

Apparate.

Leo Ubbelohde, *Automatische Quecksilberluftpumpe mit abgekürzter Quecksilberhöhe*. Schon vor STOCKS Veröffentlichung (S. 285) konstruierte Vf. die in Fig. 49 abgebildete, von dessen Pumpe sich wesentlich nur durch automatische Wrkg. unterscheidende *Luftpumpe*. Auf das untere Niveau des Hg wirken hier abwechselnd atmosphärischer u. durch eine Wasserstrahlpumpe verminderter Druck, wodurch einmal das Hg in den Stiefel *O* hinein-, das andere Mal herausgesaugt wird. Die Umsteuerung wird dadurch bewirkt, daß eine kleine Hg-Menge in *c* von *U* abgezweigt ist u. mit einem Gegengewicht abwechselnd durch eine einfache Vorrichtung einen Dreiweghahn in Bewegung setzt.

Zur Handhabung der Pumpe gießt man, indem man den Schlauch oben an *c* löst, Hg bis zur Strichmarke an *U*, dann mit Hilfe eines rechtwinklig gebogenen Trichterrohres von *a* aus Hg in das halbkugelige Gefäß unter dem Rückschlagschwimmerventil *f*, bis das Rohr bei *f* 2 bis 3 mm tief in Hg eintaucht. Dann wird die Wippe *W* durch den Haken *b* in der Stellung arretiert, welche die Figur zeigt,

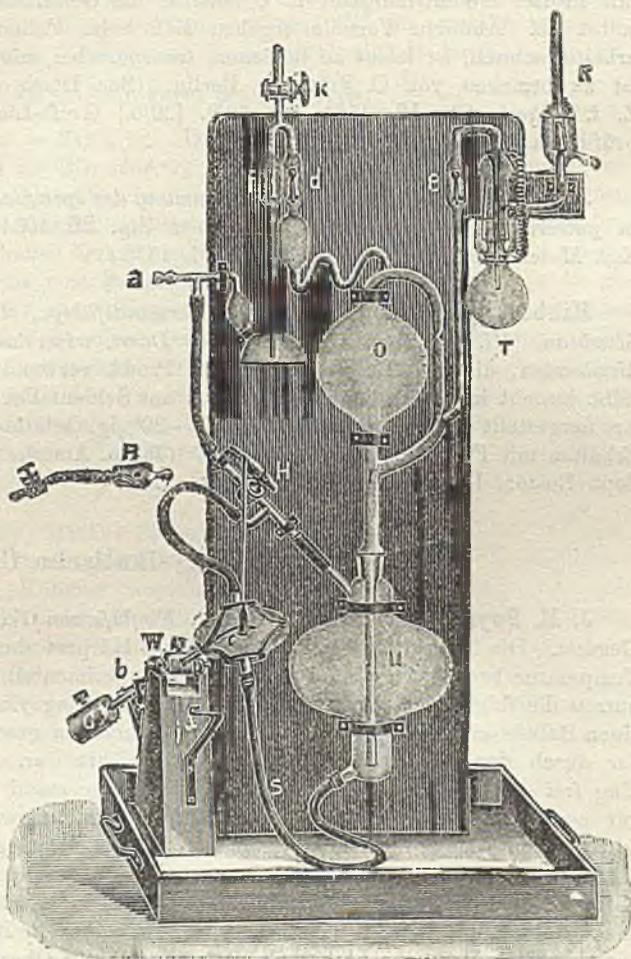


Fig. 49.

welche die Figur zeigt, IX. 2.

u. hernach die Wasserstrahlpumpe bei *a* angeschlossen. Glashahn *H* (durch einen Hebel mit *W* verbunden) ist nun so gestellt, daß die Wasserluftpumpe die Luft in *U* verdünnt; sie verdünnt ebenso die Luft der anderen Teile der Pumpe, und das Hg bleibt in Ruhe. — Nachdem vorevakuirt ist, wird durch Lösen von *b* die Pumpe eingeschaltet und arbeitet nunmehr ohne weitere Wartung. Das Gewicht des Hg in *c* bewirkt Umschlagen von *W*, wodurch *H* so gestellt wird, daß die Wasserstrahlpumpe gegen *U* abgeschlossen ist, u. in dieses Luft tritt. In *O* bleibt aber Vakuum, Hg steigt daher durch *r* in *O* u. treibt die Luft über die Schlangenkapillare, *d* u. *f* zur Vorpumpe; bei *d* u. *e* bleibt das Hg stehen. Infolgedessen ist aber Hg von *c* durch *s* nach *U* nachgeflossen, *W* auf der Seite von *c* erleichtert, *G* zurückbewegt u. *H* so gestellt worden, daß *U* von der Atmosphäre abgeschlossen, aber durch die Wasserstrahlpumpe evakuirt wird. Dadurch fällt das Hg nach *U* zurück, und die Vorgänge wiederholen sich. — Mit dem an *H* angebrachten Schraubenquetschbahn kann der Luft Eintritt so gestellt werden, daß das Hg anfangs mit großer Geschwindigkeit in *O* eintritt, die Geschwindigkeit nimmt dann von selbst ab. Ähnliche Vorteile ergeben sich beim Fallen des Hg. — Die Pumpe arbeitet schnell, ist leicht zu bedienen, transportabel, nimmt wenig Raum ein und ist zu beziehen von C. RICHTER, Berlin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2657—59; Z. f. angew. Ch. 18. 1564—65. 30/9. [30/6.] Groß-Lichterfelde. Kgl. Materialprüfungsamt.)
BLOCH.

J. v. Wrochem, *Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichts fester Körper in pulveriger oder körniger Form.* (Chem.-Ztg. 29. 1034. 30/9. Groß-Lichterfelde. Kgl. Materialprüfungsamt. — C. 1905. I. 1576.)
BLOCH.

Hibbert Winslow Hill, *Eine widerstandsfähige, sterilisierbare, dialysierende Membran.* Vf. beschreibt ein *Verf. zur Darst. widerstandsfähiger, sterilisierbarer Membranen*, die zur Dialyse bakterieller Prodd. verwendet werden können. Dasselbe besteht im wesentlichen darin, daß aus Seidentaffet Formen der gewünschten Art hergestellt werden, die mit heißer 20—30%ig. Gelatinelsg. getränkt u. nach dem Erkalten mit Formalin gehärtet werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1058—60. Sept. Boston. Board of Health. Bacteriol. Lab.)
ALEXANDER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. H. Poynting u. Percy Phillips, *Einfluss von Temperaturänderung auf das Gewicht.* Die Frage, ob das Gewicht eines Körpers durch eine Änderung seiner Temperatur beeinflusst wird, ist noch nicht experimentell entschieden. Die Vff. benutzen die folgende Versuchsanordnung. Ein Messingcylinder (266 g) hing an dem einen Balken einer Wage und tauchte in einen unten geschlossenen Metallcylinder, der durch den Boden der Wage hindurchgeführt war. An dem anderen Balken hing frei ein gleich schwerer Cylinder. Die Wage stand in einem Gefäß, welches gut evakuirt werden konnte. Wurde das Rohr, in welches der erste Cylinder tauchte, von außen mit Dampf geheizt, so traten Schwingungen ein. Die Ursache hierfür wurde jedoch in Konvektionsströmen gefunden, die trotz des minimalen Luftdruckes nicht auszuschließen waren. Die vorgetäuschten Gewichtsunterschiede blieben dieselben, wenn an Stelle des Volleylinders ein Hohleylinder von 58 g benutzt wurde. Daraus geht hervor, daß sie nur auf Oberflächenwirkungen zurückzuführen sind. Die der Differenz von 208 g entsprechende Gewichtsunterschied ist sicher geringer als 0,003 mg oder kleiner als $1:6 \cdot 10^9$ pro Grad C. Bei Kühlung durch fl. Luft waren die auftretenden Änderungen noch geringer, nämlich geringer

als 0,002 mg zwischen 16 u. —186°. Daher ist die Gewichtsänderung wahrscheinlich, wenn überhaupt vorhanden, nicht größer als $1:10^{10}$ pro Grad. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 445—57. 13/9. [12/7.]) SACKUR.

