

# Chemisches Central-Blatt.

1906 Band II.

Nr. 22.

28. November.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**Harry Medforth Dawson**, *Einfluss der starken Elektrolyte auf Verteilungsphänomene*. Eine wss. Lsg. von KJ wird mit CS<sub>2</sub> und J versetzt und die Wrkg. von anderen K-Salzen auf die Verteilung des J zwischen W. und CS<sub>2</sub> bestimmt. In solchen Lsgg. besteht das Gleichgewicht  $KJ_3 \rightleftharpoons KJ + J_2$ , für das die Gleichgewichtskonstante bei 15° zu  $k$  0,001035 bestimmt wird. Bei Zusatz anderer K-Salze wird dieser Gleichgewichtszustand, wie besondere Verss. zeigen, nicht geändert, wohl aber die relative Löslichkeit des ungebundenen J dem CS<sub>2</sub> gegenüber, u. mit Hilfe der Gleichung für  $k$  lässt sich nun aus der geänderten Konzentration im CS<sub>2</sub> und aus dem analytisch ermittelten Verhältnis  $KJ : J_2$  der neue Teilungskoeffizient und damit die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung berechnen.

Diese ändert sich nur wenig mit der Konzentration und beträgt bei 15° und den untersuchten Konzentrationen im Mittel in % für KBr 10, KNO<sub>3</sub> 10,5, KCl 26,  $\frac{1}{2}$  K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 27,  $\frac{1}{2}$  K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 32. Die Reihenfolge der Anionen bezüglich ihrer Beeinflussung der Löslichkeit von J in W. ist dieselbe, wie sie für die Löslichkeit von NH<sub>3</sub> in W. von DAWSON und MC CRAE (J. Chem. Soc. London 79. 493; C. 1901. I. 990) bestimmt wurde, und stimmt auch mit der bisher für andere Stoffe erhaltenen (cf. LEVIN, S. 197) überein. (Z. f. physik. Ch. 56. 605—11. 7/9. [2/6.] Leeds. Univ.) BRILL.

**Robert Beckett Denison u. Bertram Dillon Steele**, *Eine neue Methode zur Messung der Hydrolyse in wässrigen Lösungen auf Grund einer Betrachtung über die Beweglichkeit der Ionen. Eine Berichtigung*. Die in der ersten Abhandlung (cf. S. 291) mitgeteilten Zahlenwerte für die Dissociationskonstanten des Anilins o- u. p-Toluidins bedürfen eine Korrektur, auf die die Vff. von ABEGG aufmerksam gemacht worden sind. Sie hatten nämlich für die Dissociationskonstante des W. bei 18° einen unrichtigen Wert benutzt. Die richtigen Werte sind für  $k$ :

	18°	25°
Anilin . . . . .	$4,0 \cdot 10^{-10}$	$5,2 \cdot 10^{-10}$
p-Toluidin . . . . .	$16,4 \cdot 10^{-10}$	$22,0 \cdot 10^{-10}$
o-Toluidin . . . . .	$2,95 \cdot 10^{-10}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$

(J. Chem. Soc. London 89. 1386—87. Sept. HERIOT-WATT College. Edinburgh.) SACKUR.

**Alex. Naumann und Adolf Rücker**, *Seitherige Verfahren zur Bestimmung der Hydrolyse*. Qualitativ lässt sich die Hydrolyse in einzelnen Fällen, z. B. bei den Ammoniumsalzen, durch den Geruch ermitteln, ferner durch die basische oder saure Rk. der Lsgg. gegenüber empfindlichen Indikatoren und durch gewisse Veränderungen der Leitfähigkeit. Quantitativ wird sie bestimmt a) durch Verf., welche die katalytische Wrkg. der Ionen des W. benutzen. 1. Verf. der Esterverseifung nach OSTWALD, ARRHENIUS, WALKER und anderen. — 2. Verf. R. W. WOODS, der gefunden hat, dass H- und OH-Ionen die verzuckernde Wrkg. der

Diastase hemmen. — 3. Inversionsverf. — 4. Gasvolumetrische Diazoessigsäure-Äthylestermethode von BREDIG und FRÄNKEL, bei der die H-Ionen den Ester nach folgender Gleichung mit meßbarer Geschwindigkeit zersetzen:



5. Verf. von WILL und BREDIG zur Best. freier OH'-Ionen, die die polaris-trobometrisch verfolgbare Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin bewirken. — 6. Verf. von KOELICHEN zur Best. der OH'-Ionen aus der dilatometrisch verfolgbaren Zers. des Diacetonalkohols. — 7. Verf. von DOBBIE, LANDER und TINKLER durch spektrometrische Verfolgung der durch OH'-Ionen bewirkten Überführung eines Teiles von Kotarnin in die optisch-inaktive Carbinolform.

Es dienen ferner der quantitativen Unters. b) die bequem ausführbare Methode der elektrischen Leitfähigkeit und c) als Methoden von beschränkter Anwendbarkeit 1. das Verf. von GERNEZ für Dicarbonate, aus deren Lsg. ein indifferentes Gasstrom je nach dem Grad der Hydrolyse mehr oder weniger freie  $\text{CO}_2$  entführt. — 2. Das Destillationsverf. für Ammoniumsalze und Acetate, auch für Natriumphenolat und Soda. — 3. Das von WIEDEMANN auf die Verschiedenheit des Molekularmagnetismus von  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  gegründete Verf. zur Ermittlung der OH'-Menge in einer wss.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. — 4. Die von H. GOLDSCHMIDT und O. GIRARD versuchte Methode der abnormen Gefrierpunktserniedrigung. — 5. Die Methode der Ausschüttlung eines der Prodd. der Hydrolyse. — 6. Ein spektrophotometrisches Verf. von B. E. MOORE zur Hydrolysebest. in  $\text{FeCl}_3$ -Lsgg. (J. f. pr. Chem. [2] 74. 209—17. Sept.) LEIMBACH.

Alex. Naumann und Wilh. Müller, *Destillationsverfahren zur Bestimmung der Hydrolyse*. Vff. beschreiben ein Destillationsverf. zur Best. der Hydrolyse am Beispiel des Na-Phenolats und geben auch die von ihnen hierbei verwendeten App. mit allen Einzelheiten an. Die Lsg. des Phenolats von bekannter Konzentration, durch Zufliessenlassen von W. konstant auf 500 ccm gehalten, wurde fraktioniert destilliert und die Menge übergegangenen Phenols in je 100 oder 25 ccm Destillat durch Titration mit Bromid-Bromatls. ermittelt. (J. f. pr. Chem. [2] 74. 218—21. September.) LEIMBACH.

Alex. Naumann und Adolf Rücker, *Hydrolyse von Ammoniumsalzen*. (Hierzu 4 Tafeln.) Nach dem im voranstehenden Ref. beschriebenen Versuchsverf. wurde die Hydrolyse einer ganzen Anzahl Ammoniumsalze bei dem Kp. ihrer wss. Lsgg. untersucht. Die Ergebnisse der Unters. sind in Tabellen und graphisch dargestellt und finden Verwertung zur Berechnung des in der destillierten Lsg. vorhandenen, durch Hydrolyse freien Ammoniaks  $s$  gemäß der Gleichung:  $s = a_1 : q_1$ , worin  $a_1$  die Gehalte an Ammoniak für die Destillate vom Volumen 1 ccm bedeutet und aus den graphischen Darstellungen entnommen ist, während  $q_1$ , der Quotient Ammoniakgehalt des Destillats, für eine Ammoniakdest., bei der das Destillatvolumen 1 ccm ist, im Mittel = 0,04 graphisch interpoliert ist. Wenn  $c$  die Konzentration der destillierten Lsg. an  $\text{NH}_3$  bedeutet, so ist die Stärke der Hydrolyse in Prozenten des  $\text{NH}_3$ -Gehaltes der destillierten Lsg.  $= \frac{a_1 \cdot 100}{0,04 \cdot c}$ .

Im folgenden ist dieser letztere Wert für die untersuchten Ammoniumsalze angegeben und davor jeweils der Normalgehalt der zugehörigen Lsg. an Ammoniak: 1. *Ammoniumchlorid*,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ : 4-n. 0,0198, 2-n. 0,03,  $\frac{1}{6}$ -n. 0,0479. — 2. *Ammoniumbromid*,  $\text{NH}_4\text{Br}$ : 2-n. 0,028,  $\frac{1}{6}$ -n. 0,0467. — 3. *Ammoniumsulfocyanat*,  $\text{NH}_4\text{CNS}$ : 4-n. 0,0208. — 4. *Ammoniumnatriumsulfat*,  $\text{NH}_4\text{NaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : 1-n. 0,24,  $\frac{1}{6}$ -n. 0,40.

— 5. *Ammoniumsulfat*,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : 2-n. 0,191, 1-n. 0,23,  $\frac{2}{5}$ -n. 0,342,  $\frac{1}{4}$ -n. 0,398,  $\frac{1}{5}$ -n. 0,413,  $\frac{1}{8}$ -n. 0,463,  $\frac{1}{40}$ -n. 0,588. — 6. *Ammoniumchromat*,  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ : 1-n. 31,00,  $\frac{2}{5}$ -n. 32,60,  $\frac{1}{10}$ -n. 36,81,  $\frac{1}{40}$ -n. 42,20,  $\frac{1}{400}$ -n. 49,00. — 7. *Ammoniumdichromat*,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ : 1-n. 0,0108. — 8. *Ammoniumoxalat*,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :  $\frac{1}{2}$ -n. 2,20,  $\frac{1}{4}$ -n. 2,68,  $\frac{1}{10}$ -n. 3,44,  $\frac{1}{40}$ -n. 4,52. — 9. *Mohrsches Salz*,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 1-n. 0,0317. — 10. *Phosphorsalz*,  $(\text{NH}_4)\text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 1-n. 31,00,  $\frac{1}{2}$ -n. 35,61,  $\frac{1}{4}$ -n. 41,11,  $\frac{1}{10}$ -n. 50,17,  $\frac{1}{50}$ -n. 70,00,  $\frac{1}{500}$ -n. 79,40. — 11. *Monoammoniumphosphat*,  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ : 1-n. 0,0476. — 12. *Diammoniumphosphat*,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ : 2-n. 8,00,  $\frac{1}{2}$ -n. 11,61,  $\frac{1}{5}$ -n. 14,68,  $\frac{1}{35}$ -n. 20,34,  $\frac{1}{350}$ -n. 22,43. — 13. *Triammoniumphosphat*,  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ :  $\frac{3}{4}$ -n. 14,00,  $\frac{3}{10}$ -n. 17,53,  $\frac{3}{50}$ -n. 23,57,  $\frac{3}{500}$ -n. 25,40. — 14. *Ammoniummolybdat*,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ :  $\frac{3}{5}$ -n. 0,20. Aus der gleichfalls zur Unters. gelangenden Lsg. des *Eisenammoniakalauns*,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , entwichen keine nachweisbaren Mengen  $\text{NH}_3$ . Das entstehende Ferrisulfat ist sehr stark hydrolytisch gespalten, so dass die gebildete S. das  $\text{NH}_3$  festhält.

Die nach der Methode des Vfs. gefundenen Hydrolysenwerte sind Maximalwerte, weil sie aus einer verhältnismässig noch erheblichen Destillatmenge berechnet sind, dann auch, weil aus Ammoniumsalzlgg. das  $\text{NH}_3$  leichter entweicht als aus rein wss. Lsgg., und weil die Dissociationsspannung besonders bei dem Chlorid und Bromid die Menge des überdestillierenden  $\text{NH}_3$  vermehrt. Dass die Dissociationsspannung nicht die einzige Veranlassung zur B. freien  $\text{NH}_3$  ist, geht aber daraus hervor, dass das Salz der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Destillat grössere  $\text{NH}_3$ -Konzentration veranlasst als das Salz der stärkeren  $\text{HCl}$ . Mit steigender Temperatur nimmt bei  $\text{NH}_4$ -Salzen die Hydrolyse beträchtlich zu. Auch mit zunehmender Verdünnung nimmt die Hydrolyse zu; doch folgt die Zunahme aufser bei den Salzen der starken einbasischen SS.  $\text{HCl}$  und  $\text{HBr}$  nicht dem Massenwirkungsgesetz in der OSTWALDSchen Form  $x^2 : (n - x) = K$ .

Die Dest. reiner  $\text{NH}_3$ -Lsgg. zeigt, dass zwischen Konzentration der Lsg. und Partialdruck des  $\text{NH}_3$  keine Proportionalität besteht. Der Partialdruck des  $\text{NH}_3$  nimmt bei zunehmender Verdünnung beschleunigt ab. Für die analytische Praxis ergibt sich, dass Ammoniak besonders in verd. Lsg. nicht mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sondern nur mit  $\text{HCl}$  zu titrieren ist, weil die merkliche Hydrolyse des Ammoniumsulfats ein zu frühes Eintreten der sauren Rk. bedingt. (J. f. pr. Chem. [2] 74. 249—75. 29/9. Gießen. Univ.-Lab.)

LEIMBACH.

**Gustave D. Hinrichs**, *Der Mechanismus der Ionisation durch Auflösung*. Im fl. Aggregatzustande rotieren die Molekeln um ihre natürliche Achse, für die das Trägheitsmoment ein Minimum ist. Bei der Auflösung eines festen Salzes z. B. in W. werden dessen Molekeln verflüssigt, obgleich sie sich einige  $100^\circ$  unterhalb ihres F. befinden. Sie erhalten die kinetische Energie, die zur Rotation erforderlich sind, durch den Zusammenstoss mit den Molekeln des Lösungsmittels, die ihrerseits an Rotationsgeschwindigkeit einbüßen. Durch die Reibung mit den nicht leitenden Wassermolekeln entsteht statische Elektrizität, und zwar gleichviel positive wie negative. Die erstere geht an die Metalle, die letztere an die Säurereste. In sehr verdünnten Lsgg. sind die entgegengesetzt geladenen Ionen durch genügend viele Molekeln des isolierenden W. getrennt, um ihre Ladungen behalten zu können. In konz. Lsgg. tritt dagegen ein teilweiser Ausgleich der Elektrizitäten und daher eine Verminderung der Ionisation ein. Auf diese Weise ergibt sich die ARRHENIUSsche Dissociationstheorie als unmittelbare Folgerung der molekular-kinetischen Auffassung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 549—50. [15/10.\*])

SACKUR.

**Arthur Marshall**, *Die Dampfdrucke binärer Mischungen. I. Die möglichen*



Formen von Dampfdruckkurven. (J. Chem. Soc. London 89. 1350—86. Sept. — C. 1906. II. 292.) SACKUR.

## Anorganische Chemie.

**Ernst Beckmann**, *Molekulargrößen einiger anorganischer Körper* (nach Verss. gemeinsam mit Peter Geib). 1. Verss. mit siedendem und gefrierendem Brom (E. — 7,32°; Gefrierkonstante in  $\text{CBr}_4 = 97,1$ ) bestätigten (vgl. Z. f. physik. Ch. 46. 861; C. 1904. I. 425), daß dem *Aluminiumbromid* die Formel  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  zukommt. — 2. Verss. mit Schwefel in gefrierendem Brom ergaben, daß sich ersterer (ohne erhebliche Wärmeentw.) in Br zu Molekeln  $\text{S}_2\text{Br}_2$  auflöst, also das Schwefelmolekül nur bis zu Doppelatomen aufgespalten wird. Gefrierverss. mit *Schwefelchlorür in Brom* ergaben das normale Mol.-Gew.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Se, Te,  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  u.  $\text{SeCl}_4$  sind in fl. Br unl. u. mußten daher außer Betracht bleiben.

3. Verss. mit *flüssigem Chlor* (Siedekkonstante in  $\text{CCl}_4$  bzw.  $\text{C}_2\text{Cl}_6 = 16,5$ ). Dieses reagiert mit vielen Substanzen (J, rotem P, As, Sb, Sn, Bi, Al,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{SbJ}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  u.  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$ ) zum Teil heftig, vermag aber nur wenige zu lösen (rhombischer S ist nur swl., Schwefelmilch ll.; die Prodd. der Einw. von As u. Sn sind l.;  $\text{POCl}_3$  u.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  sind ohne sichtbare Rk. mischbar). Bezüglich des zu den Verss. verwandten, elektrisch geheizten *Siedeapp.*, sowie der Versuchsanordnung muß auf das Original verwiesen werden. Die Verflüssigung des Cl (Kp. — 33,6°; Quecksilberthermometer) geschah durch Einleiten u. Abkühlen von gasförmigem Cl mittels Petroläthers, der in einem DEWAR-Gefäß durch Einblasen von fl. Luft auf — 40° (Toluolthermometer) gehalten wurde, während der Rückfluskkühler mittels A. und fester  $\text{CO}_2$  in einem DEWAR-Gefäß auf — 50 bis 60° abgekühlt wurde. — a) *Schwefel in flüssigem Chlor*. Da sich rhombischer S in Kristallen zu langsam löste, wurde die ll. Schwefelmilch verwendet. Die Verss. führten anfangs annähernd zum Molekül  $\text{S}_3$ , nach 1—1½ stdg. Sieden zu  $\text{S}_2$ , was wahrscheinlich auf B. von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  beruht, welches bei der niederen Temperatur nicht weiter mit fl. Cl reagieren dürfte. — b) *Schwefelchlorür in fl. Chlor* lieferte das normale Mol.-Gew.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{SCl}_3$  oder  $\text{SCl}_4$  schien sich nicht gebildet zu haben; die Annahme einer etwaigen B. von Molekülen  $\text{S}_2\text{Cl}_4$  oder noch Cl-reicheren Verb. schien durch nichts gerechtfertigt. — c) *Schwefeldichlorid in fl. Chlor*. Entgegen der Annahme von O. RUFF u. G. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 418; C. 1903. I. 555), daß die Verb.  $\text{SCl}_2$  überhaupt nicht existiere, sondern eine Mischung von  $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$  darstelle, sprechen die vom Vf. gewonnenen Resultate für Moleküle  $\text{SCl}_2$ , wodurch deren Existenz erwiesen wird. Ob diese Verb. bei der tiefen Temperatur durch Aufnahme von 1 Mol. Chlor in  $\text{SCl}_4$  übergeht, läßt sich aus den Siedeverss. nicht entscheiden, ist aber kaum anzunehmen. Gemeinsam mit F. JUNKER stellte Vf. fest, daß sich Schwefelchlorür in fl. Cl (Kp. — 33,6°) mit hellgelber Farbe löst und das Molekül  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  bildet. Erst beim Erwärmen der in einem Glasrohr eingeschlossenen Lsg. auf Zimmertemperatur bildet sich braunrotes  $\text{SCl}_2$ , dessen Färbung auch beim Abkühlen unter den Kp. des Cl bestehen bleibt. Somit kann gewöhnliches  $\text{SCl}_2$  nicht eine Mischung von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  u.  $\text{Cl}_2$  sein. — *Schwefel und Selen in Schwefelchlorür* (Kp. 138—139°; Siedekkonstante in Anthracen = 50). Im ersteren Falle wurde, wie auch von anderen Forschern, Dissociation des  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  beobachtet, die sich jedoch durch Zusatz von 0,15—0,2 g S auf ca. 30 g  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  stark herabsetzen liefs. Das Molekül des Schwefels wird in sd.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  nicht blofs zu  $\text{S}_2$ , sondern in verd. Lsgg. bis zum Atom S aufgespalten. Bei steigender Konzentration erhöht sich das Mol.-Gew. bis zu 2,78 S. Offenbar geht mit der Aufspaltung eine Anlagerung von S-Atomen an  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  unter B. von Polythionchlorid Hand in Hand (Dunklerwerden der Lsg.) Auch das Se wird in  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  bis zu Einzelatomen zerlegt, wobei die Lsg. dunkelrot wird.

4. *Verss. in Zinntetrachlorid, Arsenrichlorid, Phosphorrichlorid und Antimontrichlorid.* Da verschiedene Forscher Anomalien bei der kryoskopischen Unters. von Halogenverbb. der genannten Elemente beobachteten, kontrollierte Vf. diese Resultate nach der ebullioskopischen Methode. — a) *Siedeverss. in Zinntetrachlorid* (Kp. 114,5°; Siedekonstante in Anthracen = 94,3). Die darin bestimmten Jodide lösten sich beim Sieden leicht auf und lieferten gelb bis gelbroth gefärbte Lsgg.  $\text{SnJ}_4$ ,  $\text{SbJ}_3$  u.  $\text{AsJ}_3$  gaben in  $\text{SnCl}_4$  nur  $\frac{1}{3}$  des normalen Mol.-Gew., was kaum allein auf Ionenbildung, sondern wesentlich auch auf Austausch der Halogene unter B. heterogener Moleküle beruht. In gefrierendem Bzl. lieferte  $\text{SnJ}_4$  den einfachen normalen Wert. — b) *Siedeverss. in Arsenrichlorid* (Kp. 129,5—130°, Siedekonstante in Anthracen = 72,5). Die darin gel. Jodide gaben beim Sieden gelb bis gelbroth gefärbte Fl., die beim Erkalten violettrot wurden. Bei  $\text{SnJ}_4$ ,  $\text{SbJ}_3$  u.  $\text{AsJ}_3$  blieb das Mol.-Gew. ebenfalls unter der Hälfte des normalen Wertes. Bei dem ll.  $\text{As}_2\text{O}_3$  scheint es wohl infolge chemischer Rk. zur B. von Molekülen mit 1 Atom As zu kommen. — c) *Siedeverss. in Phosphorrichlorid* (Kp. 74,5—75°, Siedekonstante in Anthracen = 46,6). Hierin ist  $\text{SnJ}_4$  sll.,  $\text{SbJ}_3$  u.  $\text{AsJ}_3$  schwerer l.; die Lsgg. sind gelbroth gefärbt.  $\text{SnJ}_4$  nähert sich dem normalen Werte des Mol.-Gew.,  $\text{SbJ}_3$  beginnt mit  $\frac{1}{3}$  des Mol.-Gew. und steigt bei höherer Konzentration bis über den  $1\frac{1}{3}$ fachen Wert.  $\text{AsJ}_3$  zeigt ca. halbe Molekulargröße. — d) *Gefrierverss. in Antimontrichlorid* (F. 72°, Kp. 222—223°; Gefrierkonstante = 184).  $\text{SnJ}_4$ ,  $\text{SbJ}_3$  u.  $\text{AsJ}_3$ , welche gelb- bis gelbroth gefärbte Lsgg. geben, zeigen kaum das halbe Mol.-Gew.;  $\text{As}_2\text{O}_3$ , welches sich mit schwach gelber Farbe löste, gab höhere Werte als in  $\text{AsCl}_3$  und zeigte starkes Ansteigen des Mol.-Gew. mit der Konzentration. Wahrscheinlich sind diese Anomalien durch chemische Rkk., eventuell auch durch Ionenspaltung bestimmt. — e) *Verss. mit Schwefel in siedendem Zinntetrachlorid und Arsenrichlorid* (Siedekonstanten 94,3 bezw. 72,5). Frühere Molekulargewichtsbest. des Schwefels in verschiedenen Lösungsmitteln hatten meist zu  $\text{S}_8$  geführt, doch wurden auch Werte zwischen  $\text{S}_8$  u.  $\text{S}_{10}$  gefunden. Rhombischer, aus  $\text{CS}_2$  umkristallisierter, amorpher, plastischer und monokliner, aus dem Schwefelduft kristallisierter S löste sich ohne wesentliche Unterschiede in den Resultaten und ergab ebenfalls das Molekül  $\text{S}_8$ . Die etwas höheren Werte bei der Lsg. von rhombischem S in  $\text{AsCl}_3$  dürften auf äußeren Umständen beruhen. (Z. f. anorg. Ch. 51. 96—115. 18/10. [4/8.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.)

