Oxydationsstufen freies u. daher rein weißes (nicht mifsfarbiges) u. für Emailierzwecke geeignetes *Zinnoxid*, SnO_2 , zu gewinnen, wird Zinnmetall in einem Flammofen in Ggw. von vorher erhitzter Luft von der über den Herd streichenden Flamme direkt und derart erhitzt, daß die Temperatur, bei welcher Zinn und Luft in Berührung kommen, über der Bildungstemperatur niederer, mifsfarbender Oxyde liegt.

Kl. 12 g. Nr. 172933 vom 14/7. 1905. [5/7. 1906].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung eines Wismuttannats, das in seiner Zusammensetzung dem Wismutditannat nahekommt*. Erhitzt man Wismuthydroxyd mit einer Tanninlg., so erhält man das bekannte und in der Therapie angewendete Bismuthum subannicum oder Wismutmonotannat: $(\text{OH})_2\text{Bi}\cdot\text{OC}_{14}\text{H}_9\text{O}_3$, welches dieser Formel nach 41% Bi_2O_3 u. in Wirklichkeit wenigstens 40% Bi_2O_3 enthält. Dasselbe Prod. entsteht, wenn Wismutnitrat mit dem Dreifachen der äquimolekularen Menge gerbsauren Natriums gekocht wird. Vermeidet man jedoch bei dieser Umsetzung das Erwärmen, so erhält man an Tannin reichere Wismuttannate, deren Zus. dem *Wismutditannat*, $\text{BiOH}(\text{OC}_{14}\text{H}_9\text{O}_3)_2$, nahekommt. Danach besteht das neue Verf. darin, daß man ein n. Wismutsalz mit der Lsg. eines solchen gerbsauren Salzes, dessen Basis mit der S. des Wismutsalzes ein l. Salz bildet, umsetzt u. das ausgeschiedene Prod. mit W. oder einem anderen Tanninlösungsmittel wäscht und trocknet, indem man bei dem ganzen Prozeß Temperaturerhöhungen vermeidet. Das erhaltene Prod. ist ein leichtes, hellgelbes Pulver von sehr schwach säuerlichem Geschmack. Der k. wss. Auszug reagiert ganz schwach sauer und gibt mit Eisen-

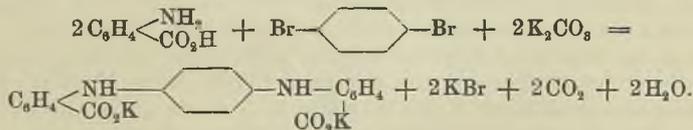
chlorid schwache Blaufärbung. Es ist in k. Natronlauge völlig l., ebenso in verd. Salzsäure. Der Gehalt an Bi_2O_3 beträgt etwa 20% u. schwankt oft um einige %, je nach dem Gehalt an W., welches bei 100—110° entweicht. Ein so getrocknetes Prod. enthält 24,7% Bi_2O_3 , kommt also der obigen Formel des Wismutditannats, welches 26,8% Bi_2O_3 enthält, nahe. Kocht man dieses Ditannat mit W., so spaltet es ein Mol. Tannin ab und geht in das etwa 40% Bi_2O_3 enthaltende Monotannat über. Das neue Wismutannat hat vor dem bisherigen Präparat eine bessere therapeutische Wrkg. voraus, die außer auf dem höheren Tanningehalt vor allem darauf beruht, daß es die Hälfte seines Tanningehalts viel leichter abgibt als das bisherige Präparat; denn es zerfällt ja zunächst in 1 Mol. Tannin und 1 Mol. des bisherigen Präparates, welches sein Tannin schwerer abspaltet.

Kl. 12 q. Nr. 173522 vom 8/12. 1904. [16/7. 1906].

Franz Sachs, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Aminophenolen*. Während benzolsulfo- und benzoldisulfosaures Kalium beim Verschmelzen mit *Natriumamid* nur geringe Ausbeuten von Amin ergeben, vollzieht sich nun der Ersatz einer Sulfosäuregruppe durch die Aminogruppe bei *Naphtolderivaten* überraschend glatt, wenn man die Naphtolsulfosäuren mit Natriumamid, zweckmäßig in Ggw. von gegen Natriumamid möglichst indifferenten Stoffen, die gleichzeitig zum Luftabschluß und als Verdünnungsmittel dienen sollen, z. B. *Naphtalin*, anderen hochsiedenden *KW-stoffen*, *Chinolin* u. dgl., bei höheren Temperaturen verschmilzt. Man gelangt so auf einfache Weise zu bisher nur auf Umwegen erhältlichen Aminen. So wird aus der 2,7-Naphtolsulfosäure das in W. wl. 2,7-Aminonaphtol (Dibenzoylverb., F. 187°), aus der 1,5-Naphtolsulfosäure das 1,5-Aminonaphtol (Dibenzoylverb., F. 273°), aus der 1,8-Naphtolsulfosäure das 1,8-Aminonaphtol (Pikrat, F. 163—164°) erhalten. — In anderen Fällen erfolgt gleichzeitig mit der Eliminierung der Sulfogruppe eine Umlagerung, in dem die Aminogruppe an eine andere Stelle des Moleküls tritt. So bildet sich aus der *Schäfferschen Säure* (2,6-Naphtolsulfosäure) an Stelle des 2,6-Aminonaphtols das 5,2-Aminonaphtol (F. 185° unter Zers.; *Monoacetylderivat*, F. 218°; *Diacetylderivat*, F. 186°; *Monobenzoylderivat*, F. 153°; *Dibenzoylderivat*, F. 233°; *Pikrat*, F. 185°). Ebenso erhält man beim Verschmelzen der 2,8-Naphtolsulfosäure 5,2-Aminonaphtol, allerdings mit Isomeren verunreinigt.

Kl. 12 q. Nr. 173523 vom 21/2. 1905. [14/7. 1906].