Max Bodenstein und Friedrich Ohlmer, Heterogene katalytische Reaktionen.
 III. *Katalyse des Kohlenoxydknallgases durch Kieselsäure.* KÜHL fand (Z. f. physik. Ch. 44. 385; C. 1903. II. 539), daß die Rk. $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ durch Wasserdampf und durch Porzellan sehr stark katalysiert wird. Die Vf. arbeiten nach derselben Methode (manometrische Verfolgung des Reaktionsfortschritts) in einem App. aus Quarzglas und finden eine noch weit stärkere Katalyse, so daß sie statt bei 570 bei ca. 300° arbeiten müssen, um verfolgbare Geschwindigkeiten zu erhalten. Ist CO im Überschuss, so nimmt die absolute Geschwindigkeit der Rk. etwas ab; bei äquivalenten Mengen CO und O₂ bleibt die absolute Geschwindigkeit während der Dauer der Rk. etwa dieselbe; bei Sauerstoffüberschuss nimmt die absolute Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Verschwinden des CO bedeutend zu. O₂ reagiert also etwa proportional seiner Konzentration, während CO ein starker negativer Katalysator ist. CO₂ ist ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit der Rk. Die Vf.

stellen den Verlauf der Rk. empirisch durch die Formel dar: $\frac{dx}{dt} = k \frac{140 + a - x}{45 + b - x}$,

wo $a = \text{O}_2$, $b = 2\text{CO}$, $x = 2\text{CO}_2$ ist. Die Gleichung gilt auch angenähert bei sehr großen Überschüssen an CO oder O₂. Zehn Grad Temperaturerhöhung vergrößert die Geschwindigkeit der Rk. im Verhältnis 1,8 u. 1,4 : 1. Die Vf. messen die katalytische Wrkg. von Quarzit u. Bergkristall. Bei etwa gleichen Oberflächen und gleichen Gasmengen haben Quarzit und Quarzglas ungefähr die gleiche katalytische Wrkg., während die vom Bergkristall nur $\frac{1}{80}$ ist. Die Frage, ob die gemessene Geschwindigkeit die einer chemischen Rk. oder eines Diffusionsvorganges ist, kann im vorliegenden Falle nicht beantwortet werden. Manches spricht für erstere Annahme. Es ist überraschend, daß CO seine Giftwrkg. auf Katalysatoren auch dann ausübt, wenn es selbst reagierender Bestandteil des Systems ist, und daß die Hemmung so stark ist, daß die Geschwindigkeit der Rk. fast umgekehrt proportional der CO-Menge ist. (Z. f. physik. Ch. 53. 166—76. 19/9. [Apr.] Phys.-Chem. Inst. Univ. Leipzig.) W. A. ROTH-Berlin.

Philip George Gundry, Mittlere Spannung von Elektroden unter der Wirkung von Wechselströmen. Die bisherigen Arbeiten über Elektrolyse mit Wechselstrom und den elektrolytischen Kohärer werden besprochen. Vf. arbeitet nicht mit kleinen Pt-, sondern mit Hg-Elektroden, die reproduzierbar und chemisch eindeutig sind. Ein Wechselstrom von der Frequenz 80—5000 pro Sekunde wird durch einen Elektrolyten zwischen einer sehr großen und einer ganz kleinen Hg-Elektrode hindurchgeschickt; die durch den Wechselstrom erzeugte Gleichstromänderung, resp. EMK.-Änderung und die gleichzeitige Änderung der Oberflächenspannung (Veränderung der mittleren Lage des Meniskus) wird gemessen.

Besteht der Elektrolyt aus $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Hg}_2\text{SO}_4$, so entsteht durch den Wechselstrom infolge der Asymmetrie der Polarisationsänderungen eine scheinbare Verdünnung der Hg-Konzentration in der Nähe der kleinen Elektrode und eine wirkliche Vergrößerung der Ionenkonzentration infolge der Asymmetrie des Wechselstroms. Der scheinbare Effekt entsteht, weil eine Konzentrationsverminderung von einem kleinen Initialwert eine erheblich größere EMK.-Veränderung verursacht, als die gleiche Konzentrationsvergrößerung. Nachwrkg. ist dabei nicht zu erwarten. Vf. berechnet, daß der Gleichstrom im Elektrolyten von der kleinen zur großen Elektrode fließt, dem Quadrat der Wechselstromstärke direkt u. der Schwingungszahl umgekehrt proportional ist; er ist um so größer, je kleiner die Hg-Konzen-

tration an der großen Elektrode ist. Die wirkliche Vergrößerung der Ionenkonzentration durch die Asymmetrie des Wechselstroms zeigt starke Nachwrkg., weil die Stromleitung teilweise von den — rasch diffundierenden — H^+ -Ionen besorgt wird. Bei einer gewissen Gleichstrompolarisation kompensieren sich die Effekte; bei größerer Ionenkonzentration, resp. kleinerer kathodischer Gleichstrompolarisation überwiegt der erste Effekt; bei den im Mefsbereich liegenden Fällen überwiegt indessen der erste. Arbeitet man mit komplexen Salzen, so sind weniger Hg^+ -Ionen vorhanden; auch werden sie aus dem nichtdissociierten Salz mit größerer Geschwindigkeit nachgeliefert als bei einfachen Salzen, wo die Nachlieferung nur durch Diffusion der Ionen stattfindet. Je nach der Konzentration der Hg^+ -Ionen ist die Polarisationskapazität in sehr verschiedener Weise von der Schwingungszahl abhängig. Bei einer mittleren Salzkonzentration ist der erste Effekt um so größer, je kleiner die Konzentration der komplexen Substanz ist. Er ist in erster Linie von der Diffusion des komplexen Salzes abhängig; bei großer Salzkonzentration ist der hervorgebrachte Gleichstrom von der Schwingungszahl des Wechselstroms unabhängig. Der zweite Effekt ist bei Komplexsalzen fast unwirksam, in alkal. Lsg. sogar Null. — Bei irgend einer periodischen Schwankung um $\pm e$ in der Polarisations-EMK. sinkt die mittlere Oberflächenspannung um denselben Betrag, unabhängig von der mittleren Polarisation.