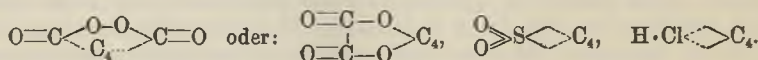
HAHN.

A. von Bartal, *Über Selenkohlenstoff* (cf. S. 948). Der Vf. versucht, durch wiederholtes Destillieren von Tetrachlorkohlenstoff über schwach glühendes Kadmiumselenid zum Selenkohlenstoff zu kommen. Das Ergebnis der Verss. ist dasselbe, wie das von RATHKE (LIEBIGS Ann. 152. 199; C. 71. 463) erhaltene. Neben vielen anderen Prodd. wird auch etwas Selenkohlenstoff gewonnen, der aber nicht rein dargestellt werden kann, sondern in Form von selenanthogensaurem Kalium nachgewiesen wird. — Möglicherweise wird es aber gelingen, durch Einw. von Phosgen auf Kadmiumselenid bei Rotglut das Kohlenoxyselenid darzustellen. Man erhält hierbei ein selenhaltiges Gas, welches bei  $-70^\circ$  bis  $-80^\circ$  noch nicht flüssig wird. Die Unters. soll noch fortgesetzt werden. (Chem.-Ztg. 30. 1044. 24/10.) FRANZ.

M. Berthelot, *Untersuchungen über die direkte Synthese der Salpetersäure und der salpetersauren Salze aus den Elementen, bei gewöhnlicher Temperatur.* (Ann. Chim. Phys. [8] 9. 145—63. Oktober. — C. 1906. II. 403.) SACKUR.

Wilhelm Vaubel, *Beitrag zur Kenntnis der Absorption von Gasen durch Kohle.* Gravitaffinität ist der Teil der chemischen Affinität, dessen Wirksamkeit durch die Masse, bezw. durch das Gewicht des betreffenden Atoms oder Moleküls

bedingt ist (vgl. VAUBEL, Lehrbuch d. theoret. Chemie); sie zeigt in ihrer Wirksamkeit dasselbe Verhalten wie die Gravitation, d. h. die Gravitoaffinität ist direkt proportional der Masse. Der Beweis dafür ist durch die Unterss. über *Dissociationswärmen und Reaktionswärmen bei Ausfällungen* erbracht worden, wobei die beobachteten Werte mit den aus dem Mol.-Gew. mal dem Gravitoaffinitätsfaktor (1,12) berechneten Werten übereinstimmten. — Die bei der *Absorption von Gasen durch Kohle* freiwerdende Absorptionswärme (vgl. FAYBE, Jahresb. d. Chemie 1874. 110; CHAPPUIS, Jahresb. d. Chemie 1883. 129) läßt unter der Voraussetzung, daß allein die Gravitoaffinität in Wirksamkeit tritt, die Größe der zu erwartenden Molekularverb. berechnen, z. B. gilt für CO<sub>2</sub>: 1 cem CO<sub>2</sub>....0,3351 kal.; 22,37 l (44 g CO<sub>2</sub>)....74,962 k (1 k = 100 g kal.); 75 : 1,12 = 66,98 ber. CO<sub>2</sub> + C<sub>2</sub> = 44 + 24 = 68. Danach tritt je 1 Grammmolekül CO<sub>2</sub> mit 2 Atomen C in Bindung. Aus ähnlichen Beobachtungen und Berechnungen auch mit anderen Gasen läßt sich schließen, 1. daß bei der Absorption von SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>Cl u. HCl sich je 1 Grammmolekül des Gases mit 4 Atomen C vereinigt, bei CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O je 2 Grammmoleküle mit 4 Atomen C, 2. daß die C-Molekel in dieser Kohlsorte aus 4 Atomen oder einem Vielfachen davon besteht, und 3., daß auch die Absorption der Gase durch die Anzahl der C-Atome in der Molekel begrenzt ist. Es muß eine zur Absorption der Gase entsprechende Zahl freier Valenzen im C-Molekül enthalten sein oder leicht eine entsprechende Umlagerung stattfinden können. Man kann sich dann die Anlagerung etwa folgendermaßen denken:



Die bisherigen Beobachtungen über die absoluten Mengen der absorbierten Gase stehen mit diesen Ausführungen in guter Übereinstimmung. (J. f. pr. Chem. [2] 74. 232—36. 12/9.) BLOCH.

**E. Rengade**, *Einwirkung von Sauerstoff auf Cäsiumammonium*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 769—75. 5/10. — C. 1905. II. 204.) DÜSTERBEHN.

**E. Rengade**, *Einwirkung von Sauerstoff auf Rubidiumammonium*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 775—78. 5/10. — C. 1906. II. 410.) DÜSTERBEHN.

**J. D'Ans**, *Über Ammoniumsungenit*. (Vgl. BELL und FABER, The Journ. of Physical Chem. 10. 119; C. 1906. I. 1689.) Ammoniumsungenit ist leicht darstellbar; man trägt in eine fast gesättigte Ammoniumsulfatlg. Gips (wie er durch Hydratisieren des Estrichgipses gewonnen wird) ein, läßt bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage unter einer Glasglocke stehen, saugt ab, wäscht zunächst mit 50%igem A., dann mit A. und Ä. aus; er bildet schöne, seideglänzende Nadeln von der Formel (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O analog dem K-Salz und ist bei 25° schon beständig. Aus dem Vergleich der Best. der Grenzlgg. Gips-Syngenit für 25° und der von BELL u. FABER bestimmten Grenzlg. bei 50° ist ein Umwandlungspunkt unter 0° zu erwarten. — Vf. bestätigt die Angabe FASSBENDERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 1968) über eine isomorphe Mischung (KNH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·CaSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3326—28. 20/10. [1/10.] Darmstadt. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.) BLOCH.

**Seth E. Moody**, *Die Hydrolyse der Salze von Eisen, Chrom, Zinn, Kobalt, Nickel und Zink in Gegenwart von Jodiden und Jodaten*. (Z. f. anorg. Ch. 51. 121—31. 18/10. [22/8.] New-Haven, Conn. Kent Chem. Lab. of Yale Univ. — C. 1906. II. 1106.) HAHN.



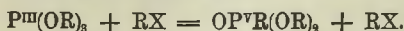
Heinrich Biltz und Ernst Alefeld, *Zusammensetzung des sauren Chloropentamminkobaltisulfats*. Während JÖRGENSEN (J. f. pr. Chem. [2] 18. 210; C. 79. 2. 81) dem sauren Sulfat die Formel  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]_4\text{SO}_4(\text{SO}_3\text{H})_6$  beilegte, erhielten Vf. bei der Analyse, deren Gang im Original angegeben ist, Werte, die zu der einfacheren Formel  $([\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]_2\text{SO}_4)_2\text{SO}_4$  führten. Da das gesamte Cl komplex gebunden ist, liefs sich bei Zimmertemperatur mit  $\text{AgNO}_3$  kein  $\text{AgCl}$  fällen; beim Kochen schied sich letzteres langsam (in 2 Stdn. 10,4—10,7% statt 10,9% [ber.] ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3371—72. 20/10. [8/10.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) HAHN.

## Organische Chemie.

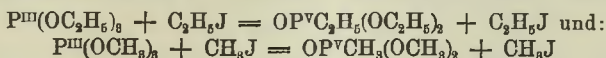
Louis Henry, *Über das Bernsteinsäurepinakon*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ . Das Bernsteinsäurepinakon entsteht in guter Ausbeute bei der Einw. von  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  auf Lävulinsäureäthylester. Rauchende  $\text{HCl}$  und Acetylchlorid verwandeln das Pinakon bereits in der Kälte in das *Dichlorhydrin*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CCl}(\text{CH}_3)_2$ , farblose Blättchen oder Nadeln, F. 66—67°, Kp. 180° unter  $\text{HCl}$ -Entw., ll. in Ä.; verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  überführt es beim Erhitzen glatt in das s. *Tetramethyltetramethylenoxyd*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{O}$ , farblose, bewegliche, angenehm riechende Fl., Kp. 116—117°, leichter als W. Bei der Einw. von rauchender  $\text{HCl}$  geht dieses Oxyd in das eben erwähnte Dichlorhydrin vom F. 66—67° über. Wird das Bernsteinsäurepinakon der trockenen Dest. unterworfen, so bildet sich ein ungesättigter, tertiärer Alkohol,  $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  (?), farblose, bewegliche Fl. von durchdringendem, angenehmem, sehr feinem Geruch, Kp. 165°, leichter als W., unl. in letzterem, addiert lebhaft Brom, wird durch Einw. von Acetylchlorid in sein Chlorid verwandelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 496—500. [8/10.\*].)

DÜSTERBEHN.

A. Arbusow, *Über die Struktur der phosphorigen Säure und ihrer Derivate*. IV. *Isomerisation und Übergang der Verbindungen des dreiwertigen Phosphors in solche des fünfwertigen*. (Forts. von S. 750.) In diesem Teil seiner ausgedehnten Unters. versucht Vf. die Frage zu beantworten, weshalb bei Einw. des  $\text{PCl}_3$  auf W. und Alkohole, statt der normalen Prodd.  $\text{P}(\text{OH})_3$  u.  $\text{P}(\text{OR})_3$ , stets Derivate des fünfwertigen P, nämlich  $\text{OPH}(\text{OH})_2$  und  $\text{OPH}(\text{OR})_2$ , resultieren. Den Schlüssel hierzu findet er in dem eigentümlichen Verhalten der neutralen Phosphorigsäureestern Halogenalkylen gegenüber. Sie werden durch dieselben glatt zu den Estern der entsprechenden Phosphinsäuren isomerisiert:

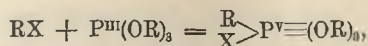


So verlaufen die Rkk.:

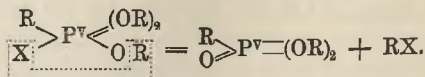


sowohl bei 100°, wie auch bei Zimmertemperatur vollkommen quantitativ, wenn man die entsprechenden Komponenten in äquivalenten Verhältnissen zusammenmisch. Ja die Menge des Halogenalkyls kann sogar verschwindend klein sein, und dennoch verläuft die Rk. ziemlich rasch zu Ende. Demnach ist die Wrkg. der Halogenalkyle eine rein katalytische, bestehend in der Beschleunigung eines von selbst verlaufenden Prozesses. Die Phosphorigsäureester des Typus  $\text{P}^{\text{III}}(\text{OR})_3$  werden durch entsprechende Halogenalkyle  $\text{RX}$  katalytisch zu Monophosphinsäureestern des Typus  $\text{RP}^{\text{V}}\text{O}(\text{OR})_2$  isomerisiert.

Nach der Meinung des Vfs. verläuft dieser Isomerisationsprozess in zwei Phasen. Zunächst wird das Halogenalkyl addiert:

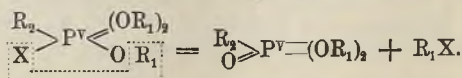
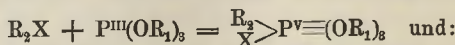


und dann wieder abgespalten, wobei ein indirekt mit P verbundenes Alkylradikal weggeht:

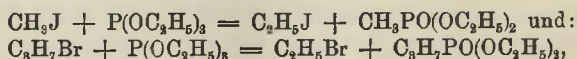


Das hierbei freigewordene Halogenalkyl reagiert seinerseits mit neuen Mengen des unveränderten Phosphorigsäureesters, bis derselbe vollkommen isomerisiert ist.

Sollte der Isomerisationsprozess tatsächlich diesem Schema entsprechen, dann müßten, bei Anwendung von Halogenalkylen, deren Alkylreste verschieden von denjenigen des Phosphorigsäureesters sind, gemischte Phosphinsäureester resultieren, entsprechend:



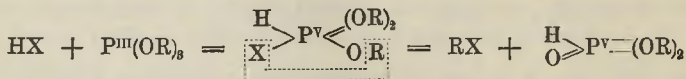
In der Tat verliefen auch die Rkk.:



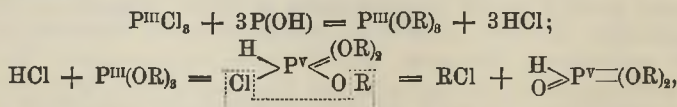
die erste bei Zimmertemperatur, die zweite bei ca. 160°, vollkommen quantitativ, u. die dabei erhaltenen Phosphinsäureester hatten folgende Eigenschaften: *Methylphosphinsäurediäthylester*,  $CH_3PO(OC_2H_5)_2$ , stellte eine angenehm riechende, in W. ll. Fl. dar.  $K_{p_{763}}$ . 192—194°;  $D_0$ . 1,0726;  $D_{20}^0$ . 1,0508. — *Propylphosphinsäurediäthylester*,  $C_3H_7PO(OC_2H_5)_2$ , flüssig.  $K_{p_{8,8}}$ . 86—88°;  $D_0$ . 1,0467;  $D_{19}^0$ . 1,0291.

Zur endgültigen Begründung des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus erübrigte noch, die Additionsprod. der ersten Phase zu isolieren. Dies gelang auch dem Vf. bei der Einw. des Methyljodids auf Phosphorigsäuretriphenylester. Nachdem die äquivalenten Mengen der genannten Verb. ca. 48 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt wurden, erstarrte die Reaktionsmasse beim Abkühlen zu einem Kristallbrei der Verb.  $CH_3PJ \cdot (OC_6H_5)_3$ . Dieselbe spaltete sich dann bei der Dest. in das flüchtigere  $C_6H_5J$  und den niedrig siedenden *Methylphosphinsäuredipropylester*,  $CH_3PO(OC_3H_7)_2$ . Dieser letztere stellt eine stark lichtbrechende, fast geruchlose Fl. dar, die in W. kaum l. ist.  $K_{p_{11}}$ . 201—202°;  $D_0$ . 1,2207;  $D_{20}^0$ . 1,2051.

Analog den Halogenalkylen wirken auch die Halogenwasserstoffsäuren, indem sie die neutralen Phosphorigsäureester quantitativ in saure Ester umwandeln:



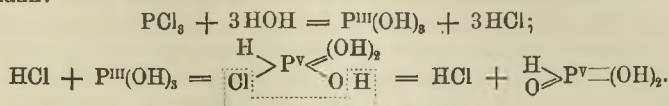
Auf Grund dieser Tatsachen muß die Einw. des  $PCl_3$  auf Alkohole folgendermaßen verlaufen:



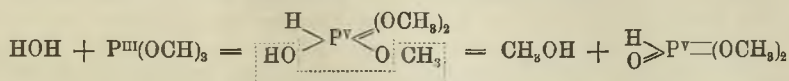
und da die letztere dieser Rkk. sehr leicht vor sich geht, so können in dem Reaktionsprod. nur saure Ester nachgewiesen werden. Dasselbe gilt auch für die



Einw. des  $\text{PCl}_3$  auf W., die wahrscheinlich in folgende zwei Phasen zerlegt werden kann:

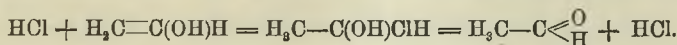


Im Lichte dieser Auffassung wird es klar, weshalb beim Auflösen des  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  in W. der widrige Geruch dieses Esters momentan verschwindet, u. die Lsg. sich dabei stark erwärmt. Es findet nämlich folgende Rk. statt:



die keinen einfachen Verseifungsprozess darstellt, da sie nicht umkehrbar ist und dazu durch minimale Wassermengen eingeleitet wird.

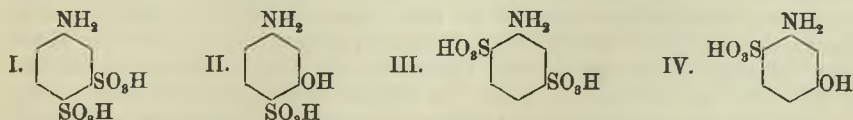
Als Schlussergebnis seiner Unters. stellt Vf. folgenden allgemeinen Satz auf: Die Hydroxylverbindungen des dreiwertigen Phosphors sind nicht existenzfähig, da sie sich momentan in Derivate des fünfwertigen Phosphors umwandeln. In dieser Beziehung ähneln sie vollkommen den ungesättigten Kohlenstoffverb., welche eine Hydroxylgruppe an dem doppelt gebundenen Kohlenstoff enthalten. Wie seiner Zeit ELTEKOW (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 9. 163. 235. 357) gezeigt hatte, isomerisieren sich derartige Verb. momentan zu entsprechenden Aldehyden, resp. Ketonen, indem die Anordnung  $\text{RHC}=\text{C}(\text{OH})\text{H}$  in solche:  $\text{RH}_2\text{C}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$  übergeht. Dieser Isomerisationsvorgang wird insbesondere durch Ggw. von Halogenwasserstoffsäuren beschleunigt, u. sein Mechanismus kann im Falle des Vinylalkohols durch folgende Gleichung dargestellt werden:



(Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 687—718. 1/11. Nowo-Alexandrien. Chem. Lab. d. Landw. Akad.)  
v. ZAWIDZKI.

S. Fokin, *Die Rolle der Metallhydride bei Reduktionsreaktionen und neue Daten zur Erklärung der Frage über die Zusammensetzung einiger Fette und Trane.* (Z. f. Elektroch. 12. 749—62. — C. 1906. II. 758.)  
v. ZAWIDZKI.

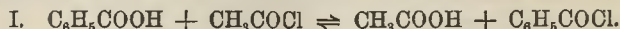
G. Schultz, *Über Aminophenolsulfosäuren und Aminokresolsulfosäuren.* I. *Aminophenolsulfosäure III.* Die *Anilindisulfosäure* aus Metanilsäure hat nach DREBES (Ber. Dtsch. chem. Ges. 9. 552) die Formel I., die daraus mit NaOH erhaltliche *Aminophenolsulfosäure III* die entsprechende Formel II., welche aber mit der Verwendbarkeit dieser Säure als mittelständige Komponente bei sekundären Disazofarbstoffen nicht in Einklang zu bringen ist; Vf. wiederholte deshalb die Konstitutionsbest. durch Eliminierung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe u. fand, dafs die entsprechende Anilindisulfosäure die Formel III. hat, woraus sich für die Aminophenolsulfosäure III die Formel IV. ergibt.



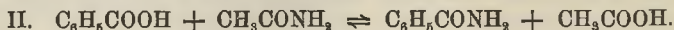
Mit **K. Würth** versuchte Vf., aus der Aminophenolsulfosäure III durch Verkochen der Diazoverb. eine Phenolsulfosäure darzustellen, erhielt aber dabei eine *Oxäthyl-resorcinsulfosäure*. Dagegen fand er mit **F. Escherich**, daß beim Kochen der *Phenylhydrazindisulfosäure* aus der obigen Anilindisulfosäure mit  $\text{CuSO}_4$  *p-Benzoldisulfosäure* entsteht. *Anilid*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ , perlmutterglänzende Blättchen, F. 249°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3345–47. 20/10. [1/10.] München. Chem.-techn. Lab. d. techn. Hochsch.)

BLOCH.

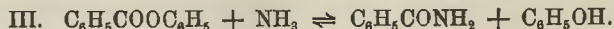
**Joachim Biehringer** und **Wilhelm Borsum**, *Über umkehrbare Reaktionen in der Gruppe der organischen Säurederivate* (cf. R. MEYER, S. 1307). Die Vf. zeigen, zunächst qualitativ, daß Rkk. der organischen Säurederivate umkehrbar sind, wenn die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß alle Reaktionsprodd. im Reaktionsgemisch bleiben. Selbstverständlich enden diese Rkk. in einem Gleichgewicht, wenn nicht eine Richtung begünstigt ist.



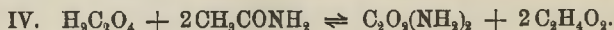
Die Rk. verläuft von links nach rechts im geschlossenen Rohr bei 150°, von rechts nach links beim Erhitzen auf 120° unter gewöhnlichem Druck. Die Essigsäure kann durch ihre Ester ersetzt werden.



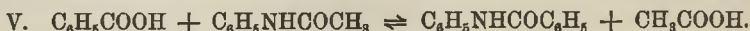
Die Rk. verläuft von links nach rechts bei 200–210°, besser unter Druck bei 260°. Die Umkehrung läßt sich nur ermöglichen, wenn die Säuren durch die Ester ersetzt werden.



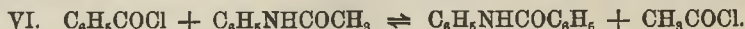
Die Rk. verläuft von rechts nach links im offenen Gefäß, von links nach rechts unter Druck bei 150°.



Die Rk. verläuft von links nach rechts mit Oxalester unter gewöhnlichem Druck, von rechts nach links mit freier Essigsäure unter Druck bei 220°.



Die Rk. verläuft im geschlossenen Rohr bei derselben Temperatur (310°) nach beiden Seiten.



Die Rk. verläuft von links nach rechts unter gewöhnlichem Druck, von rechts nach links im geschlossenen Rohr, beide Male bei 140°.

Daß eine Rk. in dem Sinne verläuft, daß dabei ein Reaktionsprod. aus dem Reaktionsgemisch ausscheidet, ist vielfach zur Darst. von Säurederivaten der Amine benutzt worden, indem man Säureamide mit schwerer flüchtigen Basen erhitzte. Die Vf. untersuchen noch einige bisher nicht angestellte Rkk. Diphenylamin wird durch Acetamid bei 240° nicht verändert. Oxamid und Anilin liefern bei 15-stdg. Kochen Oxanilid und Monophenylloxamid. Acetamid und o-Tolidin geben beim Erhitzen auf 170° im Rohr Diacetyltolidin. Nach diesen Verss. scheint die Acetylierung mit Acetamid immer möglich zu sein, wenn auch Eisessig hierfür genügt. Diacetyl-o-tolidin und o-Tolidin liefern im geschlossenen Rohr bei 240° das bisher nicht bekannte *Monoacetyl-o-tolidin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ , welches weißgelbliche Kristalle (F. 133–135°) aus W. bildet, l. in A.; die Substanz färbt sich an der Luft.

Verss. zwischen substituierten Amiden und Arylaminen (Acetanilid u.  $\beta$ -Naph-

tylamin) zeigen, daß nur der Säurerest, nicht aber der Rest des Amins austauschbar ist. — Die Rkk. zwischen Säureamiden und Aminbasen sind nicht umkehrbar, so bleibt beispielsweise die B. von Acetamid aus, wenn Acetanilid mit Salmiak oder Hirschhornsalz im Rohr 6 Stdn. lang auf 140–150° erhitzt wird. — Ebenso wenig vermag Harnstoff, Anilin aus dem Acetanilid zu verdrängen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3348–56. 20/10. [1/10.] Braunschweig. Techn. Hochschule. Lab. für anal. u. techn. Chemie.) FRANZ.