Irma Goldberg, Genf, und Fritz Ullmann, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Arylanthranilsäuren*. Arylanthranilsäuren werden glatt erhalten, wenn man *Anthranilsäure* auf *Brombenzol* oder dessen *p-substituierte Derivate*, sowie auf *α -Bromnaphtalin* bei Ggw. von *Kupfer* oder dessen Verb. zweckmäßig unter Zusatz eines geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmittels einwirken läßt. Bei Anwendung von *p-Dibrombenzol* verläuft die Rk. wie folgt:



Die bisher in analoger Weise nur bei o-Halogenderivaten, bzw. o-halogenbenzoesauren Salzen beobachtete katalytische Wirkung des Kupfers (vergl. Patt. 145189, 146102, 146950 und 148179; C. 1903. II. 1097. 1152. 1401 u. 1904. I. 412) tritt hiernach also nicht nur bei p-substituierten Brombenzolen ein, sondern auch *Monobrombenzol* vermag in Ggw. von Kupfer sein Halogen auszutauschen.

So erhält man aus Anthranilsäure und Brombenzol unter Beigabe von Kaliumcarbonat, Amylalkohol u. Cuprochlorid die bekannte *Phenylanthranilsäure*, F. 184^o. Die auf analoge Weise aus *p*-Bromtoluol, α -Bromnaphthalin gewonnenen SS. sind völlig identisch mit den im Pat. 145189 beschriebenen Verb. Verwendet man an Stelle von Brombenzol *p*-Bromanilin, so erhält man die *p*-Aminophenylanthranilsäure F. (aus Xylol) bei ca. 200^o unter Zers.; unl. in W., wl. in h. verd. SS. u. ll. in A. Bei Anwendung von *p*-Bromnitrobenzol erhält man das Kaliumsalz der *p*-Nitrophenylanthranilsäure in roten Nadeln, aus deren wss. Lsg. die freie S. in gelben Nadeln, F. 211^o, ll. in sd. A. und Eg., wl. in Bzl., unl. in W., durch Salzsäure abgeschieden wird. — Die unter Verwendung von *p*-Dibrombenzol (s. obige Gleichung) erhaltene *s*-Diphenyl-*p*-phenyldiamin-*o*-dicarbonsäure schmilzt bei 288^o unter Zers. u. ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln swl., gut l. in sd. Nitrobenzol. Das aus *p*-Brombenzolsulfosäure u. Anthranilsäure (Kaliumsalz) erhaltene u. mit Chlorkalium abgeschiedene Kaliumsalz der *p*-Sulfophenylanthranilsäure ist ll. in W., wl. in A. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure färbt sich die Lsg. gelbbraun und fluoresziert stark blau, wie das im Pat. 146102 beschriebene Natriumsalz derselben S.

Kl. 12 q. Nr. 173610 vom 27/1. 1905. [21/7. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen*. Auch die β -substituierten Dihalogenhydrine, $R \cdot C(OH)(CH_2 \cdot \text{Halogen})_2$, des Pat. 168941 (vgl. C. 1906. I. 1471) führen wie bei dem Verf. nach Pat. 169746 (vgl. C. 1906. I. 1584) unter Einw. von Ammoniak oder von organischen Basen (Amid-, Imid- und Nitrilbasen) zu neuen Alkoholbasen der Formel $R \cdot C(OH) \cdot (CH_2 \cdot N < \frac{X}{X_1})_2$ (worin R Alkyl oder Aryl, X u. X_1 entweder ein H-Atom oder Alkyl oder Aryl bedeuten können), welche wegen ihrer *Harnsäure lösenden* Eigenschaft medizinische Verwendung finden sollen. So wird aus dem β -Äthylidichlor-, bezw. -dijodhydrin u. Dimethylamin, bezw. Trimethylamin das neue Äthyltetramethyldiaminoglycerin, $C_2H_5 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot N < \frac{CH_3}{CH_3})_2$, beim Erhitzen auf 180^o und den üblichen Reinigungsmethoden als ein wasserhelles Öl, Kp_{17} . 87^o, erhalten, das auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliert u. mit 1 oder 2 Mol. einer einbasischen Säure neutrale, bezw. saure Salze gibt. Das *neutrale, salzsaure Salz*, $C_2H_5 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot N < \frac{CH_3}{CH_3} \cdot HCl)(CH_2 \cdot N < \frac{CH_3}{CH_3})$, ist eine weiße, kristallinische, in W. äußerst ll. und sehr hygroskopische Substanz. Das neutrale *salicylsaure Salz* stellt einen in W. gleichfalls sl. dicken Sirup dar. Besonders gut zur Charakterisierung der Base eignet sich das einfach *jodwasserstoffsäure Salz*. Es scheidet sich in wohlausgebildeten Kristallen aus, wenn man konz. Lsgg. irgend eines neutralen Salzes der Base in W. mit ziemlich konz. wss. Lsgg. eines Jodalkalis, z. B. Jodkalium, mischt und die Mischung abkühlt. Die neue Verb. wird abgesaugt, getrocknet und ist dann vorzüglich haltbar. Sie gibt mit W. eine völlig neutral reagierende Lsg. Die aus β -Äthylidichlorhydrin u. Ammoniak erhaltene neue Alkoholbase ist ein dickes, farbloses Öl, von basischem Geruch, ll. in W., Kp_{16} . 115^o; die aus β -Äthylidibromhydrin und Anilin erhaltene Base ist ein gelbes Öl von chinolinähnlichem Geruch, Kp_{17} . 145—148^o. — In analoger Weise werden erhalten: β -Phenyltetramethylaminoglycerin, $C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot (CH_2 \cdot N < \frac{CH_3}{CH_3})_2$, aus β -Phenyldichlorhydrin und Dimethylamin, gelbliches Öl von basischem Geruch, Kp_{11} . 139,5^o. — β -Äthylpiperidinoglycerin, $C_2H_5 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot N < \frac{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2} > CH_2)_2$, farbloses,

dickes Öl, $K_{P_{16}}$. 174°. — β -Äthyl-dimethyl-diäthyl-diaminoglycerin, $C_8H_{16} \cdot C(OH) \cdot (CH_2 \cdot N \langle \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \rangle) (CH_2 \cdot N \langle \begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix} \rangle)$, farblose Fl., $K_{P_{16}}$. 107°.