Bei einer mit Hg_2SO_4 gesättigten H_2SO_4 -Lsg. (1 Vol. S. in 10 Vol. W.) wird der erste Effekt vollständig durch den zweiten verdeckt, ähnlich bei 10%iger KJ-Lsg. Genau untersucht werden 0,5- und 1-n. KCN-Lsgg. (Nullpunkt bei 0,36 Volt kathodischer Gleichstrompolarisation, bei kleinerer wird der Reststrom durch Wechselstrom vermindert, bei größerer erhöht.) Vf. arbeitet ohne Gleichstrompolarisation; der Wechselstrom erzeugt einen Gleichstrom im Elektrolyten von der kleinen zur großen Elektrode. Bei schwachem Wechselstrom gilt die von Vf. abgeleitete Formel $I_{Gl} : i\omega e^2 = \text{Konstante}$ besser als bei starken Wechselströmen, bei höherer Frequenz ist die Konstante der Frequenz ω dem Quadrat der Wechselstromdichte proportional, wie die Theorie verlangt. Die Nachwrkg. ist, selbst wenn ein relativ starker Wechselstrom lange durch die KCN-Lsg. hindurchfließt, minimal. Die Gültigkeit der Theorie zeigt, daß die Diffusion des nicht dissociierten Komplexsalzes die Hauptrolle spielt. — Mit normaler K_2S -Lsg. ließen sich nicht so gute Resultate erzielen. — Bei H_2SO_4 steigt die Verminderung der Oberflächenspannung mit steigender Wechselzahl — der Theorie gemäß. Der Effekt nimmt mit zunehmender Schwingungszahl ab; er ist um so größer, je höher die kathodische Gleichstrompolarisation ist; das Gleiche gilt für KJ. Schliesslich stellt Vf. einige Verss. mit 2 sehr verschieden großen Pt-Elektroden in 3-n. H_2SO_4 an. Nur bei sehr starker anodischer oder kathodischer Gasbeladung ist $I_{Gl} : i\omega e^2$ angenähert konstant. Die Veränderlichkeit mit der Frequenz ist kleiner als bei Hg -Elektroden. Eine mögliche Erklärung dafür ist die Annahme, daß der Effekt durch die endliche Bildungsgeschwindigkeit von H^+ aus H_2 hervorgebracht wird; dann müßte er von der Frequenz unabhängig sein. (Z. f. physik. Ch. 53. 177—212. 19/9. Inst. f. phys. Chem. Univ. Göttingen.) W. A. ROTH-Berlin.

N. Schoorl, *Über die Oxydation und die Reduktion*. Vf. sucht aus der Literatur zu beweisen, daß es unmöglich ist, die Oxydationsmittel, und damit auch die Reduktionsmittel, nach ihrer Stärke in eine bestimmte Reihe zu ordnen, um dadurch die Wahl bei ihrer Anwendung zu erleichtern. Von Cocain, Pilocarpin u. Morphin, alle drei mit Chromsäure leicht oxydierbar, reagiert 1. und 2. mit HJO_3 und $Fe(FeCy_6)$ nicht, während 3. reagiert, dagegen liefert 1. und 2. mit $HgCl$ positive Rk., 3. aber nicht. Für die Oxydation von der niederen Oxydstufe zur Peroxydstufe reagiert von den sich sehr nahe stehenden Metallen Ni und Co 1. gegen Na-

Carbonat bei Ggw. von Br und Cl: Ni positiv, Co negativ, 2. gegen Na-Peroxyd in der Wärme: Ni negativ, Co positiv, 3. gegen NaOH und K-Ferricyanid: Ni positiv, Co schwächer, 4. gegen NaOH und Jod: Ni schwächer, Co positiv. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 327—30. 15/9. [April.] Amsterdam. Lab. de chimie de l'Univ.)
LEIMBACH.

W. Jaeger und H. von Steinwehr, *Zur kalorimetrischen Messung von Verbrennungswärmen*. Die Vff. haben 1903 eine elektrische Eichung einer BERTHELOT'schen Verbrennungsbombe beschrieben, bei der ein isoliertes Konstantanband um die äußere Wand der Bombe gelegt war; die hindurchgeschickte Energiemenge wird elektrisch gemessen, die Temperaturerhöhung mit einem Hg- oder mit einem weniger trägen Pt-Thermometer. Daraus ergibt sich der Wasserwert von Bombe + W. + Kalorimeter. Die Frage ist aufgetaucht, ob in dieser — an sich sehr genauen — Eichmethode kein prinzipieller Fehler liegt, da bei der Verbrennung die Wärme aus dem Innern der Bombe stammt, also der Temperatenausgleich und der Temperatursprung zwischen Bombenwand und W. bei Vers. und Eichung ein verschiedener ist. Die Vff. behandeln die Frage mathematisch u. experimentell und finden, daß eventuell für Thermometer und Bombe eine Korrektur für die Trägheit angebracht werden kann, die aber für die Bombe sehr klein und für beide Messungen gleich ist. Der Verlauf der Temperatur-Zeitkurve, der bei Eichung und Vers. verschieden sein kann, kommt nur für die Korrektur wegen des Wärmeaustausches mit der Umgebung in Betracht. Berechnet man den Wasserwert aus den MM. und den spezifischen Wärmen, so müßte für die Trägheit der Bombe korrigiert werden. — Das von STOHMANN zu der PFAUNDLERSchen Formel für den Temperatúraustausch mit der Umgebung hinzugefügte Glied ist nicht allgemein anzuwenden und fällt fort, falls man in engen Intervallen beobachtet und die Beobachtungen richtig bewertet. — Die Genauigkeit bei relativen Messungen mit guten Hg-Thermometern beträgt wegen der unsicheren Kaliberkorrektur 1—2‰, beim Arbeiten mit Pt-Thermometern ca. 0,5‰, die elektrische Eichung kann bis auf 0,5‰ sicher sein. — Bei genauen Messungen muß die Veränderlichkeit der spezifischen Wärmen von W. und Bombe berücksichtigt werden (bei 15° ca. —0,0004 pro Grad für W.; ca. +0,001 pro Grad für Nickelstahl). 4° Temperaturänderung dürften ca. 1‰ ausmachen. Die 15°-Kalorie ist sehr nahe = 4,19 Wattsekunden. Mit Benutzung dieses Wertes unterscheiden sich die Zahlen von FISCHER und WREDE (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1904. 687; C. 1904. I. 1548) von den STOHMANN'schen um nur ca. 2‰. Gegen BERTHELOT bestehen bei Benzoesäure und Naphthalin größere Differenzen. (Z. f. physik. Ch. 53. 153—65. 19/9. Phys. Techn. Reichsanst. Charlottenburg.)
W. A. ROTH-Berlin.

J. B. Goebel, *Modifikation der Van't Hoff'schen Theorie der Gefrierpunkts-erniedrigung*. Die Sublimationswärme des Eises und die Verdampfungswärme des unterkühlten W. werden nach CLAUSIUS berechnet ($R = 1,990\ 61$). Für den *Dampfdruck des W.* in der Nähe von 0° stellt Vf. die Temperaturgleichung auf:

$$p = 0,4600 + 0,032\ 93\ t + 0,001\ 05\ t^2 + 0,000\ 0167\ t^3,$$

für Eis gilt die Formel:

$$p = 0,459\ 96 + 0,037\ 41\ t + 0,001\ 895\ t^2 + 0,000\ 0716\ t^3.$$

Die Verdampfungswärme des Wassers ist zwischen 0 und —2° fast konstant 589,56, die Sublimationswärme des Eises bei 0° 669,78, bei —2° 634,97. Wird diese Veränderlichkeit berücksichtigt, so nimmt die Formel, die den Zusammenhang zwischen Konzentration (c') u. Gefrierpunkts-erniedrigung (Δ) darstellt, die Formen