Julius Berend Cohen u. Henry Percy Armes, *Die Beziehung von Stellungsisomerie zur optischen Aktivität*. VII. *Die Drehung der Mentylester der drei isomeren Dinitrobenzoesäuren*. (Forts. von C. 1906. I. 1697.) Die Resultate der vorliegenden Arbeit stimmen mit den bei den Mononitrobenzoesäuren erhaltenen (J. Chem. Soc. London **87**. 1190; C. 1905. II. 768) überein, indem die Di-o-säure die höchste, die Di-m-säure die niedrigste Drehung zeigt. Die Resultate ergeben sich aus folgender Übersicht:

Dinitrobenzoesäuren	F. d. Chlorids	F. des Esters	$[\alpha]_D^{20}$ in Bzl.	$[M]_D^{20}$ in Bzl.
2,4-Dinitro- . . . . .	42–46°	69–71°	–134°	–470°
2,6-Dinitro- . . . . .	96–98°	121–123°	–183°	–642°
3,5-Dinitro- . . . . .	66–68°	153–154°	–70°	–246°

*2,4-Dinitrobenzoylchlorid*. Aus der S. mit  $PCl_5$ . Farblose Nadeln aus PAe. F. 42–46°. — *Mentylester*,  $C_{17}H_{23}O_6N_2$ . Aus dem Chlorid und Menthol. Kristalle aus A. F. 69–71°.  $[\alpha]_D^{20} = -134,84^\circ$  in Bzl. ( $c = 15,57\%$ ). — *2,6-Dinitrobenzoylchlorid*. Kristalle aus PAe. F. 96–98°. Die *2,6-Dinitrobenzoesäure* wurde durch Oxydation von 2,6-Dinitrotoluol mit  $HNO_3$  im Rohr bei 130° dargestellt. Farblose Kristalle aus W. F. 201–203°. — *Mentylester*,  $C_{17}H_{23}O_6N_2$ . Aus dem Chlorid und Menthol bei 160°. Prismen aus A. F. 121–123°.  $[\alpha]_D^{20} = -183,4^\circ$  in Bzl. ( $c = 14,104$ ). — *3,5-Dinitrobenzoylchlorid*. Kristalle aus PAe. F. 66–68°. — *Mentylester*. Aus dem Chlorid und Menthol bei 100–110°. Farblose Nadeln aus A. F. 153–154°.  $[\alpha]_D^{20} = -70,08$  in Bzl. ( $c = 9,612$ ).

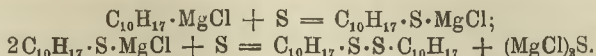
Anhang. Sterische Hinderung bei der Reaktion von Menthol mit di-o-substituierten Benzoylchloriden (von Julius Berend Cohen). Solche Beispiele sterischer Hinderung hat Vf. beim 2,6-Dichlorbenzoylchlorid, 2,6-Dibrombenzoylchlorid, 2,6-Chlorbrombenzoylchlorid, 2,6-Chlornitrobenzoylchlorid und in vorstehender Arbeit beim 2,6-Dinitrobenzoylchlorid gefunden, indem diese Chloride erst bei höherer Temperatur und viel schwerer mit Menthol reagieren als die stellungsisomeren Chloride. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 241. 16/10.; J. Chem. Soc. London **89**. 1479–83. Oktober. Leeds. Univ.) POSNER.

J. Houben und Hans Doescher, *Über Hydropinensulfinsäure, Hydropinencarbitiosäure, Thioborneol und Thiokampfer*. Bei der Fortsetzung der vergleichenden Unters. HOUBENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3799; C. 1906. I. 32) über das Verhalten des Hydropinen- und Bornylmagnesiumchlorids haben sich Vf. mit der Einw. von schwefliger Säure, Schwefelkohlenstoff und Schwefel auf diese Substanzen beschäftigt; die Mitteilung von BORSCHÉ u. LANGE (S. 518. 1325) über teilweise die gleichen Verbb. veranlaßt sie, schon jetzt ihre Resultate zu veröffentlichen. — Eine mit Ä. verd. und mit Eiswasser gekühlte Lsg. von Hydropinenmagnesiumchlorid färbt sich beim Einleiten von trockenem  $SO_2$  dunkelbraun, und beim Schütteln des äth. Auszuges dieser Fl. mit kaltgesättigter Sodalslg. entsteht ein Kristallbrei von hydropinensulfinsäurem Natrium. Dieses Salz scheidet sich aus W. in Blättern mit



11—12 H<sub>2</sub>O ab, die eigentümlich riechen, schwach bitter schmecken, sich beim Erhitzen zers., ohne zu schm., und im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wasserfrei werden. — Das gelbe Cu-Salz ist in reinem W. unl., wird aber von stark verd. Salmiaklg. leicht mit grüner Farbe aufgenommen. — Die freie *Hydropinensulfinsäure*, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>·SO·OH, wird aus der wss. Lsg. des Na-Salzes durch verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Öl gefällt, das nach 12-stdg. Stehen in Eiswasser zu Nadeln erstarrt; geringe Mengen A. oder andere Beimengungen verhindern das Festwerden dieser von BORSCHÉ u. LANGE als Öl beschriebenen Verb. Die nach voraufgehendem Sintern bei 64° schm. Verb. enthält anscheinend Kristallwasser, denn beim Liegen an der Luft geht sie in ein Öl über, das beim Übergießen mit W. langsam wieder erstarrt. Die Hydropinensulfinsäure ist sehr zersetzlich und läßt sich auch im Vakuum nicht unzers. dest. Beim Erhitzen im Vakuum, ebenso beim Übertreiben mit Wasserdampf liefert sie kleine Mengen *Kampfan*; beim Erwärmen unter gewöhnlichem Druck verliert sie SO<sub>2</sub> und spaltet dann unter Verkohlung freien Schwefel ab, wobei sich ein bräunliches, kampferartig riechendes Öl bildet, das KMnO<sub>4</sub> sofort reduziert. Mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht neben anderen Prodd. *Kampfan*.

Die *Hydropinencarbithiosäure*, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>·CSSH, aus Hydropinenmagnesiumchlorid und CS<sub>2</sub>, ist ein braunes, kampferähnlich riechendes, äußerst leicht zers. Öl, das jedoch charakteristische, meist braun gefärbte Salze liefert. — Wie WUYTS und COSYNS (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29. 689; C. 1903. II. 564) zuerst nachgewiesen haben, werden Alkylmagnesiumsalze bei der Einw. von Schwefel zum Teil in Merkaptide umgewandelt; als Vf. diese Rk. auf das C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>·MgCl anwandten, indem sie eine h. Lsg. von Schwefel in Toluol zu einer äth. Lsg. der Mg-Verb. hinzugaben und nach 12-stdg. Stehen die entstandene weißgraue Emulsion mit Eis zers., verflüchtigte sich beim Behandeln des Prod. mit Wasserdampf vorwiegend *Thioborneol*, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>·SH (Blättchen; F. 63°; Kp<sub>130</sub>. 94—95°; vgl. WUYTS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 869; C. 1903. I. 971), während ein zähes Öl zurückblieb, das aus *Hydrodikampfen*, *Bornyldisulfid* u. geringen Mengen eines noch S-reicheren Körpers bestand. Beim Fraktionieren im Vakuum zerfiel das Disulfid zum Teil in *Thioborneol* und *Thiokampfer*; beim Dest. unter gewöhnlichem Druck war dieser Zerfall sogar ein ziemlich vollständiger. — Bei der Oxydation des Bornylmerkaptans mit CrO<sub>3</sub> entsteht ebenfalls Bornyldisulfid, C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>S<sub>2</sub>, das, aus A. umkristallisiert, bei 178° schm.; wird das Thioborneol bei einer Temperatur oxydiert, bei welcher das sich bildende Bornylsulfid sich sofort wieder in Thioborneol und Thiokampfer spaltet, so kann man fast die gesamte Menge der aus Hydropinenmagnesiumchlorid erhältlichen Schwefelprodd. in Thiokampfer überführen. — Letzterer ist noch weit oxydabler als Thioborneol, da er sich schon beim Liegen an der Luft verändert; man gewinnt ihn am besten durch Dest. der nichtflüchtigen S-haltigen Prodd. aus C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>·MgCl erst unter n. Druck, dann bei 12 mm, wobei man aus der hellroten, glasig erstarrten M. nach der Angabe von WUYTS das Thioborneol in Form seines Pb-Salzes entfernt. Der Thiokampfer läßt sich aus Alkoholen, sowie aus 80%iger Essigsäure kristallisiert erhalten: pfirsichrote, farnkrautartige Blättchen; F. 115 bis 119°; Kp<sub>12</sub>. 99—102°; verändert sich beim Aufbewahren unter Abspaltung von SO<sub>2</sub>; liefert mit NH<sub>2</sub>·OH Kampferoxim. — Bei der Einw. der Luft entsteht aus dem Thiokampfer eine aus A. in dreieckigen, federartig gerippten Blättchen herauskommende, bei 168° schm. Substanz, in der Vf. das *Bornylsulfid*, (C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>S, vermuten. — Die Leichtigkeit, mit welcher das Thioborneol in Bornylsulfid, d. h. in den auch bei direkter Einw. von Schwefel auf Hydropinenmagnesiumchlorid sich bildenden Körper übergeht, macht es wahrscheinlich, daß zunächst ein Thioborneolat entsteht, welches vom Schwefel, der hier gewissermaßen eine oxydierende Wrkg. ausübt, in das Disulfid umgewandelt wird:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3503—9. 20/10. [1/10.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)  
STELZNER.

G. Schultz und W. Kohlhaus, *Über die Konstitution der Griesschen Benzidindisulfosäure*. Die von GRIES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 300) aus Benzidin u. rauch.  $H_2SO_4$ , von GRIESS u. DUISBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2459; C. **89**. II. 927) durch Backen des sauren Benzidinsulfats erhaltene Säure ist wegen des färberischen Verhaltens der daraus hergestellten Disazofarbstoffe wahrscheinlich *4,4'-Diaminodiphenyl-3,3'-disulfosäure*; die Vf. erbringen dafür den exakten Beweis durch Abbau zu einer Diphenyldisulfosäure, welche bei der Kalischmelze das von HÄUSSERMANN und TEICHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2107; C. **94**. II. 688) dargestellte 3,3'-Dioxydiphenyl gibt.

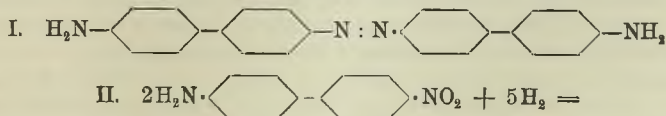
*3,3'-Diphenyldisulfosäure* (I.) entsteht aus der Tetrazoverb. der Benzidindisulfosäure mit Cu-Pulver in alkoh. Suspension; gelbliche, sirupöse Masse.  $K_2 \cdot C_{12}H_8O_6S_2$ , Blättchen aus W. mit  $2H_2O$ . ll. in W. und A. — *Dichlorid*,  $C_{12}H_8O_4S_2Cl_2$ , farblose Nadeln (aus Chlf.), F. 127,5—128°; l. in Ä., Essigester und Bzl. — *Diamid*,  $C_{12}H_{12}O_4S_2N_2$ , mkr. Nadeln (aus Aceton-W.), l. in  $CH_3OH$  und A. — *Dianilid*,  $C_{24}H_{20}O_4S_2N_2$ , aus dem Chlorid und Anilin auf dem Wasserbad; Prismen (aus verd. A.), F. 181,5°; ll. in A., wl. in Ä. und Bzl., unl. in verd. HCl. — *Dimethylester*,  $C_{14}H_{14}O_4S_2$ , entsteht durch 1-stdg. Erhitzen des in Xylol suspendierten K-Salzes mit Dimethylsulfat auf 160°, weiße Nadelchen (aus verd. A.), F. 132,5°; ll. in A., Bzl. und Chlf., wl. in Ä.

Beim Verschmelzen des K-Salzes der 3,3'-Diphenyldisulfosäure mit der 6-fachen Menge KOH entsteht *3,3'-Dioxydiphenyl* (II.); Nadeln (aus Bzl.-Lg.), F. 123,5°; l.



in w. W.; gibt mit  $FeCl_3$  eine blauviolette Färbung. — Aus der Lsg. in NaOH entsteht mit Dimethylsulfat der *Dimethyläther*,  $C_{14}H_{14}O_2$ ; weiße Nadelchen (aus verd. A.), F. 36°, Kp. 315—330°. — *Diacetat*,  $(C_6H_4 \cdot O \cdot COCH_3)_2$ , weiße Blättchen (aus A.-W.), F. 82,5°. — *Dibenzoat*,  $(C_6H_4 \cdot O \cdot COC_6H_5)_2$ , weiße Nadeln (aus Ä.), F. 92°; ll. in Ä., A. und Bzl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3341—45. 20/10. [1/10.] München. Chem.-techn. Lab. der techn. Hochsch.)  
BLOCH.

Richard Willstätter und Ludwig Kalb, *Über die Oxydation des Benzidins*. (VIII. Mitteilung über Chinotide; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2348; C. **1905**. II. 548.) Das bei der Oxydation des Benzidins in indifferenten Lsgg. mit  $Ag_2O$  oder  $PbO$  erhaltene Hauptprod., die Base  $C_{12}H_{10}N_2$  (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1238; C. **1905**. I. 1249), ist nun als *Diaminoazodiphenyl* (I.) charakterisiert worden,



denn diese Verb. konnte auf folgendem Wege synthetisiert werden: Aminonitrodiphenyl liefert in stark alkal. weingeistiger Lsg. mit Zinkstaub eine Hydrazoverb. (II.),

die vom O der Luft rapid oxydiert wird zur Azoverb. (I.), welche sich in jeder Hinsicht identisch mit dem Oxydationsprod. des Benzidins erwies. Dieses Diaminoazodiphenyl ist nicht durch direkte Oxydation des Benzidins entstanden, sondern es wird zunächst (vgl. auch WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2348; C. 1905. II. 548) ein durch die unten beschriebenen Farbenrk. der Lsgg. nachweisbares Diimin gebildet, das sehr unbeständig ist und sich leicht zum Azokörper polymerisiert. Nebenbei entstehen merkwürdige Polymerisationsprodd. anderer Konstitution. — Von Interesse ist, daß bei der Synthese eine Leukoverb. des Aminoazokörpers auftritt; der  $\text{NH}_2$ -Gruppe kommt also hier ein wesentlich schwächerer Einfluß zu, als den o- und p-Substituenten im Azobenzol.

Experimenteller Teil. Verhalten von Benzidin gegen Oxydationsmittel. a) *In indifferenten Lsg.* Äth. Lsgg. färben sich bei kurzem Schütteln mit  $\text{PbO}_2$  braungelb, das Filtrat färbt sehr verd. Essigsäure indigoblau, mehr S. violett (Gehalt der Lsg. an *Diphenochinondiimin*); beim Einengen der äth. Lsg. kristallisiert tafeliges Benzidin mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Kristalläther aus; in beträchtlicherer Menge tritt das Imin bei der Oxydation in Chlf.-Lsg. auf. — b) *In wss. Lsg.* Eine Lsg. von Benzidin in wss. Essigsäure färbt sich mit wenig  $\text{PbO}_2$  oder Permanganat tief indigoblau, mit mehr Oxydationsmittel rein gelb; beide Lsgg. sind unbeständig und verfärben sich nach einiger Zeit; die beiden Reihen von grüner und gelber Farbe scheinen der nämlichen Oxydationsstufe zu entsprechen.

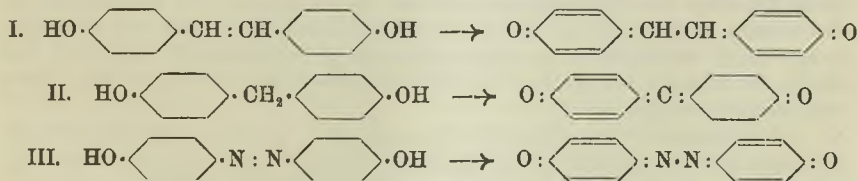
*4,4'-Dinitrodiphenyl.* Zur Darst. ist die Nitrierung des Diphenyls nach FITTIG (LIEBIGS Ann. **124**. 275) der nach SCHULTZ (LIEBIGS Ann. **174**. 201. 221) vorzuziehen; geeignet zur Darst. erwies es sich, die h. Lsg. von 138 g p-Nitroanilin in 1 l  $\frac{5}{1}$ -n. HCl rasch abzukühlen, mit 70 g  $\text{NaNO}_2$  in konz. Lsg. zu diazotieren, zu filtrieren, mit 10 l W. und Eis zu verdünnen und mit  $\text{CuCl}$  u. verd. HCl zu reduzieren. Kristalle (aus Eg.), F. 234—235°; in der Mutterlauge ist p-Chlornitrobenzol; erfolgt die Reduktion in zu stark salzsaurer Lsg., so ist p-Chlornitrobenzol ausschließliches Prod. — *4-Amino-4'-nitrodiphenyl*; aus 12 g 4,4'-Dinitrodiphenyl, suspendiert in 700 ccm Sprit, u. 100 g 25%igem  $\text{NH}_3$  beim Einleiten von ca. 4 g  $\text{H}_2\text{S}$  in gelinder Wärme; grofse, oft prismatisch ausgebildete, helianthinähnliche Blätter, F. 200—201°. — Ein farbloses HCl-Salz entsteht beim Verreiben mit warmer, konz. HCl, säureärmere Salze sind gefärbt; ein Salz von dunkelorange-roten Blättchen, von FITTIG fälschlich für die freie Base gehalten, wird bei Wasserbadtemperatur oder im Exsikkator unter Gewichtsverlust hellorange-farben. — *4-Acetylamino-4'-nitrodiphenyl*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ ; hellgelbe, lichtbrechende Prismen (aus A.), F. 240°. — *Diaminoazodiphenyl (4'-Azo-4-aminodiphenyl)*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4$  (I.). Gelbrote, mkr. Nadeln, F. 287° (aus Bzl.), wl. in kochendem Eg, gibt mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine intensiv blutorangerote Färbung von großer Beständigkeit. — Die Salze mit Mineralsäuren sind wasserunl. —  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$ ; entsteht in alkoh. Lsg.; blafsbräunliche, mkr., kurze Prismen, swl. in kochendem A. —  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl}$ ; entsteht in benzolischer Lsg. oder aus gepulverter Base u. konz. HCl, bräunlich kryptokristallinisch oder ockerbraunes Pulver. — *Diacetylverb. (Azoacetylamindiphenyl)*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_4$ ; kleine Blättchen, F. unscharf bei ca. 373° unter Zers.; fast unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit blutorangeroter Farbe. — *Azodiphenyldiazoniumchlorid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (siehe nebenstehend); aus Diaminoazodiphenyl, verd. HCl und Nitrit; gelbe, undeutlich ausgebildete, prismatische Kristalle mit violettem Oberflächenglanz, verpufft bei ca. 95° unter Ausstofsen gelber Dämpfe; zers. sich leicht beim Umkristallisieren aus W.; ll. in W. u. A., swl. in verd. HCl. — Nitrat; feine, hellgelbe Nadeln, wl. — Sulfat, kristallinisch. —  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{Cl}_6\text{Pt} + \text{H}_2\text{O}$ ; gelber, flockiger Nd., fast unl. in W. und verd. SS.





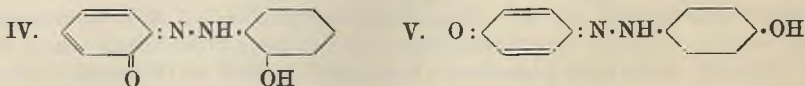
Färberisches über Diaminoazodiphenyl. Dieses hat entgegen Azoanilin fast gar keine Affinität zur Faser; Wolle wird durch Kochen mit dem HCl-Salz bräunlich angefärbt, verliert die Farbe aber durch Seifenwäsche; etwas besser haftet die Farbe auf Seide; dieses Verhalten wird dadurch bedingt sein, daß die auxochromen Gruppen nicht dieselben Benzolkerne substituieren, wie die chromophoren. — Das Tetrachlorid ist ein substantiver Baumwollfarbstoff u. besonders schöner Seidenfarbstoff; mercerisierte Baumwolle färbt sich mit 1% des Chlorids ockergelb, Seide feurig hellorange; die Färbungen sind echt gegen Seifenwäsche, Alkalien, SS. und beim Kochen mit W. — Das Kuppelungsprod. mit 2 Mol. Naphtionsäure zeigt weniger substantives Färbevermögen als Kongorot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3474—82. 20/11. [5/11.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) BLOCH.

Richard Willstätter und Max Benz, *Über Chinonazin*. (IX. Mitteilung über *Chinoide*; vgl. vorsteh. Ref.). Die Vff. suchen die Frage zu beantworten, ob eine ähnliche Beziehung, wie der gegenseitige Einfluß p-ständiger Gruppen, z. B. in Bezug auf die Oxydierbarkeit, auch nachzuweisen ist zwischen Substituenten, die zwei nicht unmittelbar zusammenhängenden Benzolkernen angehören, ob also durch eine Oxydation, die an Substituenten angreift, beide Kerne zugleich in Chinoide verwandelt werden können, wenn diese beiden Kerne durch irgend welche Gruppen getrennt sind. Es müssen dann in der Gruppe, welche die zu oxydierenden Benzolreste verknüpft, vier Valenzen für die Bindung der chinoiden Kerne verfügbar sein, daher können Diphenylaminderivate keine Beispiele für solche Chinonbildungen liefern. Eine derartige Chinonbildung ist z. B. die Oxydation von p-Dioxystilben zu Stilbenchinon (vgl. ZINCKE, FRIES u. MÜNCH, LIEBIGS Ann. 325. 11. 44; 335. 157; C. 1903. I. 460; 1904. II. 1127), die auch in benzolischer Lsg. mit PbO<sub>2</sub> gelingt (I). Die einfachste derartige B. eines Zweikernchinons, die Oxydation von Dioxydiphenylmethan (II), gelingt mittels Ag<sub>2</sub>O oder PbO<sub>2</sub> nicht. Demnach unterbricht das Methylen die Beziehung zwischen den zwei Benzolringen, während sie durch die Äthylengruppe vermittelt wird. Die Gruppe ·N:N· wirkt dem Äthylenrest analog, p-Azophenol wird in äth. Lsg. von Ag<sub>2</sub>O (auch von PbO<sub>2</sub>) zum *Chinonazin* oxydiert (III). Das Chinonazin ist in Lsg. tief orangerot gefärbt, tiefer



als Azophenol. Diese Aufhellung des Chinonazins bei der Reduktion zum Azofarbstoff steht dem Satze SCHOLLS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3410. 3426; C. 1903. II. 1276) entgegen: „wenn Chromogene, die mehr als einen Chromophor enthalten, in der Weise reduziert werden, daß ein Teil der Chromophore erhalten bleibt, während der andere in auxochrome Gruppen verwandelt wird, so kann damit eine Vertiefung der Farbe verbunden sein“. p-Azoanilin läßt sich mit Ag<sub>2</sub>O nicht oxydieren und wird von PbO<sub>2</sub> nur sehr träge angegriffen; m-Azophenol reagiert in ätherischer Lösung nicht mit Ag<sub>2</sub>O und wird von PbO<sub>2</sub> in der Wärme nur verschluckt und festgehalten; es bestätigt sich also, daß chinoide Verbindungen nicht entstehen, wenn die Ketonformulierung ohne die Annahme diagonaler Bindungen versagt. o-Azophenol ist gegen Ag<sub>2</sub>O beständig, wird aber von PbO<sub>2</sub> gleichfalls zum großen Teil aufgenommen u. in eine amorphe Substanz verwandelt. Es geben also bisher nur diejenigen Verbb. chinoide Oxydationsprodd., die schon

mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  reagieren; auch zeigt sich wie beim Azoanilin, daß die gegenseitige Beeinflussung der Substituenten im Azobenzol und im Diphenyl analog derjenigen im Benzol ist, aber abgeschwächt. — Nach dem Verhalten des o-Azophenols bei der Silberoxydmethode dürfte ihm schwerlich die Phenylhydrazonform (IV.) zukommen; noch weniger Grund liegt vor, die Entstehung von Chinonazin als Oxydation einer Phenylhydrazonform (V.) des p-Azophenols zu betrachten und auf den Ausdruck der Analogie mit der B. von Diphenochinon und Stilbenchinon zu verzichten.