Kl. 12 q. Nr. 173 631 vom 27/1. 1905. [23/7. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Diaminoalkylestern*. Behandelt man die vorstehend beschriebenen Aminoalkohole mit acidylierenden Mitteln, so werden dieselben in der Hydroxylgruppe entsprechend verestert und liefern medizinisch wertvolle Prodd. Im Gegensatz zu den bekannten analogen Prodd. (vergl. C. 1906. I. 1682) liefern sie vollkommen neutrale Salze, während die Salze der ersteren sauer reagieren. Die Darst. neutraler Salze ist aber ein Fortschritt für die therapeutische Verwendbarkeit dieser Körper, da sie, wie sich herausgestellt hat, eine erhöhte Resorbierbarkeit besitzen. Man kann durch Alkalizusatz zu den neutralen Salzlagg. der neuen Prodd. sogar alkal. Lagg. herstellen, was einen grossen Vorteil bietet, weil bekanntlich alle Körpersäfte alkal. sind und aus sauren Salzen die Base ausfallen. Ausserdem besitzen die neuen Körper noch den wesentlichen Vorteil, dafs sie erheblich weniger reizend wirken, und dafs z. B. der Benzoyl-ester eine stärker anästhesierende Kraft besitzt, als Cocaïn. Sehr wichtig bei der Beurteilung der neuen Prodd. für ihre therapeutische Verwendbarkeit ist noch der Umstand, dafs die Benzoyl-ester neben ihrer starken anästhesierenden Wirkung keine Mydriase verursachen. Die aus β -Äthyl-tetramethyl-diaminoglycerin mit Benzoylchlorid erhaltene Benzoylbase gibt, mit 1 Mol. HCl behandelt, das salzsaure Salz, $C_8H_{16} \cdot C(CH_2 \cdot N \langle \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \rangle \cdot HCl) (O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot (CH_2 \cdot N \langle \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \rangle)$, aus Aceton umkristallisiert in weissen Kristallen, bei 100° getrocknet F. 169°, ll. in W., desgl. in Aceton und in A., zumal beim Erwärmen, swl. in A.

Das aus β -Phenyl-tetramethyl-diaminoglycerin und Benzoylbromid erhaltene Benzozat, β -Phenyl-tetramethyl-diaminoglycerinbenzozat, ein dickes Öl, dessen salzsaures Salz, ein weisses Kristallpulver, F. 187°, überaus ll. in W. und in A. ist. Die wss. Lsg. reagiert neutral; es ist ein ebenso starkes Anästhetikum wie das vorige. — Die aus β -Äthyl-tetramethyl-diaminoglycerin und Isovaleriansäurechlorid erhaltene Verb., $C_8H_{16} \cdot C(CH_2 \cdot N \langle \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \rangle) (O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH \langle \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \rangle) (CH_2 \cdot N \langle \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \rangle)$, ist eine farblose Fl. von schwach aromatischem und basischem Geruch, $K_{P_{16}}$. 137°. Ihr einfach salzsaures Salz konnte bisher noch nicht kristallinisch erhalten werden. Fügt man aber zu seiner neutralen wss. Lsg. eine nicht zu verd. Jodkaliumlsg. in W. und kühlt ab, so fällt alsbald ein schön kristallisierendes, einfach jodwasserstoffsaures Salz aus, das in h. W. ll., in k. erheblich schwerer l. ist. Die neue Verb. zeigte bei der physiologischen Prüfung deutlich die bekannte Wirkungsweise der Isovaleriansäurederivate, hat aber vor diesen den wichtigen Vorzug, dafs sie zufolge ihrer überaus leichten Wasserlöslichkeit und ihrer neutralen Rk. auch subkutan und intravenös angewendet werden kann. Bei Ersatz des Isovaleriansäurechlorids durch Chlorameisensäureäthylester erhält man das Äthylcarbonat des β -Äthyl-tetramethyl-diaminoglycerins, ein farbloses Öl, $K_{P_{17}}$. 129°, dessen einfach salzsaures Salz ein weisses, in W. mit neutraler Rk. überaus ll. Kristallmehl (F. 160°) ist.

Bei Verwendung von Zimtsäurechlorid erhält man den Zimtsäureester des β -Äthyl-tetramethyl-diaminoglycerins, $C_8H_{16} \cdot C(CH_2 \cdot N \langle \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \rangle) (O \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5)$, ein dickes, farbloses Öl, dessen einfach salzsaures Salz (nach dem Trocknen bei 100° F. 177°) ein weisses, kristallinisches, in Wasser äufserst ll. Pulver ist, dessen wss. Lösungen neutral reagieren. Der Zimtsäureester und seine Salze haben gleich-

falls stark anästhesierende Eigenschaften. Das salzsaure Salz z. B. ruft eine Anästhesie hervor, welche mindestens doppelt so lange anhält, wie eine durch das gleiche Quantum Cocain hervorgerufene Anästhesie. Die Gewinnung anderer Ester der oben charakterisierten neuen Gruppen kann in ganz analoger Weise erfolgen.