$c' = 0,54 \Delta - 0,061 \Delta^2 + 0,00154 \Delta^3$ an, während nach VAN'T HOFF einfach $c' = 0,54 \Delta$ ist. Die Formel liefert also kleinere Konzentrationen als die VAN'T HOFFSche. Ältere Beobachtungen von RAOULT und ABEGG für Rohrzucker werden nach der neuen Formel berechnet, ebenso RAOULTS Werte für A., der in konz. Lsgg. associiert. Nimmt man nur B. von Doppelmolekeln an, so gilt nach der neuen Formel das Massenwirkungsgesetz angenähert $\frac{c_2}{c_1^2} = 0,25$. Schliesslich werden JAHNS Messungen an KCl (Z. f. physik. Ch. 50. 153; C. 1905. I. 203) neu berechnet. Nimmt man das einfache Massenwirkungsgesetz als gültig, aber die molekulare Gefrierpunktserniedrigung als mit der Depression variabel an, so folgt ein konstanter Wert von K , der Dissociationskonstante für $\frac{1}{3}$ - $\frac{1}{16}$ -n. Lsgg. ($K = 0,32$), dann sinkt K auf ca. 0,25 ($\frac{1}{30}$ -n.). Das gleiche Verhalten zeigen sämtliche von JAHN untersuchten Elektrolyte. Für sehr verd. Lsgg. geht die Formel des Vfs. in die VAN'T HOFFSche über; für solche Lsgg. gilt also das ARRHENIUSsche Gesetz betreffend die Abhängigkeit des Dissociationsgrades von der elektrischen Leitfähigkeit. (Z. f. physik. Ch. 53. 213—24. 19/9. [Juli.] Mainz.) W. A. ROTH-Berlin.

Ernst Beckmann, *Zur Anwendung der Dampfstrommethode für die Bestimmung von Molekulargewichten bei höheren Temperaturen.* Vf. bespricht die Vorschläge, die seit 1903 zur Verbesserung der Dampfstrommethode gemacht sind. Er hat selbst seinen alten App. (Z. f. physik. Ch. 44. 164; C. 1903. II. 273) vereinfacht, so daß er jetzt nur noch zwei Schläffe trägt, einen zum Einsetzen des Thermometers, einen zweiten für den Kühler; letzterer Schliß ist dreifach durchbohrt, um das Destillat je nach Bedarf nur in das Siederrohr, nur in den Dampfmantel oder in beide zurücktropfen zu lassen. Gut angefertigte Apparate sind bis 200° verwendbar, wenn man langsam anheizt u. den App. durch einen oben abzudeckenden Luftmantel schützt. Vf. findet folgende molekulare Erhöhungen: für 100 ccm Benzol 29,7°, für 100 g Bzl. 24,3°, für 100 ccm Phenol 34,3°, für 100 g Phenol 33,0°. Oberhalb 200° (Chinolin, H₂SO₄) ist der App. nicht mehr benutzbar. Für dies Temperaturgebiet modifiziert Vf. einen App. mit Dampflocke von J. F. ELJKMAN, bei dem aber der Dampfentwickler nicht verschlossen ist, und der auch andere Fehlerquellen enthält. Die Dampflocke mit Siederrohr ruht auf Asbest in einem oben verschlossenen, mit seitlichem Kühlertubus versehenen Dampfentwickler. Die am Thermometer kondensierte Fl. wird mittels einer Schleife aus Asbest, welche die innere Wand des Dampfentwicklers berührt, in den Dampfentwickler abgeleitet, so daß sie nicht in das — oben offene — Siederrohr fließt. Die Dampflocke berührt im unteren Teil fast die Wand des Dampfentwicklers. Oben ist der Dampfentwickler auf eine gewisse Strecke ausgebaucht, um den Dampfmantel zu vergrößern. Der Rückfluschkühler enthält in seinem unteren Teil eine kleine, warzenförmige Ausbuchtung, in der sich bei hochsiedenden, nicht ganz reinen oder nicht unzers. siedenden Lösungsmitteln das anfangs aufdestillierende W. unschädlich kondensiert. Zur Niveaublesung enthält das Thermometer in seinem unteren Teil eine Milchglasskala. Die Substanz wird mittels eines langstieligen Glaslöffels eingeführt. Auch bei diesem App. erhält man bei lebhaftem Sieden die richtigsten Werte. Bei dem App. mit Dampflocke tritt leicht Überhitzung der Dämpfe auf. Konstantes Sieden ist kein Kriterium für richtiges Sieden. Namentlich bei den höher siedenden Fl. ist das Arbeiten mit dem Stromapp. mit Dampflocke weit unsicherer wie das direkte Heizen mit Pt-Tetraedern. Man bestimmt am besten den Fehler des Glockenapp., der durch ungenügendes Erhitzen verursacht wird, und korrigiert demgemäß. Bei Substanzen, die dem Lösungsmittel gegenüber relativ flüchtig sind, sind Apparate mit Rückfluß in den Dampfentwickler unbrauchbar. (Z. f. physik. Ch. 53. 137—50. 19/9. [9/6.] Leipzig.)
W. A. ROTH-Berlin.

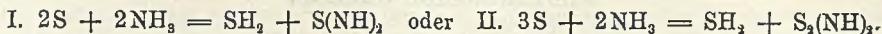
Anorganische Chemie.

Ugo Grassi, *Die Emanationen des Radiums vermehren die Leitfähigkeit des Wassers*. Vf. mißt auf ca. 1‰ genau. Das W. wird nach Zusatz von H_2SO_4 und $KMnO_4$ aus einem Sn-Kühler in das Gefäß aus Jenaer Glas mit blanken Pt-Elektroden destilliert. H_2 , der mit Emanation von 2 mg $RaBr_2$ beladen ist, streicht durch das W. Das Durchgehen von H_2 erniedrigt die Leitfähigkeit (in 3 Tagen auf etwa den dritten Teil des Anfangswertes: bis auf 1×10^{-7} bei 23°). Nach dem Aufhören des H_2 -Stromes steigt das Leitvermögen rasch. Nach ca. 2 Wochen Durchspülen mit emanationshaltigem H_2 ist das Leitvermögen verdreifacht (von $3,01 \times 10^{-7}$ auf $1,09 \times 10^{-6}$). Einer Entw. von Br ist diese Erhöhung nicht zuzuschreiben. Der Anstieg ist vorhanden, auch wenn die Emanation mit $AgNO_3$ -Lsg. gewaschen wird. Vf. will den Einfluß der Emanation auf schwache Elektrolyte prüfen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 281—84. [3/9.*] Lab. di Fis. R. Ist. di Studi Sup. Florenz.) W. A. ROTH-Berlin.