Experimenteller Teil. *Chinonazin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2 = \text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} : \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}$ ; aus kristallwasserhaltigem oder -freiem p-Azophenol in äth. Lsg. u.  $\text{PbO}_2$ , besser  $\text{Ag}_2\text{O}$ , beim Schütteln unter Zugabe von geglühtem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; das Azin findet sich sowohl in der äth. Lsg., wie im Silberniederschlag; entsteht auch aus der Lsg. von p-Azophenol in 1%ig. KOH mit Ferricyankalium. Kristallisiert aus organ. Solvenzien in zwei Modifikationen, in großen dunkelorange-roten Prismen oder Nadeln, welche ziegelrotes Pulver geben und in dunkelgelben, rhomboedrischen Blättchen u. Täfelchen, deren Pulver tiefgelb ist. Auslöschungswinkel bei der prismatischen Form  $2-3^\circ$ , bei den Täfelchen ca.  $42^\circ$ , beide Formen zeigen blauen Reflex; hellbraune, seidengänzende, haarfeine Nadeln (aus 2000 Tln. W.), kurze, gelbe Nadeln (aus Bzl. + PAe.), luftbeständig, geruchlos, nicht flüchtig, färbt sich beim Erhitzen dunkel, verpufft bei  $158^\circ$ ; ll. in sd. Essigester, Aceton, Eg. und absol. A., ll. in Bzl. und Chlf., wl. in Ä. mit tief orangeroter Farbe, kaum l. in PAe., wl. in sd. W., zers. sich leicht in Berührung mit W. und wasserhaltigem A., wl. in Mineralsäuren mit karminroter Farbe; die Lsgg. färben die Haut grünlich schwarz; die äth. Lsg. bläut KJ-Stärkepapier; spaltet sich mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in äth. Lsg. unter reichlicher B. von Chinon u. Azophenol, gibt mit Al-Amalgam, Zinkstaub u. W. oder  $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$  p-Aminophenol, mit  $\text{H}_2\text{SO}_3$  oder mit Phenylhydrazin  $\beta$ -p-Azophenol (vgl. das folgende Ref.), mit Hydrochinon das Chinhydron, mit viel überschüssigem Phenylhydrazin das Phenylhydrazinsalz des Oxyazokörpers. — *Chinhydron des Chinonazins*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$ ; aus äquivalenten Mengen von Chinonazin u. p-Azophenol in äth. Lsg.; bläulich-schwarze, bronzeschimmernde Nadelchen, F.  $181-182^\circ$ , fast unl. in den üblichen Solvenzien, dissociiert beim Erwärmen mit A. und kristallisiert beim Erkalten wieder aus.

*p-Dioxystilben* (F.  $284^\circ$ ); gibt, in Ä. suspendiert, mit  $\text{PbO}_2$  oder auch durch Oxydation mit Ferricyankalium *Stilbenchinon*, braune Nadeln (aus Bzl.), die Lsg. in Bzl. ist orangerot und tingiert grüngelb, gibt mit Phenylhydrazin wieder p-Dioxystilben. — *p-Azoanilin*. Bei der B. aus Acetaminodiazaminobenzol mit Anilin und salzsaurem Anilin entsteht in überwiegender Menge Aminoazobenzol; man schüttelt zur Trennung die äth. Lsg. des Gemisches mit 1%ig. HCl, wobei nur p-Azoanilin in Lsg. geht. Glänzende Blättchen (aus A.), sintern bei  $237^\circ$ , F.  $241$  bis  $243^\circ$ ; die reine Substanz gibt mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine orangerote Lsg., die grünlich gelb tingiert, wird in äth. Lsg. von  $\text{Ag}_2\text{O}$  nicht angegriffen, die benzolische Lsg. wird von  $\text{PbO}_2$  nur träge oxydiert. — *p-Acetaminodiazaminobenzol*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_4$ ; zur Reinigung des bei der Darst. von p-Azoanilin als Zwischenprod. auftretenden rohen Körpers löst man in Essigester und schüttelt basische Beimengungen mit 1%ig. HCl aus. Orangefelbe, an beiden Enden zugespitzte Nadeln (aus Essigester + PAe.), F.  $150-152^\circ$  unter Aufschäumen, ll. in A. und Essigester, wl. in Ä. und Bzl., swl. in PAe.; gibt mit Na-Äthylat *p-Aminodiazaminobenzol*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4$ , braun-gelbe Nadeln (aus verd. A.), F.  $157^\circ$  unter Zers., verpuffen beim Erhitzen im Rohr,

zll. in k. A., wl. in Ä., unl. in PAe. u. W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3482 bis 3491. 20/11. [3/11.] Zürich. Chem. Lab. d. eidgenöss. Polytechnikums.) BLOCH.

**R. Willstätter** und **Max Benz**, *Zur Kenntnis der Azophenole*. p-Azophenol wird von  $\text{Ag}_2\text{O}$  zu Chinonazin oxydiert; dieses geht bei der Reduktion wieder in p-Azophenol über, aber in eine von dem gewöhnlichen Prod. ( $\alpha$ -Verb.) verschiedene Modifikation ( $\beta$ ) (vgl. vorsteh. Ref.). Die Vf. halten diese Modifikationen wegen der vielen gemeinsamen Eigenschaften nicht für konstitutionell verschieden voneinander; es sind auch nicht Keton- und Phenoldesmotrope, sondern Azokörper, und die Vf. halten es für wahrscheinlich, wenn auch nicht für bewiesen, daß  $\alpha$ - und  $\beta$ -Azophenol geometrisch Isomere sind. Die Umwandlung der beiden Modifikationen ineinander gelingt schwierig;  $\beta$  geht in  $\alpha$  nur durch Dest. bei vermindertem Druck unter Zerstörung von viel Substanz über,  $\alpha$  liefert  $\beta$ , aber nicht ganz einheitlich, beim Kochen mit feuchtem Ä. — o-Azophenol wird durch  $\text{Ag}_2\text{O}$  nicht oxydiert; es bildet mit  $\text{NH}_3$  ein Monoammoniumsalz (p-Azophenol ein Diammoniumsalz). Erhitzt man jedoch o-Azophenol zuvor zum Schmelzen oder verflüchtigt es im Vakuum, so reagiert es absolut nicht mit  $\text{NH}_3$ , selbst bei Ggw. von Luftfeuchtigkeit. Es scheint also auch hier ein Isomeres vorzuliegen, das aber beim Auflösen wieder in das alte o-Azophenol übergeht.

Experimenteller Teil. Zur Unters. der *Ammoniakreaktion* (vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 575; C. **99**. I. 869; HANTZSCH, DOLLFUSS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 226. 2724; C. **1902**. I. 522; II. 693) bedienten sich die Vf., um den Endwert der  $\text{NH}_3$ -Aufnahme im trockenen  $\text{NH}_3$ -Strom quantitativ zu bestimmen, folgender Methode: Sie stellten die feingepulverte Substanz in sehr weiten, niedrigen Wäggläsern, die mit gut eingeschliffenen Stöpseln verschließbar waren, in einem mit BaO gefüllten Exsikkator auf, ließen durch den Tubus desselben scharf getrocknetes Gas einströmen und mittels eines Glashahnes austreten, der nach Verdrängung der Luft nur auf geringe Öffnung gestellt war. Vor der Wägung wurde das  $\text{NH}_3$  im Gläschen durch Luft verdrängt.

*$\alpha$ -p-Azophenol*; zur Darstellung werden (vergl. WESELSKY und BENEDIKT, LIEBIGs Ann. **196**. 343) 10 g Nitrophenol im Silbertiegel mit 10 g Wasser angerührt, 50 g KOH zugefügt und gelinde erwärmt, bis alles gelöst ist; dann wird das überschüssige W. verdampft und die Rk. durch weiteres Erhitzen auf 200° eingeleitet; sie verläuft dann ohne Verpuffung; eine hartnäckig dem Rohprod. anhaftende Base wird durch wiederholtes Ausschütteln der äth. Lsg. mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (solange Rotfärbung eintritt) beseitigt. Bildet wasserhaltig bernsteingelbe (aus Ä.) oder hellbraune (aus A.), rhomboederähnliche, oft verwachsene Täfelchen mit bläulichem Reflex. Farbe des Pulvers dunkelgelb, des erhitzten Pulvers chromgrün, wird beim Erhitzen im Vakuum stumpfer dunkelgrün. Wasserfrei: stark lichtbrechende, grünlichbraune, immer kreuzförmig verwachsene Kristalle (aus entwässertem benzolischer Lsg.) oder aus entwässerten Präparaten in trockenem Ä. F. 215° unter Zers. Ll. in A., Ä., Aceton, zll. in Essigester, swl. in Bzl. (wasserhaltig 1 : 10800 bei 17°), Toluol, PAe. und h. W. Das wasserhaltige Präparat verliert das W. im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder bei 100° oder bei gewöhnlicher Temperatur durch Ammoniakgas und Entfernen des  $\text{NH}_3$  im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; ist dann hygroskopisch und geht an der Luft in das Hydrat über; ist wasserhaltig und bei 100° getrocknet an feuchter Luft beständig; verd. Lsg. sind gelb und tingieren grünlichgelb; wird von ätzenden und kohlen-sauren Alkalien und von  $\text{NH}_3$  mit tieforangeroter Farbe, nicht von Dicarbonat aufgenommen; ll. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wl. in Halogenwasserstoffsäuren mit karminroter Farbe. —  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HBr}$ ; aus Azophenol in Eg. und HBr oder Br; luftbeständige, stahlblaue Kristalle; ähnliche Salze entstehen auch bei Einw. von Cl. — Mit gasförmigem  $\text{NH}_3$  entsteht das



tiefgelbe, wasserfreie Diammoniumsals, das im Exsikkator völlig dissociiert. Bildet auch Salze mit organischen Basen, Phenylhydrazin und Anilin, hellgelbe Kristalle, die von Lösungsmitteln leicht zerlegt werden. —  $\beta$ -p-Azophenol; aus Chinonazin in Bzl. und Phenylhydrazin bei gelindem Erwärmen; dunkelrote und rötlichbraune Blättchen und Täfelchen mit blauem Reflex (aus 50%ig. A.), als Pulver bläulich braunrot, wird bei 110—140° ziegelrot bis hochrot; die Farbe der erhitzten Substanz geht beim Stehen in braun über, wird aber beim Erhitzen wieder rot. Löslichkeit ähnlich der  $\alpha$ -Verb., in Bzl. bei 17° wie 1:1500, die Farbe der äth. Lsg. ist mehr orangestichig gelb; F. 208°; steigt beim Umkristallisieren, wird auch beim Umkristallisieren im Aussehen der  $\alpha$ -Form ähnlicher. — Phenylhydrazinsalz von p-Azophenol ( $\alpha$  und  $\beta$ ),  $C_{12}H_{10}O_2N_2 \cdot C_6H_5N_2$ ; entsteht in Bzl. bei Siedehitze; goldgelbe Prismen mit rhombischem Querschnitt, enthalten Kristallbenzol und verwittern schnell; bildet benzolfrei Tafeln, bei 150° wirkt das Phenylhydrazin reduzierend.

o-Azophenol. Darst. durch Kalischmelze wie bei der p-Verb.; als indifferentes Nebenprod. entsteht dabei *Triphendioxazin* ( $C_{18}H_{10}O_2N_2$ , rote Blätter, grünlich fluoreszierend in Bzl., tiefblau l. in  $H_2SO_4$ ). o-Azophenol bildet goldgelbe, stark glänzende Blättchen oder orangefarbige, lange Nadeln mit schwach bläulichem Reflex (aus Bzl. oder A.), Pulver tiefgelb, F. 172°; die 2. Form des o-Azophenols ist indifferent, geht erst bei sehr energischer Einw. von  $NH_3$  in das Ammoniumsals (kaffeebraun, verliert an der Luft oder über  $H_2SO_4$  das  $NH_3$  ohne Hydratbildung) über. — m-Azophenol. Darst. durch Kalischmelze wie bei den isomeren Verb.; hellbraungelbe, metallisch glänzende Blättchen, F. 205°, reagiert in äth. Lsg. nicht mit  $Ag_2O$ , absorbiert trocken  $NH_3$ , wobei die Farbe rötlichbraun wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3492—3503. 20/10. [2/10.] Zürich. Chem. Lab. des eidgenöss. Polytechnikums.)

BLOCH.

Robert Howson Pickard u. Joseph Yates, *Optisch-aktive reduzierte Naphtoesäuren*. III. Teil. *Die relative katalytische Einwirkung von Basen auf Verbindungen der  $\Delta^2$ -Dihydro-1-naphtoesäure*. (Forts. von S. 962.) Das Natriumsals der d- $\Delta^2$ -Dihydro-1-naphtoesäure wird in wss. Lsg. bei Ggw. von Hydroxylionen in das Salz der entsprechenden, inaktiven  $\Delta^1$ -Säure umgewandelt. Die Vf. haben nun die „Stärke“ der verschiedenen anorganischen und organischen Basen in Bezug auf diese spezifische Rk. verglichen u. haben gefunden, daß die Resultate ungefähr mit den aus den elektrischen Leitfähigkeit abgeleiteten übereinstimmen. Der Einfluß von Chlor-natrium auf die Umwandlungsgeschwindigkeit ist ähnlich dem Einfluß desselben Salzes auf die Geschwindigkeit der katalytischen Hydrolyse des Essigsäuremethyl-esters. Die Umwandlung verläuft bei den Natriumsalzen der d- u. l-Säure gleichartig. Der Methylester der d- $\Delta^2$ -Säure wird bei Ggw. einer organischen Base in einem wasserfreien Lösungsmittel schneller umgewandelt, als das Na-Salz in W. Der Mechanismus beider Umwandlungen ist wahrscheinlich verschieden, indem der Ester bei Ggw. einer tertiären Base umgewandelt wird.

d- $\Delta^2$  oder 3-Dihydro-1-naphtoesäure läßt sich aus ihrem Gemisch mit racemischer S. leicht durch Umkristallisieren aus PAe. rein darstellen. Auch die l-Säure läßt sich auf diese Weise leicht rein darstellen. Nadeln. F. 103°.  $[\alpha]_D = -212,55^\circ$  (0,3185 g in 20 ccm Chlf.). F. eines Gemisches von d- u. l-Säure 89°. Auch durch Umkristallisieren der Na-Salze aus absol. A. lassen sich d- und l-Säure von racemischer S. befreien. — *Methylester*. Aus dem Ag-Salz mit  $CH_3J$ . Öl.  $K_{p14}$ , 160°. (Proceedings Chem. Soc. 22. 244. 26/10.; J. Chem. Soc. London 89. 1484—91. Oktober. Blackburn. Municipal Techn. School.)

POSNER.

Giuseppe Oddo u. Amedeo Colombano, *Über das Solanin aus Solanum sodomaeum Linn.* (Vergl. S. 127, sowie Gaz. chim. ital. 35. I. 27; Ber. Dtsch. chem.

Ges. 38. 2755; C. 1905. I. 1251; II. 1182.) Die einzige Möglichkeit, um sich von der Reinheit eines *Solanins* zu überzeugen, bietet vorderhand die Prüfung u. Mk., da der makroskopische Anblick und die Best. des F keine Gewähr für die Einheitlichkeit des Solanins bieten. Vf. beschreiben noch näher das Reinigungsverf. für Solanin, bestehend in wiederholtem Umkristallisieren aus etwa 80% ig. A., Lösen in sehr verd. reiner  $H_2SO_4$ -Lsg., Fällen des Filtrats mit alkoh. NaOH etc., bis man sich u. Mk. von der Gleichförmigkeit der prismatischen Kristalle überzeugt. Die Zus. von so gereinigten und getrockneten Solaninen ergab sich im Mittel (aus 10 Bestst.) zu C 60,99, H 8,51, N 2,58 und O 27,92%, woraus sich die Formel  $C_{27}H_{47}O_9N$  ergeben würde, mit der auch die früheren Molekulargewichtbestst. — gef. 543, ber. für  $C_{27}H_{47}O_9N$ ,  $\frac{1}{2}H_2O$  538,47 — und Cl-Bestst. — gef. 5,93% Cl, ber. für  $C_{27}H_{47}O_9N \cdot HCl$ ,  $\frac{1}{2}H_2O$  6,07 — besser übereinstimmen als mit der früher angenommenen Formel  $C_{28}H_{39}O_9N$ . — Vf. haben noch die von ihnen angegebenen Extraktionsmethoden überprüft u. gefunden, daß die zunächst benutzte A-Methode zwar schneller u. eleganter arbeitet, daß aber für Extraktion im Großen die  $H_2SO_4$ -Methode vorzuziehen ist. — In einer Anmerkung wenden sich Vf. noch gegen ROMEO (Gaz. chim. ital. 35. 579; C. 1906. I. 939) u. gegen SOLDAINI (Boll. Chim. Farm. 44. 769. 808. 843; C. 1906. I. 563), die offenbar unreine Präparate unter Händen gehabt haben. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 312—19. 2/9. Cagliari. Allgem. chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

H. Wichelhaus, *Über die Molekulargröße des Indigos*. Veranlaßt durch die Mitteilung von E. BECKMANN u. W. GABEL (vgl. S. 1200) erinnert Vf. daran, daß er schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 2549; C. 94. I. 37) das Mol.-Gew. des  $\alpha$ -Naphthalinindigos bestimmte, der zuweilen fälschlich als Naphtylindigo bezeichnet wird. Die vom Vf. dargestellten Indigoarten stehen aber zum Naphtalin in demselben Verhältnis wie der natürlich vorkommende Indigo zum Bzl. u. entsprechen dem Benzolindigo in jeder Beziehung, so daß die Best. des Mol.-Gew. einigen Wert für alle hatte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3298. 20/10. [1/10.] Berlin. Technol. Inst. d. Univ.)

HAHN.

## Physiologische Chemie.

M. A. Bakusin, *Über den Cholesteringehalt der Fette und Erdöle und den wahrscheinlichen Zusammenhang zwischen denselben*. Der Vf. hatte früher (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 221; C. 1905. I. 1572) nachgewiesen, daß in sämtlichen Destillaten des Erdöles eine aktive Substanz aufgelöst sein muß, deren Menge mit der D. des Destillats zunimmt. Unter Verwendung der von Tschugajew (Arch. russes de Pathol., de Méd. clinique et de Bactériologie 1900) angegebenen Cholesterinrk. läßt sich nun zeigen, daß die aktive Substanz im wesentlichen *Cholesterin* — oder dessen Zersetzungsprodd. — ist. Dieser Befund kann als Stütze der von Markussion (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12. 1; C. 1905. I. 400) ausgesprochenen Ansicht über die Entstehung der Erdöle angeführt werden. — Die Tschugajew'schen Rk. sind Farbenrk., welche das Cholesterin mit Trichloressigsäure oder mit Säurechloriden in Ggw. von Chlorzink gibt. Der Vf. empfiehlt die Rk. mit Trichloressigsäure als die beste. Man beobachtet eine schöne hellrosa bis himbeerrote, aber schnell dunkel werdende Farbe, wenn man zu einigen geschmolzenen Kristallen der Trichloressigsäure ein Minimum der zu untersuchenden Substanz gibt. Die Rk. gelingt nur unter Ausschluss von W.; Dichloressigsäure gibt eine ähnliche Rk. beim Erwärmen; Monochloressigsäure reagiert nicht. — Unter den tierischen Fetten zeigen besonders Lebertran und Lanolin die Chole-

sterinrk., im Pflanzenreich scheint nur das Palmöl Phytosterin zu enthalten; es sind also sicher tierische Objekte an der B. der Mineralöle beteiligt, welche fast ohne Ausnahme Cholesterin enthalten. Die Gröfse der Drehung kann nicht zur quantitativen Best. herangezogen werden, da noch andere aktive Körper (Naphtensäuren) anwesend sind, und es ferner nicht ausgeschlossen ist, dafs Racemisierung der Cholesterinkörper eingetreten ist. Bei schnellem Arbeiten kann aber der Cholesteringehalt kolorimetrisch ermittelt werden. (Chem.-Ztg. 30. 1041—42. 24/10. Moskau.) FRANZ.

**Henry Haliburton Robinson**, *Das Harz von Cochlospermum Gossypium*. Das genannte Harz ähnelt dem Tragant, indem es unter starker Volumenzunahme eine große Menge W. absorbiert. Beim Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  gibt es 14% Essigsäure ab. Bei 100° getrocknet, verliert es 15,5% W., das an der Luft wieder aufgenommen wird. Das trockne Harz hat 5,2% Aschengehalt. Behandelt man das Harz erst mit verd. NaOH, säuert dann an und dialysiert, so erhält man eine essigsäurefreie, kolloidale Lsg. Dieselbe gibt beim Vermischen mit A. u. HCl eine weiße, körnige, amorphe Verb., die als  $\alpha$ -Cochlosperminsäure bezeichnet wird. Sie hat die Zus.  $C_{34}H_{54}O_{30}$ .  $[\alpha]_D = +57^\circ$  (berechnet auf trockne, aschefreie S.). Dieselbe gelatiniert mit W. ohne sich zu lösen. Hydrolysiert man das Harz mit verd.  $H_2SO_4$ , so erhält man eine zweibasische S., die als Gondinsäure bezeichnet wird. Sie hat die Zus.  $C_{23}H_{26}O_{21}$ , ist l. in W., wird durch A. meist amorph gefällt.  $[\alpha]_D = -97,7^\circ$ . Die S. ist in trockenem Zustande wahrscheinlich ein Anhydrid, denn sie bildet ein l. Ba-Salz,  $C_{23}H_{26}O_{21}$ , BaO, d. h. durch einfache Addition von BaO ohne Wasseraustritt, dasselbe wird mit A. gefällt. Bei der erwähnten Hydrolyse entstanden neben der Gondinsäure Xylose und eine Hexose, die wahrscheinlich Galaktose ist. (Proceedings Chem. Soc. 22. 242—43. 26/10.; J. Chem. Soc. London 89. 1496—1505. Oktober. Imperial Inst. Scientific Department.) POSNER.