Kl. 12 q. Nr. 173730 vom 9/9. 1905. [26/7. 1906].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Monoalkylestern des 1,4-Dioxynaphtalins*. Dioxynaphtaline lassen sich durch die gewöhnliche Methode, mittels Alkoholen und Mineralsäuren, nicht in die Monoalkyläther überführen, sondern es entstehen zumeist gleich die Dialkyläther; es wurde nun aber gefunden, daß sich das 1,4-Dioxynaphtalin überraschend leicht und fast quantitativ nach der gewöhnlichen Esterifizierungsmethode, nämlich durch A. und Mineralsäure, in Monoalkyläther überführen läßt, wenn man das Esterifizierungsgemisch nur so lange einwirken läßt, bis das Dioxynaphtalin vollständig oder nahezu vollständig verschwunden ist. 1,4-Dioxynaphtalinmonomethyläther, aus Lg. oder Bzl. farblose Nadeln, F. 131° (gegen F. 125°, von RUSSIG für denselben auf andere Weise erhaltenen Ä. angegeben). 1,4-Dioxynaphtalinmonoäthyläther, farblose Nadeln, F. 104—105° (RUSSIG, F. 90°, unrein). Monoisoomyläther des 1,4-Dioxynaphtalins, farblose Nadeln, F. 98°.

Kl. 12 q. Nr. 173776 vom 21/4. 1905. [23/7. 1906].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Salicylsäuremonoglykolester*. Den bisher unbekanntenen Salicylsäuremonoglykolester, $C_6H_4(OH)(COO \cdot CH_2 \cdot CH_2OH)$, kann man nun leicht erhalten, wenn man salicylsäure Salze auf Äthylenhalogenhydrine einwirken läßt. Der Körper stellt in reinem Zustand eine kristallinische, niedrig schmelzende (F. 37°, Kp_{13} . 169—170°) Substanz dar. Eisenchlorid färbt seine alkoh. Lsg. violett. Er soll zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden; vor den bisherigen Salicylsäureestern weist er den wichtigen Vorteil auf, bereits bei Körpertemperatur in öligen Zustand überzugehen, wodurch er in hervorragender Weise für die unmittelbare Anwendung in der äußerlichen Behandlung rheumatischer Erkrankungen geeignet ist. Ferner ist er vollständig geruchlos, frei von Reizwirkung und zudem beträchtlich wasserlöslich.

Kl. 17 g. Nr. 173276 vom 5/2. 1903. [12/7. 1906].

Georges Claude, Paris, *Verfahren zur Verflüssigung und Zerlegung von Gasgemischen*. Um Gasgemische, wie Luft, durch Verflüssigung dadurch zu zerlegen, daß sie nach ihrer Kompression, Expansion u. Abkühlung in verdampfendes, verflüssigtes Gas eingeführt werden, wird nun das Gasgemisch dem z. B. in einem mit versetzten, schrägen Gleitflächen versehenen Behälter herabrieselnden verflüssigten Gase, aber getrennt von diesem (z. B. in einer Rohrschlange) derart entgegengeführt, daß an allen Stellen das Kondensat aus dem Gasgemisch unmittelbar nach seiner B. infolge seines größeren D. dem ankommenden Strom des Gasgemisches entgegenfließt. Hierdurch erhält man einerseits eine an leichter kondensierbaren Gasen (Sauerstoff) sehr reiche Fl., andererseits ein solcher Bestandteile beraubtes, entweichendes Gas (fast reinen Stickstoff). Die sauerstoffreiche Fl. kann in eine über den vorgenannten Behälter angebrachte Rieselkolonne oben aufgegeben werden, während ihr von unten her in dem darunter befindlichen oberen Teil des genannten Behälters aus der herabrieselnden Fl. ausgetriebene sauerstoffreiche Gase entgegenströmen, welche ihren Sauerstoff an sie abgeben und dafür deren Stickstoff aufnehmen. Es findet also bei dieser Anreicherung ein Austausch von Stickstoff gegen

Sauerstoff statt in analoger Weise wie bei dem nachstehend beschriebenen v. LINDE'schen Verf. (Pat. 173620) statt.

Kl. 17g. Nr. 173620 vom 27/2. 1902. [9/7. 1906].

C. von Linde, München, *Verfahren und Apparat zur Herstellung von Sauerstoff beliebiger Reinheit*. Zur Gewinnung von Sauerstoff beliebiger Reinheit läßt man in einer mit Verteilungskörpern versehenen Säule Dämpfe aus einer sauerstoffreichen Fl. einem Strom in der Säule herabrieselnder fl. Luft, zwecks gegenseitigen Durchdringens, entgegenströmen. Hierbei wird Sauerstoff aus den hieran reichen, in der Säule aufsteigenden Dämpfen an die herabrieselnde fl. Luft abgegeben, während Stickstoff aus letzterer von dem nicht kondensierten Teil des aufsteigenden Dampfgemisches aufgenommen wird.

Kl. 18a. Nr. 173108 vom 20/3. 1904. [13/7. 1906].

Elektrische Zinkwerke, G. m. b. H., Duisburg-Hochfeld, *Verfahren zum Entzinken und Nutzbarmachen von Kiesabbränden für die Eisenerzeugung durch Verschmelzen*. Um die Kiesabbrände zu entzinken und sie gleichzeitig durch Verschmelzen für die Eisenerzeugung nutzbar zu machen, werden die Abbrände in einem doppeltherdigen Flammenofen zunächst unter Ausnutzung der Abgase des zunächst der Feuerung gelegenen Herdes auf dem zweiten Herd entschwefelt, worauf sie auf den ersten Herd hinübergekrückt und mit einem Reduktionsmittel (Kohlenstoff) vermischt werden. Ist das Abtreiben des Zinks beendet, so wird die Temperatur bis zum Schmelzen der Abbrände gesteigert, worauf diese abgestochen werden können. Anstatt die entschwefelten Abbrände auf den ersten Herd herüberzukrücken, kann man sie auch auf dem zweiten Herd belassen und die Feuerung umstellen, so daß der zweite Herd die ersten Feuergase bekommt u. der erste mit frischen Abbränden besetzte nur die Abgase des zweiten.

Kl. 18a. Nr. 173244 vom 1/4. 1903. [13/7. 1906].