V. H. Veley und J. J. Manley, *Brechungsexponenten von Schwefelsäure*. Infolge der Abweichungen älterer Bestst. voneinander haben die Vf. Neubestimmungen von Brechungsexponenten u. Dispersionskonstanten, besonders an konz. Schwefelsäuren vorgenommen. Die Konzentrationen wurden aus den DD. berechnet. Das Spektrometer mit Quarzprismen war dasselbe, das in den früheren Unters. benutzt worden war (Proc. Royal Soc. London 69. 86; C. 1902. I. 7). Mit diesem wurden die Brechungsexponenten für die D-Linie und die 3 Wasserstofflinien H_α , H_β und H_γ bestimmt, mit einem möglichen Fehler einer Einheit in der 6. Decimale bei Säuren unter 90‰ und einer Einheit in der 5. Stelle bei Säuren über 90‰. Die Verss. wurden mit sehr reiner S. u. die Verdünnungen mit sehr reinem W. ausgeführt und auf 15° C. extrapoliert. Bei der Prüfung derselben ergab sich, daß Spuren gel. CO_2 den Brechungsexponenten des W. vermindern. Der Brechungsexponent der H_2SO_4 steigt linear bis zu einer Konzentration von 76‰, dann etwas langsamer bis zu seinem Maximum bei 85,5‰; dann sinkt er sehr stark, zwischen 94 u. 100‰ wahrscheinlich in einer hyperbolischen Kurve. Dem Maximum u. ebenso dem des ersten Koeffizienten der CAUCHYschen Formel entspricht ungefähr die Zus. $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (84,48‰). Die LORENTZsche Konstante $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$ ist bis zu 90‰ eine lineare Funktion der Konzentration. Dasselbe war für HNO_3 gefunden worden, ein Unterschied besteht nur in dem Zahlenwerte der Konstanten. Zwischen 95 und 98‰ zeigt die entsprechende Kurve sehr starke Unregelmäßigkeiten, wie sie auch bei der D. und den übrigen physikalischen Eigenschaften in diesem Gebiete auftreten. Die Änderung der LORENTZschen Konstante ist entgegengesetzt der Änderung der D. Diese Ergebnisse machen es wahrscheinlich, daß die S. von der Zus. H_2SO_4 nicht als chemisch einheitlicher Stoff, sondern als Mischung verschiedener Molekelsorten aufzufassen ist. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 469—87. 13/9. [6/4.*].) SACKUR.

Otto Ruff u. Emil Geisel, *Das Sulfammonium und seine Beziehungen zum Schwefelstickstoff*. (Vgl. MOISSAN, C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 510; C. 1901. I. 773.) Reagiert ein Element mit fl. NH_3 ohne Entw. von H oder N (S, Alkali- und Erdalkalimetalle), so läßt sich analog dem Vorgang beim W. eine Addition an das N-Atom des NH_3 oder die B. von Verbb. mit H und eines äquivalenten Teiles mit dem Rest NH erwarten. Die Vf. studierten die Einw. von Schwefel auf fl. Ammoniak; nach ihrer Auffassung mußte das Prod. Sulfammonium entweder eine

Additionsverb. von S an den Ammoniak-N sein oder ein Gemisch von H_2S u. einer S-N-Verb. vorstellen, z. B. ein Thiodiimid oder Dithiodiimid:

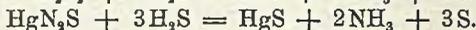
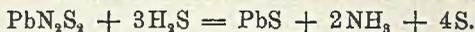


Das Resultat ihrer Unterss. ist, dafs beim Auflösen von S in verflüssigtem NH_3 und bei der B. des sogen. Sulfammoniums sich eine umkehrbare Rk. etwa nach folgendem Schema vollzieht: $10S + 4NH_3 \rightleftharpoons 6SH_2 + N_4S_4$. Wird die Schwefelammoniumkonzentration verringert (Fällen des H_2S mittels AgJ), so verläuft die Rk. von links nach rechts; wird die Schwefelammoniumkonzentration erhöht (Eindunsten der Lsg.), so erfolgt sie von rechts nach links. Aus dem Rückstand läfst sich nach einer von den Vf. angegebenen Methode *Schwefelstickstoff* gewinnen (neue Synthese dieser Verb.). Dieser kann jetzt auch entstanden gedacht werden durch NH_3 -Austritt

aus S-N-Verbb., z. B.:  (oder aus dem Gemisch von Thiodiimid

und Dithiodiimid), wie ein Anhydrid aus dem Säurehydrat entsteht. — Die Umkehrung der oben geschilderten Rk. läfst sich erreichen, wenn man eine Lsg. von N_4S_4 in verflüssigtem NH_3 mit H_2S behandelt. — Die purpurblaue Farbe der Sulfammoniumlsg. ist wahrscheinlich auf eine kolloidale Lsg. elementaren Schwefels zurückzuführen, deren Existenz an die Ggw. von Schwefelammonium geknüpft ist; bei Überschufs von letzterem tritt Entfärbung ein, offenbar infolge der B. von Polysulfid.

Aus dem experimentellen Teil sei hervorgehoben: *Silberjodid* löst sich leicht in fl. NH_3 und läfst sich in dieser Lsg. mit $(NH_4)_2S$ umsetzen; die Lsg. von S und von N_4S_4 in fl. NH_3 ist orangerot. — Nur aus konz. ammoniakalischen Sulfammoniumlsgg. läfst sich *Dithiodiimidblei* gewinnen. Enthält die Lsg. auch AgJ , so fällt daneben eine weisse *Verb.*, $PbJ_2 \cdot 2AgJ \cdot 5NH_3$, aus, die rein erhalten wird durch Vermischen von Lsgg. von PbJ_2 u. AgJ in fl. NH_3 , welche ihr NH_3 an der Luft verliert und dabei gelb wird. — Sulfammonium entsteht auch aus Dithiodiimidblei und Thiodiimidquecksilber, NH_3 und wenig H_2S .



Reiner, fl. H_2S reagiert mit N_4S_4 ebenfalls unter S-Abscheidung, aber nur oberflächlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2659—67. 30/9. [15/7.] Danzig. Anorg. u. elektrochem. Lab. d. techn. Hochschule.) BLOCH.

A. Ssaposchnikow, *Eigenschaften der Salpeterschwefelsäuregemische* (vergl. S. 381). Vf. untersucht Gemische von 100%iger H_2SO_4 mit HNO_3 von der D. 1,40 (wie früher von den D.D. 1,48 und 1,52), da auch diese schwächeren Gemische vielfach zur Nitrierung gebraucht werden. Der Dampfdruck bei 25°, die Zus. der Dämpfe, das Leitvermögen und die D.D. werden bestimmt u. graphisch als Funktionen der Zus. dargestellt. Der Dampfdruck der reinen HNO_3 von der D. 1,40 beträgt nur 1,9 mm und steigt bei H_2SO_4 -Zusatz bis 23,4 mm (ca. 60% H_2SO_4), dabei wächst der N-Gehalt der Dämpfe von 19,3% bis 22,6%: die wasserentziehende H_2SO_4 vermehrt die Moleküle der freien HNO_3 . Bei weiterem H_2SO_4 -Zusatz sinkt der Dampfdruck rasch, während der N-Gehalt höher steigt, als der Formel HNO_3 entspricht: N_2O_5 -B. Zur Nitrierung in der Praxis sind HNO_3 - H_2SO_4 -Gemische, deren Dampfdruck bei Wasserzusatz erheblich sinkt, nicht anwendbar. Bei einer Zus. des Gemisches von ca. 13% HNO_3 , 80% H_2SO_4 , 7% W. erhöht Wasserzusatz den Dampfdruck, da er die dehydratisierende Wrkg. der H_2SO_4 , die hier schon zur B. von N_2O_5 führt, aufhebt. Solche und ähnliche Gemische sind zur Nitrierung geeignet. — Die D. der Gemische steigt zu einem schwachen Maximum 1,8615 bei ca. 90% H_2SO_4 und sinkt für reine H_2SO_4 auf 1,8441 wieder ab. Das Leitvermögen sinkt

bei H_2SO_4 -Zusatz regelmäßig bis zu einem Minimum (25% HNO_3), steigt zu einem schwachen, mit dem Maximum der D. zusammenfallenden Maximum an, um zu dem relativ geringen Wert für reine H_2SO_4 zu fallen. — Vf. bestimmt schliesslich bei 15° von einer Serie von reinen HNO_3 -W.-Gemischen (D. = 1,400—1,510) die Tension und die Zus. der Dämpfe. Die Dampfdruckkurve ist stark konkav und liegt stark unter der Verbindungslinie HNO_3-H_2O , was anzeigt, dass Wasserzusatz eine bedeutende Verringerung der Anzahl der freien HNO_3 -Moleküle hervorruft. Der Zusatz der ersten 35% W. erniedrigt den Dampfdruck um 80—90% des Dampfdrucks der reinen HNO_3 . Daher kann auch die stärkste, reine HNO_3 nicht zur Nitrierung dienen, sondern es muss ein wasserentziehendes Mittel, wie H_2SO_4 , zugesetzt werden. (Z. f. physik. Ch. 53. 225—34. 19/9. Chem. Lab. Artill.-Akad. St. Petersburg.)
 W. A. ROTH-Berlin.