**H. Seyffert**, *Beitrag zur Chemie der Gerstenspelzen*. (Vorläufige Mitteilung.) Neben dem früher (Wchschr. f. Brauerei 21. 483; C. 1904. II. 1620) beschriebenen unl. Gerbstoff der Gerstenspelzen wurde auch ein in W. l. gefunden. — Der in W. unl. Gerbstoff wird aus seiner Lsg. in verd. Weingeist von Hautpulver vollständig aufgenommen.  $CaCO_3$ , in  $CO_2$ -haltigem W. gel., fällt diesen Gerbstoff aus der Weingeistlsg., offenbar als Gerbstoff-Kalkverb. aus, ein Vorgang, der auf die vorteilhafte Verwendung mäfsig harter Wässer beim Mälzen hindeutet. Auch Bariumdicarbonatlsg. ruft eine Fällung hervor. — Der in W. l. Gerbstoff der Spelzen scheint nicht sehr beständig zu sein; wahrscheinlich existiert in der Gerste, wie auch im Hopfen, neben dem l. Gerbstoff ein dazu gehöriges Phlobaphen. Der l. Gerbstoff wird durch Bleiessig gefällt und kann aus seiner bei Zimmertemperatur eingegangenen Lsg. durch Aufnahme in absol. A. und Eingiefsen dieser Lsg. in Ä. gefällt werden. Im Vakuum getrocknet, stellt er ein lockeres, rehbraunes Pulver vor, das in wss. Lsg. alkal.  $CuSO_4$ -Lsg. reduziert.

Außer den beiden Gerbstoffen finden sich noch in den Gerstenspelzen Körper vor, die man wohl als *Bitterharze sauren Charakters* betrachten muß. Diese Bitterstoffe sind in reinem W. swl., dagegen leichter l. in WW., die Carbonate enthalten. Es ist möglich, dafs sie l. Salze mit den Alkalien und alkal. Erden bilden, und dafs darauf ihre Entfernung durch mäfsig harte WW. beim Mälzen beruht. Die Bitterstoffe wirken stark schimmel- und bakterienfeindlich. (Wchschr. f. Brauerei 23. 545—46. 13/10. St. Petersburg. Lab. der Kalinkinbrauerei.) PROSKAUER.

**H. Hérissé**, *Über die chemische Natur des Cyanwasserstoff liefernden Glucosids in den Samen von Eryobotrya japonica*. Die Samen der reifen Früchte von Eryo-



botria japonica enthalten als einziges durch Emulsin zerlegbares Glucosid *Amygdalin*, u. zwar in einer Menge von 1—1,10%. Die frischen Blätter der genannten Pflanze sind dagegen frei von Glucosid, enthalten aber 0,66% Saccharose. (J. Pharm. Chim. [6] 24. 350—55. 16/10.) DÜSTERBEHN.

**P. Fitschy**, *Über die Gegenwart von Cyanwasserstoffsäure in den wässerigen Destillaten einiger in Belgien wachsenden Pflanzen..* In folgenden Pflanzen liefs sich nach vorausgegangener Zerkleinerung und Maceration mit dest. W. durch Wasserdampfdestillation HCN nachweisen: *Ranunculus repens* 0,00877, *Cynerium argenteum* 0,02307, *Melica altissima* 0,01543, *Melica nutans* 0,01821, *Melica uniflora* 0,00706, *Melica ciliata* 0,01014%. Auch *Ranunculus arvensis* erwies sich als HCN-haltig, doch liefs sich aus Mangel an jungem Material keine Best. ausführen. *Ranunculus arvensis* und *repens* scheinen im Alter den grössten Teil ihres HCN-liefernden Glucosids zu verlieren. (J. Pharm. Chim. [6] 24. 355—58. 16/10. Lüttich. Pharm. Inst. d. Univ. Lab. v. JORISSEN; Bull. Acad. roy. Belgique 1906. 613—17.) DÜSTERB.

**L. Guignard**, *Neue Beispiele von Rosaceen mit Cyanwasserstoffsäure.* Vf. berichtet über etwa 20 neue HCN liefernde Pflanzen aus der Familie der Rosaceen und über einige neuere Unterss. von bereits früher von anderer Seite studierten Arten. — Blätter von *Photinia serrulata* Lindl. gleichen Alters, aber von Pflanzen verschiedenen Standortes lieferten im November 0,015—0,120% HCN. Ebenso zeigten Blätter von derselben Pflanze je nach ihrem Alter einen verschiedenen HCN-Gehalt. So lieferten Blattknospen 0,170, kleine rote Blätter 0,167, gröfsere rote Blätter 0,160, nahezu völlig entwickelte, noch rötlich gefärbte Blätter 0,103, völlig entwickelte, grüne Blätter 0,120, Blätter des vorhergehenden Jahres vom Januar 0,132, vom Juli 0,135% HCN. Die ein- bis zweijährigen Zweige ergaben 0,011—0,030% HCN, während die Wurzel frei von HCN war u. zwar deshalb, weil die Ph. *serrulata* wie üblich auf eine Quitte gepfropft worden war. Die Blätter von *Photinia Benthiana* Hance und *Photinia variabilis* Hensl. enthielten nur sehr wenig HCN, vor allem diejenigen der ersteren Art (0,003% im Nov.), während die Früchte weniger arm an HCN waren. Ebenso lieferten die Blätter von *Stranvoesia glaucescens* Lindl. im Juli nur 0,004% HCN.

Von den *Cotoneaster*-arten mit abfallenden Blättern lieferten entgegen den Angaben von WICKE Ende Juli: *C. affinis* Lindl. 0,098, *C. multiflora* Bge. 0,067, *C. horizontalis* Dcne. 0,059, *C. bacillaris* Wall. 0,057, *C. vulgaris* Lindl. 0,051, *C. frigida* Wall. 0,045% HCN, von den *Cotoneaster*-arten mit überwinternden Blättern im Januar: *C. buxifolia* Wall. 0,129, *C. microphylla* Wall. 0,120, *C. thymifolia* Baker 0,036, *C. Francheti* Bois. 0,014, *C. pannosa* Francet. 0,005% HCN. Die ein- bis zweijährigen Zweige von *C. vulgaris* gaben zur gleichen Zeit wie die Blätter 0,090, diejenigen von *C. microphylla* 0,034% HCN. Auch die Wurzel der *Cotoneaster*-arten sind, sofern keine Pflropfung stattgefunden hat, HCN-haltig. — Die ganz jungen Blätter von *Amelanchier vulgaris* Moench. lieferten im Mittel 0,015, die alten Blätter vom August nur äufserst wenig, die einjährigen Zweige vom Januar 0,050, die Rinde von zwei- und vierjährigen Zweigen 0,115% HCN.

Die Angabe von WICKE, dafs die *Spiraea*-arten mit einfachen Blättern frei von HCN seien, ist unzutreffend, da *Spiraea prunifolia* Sieb. et Zucc. nach den Beobachtungen des Vfs. ebenfalls HCN enthält. Die Blätter von *Sp. Aruncus* L. lieferten im Juli 0,027, die Zweige nur 0,001, die Wurzeln dagegen 0,070% HCN, während die Blüten nur äufserst geringe Mengen, die Früchte u. Samen überhaupt keine HCN enthielten. In den Blättern von *Spiraea Lindleyana* Wall. fanden sich während der Blütezeit 0,020—0,028, in der Wurzel 0,025—0,037% HCN, in den

Blättern von *Spiraea prunifolia* Sieb. et Zucc. 0,015—0,020%, in den Wurzeln dagegen nur Spuren von HCN.

Die Blätter von *Exochorda Alberti* Regel lieferten 0,009, diejenigen von *Neviusia alabamensis* A. Gray, *Rhodotypus kerrioides* Sieb. et Zucc. u. *Kerria japonica* D. C. im Mittel 0,002% HCN, während der HCN-Gehalt der Wurzeln dieser 4 Arten 0,002—0,003% nicht überstieg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 451—58. [1/10.\*])

DÜSTERBEHN.

L. Marino u. G. Fiorentino, *Über die hydrolytische Wirkung der Maltase aus Malz*. Vf. ziehen folgende Schlüsse: 1. Die Maltase aus Malz vermag sowohl Maltose wie auch diejenigen natürlichen und künstlichen Glucoside zu zersetzen, die von Emulsin gespalten werden. — 2. Unter den künstlichen Glucosiden werden nur die  $\beta$ -Stereoisomeren der *d*-Glucose gespalten, woraus zu folgern ist, daß auch von den natürlichen Glucosiden es die  $\beta$ -Derivate der *d*-Glucose sind, die angegriffen werden. — 3. Ein und dasselbe Enzym vermag also die Hydrolyse in Fällen hervorzubringen, in denen man bisher die Wrkg. von zwei oder mehr Enzymen annehmen zu müssen glaubte. Die Regel von E. FISCHER über die Beziehungen zwischen Konfiguration und Wirkung der Enzyme ist also zu verallgemeinern. — 4. In der nach dem Verf. von MARINO und SERICANO (Gaz. chim. ital. 35. II. 407; C. 1906. I. 6) erhaltenen Maltase kann also kein Emulsin enthalten sein, da, wenn man in konz. Lsg. die Maltase auf Amygdalin reagieren läßt, die freiwerdende Blausäure die Aktivität der Maltase fast zunichte macht. Wenn man in der Tat das Enzym wiederherstellt u. dann auf Maltose oder auf Salycin reagieren läßt, so findet man, daß im ersteren Falle die Hydrolyse fast Null und im zweiten sehr gering ist. Mischt man der Maltase einige Spuren Emulsin bei, so findet man unter identischen Bedingungen, daß wenigstens 75% Salycin gespalten werden. — 5. Die kleine Differenz, welche bei den zwei verschiedenen hydrolytischen Wrkg. auftritt, spricht dafür, daß im Enzym wenigstens 2 Gruppen sein müssen, die die Hydrolyse der Glucoside herbeizuführen vermögen. — 6. Die Maltase des Malzes ist fähig, synthetisch Isomaltose zu erzeugen, genau wie die Maltase der Bierhefe. Zwischen beiden Arten besteht also, wofern sie zweckmäßig gereinigt werden, kein Unterschied. — 7. Benzaldehyd und Blausäure haben keinen Einfluß auf die Aktivität des Emulsins. Wenn Amygdalin mittels Maltase zers. wird, ist es eigentlich diese letztere, die inaktiv wird, weil unter gleichen Bedingungen Emulsin ganz aktiv bleiben würde. — Zu ihren Verss. bereiteten Vf. aus gekeimter, guter Gerste durch Trocknen bei 25—30°, Verdauenlassen mit der dreifachen Gewichtsmenge von mit Thymol gesättigtem W., Fällen der filtrierten, im Vakuum bei 35—40° eingeeengten Fl. mit 98°ig. A. ein Enzym der Zus. C 46,0, H 7,2, N 7,53, Asche 1,5% und S in Spuren. Zu den Verss. dienen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylglucosid,  $\alpha$ -Äthyl-*d*-glucosid,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Methyl-*d*-galaktosid, Methylarabinosid,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylkylosid, Methylfruktosid, Salycin, Arbutin, Coniferin (MERCK), F. 186°, Amygdalin, Glucosid des Mandelnitrils, Quercitrin, (MERCK), F. 170°, und Melitriose. Bezüglich der Einzelheiten der Verss. mufs auf das Original verwiesen werden. (Gaz. chim. ital. 36. II. 395—427. 3/10. [April] Florenz. Chem.-pharm. Lab. des K. Inst. f. höhere Studien.) ROTH-Cöthen.

H. Schjerning, *Über die Eiweißstoffe der Gerste im Korn selbst und während des Mälz- und Brauprozesses*. (Aus dem Englischen ins Deutsche übertragen von W. WINDISCH.) (Wchschr. f. Brauerei 23. 574—76. 20/10.; 593—96. 3/11.; 615 bis 617. 3/11. — C. 1906. II. 1209.) PROSKAUER.

Rudolf Türkel, *Zur Frage des Vorkommens zuckerabspaltender Substanzen in der Leber*. Im Gegensatz zu SEEGEN (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN] Physiol. Abt. 1900. 292; C. 1900. I. 1135) konnte Vf. nicht finden, daß von Eiweiß, Glykogen u. vergärbarem Zucker vollständig befreite Extrakte aus Hunde-



lebern noch erhebliche Mengen einer durch A. fällbaren, bei der Hydrolyse Zucker abspaltenden Substanz enthalten. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 89—90. Oktober. Wien. Physiolog. Inst. d. Univ.)

RONA.

Paul Saxl, *Über die Mengenverhältnisse der Muskeleiweißkörper unter physiologischen und pathologischen Bedingungen. Zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der Totenstarre.* Als die Hauptresultate der Arbeit hebt Vf. folgende hervor. Der quergestreifte Muskel besteht zu ca.  $\frac{7}{8}$  seines Gesamteiweißbestandes, das Herz nur zu  $\frac{1}{8}$ , die glatte Muskulatur zu etwa  $\frac{1}{4}$  aus Plasmaproteiden. Von den letzteren entfallen etwa  $\frac{1}{5}$  auf Myosin,  $\frac{4}{5}$  auf Myogen. — Die funktionelle Leistung der Muskulatur erwies sich ohne Einfluss auf ihren Gehalt an Plasma u. Stroma. — Pathologische Veränderungen des Herzmuskels bedingen Veränderungen in seiner Eiweißzusammensetzung. Der Gesamteiweißgehalt des verfetteten und des atrophischen Herzmuskels ist geringer, der des hypertrophischen größer als der des normalen. In dem verfetteten Herzen phosphorvergifteter Hunde wurde eine Vermehrung der Plasma-, eine Verminderung der Stromaeiweißkörper festgestellt. — Der Vorgang der Totenstarre geht mit namhafter Eiweißgerinnung einher; diese ist irreversibel. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 1—27. Oktober. [Juli.] Wien. Physiolog. Inst. d. Univ.)

RONA.

Henry Smidt, *Über die sogenannte Reduktase der Milch.* Vf. hält an seinen Angaben (Hygien. Rdsch. 14. 1127; C. 1905. I. 278) gegenüber den SELIGMANNschen Mitteilungen (Z. f. Hyg. 52. 161; C. 1906. I. 772) fest, dass es sich bei der Entfärbung der von SCHARDINGER angegebenen, formalinhaltigen Methylenblausg. durch frische Milch um die Wrkg. eines Ferments handelt, das die an sich sehr langsam verlaufende Reduktion des Methylenblaus durch Formalin erheblich beschleunigt (Aldehydkatalase). Auch die Superoxydase in frischer Milch ist ein Ferment. Die von anderer Seite vermutete Identität beider, die auch SELIGMANN nicht anerkennt, ist nicht aufrecht zu erhalten; dagegen ist es möglich, dass die Aldehydkatalase mit der von MORO beschriebenen Aldehydase übereinstimmt. — Beide Prozesse, die Entfärbung formalinhaltiger Methylenblausg. und die Spaltung von  $H_2O_2$ , können in älterer Milch natürlich auch durch Bakterien hervorgerufen werden. Bei ersterer wirkt der Formalinzusatz im Gegensatz zu der Fermentrk., zu deren Zustandekommen er notwendig ist, Bakterien gegenüber hemmend. Formalinfreie Methylenblausg. wird in roher Milch nur durch Bakterientätigkeit entfärbt; eine direkte Reduktase gibt es nach den vorliegenden Unters. in der Milch nicht. (Arch. f. Hyg. 58. 313—26. Hamburg-Eppendorf. Chem. Lab. d. allgem. Krankenh.)

PROSKAUER.

Otto von Fürth u. Julius Schütz, *Über den Einfluss der Galle auf die fett- und eiweißspaltenden Fermente des Pankreas.* Wie die Verss. zeigen, kann die fettspaltende Wrkg. des Pankreassteapsins durch Zusatz einer geringen Gallenmenge unter Umständen bis auf das 14-fache verstärkt werden. Die wirksame Substanz der Galle ist nicht artspezifisch, thermostabil, durch A. nicht fällbar, durch Ä. nicht extrahierbar. Ihrer Hauptsache nach ist die Wrkg. an die Cholsäurekomponente der gallensauren Salze geknüpft. Wenige Milligramme reinen cholsauren Salzes entfalten eine kräftige Wrkg. Desoxycholsäure ist annähernd ebenso wirksam wie die Cholsäure; Oxydationsprod. der Cholsäure (Cholansäure, Biliansäure, Ciliansäure) sind hingegen unwirksam. Eine konz. alkoh. Lecithinlsg. vermag, entsprechend der Angabe von HEWLETT, die Steapsinwrkg. zu verstärken; jedoch ist die fördernde Wrkg. der Galle keineswegs auf ihren Lecithingehalt zu beziehen. Der Grad der Aktivierbarkeit verschiedener Steapsinlsgg. durch Galle und gallensaure





Salze ist sehr verschieden. — Die Förderung der Trypsinwrkg. durch Galle ist inkonstant und ihrer Intensität nach unvergleichlich geringer als die analoge Förderung der Steapsinwrkg. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 28—49. Oktober. [Juli.] Wien. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

L. Blum und W. Boehme, *Über das Verhalten des Labferments bei Hunden mit Pawlowschem Nebenmagen.* Die Verss. ergeben, dafs für das Labferment eine ähnliche Anpassung an die einzelnen Nahrungsmittel vorhanden ist wie für das Pepsin. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 74—79. Oktober. Strafsburg i. Els. Mediz. Klinik.) RONA.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

Stan. Ružička, *Eine neue einfache Methode zur Herstellung sauerstofffreier Luftatmosphäre (als Methode zur einfachen, verlässlichen Züchtung von strengen Anaeroben).* Das Verf. besteht darin, dafs in einer durch eine Sperrfl. abgeschlossenen Glocke, wie sie BOTKIN, GRASSBERGER und SCHATTENFROH für anaerobe Kulturen verwenden, durch ein H-Flämmchen der Luftsauerstoff zunächst in seiner größten Menge aufgezehrt wird; der O-Rest wird dann durch alkal. Pyrogallollsg. oder eine alkal. Traubenzuckerlsg. absorbiert. Zur Kontrolle der O-Abwesenheit eignet sich die von KABRHEL angegebene alkal. Zuckergelatine, in der sich Methylblau befindet; letztere verwandelt sich in diesem Substrat in die Leukobase. An Stelle dieses Reagenzes läfst sich zum O-Nachweise auch eine Lsg. verwenden, die aus Indigweiß, hergestellt mittels alkal. Traubenzuckerphenollsg., besteht. (Arch. f. Hyg. 58. 327—44. Prag. Hyg. Inst. des Prof. G. KABRHEL.) PROSKAUER.

Julius Stoklasa, *Milchsäure- und alkoholische Gärung in den Geweben der Pflanzen. — Enzyme, welche diese Gärung hervorrufen.* Vortragender erörtert die in früheren Arbeiten (vgl. C. 1905. I. 36 u. 256; II. 264 und die dort angegebene Literatur) niedergelegten Beobachtungen und die daraus abgeleiteten Hypothesen und weist die Einwendungen PORTIERS (Ann. Inst. Pasteur 1904. Nr. 10) unter dem Hinweis zurück, dafs eine Reihe von Autoren seine Befunde vollauf bestätigt haben. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 160—65. Juli-August. Vortrag, geh. auf dem Kongr. f. angew. Chemie in Rom.) MACH.

F. Schönfeld und W. Rommel, *Die Heferasen D und K der Versuchs- und Lehrbrauerei in Berlin.* (Mitgeteilt von W. ROMMEL.) Die beiden Hefen, deren morphologische Eigenschaften unter verschiedenen Kulturbedingungen hier mitgeteilt werden, gehören zum untergärigen Typus FROHBERG. Die Untersuchungen erstreckten sich noch auf die chemische Zus. der Hefen, ihre physikalischen Eigenschaften, ihr physiologisches Verhalten, unter anderem Widerstandsfähigkeit gegen verschiedene Temperaturen, auf das Triebkraftvermögen der Bottich- und Lagerfalshefen und endlich auf die Erforschung des Einflusses, welchen die Hefen im Brauereibetriebe auf die mit der Entstehung und dem Lagern des Bieres zusammenhängenden Vorgänge ausüben.

Der Eiweißgehalt ist bei der hochvergärenden Hefe K durchweg höher wie bei Hefe D; das Gleiche gilt für den Aschengehalt und die  $P_2O_5$ . Das Mehr an Eiweiß beträgt etwa 6%, dasjenige an Asche 1% und an  $P_2O_5$  0,4% im Durchschnitt. Der %-Gehalt der Asche an  $P_2O_5$  bei Hefe K erreichte indessen nicht ganz den der Asche von Hefe D, die letztere mehr wie Hefe K zur B. von Glykogen hinzuneigen scheint. Die D.D. beider Hefen sind verschieden, ihr Wasser-

gehalt im gepressten Zustande ist gleich, nämlich wenig über 70%. Der Vers. über die Widerstandsfähigkeit gegen höhere Temperaturen zeigte die größere Empfindlichkeit der Hefe K, wobei sich auch ergab, daß die Hefen 2—4 Tage nach dem Anstellen mit Würze am widerstandsfähigsten gegen die Einw. höherer Temperaturgrade sind. Über die weiteren Unterschiede beider Hefen nach den oben angedeuteten Richtungen hin werden sehr ausführliche Angaben gemacht. (Wchschr. f. Brauerei 23. 523—27. 6/10. 549—52. 13/10. 565—68. 20/10. 577—80. 27/10. Berlin. Betriebslab. der Vers.- u. Lehrbrauerei.) PROSKAUER.

**P. Lindner** und **F. Stockhausen**, *Die Assimilierbarkeit der Selbstverdauungsprodukte der Bierhefe durch verschiedene Heferasen und Pilze*. II. Mitteilung. (Vgl. Wchschr. f. Brauerei 22. 528; C. 1905. II. 1506.) Das Resultat früherer Unters., daß die Stoffe der Bierhefeautolyse am besten von den luftliebenden, wenig oder gar nicht Gärung erregenden Pilzen assimiliert werden, weiterhin insbesondere von den Nachgärungshefen und der Kulturbierhefe selbst, konnte durch die vorliegenden Studien bestätigt werden. Vf. beschreiben die Herst. des Nährbodens, auf dessen Beschaffenheit das Erhalten sicherer Resultate von größter Bedeutung ist. Zu den Verss. dienten fast nur solche Hefen, die schon durch Best. des Vergärungsgrades und durch ihr Verhalten gegen die Zuckerarten näher charakterisiert worden waren (Wchschr. f. Brauerei 17. 713; C. 1901. I. 56. 404). Zunächst wurden einige obergärige Brennerei-, Brauerei-, Prefshefen, dann einige untergärige Bierhefen u. wilde Hefen auf ihre Assimilationsfähigkeit geprüft. Zu den kräftig assimilierten Stoffen gehörte Tyrosin, Leucin, Adenin, Asparagin, Asparaginsäure und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Sehr wählerisch bezüglich ihrer N-Nahrung sind die obergärigen Hefen, dann folgen die untergärigen. Die Kahlhefen und Anomalushefen sind kräftige Verzehrer der Selbstverdauungsprodd. der Hefe, namentlich von Asparagin. Bemerkenswert ist auch ihr Gedeihen auf den Nährböden, die von anderen Hefen verschmährt wurden, z. B. auf Hypoxanthin, Histidin, Cholin, vor allem  $\text{KNO}_3$ . Vf. beabsichtigen, die Verss. auch auf Torulahefen, sowie gewisse Spezialhefen, Schimmelpilze und Bakterien auszudehnen. (Wchschr. f. Brauerei 23. 519—23. 6/10. Berlin. Bot. Lab. d. Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei.) PROSKAUER.