Gustaf Gröndal, Djursholm, Schweden, *Verfahren und Schachtofen zur Erzeugung von Eisenschwamm durch mittelbare, mittels Verbrennung eines Gemisches von Gas und Luft bewirkte Erhitzung eines Gemenges von Eisenerz und Kohle*. Zur Ausführung dieses Verf. wird das Gemisch von pulverisiertem Erz und Kohle oben in einen Schachtofen aufgegeben, in welchem es sich, lediglich der Schwere folgend, von der Gicht bis zur Austrittsöffnung niederbewegt u. in der Reduktionszone des Ofens der Einw. der durch Verbrennung des aus brennbarem Gas und Luft bestehenden Heizmittels erzeugten Hitze ausgesetzt wird. Zur Abkühlung des gebildeten Eisenschwammes wird entweder das Heizgas oder die Verbrennungsluft benutzt, indem das Kühlmittel so lange durch passend angebrachte, den Ofen durchsetzende und daher vom Eisenschwamm bedeckte Kanäle geleitet wird, daß der Eisenschwamm hinreichend abgekühlt wird, ehe er aus dem Ofen entfernt wird. Dabei ist der Ofen so hoch gebaut, daß die gleichfalls durch geeignete Kanäle abgeleiteten Verbrennungsprodukte des gasförmigen Brennstoffs den größeren Teil ihrer Wärme an das oben aufgegebenen Erz-Kohle-Gemisch abgeben und es vorwärmen. Wenn das Heizgas zur Abkühlung des Eisenschwammes benutzt wird, so werden die Gaskanäle vorteilhaft unten gegen das Ofeninnere offen gemacht, so daß der Eisenschwamm mit dem Gas in direkte Berührung tritt, wobei er einen Teil des Gases aufsaugt, infolgedessen er beim Austritt aus dem Ofen gegen den oxydierenden Einfluß der Luft unempfindlich wird. Der nicht aufgesaugte Teil des Heizgases wird vorgewärmt, verbrennt mit der in den untersten Teil der Reduktionszone des Ofens in die Kanäle eingelassenen Luft und erhitzt das Erz-Kohle-Gemisch. Die Kanäle zur Verbrennung des Gasgemisches, sowie die, durch

welche die Verbrennungsgase streichen, sind auf der unteren Seite mit nach dem Inneren des Ofens führenden Löchern versehen, so daß die bei der Reduktion der Erze erzeugten Gase durch diese Löcher unmittelbar in die Kanäle, die am oberen Ende des Ofens ausmünden, eintreten können, u. mit den darin befindlichen Gasen entweichen. Wird Luft zur Abkühlung des Eisenschwammes benutzt, so müssen die in der Abkühlungszone belegenen Kanäle rundum geschlossen sein, und im unteren Teile der Reduktionszone wird das brennbare Gas in die Kanäle eingeführt und das Gas- und Luftgemisch entzündet. Die Kanäle oberhalb der Abkühlungszone dagegen müssen auf der unteren Seite Löcher besitzen, um die bei der Reduktion erzeugten Gase aufzunehmen.

Kl. 18a. Nr. 173688 vom 13/1. 1905. [27/7. 1906.]

J. Eduard Goldschmid, Frankfurt a/M., *Verfahren zum Zusammenballen mulmiger Eisenerze durch eine Gasflamme im Drehofen*. Um die mulmigen Erze dauernd für die Arbeit im Hochofen durch Erhitzen mittels einer Gasflamme im Drehofen zusammenzuballen, werden sie nun in dem unteren Teile des Ofens in einer kurzen, scharf begrenzten Zone durch eine regelbare, mit Gas u. Luft unter erheblichem Druck beschickte, scharf begrenzte Stichflamme einer Hitze von mindestens 1000° ausgesetzt.

Kl. 18b. Nr. 173165 vom 7/3. 1905. [16/7. 1906.]

Jean Baptiste Nau, New-York, *Verfahren zum ununterbrochenen Vorfrischen von flüssigem Roheisen durch oxydisches Eisenerz im Schachtofen*. Durch Herabfließenlassen über im Schachtofen befindliche Eisenerze hat man bereits fl. Roheisen vorgefrischt; dies wird nun dahin verbessert, daß man das fl. Roheisen nicht oben, sondern seitlich im unteren Teile eines Ofens mit der Erzsäule zusammenbringt und hier ein verhältnismäßig hohes Bad des vorzufrischenden Eisens ansammelt. In diesem wird nun ein großer Teil des Erzes verzehrt, während das von oben beständig zugeführte k. Erz durch die aufsteigende Wärme der Reaktionsgase erwärmt wird.

Kl. 21b. Nr. 174287 vom 28/5. 1905. [23/7. 1906.]

Edouard Heymann, Paris, *Positive Polelektrode für galvanische Elemente mit neutralem Elektrolyten und Bleisulfat oder einer anderen unlöslichen, bzw. schwerlöslichen Bleiverbindung als Depolarisator*. Zur Herst. dieser positiven Polelektrode wird den genannten als Depolarisatoren dienenden Bleiverbindungen in inniger Verteilung fein verteiltes *Platin*, insbesondere Platinschwamm oder Kupfer, Silber oder irgend eine andere leitende, dem Blei gegenüber elektronegative Substanz, wie beispielsweise Retortenkohle, Mangansuperoxyd etc., beigemischt und zwar dadurch, daß ein solcher Zusatz zunächst mit schwammigem Blei innig gemengt, als wirksame M. in geeignete Träger, z. B. Gitter aus Antimonblei, eingebracht und hierauf das Blei durch Eintauchen der so gebildeten Elektrode außerhalb des Elements in verd. Schwefelsäure oder eine andere geeignete S., z. B. Salzsäure, infolge der B. eines kurzgeschlossenen Element schnell in *Bleisulfat*, *Bleichlorid* übergeführt wird. Ist genügend Bleisulfat etc. erzeugt, so ist die Elektrode zur Benutzung in einem neutralen Elektrolyten unter Entgegenstellung einer negativen Polelektrode, zweckmäßig aus Zink fertig. Ist das Element durch Reduktion des Bleisulfats etc. zu Blei erschöpft, so kann es durch Eintauchen der positiven Polelektrode in die genannten SS. wieder wie bei Herst. der Elektrode wirksam gemacht werden.