W. P. Jorissen, *Oxydation von Phosphor*. Im gleichnamigen Referat lies auf S. 878, Zeile 7 von unten THOMSON statt THOMSEN u. streiche MELLER (MELLOR). Zeile 2 von unten ersetze zunimmt durch abnimmt. Der Satz der Zeilen 2—5 auf S. 879 ist durch den folgenden zu ersetzen: Wenn die Konzentration des O_3 vermehrt wird, muss nach dem Vf. auch die Ionenzahl vergrößert, nach SCHENCK erniedrigt werden, und nach SCHENCKs Schlusfolgerung müsste in der Nähe der Druckgrenze für O_3 die Konzentration des O_3 beträchtlich sein, was nicht mit den Tatsachen übereinstimmt. (Nach brieflicher Mitteilung.)
 MEUSSER.

William Crookes, *Bildung von Diamanten*. Die kritische Temperatur eines Stoffes ist etwa das 1,5-fache seines Kp., demnach müsste die kritische Temperatur des C etwa 5800° absolut sein. Das Verhältnis von kritischer Temperatur zum kritischen Druck ist niemals $< 2,5$. Der maximale kritische Druck für C ist daher $\frac{5800}{2,5} = 2320$ Atmosphären. C und As sind die einzigen Elemente, deren F. oberhalb des Kp. liegen. Der F. des C dürfte etwa bei 4400° liegen. Nach der RANKINE-VAN DER WAALSschen Formel ist für den F. $\log P = 10,11 - \frac{39210}{T}$. Demnach gehört zu dem F. 4400° der Druck 16,6 Atmosphären.

Durch Explosionsverss. in Stahlzylindern hat ANDREW NOBLE einen Druck von 8000 Atmosphären und eine Temperatur von 5400° erreicht. Hier sind die Bedingungen zur Entstehung künstlicher Diamanten aus fl. C gegeben. Die Unterss. der Rückstände, welche Vf. Sir A. NOBLE verdankt, nach der Analysenmethode MOISSANS ergab einen kristallinen Stoff, welcher Siliciumcarbid wie Diamant enthalten konnte. Diese wurde im Pt-Tiegel mit Kaliumbifluorid und etwas Salpeter, einer Mischung, die Siliciumcarbid leicht und Diamanten schwer angreift, geschmolzen. Die chemische und kristallographische Unters. stimmte darin überein, dass der nicht angegriffene Rückstand tatsächlich aus Diamant bestand. (Proc. Royal. Soc. London 76. Serie A. 458—61. 13/9. [20/7.*])
 SACKUR.

G. T. Beilby u. H. N. Beilby, *Einfluss von Phasenänderungen auf die Zugfestigkeit duktiler Metalle*. Von dem einen der Vff. ist nachgewiesen worden, dass duktile Metalle in einer kristallinen Phase C und einer amorphen A vorkommen, zwischen denen ein Umwandlungspunkt existiert. A entspricht dem gehärteten Zustand (Philos. Mag. [6] 8. 2581; C. 1904. II. 758). Beim Ausziehen zu Draht verschwindet die kristallinische Struktur, und es bleibt ein inniges Gemenge beider Phasen übrig. Bei der galvanischen Auflösung löst sich A vor C auf. Von den verschiedenen Methoden des Drahtziehens wurden diejenigen zu den endgültigen Verss. benutzt, welche die zugfestesten Drähte lieferten. An diesen wurde die Zug-

festigkeit durch Streckung mit einem Wassergewicht gemessen. Die untersuchten Drähte bestanden aus sehr reinem *Gold*, *Silber* und *Kupfer*. Beim Strecken eines Drahtes nimmt seine Zugfestigkeit zunächst bis zu einem Maximum zu und fällt dann langsam ab. Als maximale Zugfestigkeit ergab sich für Au bei gewöhnlicher Temperatur 15,6 Tonnen pro Quadratzoll; für Ag entsprechend 25,7 u. für Cu 28,4. Beim Kp. von fl. Luft betragen diese Werte 22,4, 34,4 und 36. Bei gewöhnlicher Temperatur betrug die Streckung nur 0,5—1%, entsprechend einer geringen Zusammenziehung des Durchmessers an der Bruchstelle, beim Kp. der fl. Luft jedoch 11—12%, u. gleichzeitig war der Durchmesser des Drahtes in dessen ganzer Länge verringert.

Interessant ist die Betrachtung der Bruchflächen. Bei Cu zeigt sich, daß der innere Kern zuerst reißt, wahrscheinlich infolge der Okklusion von kleinen Gasblasen. Ag verhält sich ähnlich, Au dagegen enthält keine Gasblasen, sondern seine Bruchfläche besitzt das Aussehen einer viskösen Fl. Die Bruchflächen werden durch Photogramme erläutert. Die Dicke der benutzten Drähte war 0,5—0,3 mm. (Proc. Royal. Soc. London 76. Serie A. 462—68. 13/9. [20/7.]) SACKUR.

J. Geest, *Magnetische Doppelbrechung von Natriumdampf*. Wesentlich ausführlichere Darst. als *Physikalische Ztschr.* 6. 166; C. 1905. I. 1074. Doch hat das Neue in erster Linie physikalisches und mathematisches Interesse. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 10. 291—335. Physikal. Inst. Univ. Amsterdam.) W. A. ROTH-Berlin.

Joseph H. Goodwin, *Elektrolytisches Calcium*. Zur elektrolytischen Herst. von Calcium aus CaCl_2 benutzt Vf. als Anode ein hohes cylindrisches Gefäß aus Achesongraphit, auf dessen Boden kupferne Kühlröhren, durch Asbest von dem Graphit isoliert, so gelegt sind, daß sie die unterste Schicht des CaCl_2 am Schmelzen hindern. Die Kathode ist ein $\frac{5}{8}$ -zölliger Eisenstab, der durch eine Schraube beliebig gehoben und gesenkt werden kann. An dem Eisenstab scheidet sich das Ca-Metall ab, übernimmt dann selbst die Rolle der Kathode und kann dadurch leicht in unregelmäßigen Cylindern bis zu 4 cm Durchmesser erhalten werden, daß man in entsprechendem Maße den Eisenstab mittels der Schraube hebt und damit das abgeschiedene Ca, vor Oxydation durch einen CaCl_2 -Überzug geschützt, aus der Schmelze zieht. In 6 Verss. wurde im Durchschnitt mit 17,7 Volt u. 163 Amp. 26,6% Stromaubeute an metallischem Ca erzielt, im Maximum 41,2% mit 19 Volt und 160 Amp. in 6 Stunden. Die Zus. des so gewonnenen Ca war 0,03% Si, 0,02% Fe, 0,03% Al, 98,00% Ca, 0,11% Mg, 0,90% Cl, 0,91% O (durch Rechnung). Eines der Ca-Stücke war 56 cm lang und hatte einen Durchmesser von 3,2—8 cm bei einem Gewicht von 295 g. Grundbedingungen für einen günstigen Verlauf des Prozesses sind 1. das rasche Hochziehen des gebildeten Metalls und 2. die Einhaltung enger Temperaturgrenzen. Das Bad muß heiß genug sein, um das Metall geschmolzen und nicht schwammig niederzuschlagen, und kalt genug, um es auf der Kathode fest werden zu lassen, damit man es, ohne daß es bricht, herausziehen kann.