**C. Wehmer**, *Über Lebensdauer und Leistungsfähigkeit technischer Milchsäurebakterien*. Vf. berichtet über die Widerstandsfähigkeit von Milchsäurebacillen gegenüber der Austrocknung. Ein Milchsäurebacillus hielt sich in eingetrocknetem, milchsauerm Kalk, der von einem Gärvers. herrührte, 6 Jahre lang lebensfähig. — Ferner suchte Vf. das Verhältnis der gebildeten Milchsäure zu der Bakterienmasse zu bestimmen und bespricht schließlic die Verluste an Milchsäure, die bei der Zers. des Zuckers durch Milchsäurebakterien in der Praxis entstehen. (Chem.-Ztg. 30. 1033—35. 20/10.) PROSKAUER.

**Hans Pringsheim**, *Über ein Stickstoff assimilierendes Clostridium*. Vf. ist es gelungen, den früher beschriebenen *Alkoholbildner*, nämlich das *Clostridium americanum* (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 15. 300; C. 1906. I. 68), in N-freier Lsg. zum Wachstum zu bringen. Der Mikroorganismus ist mit keiner der von HASELHOFF u. BREDEMANN gefundenen Clostridien (Landw. Jahrb. 35. 381; C. 1906. I. 1896) identisch. Das *Clostridium americanum* kann erwähnte Lsg. im offenen Kolben in Reinkulturen vergären und N assimilieren, während *Clostridium Pasteurianum* im N-Strome u. im offenen Kolben nur bei Ggw. aerober O-Verzehrer oder bei N-Gabe zum Wachstum gebracht werden kann. Unter der Bedingung der N-Assimilation gärt *Cl. americanum* langsamer als *Cl. Pasteurianum*; es vergärt auch Mannit, Glycerin u. Milchzucker. Dagegen gelang es noch nicht, milchzuckerhaltige

Lsg. ohne Anwesenheit gebundenen N zur Vergärung zu bringen. Kartoffel wird vom *Americanum* leicht angegriffen, Stärke mit Pepton oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  kräftig vergoren. Die Gärprodd. des *Cl. americanum* sind Butter-, Essig- und Milchsäure, H u.  $\text{CO}_2$ , auf Kartoffeln oder Traubenzuckerpepton auch Isopropylalkohol u. n-Butylalkohol. Die Menge des assimilierten N, bezogen auf die Zuckereinheit, wurde ebenso groß oder größer gefunden als beim *Cl. Pasteurianum*. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 795—800. 11/8. [1/6.] Göttingen. Landw. bakter. Inst. d. Univ.)  
PROSKAUER.

H. Will, *Beiträge zur Kenntnis der Sprosspilze ohne Sporenbildung, welche in Brauereibetrieben und deren Umgebung vorkommen.* (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 17. 1—7. 8/9. 75—90. 22/9. München. Wissensch. Stat. f. Brauerei. — C. 1906. I. 1625.)  
PROSKAUER.

### Pharmazeutische Chemie.

Debuchy, *Sterilisierung der Laminariastiele.* Vf. erörtert die Gewinnung, das Aufsaug- und Ausdehnungsvermögen und die Sterilisierung der Laminariastiele. Die Sterilisierung erfolgt auf trockenem Wege oder durch Erhitzen der Stiele mit Aceton, Chlf. oder 90%ig. A. unter Druck, z. B. auf 130°. Die auf diese Weise sterilisierten Stiele legt man zweckmäßig in eine gesättigte, äth. Jodoformlösung. (J. Pharm. Chim. [6] 24. 359—62. 16/10.)  
DÜSTERBEHN.

J. Schindelmeiser, *Eine Bemerkung zur Fowler'schen Lösung.* Vf. hat durch eine Reihe von Verss. festgestellt, daß eine aus arseniger S. und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{KHCO}_3$  bereitete FOWLERSche Lsg. keineswegs leicht zers. ist, während die mit Hilfe von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hergestellten Lsgg. leichter veränderlich sind. (Apoth.-Ztg. 21. 902. 20/10.)  
DÜSTERBEHN.

Hugo Bauer, *Über die Löslichkeit des Hydrargyrum praecipitatum alb. in Essigsäure.* Das D. A. B. fordert von dem weißen Präzipitat, daß er sich beim Erwärmen in verd. Essigsäure völlig löst, als Beweis der Abwesenheit von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Dieser Forderung scheint aber der weiße Präzipitat nur selten zu genügen. Vf. hat nun gefunden, daß diese teilweise Unlöslichkeit des Präzipitats in verd. Essigsäure in vielen Fällen auf eine Verunreinigung der Essigsäure (mit Ameisensäure?) zurückzuführen ist. Nach der Vorschrift des D. A. B. zum Teil bei Lichtabschluss, zum Teil bei diffusem Tageslicht dargestellter Präzipitat war in verd. Essigsäure des Handels, D. 1,040, und in gewöhnlichem Eg. nur unvollständig, in über  $\text{CrO}_3$  destillierter verd. Essigsäure, D. 1,040, aber völlig l. Dieselbe verd. Essigsäure, welche bei der D. 1,040 den Präzipitat nur teilweise löste, nahm das gleiche Präparat bei der D. 1,060 auf, ohne einen Rückstand von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  zu hinterlassen. (Pharm. Zeitung 51. 930—31. 20/10. Stuttgart. Lab. f. allgem. Chem. d. Techn. Hochschule.)  
DÜSTERBEHN.

Francesco Nicola, *Über die Sterilisierung wässriger Lösungen von Cocainchlorhydrat.* Diese Sterilisierung kann sowohl im Autoklaven wie im KOCHSchen Ofen geschehen, wofern die benutzten Gläser wenig alkal. u. im Autoklaven nicht über 112° erhitzt wird, da bei höherer Temperatur selbst wenig alkal. Gläser an W. größere Mengen Alkali abgeben können, das auf das Alkaloid zers. wirkt. Etwas Alkaloid wird allerdings immer auch bei ganz wenig alkal. Gläsern in Freiheit gesetzt und zers., was aus der sauren Bk. hervorgeht, die die Lsg. annimmt (*Benzoessäure*), doch ist diese Veränderung nur ganz minimal. Nach RIBAUT und



DUFFOUR (vgl. GÉRARD, Technique de stérilisation, S. 62) tritt im Autoklaven bei 123° bei stark alkal. Glase eine Zers. des Cocainchlorhydrats bis zu 60% ein. Am meisten zu empfehlen ist jedenfalls der Gebrauch von strömendem Dampf bei 100°, da man dann bei Anwendung von schwach alkal. Glas sterilisierte Lagg. erhält, die den strengsten Forderungen der Asepsis entsprechen und keine Zers. erlitten haben. (Giorn. Farm. Chim. 55. 433—39. 15/10.)  
 ROTH-Cöthen.

### Mineralogische und geologische Chemie.

Z. Weyberg, *Über einige spinellartige Verbindungen.* Verb.  $Li_2Al_2O_4$  wurde als weißes, sandiges, in W. unl. Pulver erhalten, wenn die Mischung  $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Li_2O$  und  $Li_2SO_4$  lange geschmolzen und die l. Verb. beseitigt wurden. Die erhaltenen doppeltbrechenden Körnchen waren angeschmolzen, es gelang nicht, den Punkt zu bestimmen, in dem sie schon gebildet, aber noch nicht angeschmolzen sind. Durch Schmelzen von  $LiCl$  und  $Li_2SO_4$  mit  $Al(OH)_3$  oder  $Na_2Al_2O_4$  konnte kein kristallinisches  $Li_2Al_2O_4$  erhalten werden, welch letzteres übrigens rhombisch zu sein scheint. — Das entsprechende *Lithiumchromit*  $Li_2Cr_2O_4$  bildet reguläre Oktaeder, ist swl. in SS. und ähnelt im ganzen den Spinellen sehr. Vf. erhielt das schöne, braune Pulver beim Schmelzen des Kaolins mit Lithiumchromat und Abschlämmen der noch nicht zerlegten Verb. Wurde reines Lithiumchromat geschmolzen, so schied sich zunächst Chromoxyd aus, dann erschien nach weiterer Zers. das Chromit durch Addition des  $Li_2O$  zu dem  $Cr_2O_3$ . In lange geschmolzenem Lithiumchromat sieht man grüne Säulen von  $Cr_2O_3$  überzogen mit braunen Oktaedern von  $Li_2Cr_2O_4$ . — Wurde Kaolin in Ggw. von  $CaO$  mit reichlichem Kaliumchromat geschmolzen, so fiel neben Alumosilikaten das grüne prismatische *Calciumchromit*  $CaCr_2O_4$  in fast opaken, stark pleochroitischen Nadeln aus. Dasselbe ist in SS. unl., schwer zersetzbar durch  $KHSO_4$ , leichter durch Soda. — Der Vers., auf dem entsprechenden Wege Ferrisilikate herzustellen, ergab statt derselben opakes, schwarzes, manchmal Oktaeder bildendes Pulver von der Verb.  $2CaO \cdot 5Fe_2O_3$ . (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1906. 645—49. 15/10. Mineral. Lab. d. Univ. Warschau.)

HAZARD.

Julius Stoklasa, *Über die Menge und den Ursprung des Ammoniaks in den Produkten der Vesuveruption im April 1906.* Es wurde vom Vf. am 4. April 1906 festgestellt, daß der weißgelbe Rauch, welcher bei der Eruption des Vesuvus vom 2.—9. April auströmte war und noch fortwährend über dem Gipfel in Pinienform schwebte, hauptsächlich Ammoniumverb., namentlich  $NH_4Cl$ , enthielt, und daß in den noch ausströmenden Gasen Ammoniak,  $HCl$ ,  $H_2S$  und  $CO_2$  vorhanden waren. Über die Zus. der vom 2.—9. April herausgeschleuderten Mengen Vulkanschlamm, Sand, Rotasche, Lava, Lapillen, Bomben u. schließlichs Grauasche gibt nachfolgende Tabelle der Gesamtanalysen Aufschluß, bei der unter I. die Analysenbefunde der mit W. ausgewaschenen Lava von Boscotrecase stehen, unter II. die der Lapillen, III. der Rotasche, IV. der Grauasche:

	I.	II.	III.	IV.		I.	II.	III.	IV.
Cl . . .	—	1,29	0,42	0,30	CaO . .	11,85	12,50	8,02	8,53
SO <sub>3</sub> . . .	—	0,03	0,57	0,65	MgO . .	1,14	4,67	3,98	2,79
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . .	1,21	0,43	0,81	0,99	FeO } . .	7,97	7,72	11,22	10,82
SiO <sub>2</sub> . . .	48,83	49,07	48,03	47,57	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> }				
NH <sub>3</sub> . . .	—	0,31	0,11	—	MnO . .	0,50	—	Spuren	—
K <sub>2</sub> O . . .	7,04	2,00	6,06	7,64	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	20,07	19,50	18,63	19,42
Na <sub>2</sub> O . . .	3,32	3,01	3,77	3,53	Zus. . .	101,93	100,53	101,62	102,24

Die bei Boscotrecase in der Lava häufig vorkommenden Drusen weißgelber Kristalle enthalten bei 100° getrocknet 24,02% in W. unl. Substanzen, in erster Linie Ferro- und Ferrisilikate und Aluminiumsilikate, und 71,4%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , wie sich aus der Analyse des in W. l. Anteils berechnet: 18,65% N, 50,62% Cl, 0,22%  $\text{SO}_3$ , 0,48% FeO, 0,08%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,09%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,17%  $\text{Na}_2\text{O}$  und 1,00%  $\text{K}_2\text{O}$ . Freie HCl wurden 1,46% nachgewiesen. Die wasserlöslichen Anteile der eigentlichen Lava von Boscotrecase machten 2,17% aus und bestanden zu 12,34% aus KCl, 11,21% aus NaCl u. zu 76,30% aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$  neben Spuren  $\text{FeCl}_2$ . Der wasserlösliche Anteil der Lava von Casa Fiorenza betrug 4,7% und bestand zu 79,3% aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Von der Sublimation der Casa bianca waren gar 85,4%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Aber auch in den bei 100° getrockneten Lapillen machte  $\text{NH}_4\text{Cl}$  33% der in W. l. Teile aus. Es wurden darin gefunden als in W. l. 0,31%  $\text{NH}_3$ , 1,29% Cl, 0,30%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 0,03%  $\text{SO}_3$ , 0,71%  $\text{K}_2\text{O}$  und 0,40%  $\text{Na}_2\text{O}$ . In der Rotasche wurden nur 0,1%  $\text{NH}_3$  nachgewiesen, desgleichen in der Grauasche nur Spuren  $\text{NH}_3$  und in dem mit Asche vermischtem Sand oberhalb des Kraters 0,065%  $\text{NH}_3$ .

Die nachfolgenden Daten geben an, welche Mengen Ammoniak aus allen vulkanischen Prodd. noch entwichen, wenn sie zu je 50 g fein zermahlen mit 2—5 g reiner Vaseline und 20 g Natronkalk gut gemengt in eisernen Röhren 4—5 Stdn. geblüht wurden: Lava in der Höhe von 900 m 11 mg, dichte Lava mit Augit- und Leucitkristallen in der Höhe von 600 m 9 mg, Blocklava mit grünlicher Färbung 8 mg, Lava von Cognoli 8 mg, Lapillen von Ottajano 13 mg, Olivinbomben 15 mg, Rotasche mit Augit- und Leucitsplitter 6,5 mg, Grauasche mit Augitsplitter 7 mg. Die gut ausgewaschenen Laven oberhalb von Annunziata liefsen nach einem langen Glühprozess auch ohne Vaseline u. Natronkalk den Nachweis von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu. Vf. hält es für wahrscheinlich, daß im glühenden Magma Nitride wie  $\text{N}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{N}_2\text{Al}_2$ ,  $\text{N}_2\text{Fe}_4$ ,  $\text{N}_2\text{Ca}_3$  und  $\text{N}_2\text{Mg}_3$  nachzuweisen sind. Jedenfalls aber hat sich die Anschauung der Mineralogen, die Ammoniaksublimationen seien durch die Verbrennung der Vegetation verursacht, als vollständig unrichtig herausgestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3530—37. 20/10. [1/10.] Prag. Chem.-phys. Versuchsstation an der K. K. böhm. techn. Hochschule.)

LEIMBACH.

## Analytische Chemie.

**B. Hilgermann, Über die Verwendung des *Bacillus prodigiosus* als Indikator bei Wasseruntersuchungen.** Vf. beweist die Unzulänglichkeit der quantitativen Best. mit einem so labilen Bakterium, wie dem *Bac. prodigiosus*, bei der Prüfung von Filtrations- oder anderen Wasserreinigungsvorrichtungen. Man kann deshalb aus dem Nichtwiederauffinden desselben im gereinigten W. keinen endgültigen Schluß über die Wirksamkeit einer Anlage ziehen. Wenn man aber größere Mengen des zu untersuchenden W. auf Kartoffelscheiben ausgießt, anstatt die gebräuchlichen Nährböden damit zu impfen, so erhält man befriedigende Resultate. Die Erhaltung der Farbstoffbildung auf den vom sterilisierten Leitungswasser ausgegossenen Kulturplatten schien darauf hinzudeuten, daß nicht der lange Aufenthalt im Wasser allein, sondern der Unterschied des Keimgehaltes von sterilisiertem Leitungswasser und Rohwasser die Aufhebung der Farbstoffbildung bewirkt. Zu qualitativen Prüfungen unter Nutzbarmachung der Kartoffelnährböden eignet sich die Verwendung des *Bac. prodigiosus*. (Arch. f. Hyg. 59. 150—59. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

**E. Rupp, Über Titrationsen mit alkalischer Permanganatlösung.** Vf. fand, daß in alkal. Permanganatlg. Oxydationen rascher u. energischer verlaufen als in saurer Lsg., so daß es manchmal empfehlenswert ist, erst in alkal. Lsg. zu oxydieren,

und sodann nach Ansäuern das überschüssig zugesetzte Permanganat zurückzutitrieren; das letztere geschieht nach dem Vorschlage von RASCHIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3911; C. 1906. I. 281) nach Zugabe von KJ durch Thiosulfat. Ameisensäure ist z. B. in saurer  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur noch nicht in 10 Stunden vollständig oxydiert, bei 50—60° erst in einer Stunde, während sie in sodaalkal. Lsg. in 10 Min. zerstört ist. Man erwärmt in einer Glasstöpselflasche die Formiatlsg. mit reichlich überschüssiger, genau gegen Thiosulfat eingestellter  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. unter Zugabe von 0,5 g reiner, trockener Soda etwa 15—30 Min. auf dem Wasserbade, verdünnt nach dem Erkalten mit ca. 75 ccm W., gibt 25 ccm verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 1—2 g KJ hinzu und titriert nach dessen Lsg. das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat; 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ist = 0,0023 g Ameisensäure. In gleicher Weise wurden auch bei salpetriger S., bezw. Nitrit günstige Resultate erhalten, wobei ein Entweichen von  $\text{HNO}_3$ -Dämpfen wie bei dem Verf. in saurer Lsg. ausgeschlossen ist; die Ausführung geschieht analog mit höchstens 1%ig. Nitritlsg.,  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ist = 0,0023 g  $\text{NO}_2$ . (Z. f. anal. Ch. 45. 687—92. November. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DITTRICH.

**R. Harman Ashley**, *Die Analyse von Dithionsäure und von Dithionaten*. (Z. f. anorg. Ch. 51. 116—20. 18/10. [22/8.]; Chem. News 94. 223—24. 9/11. New-Haven, Conn. Kent Chem. Lab. of Yale Univ. — C. 1906. II. 1356.) HAHN.

**P. Beck**, *Zur Analyse des Chilesalpeters*. Gewöhnlich wird der Gehalt an Natriumnitrat in Chilesalpeter indirekt durch Differenz nach der sog. Refraktionsmethode bestimmt, indem man W., Unlösliches,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , vielleicht auch noch  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  u.  $\text{HClO}_4$  ermittelt, und das an 100 fehlende als  $\text{NaNO}_3$  annimmt; dieses Verf. gibt aber im Vergleich mit einer direkten Best. zu hohe Werte, so daß dadurch der Käufer geschädigt wird. Es ist deshalb empfehlenswert, den  $\text{NaNO}_3$ -Gehalt nur nach einer direkten Urkunde zu bestimmen; als solche empfiehlt Vf. die Methode von ULSCH (C. 90. II. 305), Reduktion mit Fe in saurer Lsg. ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), wie sie im FRESSENIUSschen Laboratorium üblich ist. 10 ccm einer Lsg. von 33 g Salpeter im Liter werden in einem 500 ccm langhalsigen Rundkolben mit 5 g reinstem Eisen (ferrum hydrogenio reductum puriss. Merck) und einem Gemisch von 10 ccm W. und 10 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , D. 1,35 (2 Vol. W. + 1 Vol. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), über einem Drahtnetz mit ganz kleiner Flamme erwärmt. Wenn nach etwa 10 Minuten die Reduktion beendet ist, gibt man 200 ccm W. und 20 ccm Natronlauge (D. 1,35) hinzu und destilliert mit lebhafter Flamme unter Anwendung eines langen LIEBIGschen Kühlers das Ammoniak in vorgelegte  $\frac{1}{2}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (etwa 15 ccm), welche sich in einer kugelförmigen Vorlage und einer sich daran anschließenden PELIGOTSchen Röhre befinden. Nach 25—30 Min. Destillierens gibt man den Inhalt der Vorlagen in ein Becherglas, verdünnt auf etwa 1 l, setzt ca. 50 Tropfen neutrale Lakmuskinktur hinzu und titriert mit genau eingestellter  $\frac{1}{2}$ -n.  $\text{NaOH}$  zurück. 1 ccm  $\frac{1}{2}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist = 0,042545 g  $\text{NaNO}_3$ ; bei Anwendung von 10 ccm obiger Lsg. (33 g Salpeter in 1 l) sind die Anzahl der verbrauchten ccm  $\frac{1}{2}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 12,893 zu multiplizieren, um den Prozentgehalt an  $\text{NaNO}_3$  zu erhalten.

Vf. zeigt sodann in einer größeren Zahl Analysen mehr oder weniger reinen Salpeters, daß die ULSCHsche Methode genaue Zahlen für den  $\text{NaNO}_3$ -Gehalt liefert, während die indirekte bis um 1½% höhere Werte gibt; bei reinem Salpeter nähern sich beide Resultate. Außer dem  $\text{NaNO}_3$ -Gehalt ist auch die Menge des vorhandenen Perchlorats wichtig, da dieses beim Schmelzen in Chlorid übergeht und dadurch bei der Nitritfabrikation stört; der Gehalt an  $\text{NaCl}$ , welcher nach Schmelzen des Salpeters für sich oder mit Perchlorate zersetzenden Mitteln, wie Braunstein etc.,



bestimmt wird, soll 1% nicht überschreiten. (Z. f. anal. Ch. 45. 669—87. Novbr. Köln a/Rh.)

DITTRICH.

**Ezra Lobb Rhead**, *Bestimmung von Kupfer mit Hilfe von Titantrichlorid*. Kupfer kann schnell und genau mit Hilfe einer Normallsg. von Titantrichlorid bei Ggw. von Kaliumthiocyanat bestimmt werden. Cuprisalze werden hierbei reduziert und das Kupfer bei Ggw. von  $H_2SO_4$  oder HCl als Cuprothiocyanat gefällt. Um das Ende der Rk. besser sichtbar zu machen, kann man etwas Ferrosalz entweder für sich oder in der Titanlsg. zufügen. Die Cuprisalze oxydieren das Ferrosalz u. rufen so eine Rotfärbung mit dem Thiocyanat hervor. Das Verschwinden dieser Rotfärbung zeigt scharf das Ende der Rk. an. Die Titration muß unter  $30^\circ$  und möglichst schnell ausgeführt werden.  $HNO_3$  darf nicht zugegen sein. Man kann auch auf diese Weise Ferri- und Cuprisalze gleichzeitig bestimmen und das Eisen, nach besonderer Best., abziehen. Die Methode ist ebenso genau wie die elektrolytische oder jodometrische. Die Einstellung der Titanlsg. geschieht mit Ferrilsg., die durch Oxydation von Ferroammoniumsulfat mit Permanganat erhalten wird. (Proceedings Chem. Soc. 22. 244. 26/10.; J. Chem. Soc. London 89. 1491—95. Oktober. Manchester. Techn. School. Metallurg. Lab.)

POSNER.