Kl. 21c. Nr. 174637 vom 21/2. 1904. [1/8. 1906.]

Chemisch-elektrische Fabrik „Prometheus“, G. m. b. H., Frankfurt a/M.

Bockenheim, *Verfahren zur Herstellung elektrischer Widerstandskörper aus Siliciumcarbid, Borcarbid oder dgl.* Bei der Erzeugung elektrischer Widerstandskörper aus den genannten Carbiden ist besonders zu beachten, daß letztere ihre poröse Struktur durch Schmelzen oder Umkristallisation nicht verlieren. Zu dem Ende werden die ungeformten, kristallinischen Carbide nur so stark erhitzt, daß eine Zustandsveränderung derselben nicht eintritt, sondern daß nur eine zusammenhängende, stromleitende M. von porösem Gefüge entsteht. Aus derselben werden nun die Widerstandskörper in beliebiger Form geschnitten und zur Festigung in schwer schmelzbares Email getaucht u. nochmals einem Brennprozeß zum Einbrennen des Emails unterworfen. Wegen ihrer Schwerschmelzbarkeit (F. über 2000°) können die neuen Widerstände zum Ersatze des Platins verwendet werden, während zu ihrer Herst. z. B. das früher als wertloses Nebenprodukt betrachtete *amorphe Carborundum* ausgenutzt werden kann.

Kl. 21r. Nr. 174221 vom 14/4. 1905. [11/7. 1906].

Deutsche Gasglühlicht-Akt.-Ges. (Anergesellschaft), Berlin, Leuchtkörper für elektrische Glühlampen. Die neuen Glühkörper bestehen aus Legierungen des Osmiums mit den Metallen der Chromgruppe: *Chrom, Molybdän* oder *Wolfram*, u. zeichnen sich vor denjenigen aus reinem Osmium dadurch aus, daß sie sich im glühenden Zustande weniger verbiegen und im k. Zustande weniger spröde und zerbrechlich sind als Osmiumfäden. Zu ihrer Herst. wird eine Paste, welche das Osmium als fein verteiltes Metall, die übrigen Metalle hingegen als Oxyde u. daneben Kohlenstoff und ein organisches Bindemittel enthält, zu Fäden geformt, die nach dem Trocknen durch den elektrischen Strom im Vakuum erhitzt werden, wobei die Oxyde reduziert und Osmiumlegierungen gebildet werden.

Kl. 21g. Nr. 173738 vom 23/2. 1905. [16/7. 1906].

Heinz Bauer, Berlin, Röntgenröhre für starke Beanspruchung. Zwecks intensiver Kühlung der Antikathode wird letztere im Inneren der Röhre mit die Wärme ableitenden, starken Metallmassen verbunden, die fächer- oder rostförmig unterteilt sind, um neben einer Vergrößerung der die Wärme ableitenden Oberfläche eine vollständige Entgasung der Metallmassen bei Herst. der Röhre bewirken zu können. Mit nicht genügend großen und entgasten Metallkühlern versehene Röhren haben aber den Übelstand, daß sie beim Wärmerwerden der Antikathode Gase freilassen und weich werden, meistens so weich, daß sie umschlagen.

Kl. 21g. Nr. 174949 vom 11/12. 1904. [21/8. 1906].

Reiniger, Gebbert & Schall, Erlangen, Verfahren zur Bestimmung der Röntgenlichtmenge. Zur Best. der Röntgenlichtmenge bei Behandlung mit Röntgenlicht wird eine photographische Entwicklungsemulsion von vorher bestimmtem Empfindlichkeitsgrad in einer lichtdichten, für Röntgenstrahlen jedoch leicht durchlässigen Hülle der Belichtung neben der mit den Röntgenstrahlen behandelten Stelle ausgesetzt, nach der Bestrahlung während einer ebenfalls vorher bestimmten Dauer entwickelt und hierauf mit einer empirischen Farbenskala verglichen.

Kl. 21g. Nr. 174952 vom 9/12. 1905. [21/8. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 174949 vom 11/12. 1904; vgl. vorstehend.)

Reiniger, Gebbert & Schall, Erlangen, Verfahren zur Bestimmung der Röntgenlichtmenge. Um mittels des Verf. des Hauptpatents sowohl die Absorption des Röntgenlichts auf die Oberfläche der Haut, als auch in einer bestimmten oder in verschiedener Tiefe festzustellen, wird nun auf die die photographische Entwicklungsemulsion umschließende lichtdichte Hülle vor deren Belichtung eine Platte

gelegt, die aus einem einfachen oder mehreren stufenförmig übereinander gelegten Streifen aus Aluminium oder einem anderen geeigneten Material besteht, von welchem jeder so dick ist, daß er während der Bestrahlung genau so viel Röntgenlicht absorbiert, wie eine Gewebsschicht von bestimmter Stärke.

Kl. 21g. Nr. 175033 vom 22/10. 1905. [21/8. 1906].

Peter Bergell, Berlin, *Verfahren zur Aufbewahrung von Radiumemanationen*. Radiumemanation ist bekanntlich ein durch fl. Luft kondensierbares, bei etwa -145° sd. Gas. Die isolierte Radiumemanation kann nicht aufbewahrt werden. Es wurde nun beobachtet, daß Kohlensäure, deren Kp. nur etwa 75° oberhalb des Kp. der Emanation liegt, in fester Form mit Emanation vermischt, diese absorbiert, und daß beim Wegsieden des Gemisches keine Fraktionierung eintritt, sondern daß auch die zuletzt verdunstende Kohlensäure noch radioaktiv ist. Zur Aufbewahrung der Radiumemanation vermischt man dieselbe demgemäß mit fester Kohlensäure unter Kühlung mit fl. Luft und schließt darauf das Gemenge in Bomben ein.