Ein Vers., in einer gut gereinigten Eisenröhre mehrere Ca-Stücke zusammenschmelzen, führte beim Abkühlen zu schönen, rotvioletten, kubischen Kristallen von der $D^{26.1}$ 1,5425 und folgender Zus.: 0,03% Gangmasse, 0,77% SiO_2 , 0,46% Fe_2O_3 , 0,77% Al_2O_3 , 91,28% Ca, 0,11% Mg, 1,28% Cl, Spuren C, Spuren N, 5,3% O (durch Rechnung). Die Kristalle waren sehr weich und ließen sich papierdünn hämmern, dabei öfters explodierend. Geschnitten zeigten sie hohen Glanz und waren auf der Schnittfläche nicht ganz silberweiß, sondern etwas gelblich. Das Metall kann, ohne zu verbrennen, in der Bunsenflamme zur Rotglut erhitzt werden. Gegen Asbest, Backstein oder Zement geblasen und erhitzt, verbrennt es

mit glänzend weißem Licht ähnlich Mg, durch Erhitzen auf Rotglut und Eintauchen in W. wird es nicht gehärtet, bei 300—400° ist es weich wie Blei. Kalt wird eine glänzende Ca-Oberfläche an der Luft rasch trüb, heiß aber kann das Metall gefeilt und poliert werden und bleibt glänzend. D²⁰: 1,5446. Spezifischer Widerstand bei 0° 3,43 mikrohm pro ccm. Temperaturkoeffizient 0,00457. Relative Leitfähigkeit nach Fläche und Länge 45,1, nach Gewicht und Länge 100,0 in SIR ROBERTS-AUSTENS relativer elektrischer Leitfähigkeitstafel. Danach ist Ca der fünftbeste Leiter, nur noch von Ag, Cu, Au und Al übertroffen. Spannkraft 612 kg pro qcm. Die Verlängerung beträgt für 1 cm 23%, 2 cm 15%, 3 cm 11%, 5 cm 6,6%. Ca ist härter als Na, Pb und Sn, beinahe so hart wie Al, aber weicher als Zn, Cd und Mg. (Proceedings American Philosophical Society 43. 381—92. [4/11. 1904.]* Univ. of Pennsylvania. JOHN HARRISON Lab. of Chemistry. Sep. vom Vf.)

LEIMBACH.

Charles Lathrop Parsons, *Atomgewicht von Kohlenstoff und Beryllium*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1204—6. — C. 1905. II. 956.) MEUSSER.

Rudolf Ruer u. Max Levin, *Zirkonschwefelsäuren*. RUER hatte aus dem Verhalten des neutralen Zirkonsulfats in wss. Lsg. erkannt, daß es richtiger als Zr-Schwefelsäure zu bezeichnen sei (Z. f. anorg. Ch. 42. 87; C. 1905. I. 211). Neue Beobachtungen haben ergeben, daß es noch an H₂SO₄ ärmere Zr-Verbb. gibt, die analoge Konstitution haben.

I. ZrOCl₂ + 8 aq. beim Kochen mit verd. H₂SO₄. Früher war gezeigt worden, daß ein Zusatz von 2 Mol. H₂SO₄ zu 1 Mol. ZrOCl₂ + 8 aq. erforderlich ist, um die Rk. des letzteren mit Oxalsäure oder deren NH₄-Salz zu verhindern. Jetzt hat sich herausgestellt, daß schon eine geringere Menge H₂SO₄ hierzu genügt, wenn man je 1 Mol. Oxychlorid mit je 1 Mol. H₂SO₄ kurze Zeit erhitzt hat. Das Ausbleiben der Rk. mit Oxalsäure beweist, daß die größte Menge des Zr als komplexes Anion gel. ist. Kocht man mit weniger H₂SO₄ als vorstehendem Verhältnis entspricht, so entsteht ein weißer Nd., der im Mittel auf 1 ZrO₂, ⁵/₈ SO₃ enthält.

II. Sogen. I. basisches Zr-Sulfat. Die Vff. erhielten diese Verb. durch Eintragen von Zr-Hydroxyd in eine wss. Lsg. des neutralen Zr(SO₄)₂ unter Erwärmen auf dem Wasserbade, bis sich nichts mehr löste. Die filtrierte Lsg. enthielt viel mehr ZrO₂, als der Formel ZrOSO₄ entspricht. Für die Best. des H₂SO₄ empfiehlt es sich, das Zr vorher mit NH₃ auszufällen, es auszuwaschen und nochmals zu fällen. Die auf dem Wasserbade entstandene Zr-Sulfatlsg. reagiert sauer, enthält also das Salz hydrolytisch gespalten u. ist teilweise kolloidal. Der durch Zusatz von n. HCl entstandene Nd. ist identisch mit dem durch Kochen mit verd. H₂SO₄ in I. erhaltenen. Die Lsg. des basischen Sulfats gab beim Verdünnen keinen Nd., ebenso nicht mit Oxalsäure oder deren NH₄-Salz. Die geringe Trübung auf Zusatz der letzteren rührt wahrscheinlich von Spuren kolloidalen Zr-Hydroxyds her. Der kolloidale Bestandteil der Lsg. besteht aber im wesentlichen aus basischem Zr-Sulfat. Das Ausbleiben der Oxalsäurerk. deutet an, daß der Hauptanteil des gel. Elektrolyten das Zr mit Sulfat im Anion enthält. Die Zus. der vermuteten Zr-Schwefelsäuren läßt sich nicht angeben. Eine Entscheidung über den Charakter des Zr in den Zr-Schwefelsäuren erscheint ebenfalls nicht möglich. Ebenso kann man nicht sagen, ob im neutralen Sulfat das Zr als Metalloid vorhanden ist. Wenn beim Kochen einer Lsg. von neutralem Zr-Sulfat Zr-reichere Zr-Schwefelsäure gebildet wird, dann muß wegen des Auftretens freier H₂SO₄ die Leitfähigkeit der Lsg. zunehmen. Diese Schlusfolgerung wurde experimentell bestätigt. (Z. f. anorg. Ch. 46. 449—55. 18/8. [12/7.] Göttingen. Inst. f. anorg. Ch. d. Univ.) MEUSSER.