**A. Windaus**, *Über ein Verfahren zur Trennung von tierischem und pflanzlichem Cholesterin*. Der Nachweis einer kleinen Menge Cholesterin neben Phytosterin wird dadurch ermöglicht, daß Cholesterindibromid, nicht aber Phytosterindibromid, in einem Gemische von Ä. und Eg. swl. ist (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 518; C. 1906. I. 908), indem ein Gemisch von je 50 ccm Ä. und Eg. bei  $20^\circ$  nur 0,6 g, ein solches von 40 ccm Ä. u. 60 ccm Eg. nur 0,25 g Cholesterindibromid löst. Durch Zusatz von wenig W. wird die Löslichkeit noch weiter herabgesetzt, während Phytosterindibromid erst auf Zusatz von viel W. in ölicher Form ausfällt und auch schwerer kristallisiert. Cholesterindibromid läßt sich demnach fast quantitativ gewinnen, wenn man Cholesterin in möglichst wenig Ä. löst und mit einer Lsg. von Brom in Eg. (5 g in 100 ccm) versetzt; F.  $123^\circ$ ; bei Anwendung von PAe. soll ein (stereoisomeres?) Cholesterin vom F.  $109^\circ$  erhalten werden. Da man durch Reduktion mit Zinkstaub und Eg. oder mit Natriumamalgam aus den Dibromiden die ursprünglichen Alkohole leicht zurückgewinnen kann, so kann man die verschiedene Löslichkeit der Bromadditionsprodd. zur Trennung von Cholesterin u. Phytosterin u. vielleicht auch zum Nachweis von Verfälschungen in pflanzlichen oder tierischen Fetten verwerten. Vf. teilt einige Vorverss. mit, bei denen er gleiche Mengen Cholesterin u. Phytosterin sowie große Mengen Cholesterin von wenig Phytosterin und umgekehrt nach obigem Verf. trennte. (Chem.-Ztg. 30. 1011. 13/10. Freiburg i. Br. Mediz. Abt. d. Univ.-Lab.)

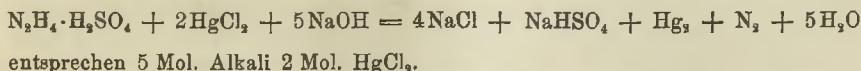
HAHN.

**Enrico Rimini**, *Über die jodometrische Bestimmung der Hydrazinsalze und über ihre Anwendung bei volumetrischen Analysen*. Vf. weist zunächst darauf hin, daß RIEGLER (Z. f. anal. Ch. 40. 82; C. 1901. I. 857) bei seinen Unterss. seine Arbeit über die Best. des Hydrazins (Gaz. chim. ital. 29. I. 265; C. 99. II. 455) übersehen hat. Vf. hat seine Methode unterdessen noch vereinfacht, indem er die Best. in alkal. Lsg. vornimmt und so die B. von Jod vermeidet, das bei dem früheren Verf. (l. c.) durch Rk. zwischen Jodat und Jodid entstand. Bei Hydrazinsulfat geht die Rk. nach dem Schema vor sich:

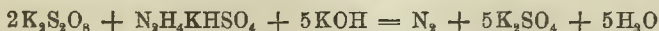


Die N-Entw. verläuft rasch und vollständig wie bei Anwendung von  $HJO_3$ . Auch bei der Best. des *Formaldehyds* nach RIEGLER (l. c.) wird man den Über-

schufs des Hydrazins mit Jodat in alkal. Lsg. titrieren. Man muſs bei vorherigem Zusatz von Jodid ansäuern, um das überschüssige Jodat zu zersetzen, u. mit Natriumhyposulfit zurücktitrieren unter Berücksichtigung, daſs 2 Mol. Jodat erforderlich sind, um 3 Hydrazinmoleküle zu zers. — EBLER (Z. f. anorg. Ch. 47. 377; C. 1906. I. 87) hat bei seinen Arbeiten über Best. des *Quecksilbers* durch Hydrazinsalze vergessen, die Unters. des Vf. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 12. II. 376; C. 1904. I. 213) anzuführen. Statt des von EBLER angegebenen Verf. fügt Vf. zu einer konz. Lsg. von Hydrazinsulfat, deren Titer nicht bekannt zu sein braucht, nach der Neutralisation unter Anwendung von Methylorange als Indikator einen bestimmten Überschufs an  $\frac{1}{2}$ -n. NaOH-Lsg., erhitzt nach Zusatz der zu prüfenden Hg-Salzlsg., damit sich der Nd. gut sammeln kann, bringt auf ein bestimmtes Volumen, bezw. nimmt davon einen aliquoten Teil oder filtriert, wäscht wiederholt das Filter und bestimmt die Alkalinität des Filtrates mit  $\frac{1}{2}$ -n. S.; nach der Gleichung:



Die Methode von PANNAIN (Gaz. chim. ital. 34. I. 500; C. 1904. II. 563) zur Best. der *Persulfate* mit Hydrazin liefert zu hohe Resultate. Vf. empfiehlt zu einer neutralen oder neutralisierten (Methylorange als Indikator) Lsg. von Persulfat eine Lsg. von mit KOH neutralisiertem Hydrazinsulfat zu fügen, mit einer bekannten Menge einer titrierten KOH-Lsg. durchzuschütteln und nach 5 Minuten das überschüssige Alkali zurückzutitrieren. Nach der Gleichung:



sind 5 Mol. KOH erforderlich, um die freiwerdende S. zu sättigen. Diese einfache Methode lieferte, auch bei  $\text{NH}_4$ -Salzen, gute Resultate, die mit denen nach den Verf. von TARUGI (Gaz. chim. ital. 32. II. 383; C. 1903. I. 616) und von MARIE und BUNEL (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29. 930; C. 1903. II. 1144) gut übereinstimmen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 320—25. 2/9. Sassari. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.)

ROTH-Cöthen.

**Werder, Untersuchung und Beurteilung von flüssiger Kohlensäure.** Infolge der Bedeutung, welche die Verwendung flüssiger Kohlensäure besonders in der Lebensmittelindustrie gewonnen hat, ist eine genauere Unters. derselben auf Reinheit von Wichtigkeit. Verunreinigungen können sein: Emphyreumatische Stoffe, freie Mineralsäuren, gröfsere Mengen von CO und mechanische Verunreinigungen, namentlich Schmieröle, die als Rückstände in den Flaschen gefunden werden. — Zur Unters. müssen die Stahlflaschen umgelegt werden, da die in der Kohlensäure enthaltene Luft in der stehenden Flasche an die Oberfläche kommt und zu falschen Resultaten Veranlassung geben würde. Als App. benutzt man den ORSATschen mit drei Absorptionsgefäfsen (Kalilauge, 1:2, für  $\text{CO}_2$ , alkal. Pyrogallollsg. für O, 1 Vol. 22%ig. wss. Pyrogallollsg. mit 5—6 Vol. Kalilauge 3:2, und ammoniakalisches Kupferchlorür für CO, 200 g käufliches Salz werden in Lsg. von 250 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u. 750 ccm W. gelöst und auf 3 Tle. 1 Tl. Ammoniak 0,910 g gegeben) und einem Mefsgefäfs von 200 ccm, dessen oberer Teil etwa 20 ccm enthaltend, enger und in  $\frac{1}{10}$  ccm geteilt ist. Vor der Analyse ist durch längeres Ausströmenlassen der  $\text{CO}_2$  alle Luft aus dem Druckreduzierventil, Waschflasche etc. zu verdrängen. Man füllt das Absorptionsrohr 10, bezw. wenn der Gasrest nur 4 ccm beträgt, zur Erzielung genauer Resultate 20-mal, so daſs also 2000, bezw. 4000 ccm  $\text{CO}_2$  zur Analyse verwendet werden. Als Normen für die Beurteilung schlägt Vf. vor: 1. Der Geruch sei rein, weder brenzlich, noch stechend. 2. Der Geschmack sei rein säuerlich.

3. Der Gehalt an  $\text{CO}_2$ , aus der liegenden Flasche im ORSATSchen App. gemessen, betrage mindestens 98%. 4. Der Gehalt an CO darf 0,5% nicht überschreiten. 5. Das Gas darf weder schweflige, noch salpetrige S. enthalten. 6. Nach  $\frac{1}{4}$ -stünd. Durchleiten durch 100 ccm mit Schwefelsäure angesäuerter, warmer  $\frac{1}{100}$  Permanganatlg. darf eine merkliche Entfärbung der letzteren nicht eintreten. 7. Das Gas darf nach  $\frac{1}{4}$ -stündigem Durchleiten durch 100 ccm mit  $\text{HNO}_3$  angesäuerter  $\frac{1}{100}$  Silbernitratlg. in dieser keinen Nd. hervorrufen. (Chem.-Ztg. 30. 1021—22. 17/10. Aarau.)  
DITTRICH.

Charles Arragon, *Beiträge zur Untersuchung von Griesen und Eierteigwaren*. Infolge der Langwierigkeit oder Unterss. und der Kostspieligkeit der dazu nötigen App. werden eingehende Unterss. von *Eierteigwaren* nur selten ausgeführt, obgleich dieselben bei der großen Ausdehnung der Fabrikation für die Kontrolle der Prodd. wichtig wären. Es sind deshalb einfachere Methoden als bisher nötig, für welche Vf. Vorarbeiten in Angriff genommen hat. Er bestimmt die Gesamt- $\text{P}_2\text{O}_5$  durch allmähliches Erhitzen von 10 g Substanz mit 8 g Salpeter und 10 g Soda in einer bedeckten Platinschale, bis die M. weiß geworden, Aufnehmen mit 20 ccm W., Neutralisieren und Zusetzen von 25 ccm konz.  $\text{HNO}_3$  und Füllen mit Mo-Lsg. — Die Best. der Lecithin- $\text{P}_2\text{O}_5$  geschieht nach den Angaben des Vfs. (S. 72) jedoch mit nur 45 g Substanz. — Der Ä.-Extrakt wurde mit dem SOXHLETSchen App. u. durch direkte Extraktion nach SPAETH (Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 3. 49; C. 96. I. 870) bestimmt; beide Methoden gaben genaue übereinstimmende Zahlen. — Für Jod- u. Refraktionszahlbest. wurde der PAe.-Extrakt verwendet, ohne dafs es infolge der raschen Oxydation der Fette möglich war, konstante Zahlen zu erhalten. Bei der Unters. der bei der Herst. von Teigwaren verwendeten *Griese*, welche aus Hartweizen hergestellt waren, fand Vf.: W. 10,7—12,8, Asche 0,68—1,04, Gesamt- $\text{P}_2\text{O}_5$  0,340—0,490, organ. gebundene  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,024—0,035, Ätherextrakt 0,75—1,70, N 2,28—2,69, N-Substanz 14,25—16,84%, der Trockensubstanz, Jodzahl 92,6—98,5 und Refraktometerzahl des Fettes 61,0—65,0°. Der Lecithin- $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt ist danach niedriger, der Gesamt- $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt dagegen höher als durchschnittlich in der Literatur angegeben. Verss. über die Haltbarkeit von Eierteigwaren ergaben, dafs, wenn dieselben im Ganzen in Papierhüllen oder gestofsen in verkorkten Flaschen aufbewahrt werden, die ersteren sich fast unverändert erhielten, während die letzteren blasser wurden, u. bei ihnen ein geringer Rückgang des Ä.-Extraktes u. der organisch gebundenen  $\text{P}_2\text{O}_5$  zu bemerken war, dafs dagegen die Entfärbung fast vollständig u. die Differenzen wesentlich gröfser waren, wenn die Aufbewahrung der gestofsenen Waren in offenen Flaschen erfolgte. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 12. 455—61. 15/10. [August.] Basel. Lab. des Verbandes Schweizerischer Konsumvereine.)  
DITTRICH.

## Technische Chemie.

Edward De Mille Campbell u. Alfred H. White, *Einfluss gewisser Faktoren auf die Konstanz des Volumens von Portlandzementen*. Vff. berichten eingehend über Verss., durch welche festgestellt wurde, dafs bei Ggw. von freiem Kalk, sowie von freier Magnesia in Portlandzementen auch unter W. nur eine allmähliche Hydratisierung erfolgt. Dadurch werden Volumenänderungen hervorgerufen, die zu schweren Schädigungen der Konstruktionen führen können. Durch längeres Lagern des gemahlten Zementes oder des Klinkers können die schädigenden Wrkkg. des freien Kalkes vollkommen beseitigt werden. Zement, welcher der Kochprobe vollkommen standhält, kann als frei von ungebundenem Kalk angesehen



werden. Die Volumenvergrößerung eines Stabes aus reinem, keinen freien Kalk enthaltendem Zement beträgt nach siebentägigem Lagern in kaltem W. gewöhnlich weniger als 0,040%, kann aber auch zuweilen bis zu 0,060% betragen. Ein 2,8% freien Kalk enthaltender Zement dehnte sich dagegen in der gleichen Zeit um 0,220% aus. Die Ggw. von freier Magnesia übt einen weniger schädigenden Einfluss aus, als die Ggw. von freiem Kalk, und zwar besonders bei Konstruktionen, bei denen der Zement nicht ständig mit W. in Berührung ist. Bei ständiger Berührung mit W. darf jedoch auch der Gehalt an freier Magnesia 3% nicht übersteigen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1273—1303. Okt. [Juli]. Ann Arbor, Univ. of Michigan.)

ALEXANDER.

**William Campbell**, *Über die Wirkung des Erhitzens bei einigen kohlenstoffreichen Stahlsorten*. Vf. hat bei sechs Stahlsorten, deren Kohlenstoffgehalt zwischen 2,04 und 0,70% schwankte, den Einfluss studiert, den Temperaturen zwischen 650 und 1200° auf die Struktur und die mechanischen Eigenschaften ausüben. Die kritischen Punkte wurden bei jeder Stahlsorte vorher bestimmt, u. es zeigte sich das beim Erhitzen  $Ac_1$  zwischen 730 und 740°, beim Abkühlen  $Ar_1$  bei 710—700° lag. Die Erhitzungstemperaturen wurden so gewählt, dass die eine unterhalb der kritischen Punkte, eine bei  $Ar_1$ , eine dritte gerade oberhalb  $Ac_1$  lag (d. h. in der Region, wo die Umwandlung von Perlit in die feste Lsg. vollständig ist). Die höheren Erhitzungstemperaturen durchschreiten die Region der Umwandlung  $Ac_{2-3}$  oder die Umwandlung der Lsg. von Zementit (Eisencarbid) in die feste Lsg., 1200° bewirkt starke Überhitzung. Die Maxima der Erhitzungstemperaturen wurden in 1—1½ Stdn. erreicht. Nachdem die Temperatur ca. 5 Minuten konstant erhalten worden war, wurden die Proben im Ofen abkühlen gelassen, was 3½ oder mehr Stunden in Anspruch nahm. Die mechanischen Prüfungen wurden mit Hilfe einer RIEHLEschen Maschine ausgeführt.

Die Unterss. des Vfs. zeigen, dass im allgemeinen bei einer Erhitzung über den kritischen Punkt  $Ac_1$  die Duktilität auf Kosten der Härte zunimmt. Die Bruchflächen weisen, bis der kritische Punkt erreicht ist, keine merkbare Veränderung in der Korngröße auf, obgleich ihre Ausdehnung sich verringert. U. Mk. macht sich dies dadurch bemerkbar, dass 1. die Zementitadern aufbrechen, sich verteilen und Neigung zeigen, eine kugelige Form anzunehmen, und dass 2. der Charakter des Perlits sich verändert. Die Korngröße des Perlits verändert sich nicht, bis der kritische Punkt überschritten ist, und es ist deshalb für vollständiges Frischen notwendig, auf eine gerade oberhalb  $Ac_1$  liegende Temperatur zu erhitzen. Bei den kohlenstoffreichen Stahlsorten ( $C = 2,04—1,61\%$ ) verändert sich die Härte, im Vergleich zu den gefrischten Barren, beim Erhitzen auf höhere Temperaturen nur wenig, bis die Maximaltemperatur (1200°) erreicht ist, die maximale Belastung zeigt einen plötzlichen Fall. Die Duktilität andererseits nimmt gleichmäßig bis fast auf 0 ab. Die Bruchflächen weisen bis zu 1070° eine ständige Steigerung der Korngröße auf, werden bei diesem Punkt plötzlich sehr rau, u. es tritt Graphit auf. U. Mk. ist ein ständiges Anwachsen der Perlitkörner und eine Verteilung des Zementits erkennbar. Bei 1070° zerfällt der verteilte Zementit in Ferrit u. Graphit, und der Perlit wird sehr grobkörnig. Bei den 1,72 u. 1,61% C enthaltenden Proben verursachte die maximale Erhitzung (1200°) eine andere Umwandlung. Der gesamte Zementit ging in Lsg. und bildete ein grobes Netzwerk, das große Perlitkörner umgab. Eine solche Struktur erklärt den beobachteten Fall von Härte und Duktilität, während bei den 2,04 und 1,94% C enthaltenden Proben dieser Fall durch eine außerordentliche Grobkörnigkeit veranlasst zu sein scheint.

Bei den kohlenstoffärmeren Stahlsorten erhöht eine Erhitzung auf Temperaturen oberhalb des kritischen Punktes die Härte im Vergleich zu den gefrischten Barren.

Andererseits fällt die Duktilität. Die Bruchflächen zeigen, daß bei der 1,04% C enthaltenden Probe eine Temperatur von 855° Überhitzung hervorruft, während bei der 0,70% C enthaltenden Probe das gleiche schon bei 800° der Fall war. Beides sind verhältnismäßig niedrige Temperaturen. U. Mk. zeigt sich, daß bei diesen Temperaturen der Perlit grobkörnig geworden ist, was aber keineswegs die ausgesprochene Überhitzung bei so niedriger Temperatur erklärlich macht.

Aus den Unterss. des Vfs. geht hervor, daß jeder Änderung der Mikrostruktur eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften und des Bruches entspricht. Diese Beziehungen sind so nahe, daß mit geringer Übung mit Sicherheit aus der ersteren die letzteren vorausgesagt werden können. Der Abhandlung sind zahlreiche Mikrophographien beigelegt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1304—22. Sept. Columbia Univ., Metallographic Lab.)

ALEXANDER.

**B. Bergdolt**, *Gersten der Ernte 1906*. Angaben über Wassergehalt, Gewicht, Sortierung, N- u. Proteingehalt, Beschaffenheit des Mehlkörpers, Farbe u. Aussehen diesjähriger österreichisch-ungarischer, bayrischer und schlesischer Gersten. (Z. f. ges. Brauw. 29. 483—84. 31/8. München. Wissenschaftl. Stat. f. Brauerei.) HAHN.

**B. Bergdolt** und **J. Jais**, *Gersten der Ernte 1906*. Ergänzende Angaben zu vorstehendem Referat. (Z. f. ges. Brauw. 29. 561—63. 12/10. München. Wissenschaftl. Stat. f. Brauerei.) HAHN.

## Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

**Kl. 6b. Nr. 176017** vom 8/10. 1903. [11/10. 1906].

**Leopold Nathan**, Zürich, *Verfahren zur Vergärung von Bierwürze*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß der Würze während der Gärung nicht zuviel Luft zur Verfügung stehen darf, da sonst zuviel Hefe gebildet wird, infolgedessen das Bier leer schmeckt, daß aber ein Bewegen der Würze während der Gärung von höchstem Wert ist. Deshalb wird der Würze während des Erkaltes nur eine abgemessene Luftmenge zugeführt, welche unterhalb der von der Würze bei dem vollständigen Erkalten freiwillig aufnehmbaren Menge liegt. Zweckmäßig wird die Würze während des ersten Teiles ihrer Erkaltung mit der Luft in Berührung gelassen, worauf die Lüftung unterbrochen wird; dabei wird nach Abschluß der Luft Kohlensäure zugelassen, damit kein Vakuum entsteht, und die Bewegung der Fl. während der Gärung zweckmäßig mittels durchgeleiteter Kohlensäure bewirkt.

**Kl. 6a. Nr. 175780** vom 30/9. 1905. [11/10. 1906].

**Elektrochemische Werke**, G. m. b. H., Bitterfeld, *Verfahren zur Entwässerung von Alkoholen, insbesondere Äthylalkohol*. Die Entwässerung wird dadurch erzielt, daß der wasserhaltige A. ein oder mehrere Male mit metallischem Calcium in Form von Spänen erwärmt und hierauf der A. abdestilliert wird. Der gewonnene A. würde infolge des Nitridgehaltes des Calciums *Ammoniak*, bezw. dessen Derivate enthalten, was aber durch Behandlung mit SS. oder sauer reagierenden Salzen umgangen wird, und zwar vorteilhaft dadurch, daß man den Alkoholdampf bei der Dest. durch gebrannten *Alaun* leitet.

**Kl. 8k. Nr. 175347** vom 7/6. 1905. [4/10. 1906].

**Jochen Silk Weighting Company**, New-York, *Verfahren zur Behandlung von Seide mit Mineralsalzen und mit Eiweißstoffen*. Die übliche Beschwerung der Seide mit Mineralsalzen u. dgl. hat den Übelstand, daß die mikroskopisch kleinen Körner oder Kristalle der Beschwerungsmittel die Seide bei der weiteren mechanischen Bearbeitung zerschneiden und zerkratzen. Um dies zu vermeiden, wird die Seide zuerst mit Metall- und Mineralsalzen, z. B. Zinndichlorid, in der gewöhnlichen Weise behandelt, dann gewaschen, hierauf in einem alkal. Bade, welches sowohl *Kasein*, als auch *Natriumphosphat* enthält, behandelt und schließlic gewaschen, wodurch das Gewicht der Seide erhöht und ihr gleichzeitig eine größere Dauerhaftigkeit erteilt wird. An Stelle von Kasein können gleichwertige Eiweißstoffe, z. B. alkal. Lsgg. von *Eialbumin*, *Blutalbumin*, *Pflanzenalbumin*, benutzt werden. Das Färben von auf diese Weise beschwerter Seide geschieht in der üblichen Weise; soll schwarz gefärbt werden, so wird als Beschwerungssalz ein *Eisensalz* angewendet.

**Kl. 10 a. Nr. 176365** vom 15/1. 1905. [19/10. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 158032 vom 27/6. 1903; vgl. C. 1905. I. 476.)

**Torfkoks-Gesellschaft m. b. H.**, Berlin, *Verfahren und Ofen zur Verkokung von wasserreichen Brennstoffen, wie Braunkohle, Torf oder dergl.* Das Verf. des Hauptpat. wird dahin verbessert, daß die in der kälteren Ofenzone entwickelten Wasserdämpfe ganz oder zum Teil der Kokungszone desselben oder eines Nachbarofens in ihrer Mitte zugeleitet und aus dieser Zone zusammen mit den Destillationsgasen am Umfang des Ofens abgesaugt werden. Da innerhalb der von außen beheizten Retorte in der Nähe der Wandung die größte Hitze herrscht, und die Wasserdämpfe beim vorliegenden Verf. bereits von den inneren Schichten hoch vorerhitzt in diese äußere heißeste Schicht gelangen, so erfahren sie eine starke Zers., strömen zusammen mit den Destillationsgasen mit hoher Temperatur aus dem Ofen und sind besonders zur unmittelbaren Verwendung als Heizgase sehr geeignet.