Kl. 78c. Nr. 172549 vom 12/6. 1904. [21/6. 1906].

(Für die diesem Patent zugrunde liegende Anm. ist die Priorität der am. Anm. vom 13/6. 1903 anerkannt.)

Arthur Hough, Dover (V. St. A.), *Verfahren zur Herstellung von Nitroverbindungen der Kohlehydrate*. Zur Herst. hochnitrierter, von niederen Nitrierstufen freien Prodd. wird die Nitrierung der Kohlehydrate, z. B. Stärke, mittels eines Gemisches von Salpetersäure u. Schwefelsäureanhydrid derart bewirkt, daß während der ganzen Dauer des Nitrierprozesses ein Überschuß von Schwefelsäureanhydrid (etwa 2%) aufrecht erhalten wird, so daß das sich bei der Nitrierung abspaltende W. dauernd gebunden wird. Zu dem Ende wird mit der jedesmaligen Einführung einer neuen Partie getrockneter Stärke in das Säuregemisch ein Überschuß an Schwefelsäureanhydrid enthaltende Schwefelsäure hinzugefügt, so daß das Säuregemisch beständig 100% HNO_3 und 100% H_2SO_4 mit ca. 2% freiem Schwefelsäureanhydrid enthält.

Kl. 78a. Nr. 170549 vom 8/1. 1903. [10/5. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 133690 vom 27/11. 1900.)

Gekawerke, Akt.-Ges., Hanau, und G. Krebs, Offenbach a/M., *Verfahren zur Herstellung von rauchfreien, nicht explosiven Leuchtsätzen*. Durch den Zusatz von Oxyden und Carbonaten von Alkalien und alkal. Erden zu aus Aluminium, Magnesium, amorphem Phosphor und Nitraten bestehenden Blitzlichtpulvern gemäß dem Verf. des Hauptpat. wird bezweckt, die Rauchentw. zu verhindern u. die giftigen Verbrennungsgase in Form eines feinen Sandes als salpeter- u. phosphorsaure Salze niederzuschlagen. Derselbe Effekt wird nun durch den Ersatz der genannten Stoffe durch Silikate der Alkalien, alkal. Erden oder auch andere Metallsilikate, wie Glaspulver, getrocknetes u. entwässertes Wasserglas, kiesel-saure Magnesia, kiesel-saures Aluminium, Calcium, Barium, Strontium, Eisen, Mangan etc., erreicht.

Kl. 80b. Nr. 171673 vom 17/8. 1904. [31/5. 1906].

Carl Müller, Düsseldorf, *Verfahren zur Herstellung einer Steingutmasse, bestehend aus Magnesia, Kreide, gemahlener Mineralien, Chlormagnesium etc.* Die aus den vorgenannten Stoffen hergestellten Gufsmassen zeigen den Übelstand, daß sich nach dem Gießen die schweren Bestandteile und die Magnesia zu Boden setzen, während das überschüssige Chlormagnesium als klare Fl. oben und an den Rändern sich absondert. Um dies zu vermeiden, erhält die Gufsmasse nun einen

Zusatz von *Ammoniak*, durch dessen Einw. auf das Chlormagnesium eine gallertartige Fl. entsteht, die eine gebunden bleibende Gufsmasse ergibt, aus welcher schädliche Absonderungen nicht mehr erfolgen.

Kl. 80 b. Nr. 173 037 vom 16/7. 1905. [2/7. 1906].

Richard Schulze, Dessau, *Verfahren zur Herstellung von Leichtsteinen aus Sägespänen, Gips und Leimwasser*. Zur Herst. der neuen *Leichtsteine* werden mit einer wss. Lsg. von *Aluminiumsulfat* durchtränkte und darauf getrocknete *Sägespäne* beliebiger Holzarten mit *Kalkmilch* versetzt und hierauf das Gemisch mit *Gips* und *Leimwasser* zu einer Paste verarbeitet, aus der die nur an der Luft zu trocknenden *Leichtsteine* geformt werden.

Kl. 80 b. Nr. 173 120 vom 3/3. 1904. [2/7. 1906].

Ernst Biddel, Gustav Joseph Biddel und George Kaspar Norman Nutz, Jersey City (New-Jersey, V. St. A.), *Magnesiaement, bestehend aus Magnesia, Magnesiumsulfat und Bariumchlorid*. Der wie vorstehend zusammengesetzte *Magnesiaement* enthält das *Magnesiumsulfat* in der gewöhnlichen Form als $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, infolgedessen die Lagerfähigkeit des Zements durch freiwillige Wasserabgabe des *Magnesiumsulfats*, Aufnahme dieses W. durch das *Magnesiumoxyd* und damit verbundene Verminderung der Bindefähigkeit eine sehr beschränkte ist. Wasserfreies *Magnesiumsulfat* läßt sich wegen seiner starken *Hygroskopizität* nicht an Stelle des obigen *Magnesiumsulfats* verwenden. Sehr gut eignet sich nun aber hierzu das *Magnesiumsulfat* $\text{MgSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, welches aus dem gewöhnlichen, sieben Moleküle W. enthaltenden Sulfat durch Erwärmen auf $45-60^\circ$ erhalten wird und weder *hygroskopisch* ist, noch *verwittert*. Der trocken gemischte Zement wird wie der bekannte erst am Gebrauchsort mit W. angerührt, wobei sich gleichfalls zunächst aus dem *Magnesiumsulfat* und dem *Bariumchlorid* *Bariumsulfat* und *Magnesiumchlorid* bildet, welches letzteres mit der *Magnesia* den bekannten aus *Magnesiumoxychlorid* bestehenden *Sorelzement* bildet.

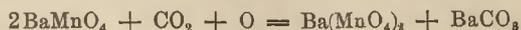
Kl. 81 e. Nr. 170 499 vom 16/5. 1905. [1/5. 1906].

Carl Martini u. Hermann Hüneke, Hannover, *Verfahren zum Erzeugen und Auffangen nichtoxydierender Schutzgase zum Fortdrücken von Rohpetroleum und anderen, explosible oder selbstentzündliche Gase entwickelnden Flüssigkeiten*. Zum *Fortdrücken von Petroleum* u. dergl. Fl. benutzt man jetzt allgemein nicht mehr Luft, sondern sauerstofffreie Schutzgase, insbesondere *Kohlensäure*. Zur Erzeugung eines solchen Schutzgases wird nun ein brennbares Gas, z. B. *Leuchtgas*, vorher mit der zu seiner vollständigen Verbrennung erforderlichen Menge Luft oder Sauerstoff gemischt und dann unter Luftabschluß in einem geschlossenen Behälter, der gleichzeitig als *Auffangbehälter* für die entstehenden *Verbrennungsgase* dient, vollständig verbrannt; hierdurch wird ein von *Kohlenoxyd* u. Luft freies Schutzgas mit hohem *Kohlensäuregehalt* gewonnen, welches absolut sicher *feuer- und explosionsverhütend* wirkt.

Kl. 85 a. Nr. 170 341 vom 7/1. 1904. [11/5. 1906].

Robert Cambier, Auguste Tixier u. Charles Emile Adnet, Paris, *Verfahren zur Sterilisation von Wasser und anderen Flüssigkeiten, welche eine Säure enthalten, unter Verwendung unlöslicher Erdalkalimanganate*. Zur *Sterilisation* von W. und anderen *Flüssigkeiten*, welche eine freie S., insbesondere *Kohlensäure* in freiem Zustande oder als *Bicarbonat* enthalten, wird nun die zu behandelnde, im Bedarfsfalle noch besonders angesäuerte Fl. durch eine Schicht von *Bariummanganat* geleitet. Das neutrale *Bariummanganat*, BaMnO_4 , ein im W. vollkommen unl. Körper,

ist außerordentlich leicht angreifbar für SS. Leitet man mit Luft in Berührung gewesenes W. durch eine Schicht desselben, so wird es von der in dem W. enthaltenen Kohlensäure u. dem Sauerstoff der Luft gemäß der Gleichung:



in Permanganat übergeführt; bei überschüssiger Kohlensäure entsteht neben diesen gemäß der Gleichung: $\text{BaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ Bariumbicarbonat, so daß die Gesamtrk. wie folgt verläuft:



Enthält das zu sterilisierende W. keine oder nur geringe Mengen von Sulfaten, so werden Spuren von Barium in Lsg. verbleiben; zur Entfernung oder Vermeidung derselben werden dem W. vor oder nach seinem Durchgang durch das Bariummanganat oder aber diesem selbst geringe Mengen eines Sulfats, z. B. natürlichen Strontiumsulfats zugesetzt. Das Barium wird dann völlig ausgefällt und das aus dem Filter austretende W. zeigt eine rosenrote Färbung, die von Permanganatspuren desjenigen Metalls herrührt, dessen Sulfat zum Ausfällen des Bariums verwendet wurde. Jedemfalls muß das zu sterilisierende W. sauer sein, da es sonst farblos und nicht steril austritt. Man muß daher unter Umständen Spuren einer Mineralsäure (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Kohlensäure) dem zu sterilisierenden W. zusetzen, bevor es durch das Manganat geht. Das so erhaltene sterile W. von rosenroter Färbung ist für viele medizinische und technische (z. B. gärungstechnische) Zwecke direkt verwendbar; um es als Trinkwasser geeignet zu machen, wird es mit geringen Mengen eines Reduktionsmittels, z. B. Ferrosulfat, Bisulfit etc. behandelt oder durch ein beispielsweise aus Eisenabfällen, Sand etc. bestehendes reduzierendes Bett geleitet.

Kl. 85. Nr. 171480 vom 26/7. 1904. [13/6. 1906].

Berthold Richard Tralls, Jocksdorf b. Forst (Lausitz), *Verfahren zur Reinigung von Abwässern durch Behandlung mittels eines durch sie hindurchgetriebenen Luftstromes*. Das Verf. bezweckt, rohe, nicht vorgeklärte städtische Abwässer, insbesondere Spüljauchen dadurch zu reinigen, daß sie in einem Behälter, welcher in seinem unteren Teile eine auf einer Siebplatte oder dgl. ruhende starke Schicht aus feinkörnigem, möglichst scharfkantigem Sand oder einem ähnlichen feinkörnigen Material enthält, der Wrkg. eines durch die Sandschicht hindurchgepressten u. diese aufwirbelnden Luftstromes ausgesetzt werden. Neben der Ableitung der in den Abwässern enthaltenen Gasen wird eine weitgehende Zerkleinerung der festen Verunreinigungen bewirkt, infolgedessen der Luftsauerstoff diese festen, fäulnisfähigen Verunreinigungen schneller zersetzen (mineralisieren) kann. Nach Beendigung des Zersetzungsprozesses wird die Luftzuführung abgestellt oder vermindert u. das Abwasser durch die nun nicht mehr aufgewirbelte Sandschicht hindurchfiltriert.

Kl. 89. Nr. 172763 vom 7/4. 1905. [2/7. 1906].

Kurt von Niessen, Rath b. Düsseldorf, *Verfahren zum Schützen der Kupfer- oder Messingrohre in den Heizkörpern der in der Zuckerindustrie verwendeten stehenden Verdampf- und Anwärmeapparate vor der Zersetzung durch Brüdendämpfe oder darin enthaltene schädliche Gase*. Das wesentlichste Merkmal des Verf. besteht darin, daß die Kupfer- oder Messingrohre nur an dem oberen Ende innerhalb der schmalen, den Dämpfen ausgesetzten Zone mit einem widerstandsfähigen Deckmittel belegt werden.