**Kl. 12 a. Nr. 174176** vom 2/2. 1904. [6/10. 1906].-

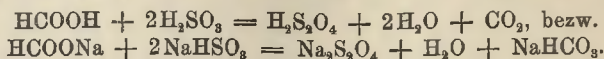
**Louis Schwarz & Co.**, Dortmund, *Vorrichtung zur Reinigung von Hochofen- und anderen Gasen*. Die Vorrichtung besteht aus einer Vorkammer, in welcher mittels schnell rotierender, mit W. berieselter Scheiben Wasserschleier erzeugt werden, welche der Gasstrom behufs Benetzung durchsetzt, und aus einem konischen Centrifugierraum zum Ausschleudern von W., Staub, Schmutz etc. In letzterem rotiert eine konische, mit Flügeln auf dem Außenmantel versehene Trommel, welche mit der Achse verstellbar ist, so daß der Raum zwischen konischem Gehäuse und darin rotierender konischer Trommel geregelt werden kann. Dabei wirkt die letztere als Ventilator und führt die zu reinigenden Gase durch den App. hindurch. Um einen allmählichen Übergang von Vorkammer zur Centrifugierkammer zu erzielen, sind alle Kanten und Ecken, hinter denen sich Staub absetzen könnte, an der Übergangsstelle vermieden.

**Kl. 12 g. Nr. 175582** vom 10/2. 1905. [6/10. 1906].

**Sigmund Kapff**, Aachen, *Verfahren zur Reduktion organischer und anorganischer Verbindungen*. Die bekannten Reduktionsmittel, *Ameisensäure* u. *schweflige Säure* vermögen jedes für sich nur eine gewisse Reduktionswrkg. auszuüben, z. B. ist keiner der beiden Körper im Stande, Indigodisulfosäure (Indigokarmin), Nitrobenzol, Paranitranilinrot etc. zu reduzieren. Wohl aber geht gemäß vorliegender Erfindung die Reduktion dieser Stoffe vor sich, wenn beide Körper, Ameisensäure u. schweflige



S., an sich oder in Form ihrer Verbb. gleichzeitig zur Einw. gebracht werden. Es entsteht dabei eine Reaktionssubstanz von weit stärkerer Reduktionswrkg., offenbar *hydroschweflige Säure*, bezw. deren Salze, etwa nach folgenden Gleichungen:



Statt der Natriumsalze können auch andere Salze oder Anlagerungsprodd., wie z. B. *Bisulfit-Formaldehyd*, *Bisulfit-Aceton*, *ameisensaures Zink*, *Aluminium* etc. gebraucht werden. Auch können, da die Rk. am besten in saurer Lsg. vor sich geht, organische oder anorganische SS., oder saure oder säureabspaltende Salze, oder z. B. für Druckereizwecke auch unterstützende Stoffe, wie Acetin, Glycerin, Glucose, Fettverbb. etc. zugefügt werden. Die Anwendung des vorliegenden Reduktionsverf. ist sehr mannigfaltig. Sie erstreckt sich auf die Reduktion organischer u. anorganischer Körper, z. B. bei der Herst. von Farbstoffen oder pharmazeutischen Prodd. u. deren Hilfs- und Ausgangsmaterialien, in der Bleicherei, Färberei und Druckerei zum Reduzieren, Abziehen und Ätzen von Farbstoffen, in der Kunstseidenindustrie, auf die Überführung von Eisenoxydsalzen in Oxydulsalze, in der Zelluloseindustrie, zum Entbasten von Seide, Leinen, Ramie etc. Auf der B. von *Thiosulfat* kann die Wrkg. nicht beruhen, da weit kräftigere Reduktionswrkgg. als mit diesem erzielt werden.

**Kl. 121. Nr. 176090** vom 10/8. 1904. [8/10. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 162911 vom 30/5. 1903; vgl. C. 1905. II. 1139.)

**Henri Jacques Wessels de Frise**, Paris *Luftozonisierungsapparat*. Der *Luftozonisierungsapp.* des Hauptpat., dessen eine Elektrode aus einer Reihe von im Halbkreis angeordneten Spitze besteht, die zwischen zwei Scheiben gehalten werden, wird nun dahin abgeändert, daß die die eine Elektrode bildenden Spitzen in übereinanderliegenden Vollkreisen konzentrisch zu einem die andere Elektrode bildenden Metallcylinder, dessen den Spitzen abgekehrte Seite kühlbar ist, angeordnet sind.

**Kl. 121. Nr. 176369** vom 15/3. 1904. [13/10. 1906].

**Robert Evers**, Förde b. Grevenbrück, *Apparat zur Konzentration von Schwefelsäure, Salpetersäure und dgl.* Dieser App. zur Konzentration von Schwefelsäure, Salpetersäure u. dgl. besteht aus einem Gefäß, auf dessen Boden zwei ineinander geschobene Schneckenwindungen angeordnet sind, welche von der zu erhitzenden Fl. nacheinander durchflossen werden. Diese Anordnung der beiden ineinander geschobenen Schneckenwindungen hat zur Folge, daß die konz. Fl. direkt an der Wandung des Gefäßes durch einen einfachen Rohrstutzen abfließen kann. Dabei wird die Wärme der konz., nach dem Abflusstutzen hinströmenden S. an die zunächst nach der Mitte des Gefäßes zufließende verd. S. abgegeben. In diesem App. kann natürlich auch Salpetersäure aus Salpeter u. Schwefelsäure dargestellt u. gleichzeitig konz. werden. Man hat nur nötig, ein fl. Gemisch der genannten Substanzen in das Gefäß einfließen zu lassen.

**Kl. 121. Nr. 176370** vom 16/3. 1905. [16/10. 1906].

**Carl Wilhelm Grosse-Leege**, Billancourt, Seine, *Verfahren und Vorrichtung zum Eindampfen von Flüssigkeiten, insbesondere von Schwefelsäure*. Bei den bekannten, aus mehreren von der einzudampfende Fl. nacheinander zu durchfließenden Schalen bestehenden Eindampfapp., bei welchem die Verdampfung durch einen in ziemlicher Höhe über die in den Schalen befindliche Fl. hinwegstreichenden h. Luft- oder Gasstrom bewirkt wird, zeigen sich Übelstände, welche durch den den ganzen App. durchstreichenden h. Gas- oder Luftstrom verursacht werden. Diese sollen neben Erzielung weiterer Vorteile nun dadurch vermieden werden, daß man einen

Strom von Luft oder Heizgasen tangential zur inneren Wand des die Fl. enthaltenden runden Gefäßes, der sog. Schale, dicht an der Oberfläche der Fl. einleitet, so daß er über der letzteren eine Spiralbewegung von außen nach innen in der Schale annimmt und schließlich über der Mitte der betreffenden Fl. durch ein dort befindliches Abzugsrohr entweicht. Man kann hierbei den Luftstrom sowohl durch ein in der Nähe des Randes der Schale mündendes Zuführungsrohr ungeteilt einströmen lassen als auch durch ein Rohr zuführen, das sich von außen her radial über einen gewissen Teil des Schalenhalbmessers erstreckt, und auf dem seitliche Schlitz- oder sonstige geeignete Öffnungen zum Ausströmen der Luft angebracht sind. Ferner kann man mehrere derartige Luftpfeinstromungsrohre am Umfange der Schale nebeneinander anordnen. Endlich kann man den Luftstrom wagerecht oder schräg nach unten einströmen lassen, so daß er auf der Oberfläche der Fl. auftritt und dann erst an dieser entlang geht. In jedem Falle wird der Luft- oder Gasstrom tangential zur Wandung der Schale über die Fl. hinweggeführt, wodurch erfahrungsgemäß die Oberfläche der Fl. besonders wirksam bestrichen u. der betreffende Luftstrom vollkommen ausgenutzt wird. Die einzudampfende Fl. durchfließt die Schale, bezw. eine Reihe von hintereinander angeordneten Schalen in bekannter Weise. Die mit Dämpfen beladene warme Luft oder die Heizgase werden bei dieser Anordnung von jeder einzelnen Schale unmittelbar ins Freie oder in eine Abgasleitung geführt, ohne wieder mit neuen Dämpfen innerhalb des betreffenden Systems in Berührung zu kommen.

**Kl. 12i. Nr. 176615** vom 27/8. 1905. [19/10. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 130664 vom 24/10. 1900; vgl. C. 1902. I. 1082.)

**Claude Marie Joseph Limb**, Lyon, *Verfahren zur Reduktion der als „Psilomelane“ bekannten Bariummanganite zwecks Erzeugung von Bariumcarbid u. metallischem Mangan.* Das Verf. des Hauptpatentes wird nun dahin abgeändert, daß man zur Vermeidung der Verflüchtigung eines Teiles des Metalles bei der zur B. von Bariumcarbid notwendigen Temperatur das Verf. in der Weise in zwei Operationen zerlegt, daß man zunächst das Manganoxyd mit der gerade notwendigen Menge Kohle, zweckmäßig unter Zusatz eines Flusmittels, bei relativ niedriger Temperatur reduziert u. dann die neben metallischem Mangan erhaltene Schlacke zwecks Umwandlung des darin vorhandenen Baryts in *Bariumcarbid* in einem anderen Ofen mit einem Überschuss von Kohle und in Ggw. eines Hilfsmetalles, wie z. B. Eisen behandelt.

**Kl. 12k. Nr. 175583** vom 3/8. 1905. [3/10. 1906].

**Wilhelm Siepermann**, Freiburg i. B., *Verfahren zur Darstellung von cyansauren Alkalien durch Erhitzen der entsprechenden Rhodanverbindungen mit einer Eisensauerstoffverbindung.* Die bekannte Darst. von Cyanaten durch Erhitzen von Rhodanalkalien mit Eisenoxyd ist von der B. von Nebenprodd. begleitet, da die Oxydationsstufe des Eisenoxyds der Schwefelungsstufe des entstandenen Schwefel-eisens nicht entspricht; da ein technisch verwendbares Eisenoxydul zurzeit nicht bekannt ist, so wurde im Spateisenstein, der in genügender Reinheit und Menge zur Verfügung steht, ein vorteilhafter Ersatz desselben gefunden. Während bei Anwendung von Eisenoxyd jeder Überschuss desselben weitergehende Zers. des gebildeten Cyanats u. dadurch Verringerung der Ausbeute bedingt, ist beim Arbeiten mit Spateisenstein die Anwendung eines Überschusses geboten, da sonst die Masse stark schäumt, u. bewirkt dieser Überschuss, daß die Zers. eine vollständige ist, u. das Produkt keine Spur Rhodansalz enthält. Da aber die Reaktionstemperatur weit tiefer liegt, als bei Anwendung von Eisenoxyd, so bewirkt der überschüssige Spateisenstein keine weitere Zers. des gebildeten Cyanats. Man verfährt so, daß man

einen Teil Rhodanalkali mit etwa 2 Thn. fein pulverisiertem Spateisenstein mischt, das Gemisch in ein mit Abzugsrohr versehenes passendes Gefäß bringt und auf 280—340° erhitzt. Bei 280° beginnt schon die Entw. von Kohlensäure gemäß der Gleichung  $MCNS + FeCO_3 = MCNO + FeS + CO_2$ ; dabei bietet die Kohlen-säureentw. eine sehr scharfe Kontrolle über das Fortschreiten der Rk. Pulverisiert man die so erhaltene poröse Schmelze und laugt systematisch mit k. W. aus, so erhält man direkt eine sehr reine Lsg. von Cyanat, aus der das feste Salz auf be-kanntem Wege gewonnen werden kann.

**Kl. 12k. Nr. 175584** vom 17/12. 1905. [3/10. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 175583 vom 3/8. 1905; vgl. vorstehend.)

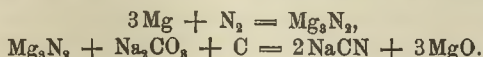
**Wilhelm Siepermann**, Freiburg i. B., *Verfahren zur Darstellung von cyan-sauren Alkalien durch Erhitzen der entsprechenden Rhodanverbindungen mit einer Metallsauerstoffverbindung.* An Stelle des nach dem Hauptpatent verwendeten Spateisensteins kann man zur Umwandlung von Rhodanalkalien in *cyansaure Alkalien* nun auch *Zinkspat*, *Zinkoxyd*, *kohlensauen Kalk* in seinen verschiedenen Formen als *Kalkspat*, *Marmor* oder gefällten kohlensauen Kalk und *Calciumoxyd* anwenden. Diese Substanzen bieten gegenüber dem zu gleichem Zweck bereits verwendeten Eisenoxyd dieselben Vorteile, wie der im Hauptpatente angewendete Spateisenstein. Auch wirken sie bei einer erheblichen Überschreitung der Reaktions-temperatur nicht zersetzend auf das gebildete cyansaure Alkali ein. Beim Auslaugen der mit Calciumcarbonat oder Calciumoxyd erhaltenen Schmelzen geht wenig Schwefelcalcium in Lsg., welches leicht durch ein Schwermetallcarbonat oder -sulfat, z. B. *Bleiweiß* oder *Eisenvitriol*, entfernt werden kann.

**Kl. 12k. Nr. 176080** vom 1/6. 1905. [6/10. 1906].

**Otto Schmidt**, Bonn a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Alkalicyaniden.* Das Verf. bezweckt die Darst. von Alkalicyaniden aus dem Stickstoff der Luft über die Zwischenstufe der *Stickstoffmetalle*. *Nitride* sind bisher zur Darst. von Alkali-cyaniden noch nicht verwendet worden. Der zur Darst. von Alkalicyanid vorge-schlagene Borstickstoff (vgl. Pat. 91708; C. 97. II. 157) stellt die Verb. von Stick-stoff mit einem Metalloid dar und gehört somit in eine ganz andere Klasse von chemischen Verb. Borstickstoff ist auch technisch nicht aus Bor und Stickstoff dargestellt; der Körper wird vielmehr nach genanntem Pat. aus Borax und Ammo-niumchlorid erhalten. Das Verf. benutzt also an Stelle des Luftstickstoffs das teure Ammoniak. Der sonst so indifferente Stickstoff bildet nun mit einer Reihe von Metallen leicht Nitride. Von diesen sind die Erdalkalinitride, insbesondere *Mag-nesium- u. Calciumnitrid*, leicht u. in letzter Zeit auch billig zugänglich geworden. Dieser Stickstoff des Magnesiumnitrids läßt sich nun mit großer Leichtigkeit u. in sehr guter Ausbeute in Cyanalkali umwandeln. Ein Gemenge von Magnesiumnitrid, Alkalicarbonat u. Kohle gerät nämlich beim Erhitzen ins Glühen, das sich alsdann, ohne daß weitere Wärmezufuhr von außen nötig wäre, von selbst durch die ganze Masse fortsetzt unter B. von Cyanalkali. Um eine möglichst gute Ausbeute zu er-halten, ist es erforderlich, die Wirkung des Luftsauerstoffs auf das Reaktionsgemisch möglichst auszuschließen. Ebenso ist es zweckmäßig, einen Überschuf von Natrium-carbonat zu vermeiden. Man erhält z. B. gute Ergebnisse, wenn man die Mate-rialien in den durch die Gleichung:  $Mg_3N_2 + Na_2CO_3 + C = 2NaCN + 3MgO$  gekennzeichneten Mengenverhältnissen aufeinander zur Einw. bringt. Ebenso wie das Magnesiumnitrid liefern auch die Nitride von anderen Erdalkalimetallen beim Erhitzen mit Soda oder Pottasche und Kohle unter den geeigneten Bedingungen Cyanalkali; von den übrigen Nitriden ist das Calciumnitrid leicht zugänglich. Es läßt sich in obiger Reaktion das Magnesiumnitrid durch eine äquivalente Menge



Calciumnitrid ersetzen. Die Überführung des Luftstickstoffs in Cyanalkali vollzieht sich somit in zwei Operationen, charakterisiert durch die Gleichungen:



Des weiteren ist es nicht nötig, das Magnesiumnitrid vorher zu isolieren. Man erhält vielmehr gleichfalls in guter Ausbeute Cyanalkali, wenn man z. B. auf ein entsprechend der Gleichung:  $3\text{Mg} + 2\text{N} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C} = 2\text{NaCN} + 3\text{MgO}$  zusammengesetztes Gemisch von Alkalicarbonat u. Magnesium, sowie Kohle trockenen Stickstoff bei erhöhter Temperatur einwirken läßt. Sobald die Reaktionstemperatur (Rotglut) erreicht ist, findet außerordentlich lebhaftige Stickstoffabsorption u. Cyanalkalibildung statt. Statt Magnesium läßt sich auch Calcium verwenden.

### Bibliographie.

- Berthelot, M.**, Science et Philosophie. Paris 1905. 8. XV et 497 pg. Mark 3.
- Dennert, E.**, Das chemische Praktikum. 3., vermehrte und verbesserte Auflage. Hamburg 1906. 8. mit Schreibpapier durchschossen. Kart. Mark 1.
- Eder, J. M.**, Ausführliches Handbuch der Photographie. 3., umgearbeitete und vermehrte Auflage. (4 Bände.) Halle 1906. gr. 8. mit zahlreichen Tafeln u. Figuren. — Lieferung 1: SS. 1—48 (v. Band I. Teil 1) mit 1 Tafel. Jede Liefg. Mark 1.
- Enciclopedia**, di Chimica scientifica, tecnologica e industriale, colle applicazioni a tutte le industrie chimiche e manifatturiere, alla medicina, farmacologia, igiene, mineralogia, agricoltura, bromatologia, biologia ecc. Diretta da F. Guareschi. (12—14 volumi.) Vol. IV. Torino 1906. in-4. picc. XI e 1234 pg. c. 13 tavole e figure. Mark 27.
- Vol. I—III. 1900—1904. c. tavole e fig. Mark 102.
- Erdmann, H.**, Lehrbuch der anorganischen Chemie. 4., neu bearbeitete Auflage. Braunschweig 1906. gr. 8. XXIV u. 794 SS. mit 7 farbigen Tafeln u. 303 Figuren. Mark 15.
- Guillet, L.**, Étude industrielle des Alliages métalliques. 2 volumes (texte et atlas de micrographie). Paris 1906. gr. in-8. 1178 et 110 pg. av. 100 planches et 210 figures. Mark 33.
- Hahn, E.**, und **Holfert, J.**, Spezialitäten und Geheimmittel. Ihre Herkunft und Zusammensetzung. 6., vermehrte und verbesserte Auflage, bearbeitet von G. ARENDS. Berlin 1906. 8. IV und 488 SS. Leinenband. Mark 6.
- Handbuch der Anorganischen Chemie**. Unter Mitwirkung von AHRENS, DAWSON, KOPPEL, MIOLATI u. a. herausgegeben von R. Abegg. (4 Bände.) Band III. Abteilung 1. Leipzig 1906. gr. 8. Subskriptionspreis Mark 15. Einzelpreis Mark 17.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften**. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von G. Bodländer und W. Kerp. Für 1904. Heft 7. Braunschweig 1906. gr. 8. SS. 1392—1632. Mark 10.
- John, G.**, und **Sachse, R.**, Lehrbuch der Chemie. Für höhere Lehranstalten bearbeitet. Kleine Ausgabe. Leipzig 1906. gr. 8. VIII u. 434 pg. mit 107 Figuren. Leinenband. Mark 3.

- Kaiser, W.**, Die Technik des modernen Mikroskopes. Leitfaden zur Benutzung moderner Mikroskope für alle praktischen Berufe im Hinblick auf die neueren Errungenschaften auch auf dem Gebiete der Bakterioskopie. 2. umgearbeitete Auflage. Wien 1906. gr. 8. VII u. 614 SS. mit 415 Figuren. Mark 16.
- Kalman, W.**, Kurze Anleitung zur chemischen Untersuchung von Rohstoffen u. Produkten der landwirtschaftlichen Gewerbe und der Fettindustrie. 2. Auflage. Wien 1906. 8. mit 3 Figuren. Mark 4.
- Lauterbach, F.**, Der Kampf des Waides mit dem Indigo. Leipzig 1905. 8. 118 SS. Mark 2.
- Lösener, W.**, Über Trinkwasser u. Wasserversorgungsanlagen. Königsberg 1905. 8. 61 SS. Mark 1,50.
- Lucion, B.**, Elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit flüssigen Metallkathoden. Halle 1906. gr. 8. VIII und 206 SS. mit 181 Figuren. Mark 9.
- Malenković, B.**, Die Holzkonservierung im Hochbaue, mit besonderer Rücksichtnahme auf die Bekämpfung des Hausschwammes. Wien 1906. gr. 8. XV u. 301 SS. mit 39 Figuren. Mark 6.
- Matignon, C.**, Electrometallurgie des Fontes, Fers et Aciers. Paris 1906. 8. 96 pg. av. 37 figures. Mark 4.
- Mossler, G.**, Die Prüfungsmethoden der Pharmacopoea Austriaca ed. VII. Wien 1906. Lex. 8. VII und 336 SS. Leinenband. Mark 10.
- Ostwald, W.**, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2. umgearbeitete Auflage. (2 Bände.) Band II (3 Teile). Teil 3: Verwandtschaftslehre, Teil II. Lieferung 1. Leipzig 1906. gr. 8. SS. 1—264 mit 203 Figuren. Mark 7.
- Pécheux, H.**, L'Oxygène et l'Ozone, les Acides minéraux, l'Ammoniaque, les Vitriols, les Aluns. Paris 1906. 12. 96 pg. av. 33 figures. cart. Mark 1,50.
- Prandtl, W.**, Die Literatur des Vanadiums (1804—1905). Hamburg 1906. gr. 8. 117 SS. Mark 4.
- Remington, J. P.**, The Practice of Pharmacy. 4. edition. Philadelphia 1906. 8. XXV und 1504 pag. with figures. cloth. Mark 30.
- Rolfe, G. W.**, Polaroscope in the Chemical Laboratory. London 1906. 8. with figures. cloth. Mark 8,30.
- Schifferer, A.**, Betriebslaboratorium und Betriebskontrolle für Brauereien. Mit Vorwort von C. J. LINTNER. Berlin 1906. Lex. 8. VIII u. 84 SS. Mark 2,50.
- Schimpf, H. W.**, Systematic Course of qualitative chemical Analysis of Inorganic and Organic Substances. New-York 1906. 8. 163 pag. cloth. Mark 6,30.
- Schmidt, W.**, Tabelle der Atomgewichte aller bekannten, sowie über 30 bisher noch unentdeckter chemischer Elemente, berechnet vermittelst einer theoretischen Atomgewichtsformel. Karlsruhe 1906. Fol. Mark 0,20.
- Sherman, H. C.**, Methods of Organic Analysis. London 1906. 8. cloth. Mark 7,80.
- Stevens, H. J.**, Copper Handbook, covering the History, Metallurgy, Chemistry, Statistics etc. of Copper. Houghton, Mich., 1906. 8. 882 pag. with illustrations. cloth. Mark 25.
- Tower, O. F.**, The Conductivity of Liquids. Methods, results, chemical applications and theoretical considerations. Easton, Pa., 1906. 8. 186 pag. with diagrams. cloth. Mark 9.
- Wohlgemuth, L. M.**, Der Fabrikchemiker, seine Ausbildung und Stellung. Halle 1906. 8. Mark 1.