Rudolf Ruer, *Zirkonoxchlorid als Mittel zum Nachweis der Zirkonerde*. Als Mittel zur raschen und sicheren Identifizierung der Zirkonerde, welches eine Äquivalentgewichtsbest. entbehrlich macht, empfiehlt Vf. $ZrOCl_2 + 8aq.$ Den aus der zu untersuchenden Lsg. durch NH_3 gefällten Nd. trennt man vom Filter und löst ihn in HCl . Muß man wegen ungenügender Menge auf dem Filter lösen, so ist Filtration der entstandenen Lsg. notwendig, weil h. HCl in Ggw. von Zr -Chlorid das Filtrierpapier angreift. Die erhaltene Lsg. dampft man fast zur Trockne ein, den Rückstand nimmt man mit wenig W. auf und gibt in der Kälte tropfenweise konz. HCl hinzu. Dadurch fällt bei Ggw. von Zr ein Nd. von $ZrOCl_2$. Wird derselbe durch Erwärmen wieder in Lsg. gebracht, so kristallisieren nach einiger Zeit seideglänzende Nadeln von $ZrOCl_2 + 8aq.$, welche u. Mk. als charakteristische Prismen namentlich beim Parallelvers. mit reinem $ZrO_2Cl_2 + 8aq.$ immer erkannt werden. Bei Anwesenheit von Metazirkonsäure erhitzt man mit konz. H_2SO_4 , fällt mit HH_3 u. verfährt wie beschrieben. Der Vers. gelingt auch in Ggw. von $AlCl_3$ und $FeCl_3$.

Zu einer Bemerkung HAUSERS (Z. f. anorg. Ch. 45. 185—204; C. 1905. II. 101) erwidert Vf., dafs er sich eine Kritik der Angaben HAUSERS betreffs der Brauchbarkeit des von diesem aufgefundenen basischen Sulfats zur Darst. einer Zr -Erde nicht erlauben habe. Er (Z. f. anorg. Ch. 45. 282; C. 1905. I. 660) habe nur die Angaben HAUSERS betreffs der Eigenschaften des $ZrOCl_2$ kritisiert. (Z. f. anorg. Ch. 46. 456—59. 18/9. [12/8.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem.) MEUSSER.

I. Bellucci und E. Clavari, *Über das höhere Oxyd des Nickels*. Über die höheren Oxyde des Nickels bestehen in der Literatur verschiedene, vielfach widersprechende Angaben. Auf Grund ihrer Unterss., denen sie einen Überblick der bisher erschienenen diesbezüglichen Arbeiten vorausschicken, folgern Vff., dafs das Nickel nur ein höheres Oxyd der Formel NiO_3 bildet, und dafs die vielfach behauptete Existenz eines Sesquioxyds, Ni_2O_3 , ausgeschlossen werden muß.

Experimenteller Teil. Reines kristallisiertes $NiSO_4$ wurde mit verschiedenen Oxydationsmitteln (Persulfaten, Hypochloriten, Hypobromiten, Brom, elektrolytischem Chlor) unter verschiedenen Bedingungen der Temperatur u. Verdünnung, aber stets in (durch KOH oder K_2CO_3) deutlich alkal. gemachter Lsg. behandelt. Eine Reihe von Verss. zeigte, dafs das höhere Oxyd beim Trocknen an der Luft oder über Entwässerungsmitteln O verliert. Die Bestst. selbst wurden an den noch feuchten frischen Proben vorgenommen, und bestanden in der Ermittlung des Verhältnisses von $N:O$. Dabei ergab sich: I. Dasselbe Oxydationsmittel liefert, sowohl in der Wärme wie bei gewöhnlicher Temperatur fast dieselben Zahlen für das Verhältnis $Ni:O$; bei 0° fielen diese weit höher aus. Der Oxydationsgrad hängt daher, unter gleichen anderen Bedingungen, von der Temperatur ab, bei der man die Oxydation ausführt. — II. Auf den Grad der Oxydation ist, außer der Natur des Oxyationsmittels, auch die Schnelligkeit des Oxydationsverlaufes von Einfluß. Die niedrigsten Zahlen wurden erhalten, wenn der Nd. lange in Berührung mit dem Überschufs des Oxydationsmittels blieb. — III. Keines der angewandten Oxydationsmittel führte zur B. eines Oxyds Ni_2O_3 . — IV. Bei der Oxydation mit Brom bei Ggw. von überschüssigem K_2CO_3 bei der Temperatur des schm. Eises und beim Waschen mit konz. K_2CO_3 -Lsg. wurden Zahlen 10:19,07 (Theorie für NiO_3 , $Ni:O = 10:20$) erhalten, die auf das Oxyd NiO_3 hinweisen, dessen Existenz bisher nur von DUFEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences 123. 495) angenommen worden ist. — V. Dieses Dioxyd verliert sehr leicht Sauerstoff und bildet, je nach den Bedingungen, verschiedene Körper, denen man aber keine bestimmten Formeln zulegen kann, wie man es vielfach versucht hat. — VI. Auch ein etwaiger Körper Ni_2O_3 bildet nur einen Zwischenzustand, da er beim Trocknen über $CaCl_2$, bei 100° oder auch an der Luft in nie-

dere Oxydationsstufen übergeht. — VII. Das auf trockenem Wege durch Erhitzen des Nitrats, Chlorats etc. angeblich erhaltene Sesquioxyd hat bei der Analyse immer, auch den früheren Forschern, zu niedrige Werte ergeben; das höhere Oxyd entspricht nur der Formel NiO_3 , analog den Oxyden des Pd und Pt. Ni verhält sich demnach anders als Co, dessen Oxyd, Co_2O_3 , auch bei 100° unzers. getrocknet werden kann. Die in der Literatur beschriebenen Oxyde Ni_2O_3 u. Ni_3O_4 sind als Gemische von NiO , mit NiO anzusehen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 234—42. 20/8. Rom. Allgem. chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Breslau.

Williams Huggins und Lady Huggins, *Über das Spektrum des spontanen Leuchtens des Radiums. Teil 3. Strahlung in Wasserstoff.* (Forts. von Proc. Royal Soc. London 72. 196. 409; C. 1903. II. 708; 1904. I. 12.) Die Vf. hatten früher gefunden, daß das von RaBr_2 ausgehende Licht hauptsächlich das Stickstoffspektrum gibt. Sie untersuchen nun photographisch das Licht der RaBr_2 in einer Atmosphäre von Wasserstoff, gleichzeitig um zu entscheiden, ob der bei den früheren Verss. leuchtende N aus dem Ra oder aus der Atmosphäre stammt. Die Experimente bei gewöhnlichem u. vermindertem Druck ergaben fast die gleichen Resultate. Nach mehrtägigem Verbleib des Ra in der H-Atmosphäre nahm die Lichtintensität deutlich ab. Das Spektrum war das des Stickstoffs, ohne die Linien des Wasserstoffs auch nur spurenweise anzudeuten. Wenn dieses den geringen Mengen noch anwesender Luft zuzuschreiben wäre, so hätte die Intensität nach Wiederzutritt von Luft den ursprünglichen Wert annehmen müssen. Der Eintritt von Luft in das Gefäß vermehrte jedoch das Leuchten nicht, erst nach einigen Tagen trat eine allmähliche Erholung der Leuchtkraft ein.

Auch nach monatelangem Aufbewahren in einer Wasserstoffatmosphäre gab das Ra nur N-Licht ab; gleichzeitig mit der Intensitätsabnahme dieses Lichtes färbt sich das Ra-Salz dunkler; nach 6 Wochen ist es rostbraun. Nach 8 Monaten ist das Licht wieder heller, 8 Stunden nach dem Öffnen des Gefäßes ist es jedoch vollständig verschwunden. Die mit dem Elektroskop gemessene β - und γ -Aktivität ist trotz des Verschwindens des Leuchtens völlig unverändert. Nach einigen Monaten wird die Leuchtkraft an der Luft allmählich regeneriert; gleichzeitig geht die Färbung zurück. Bei dem starken Abnehmen der Leuchtkraft erscheint im Spektrum neben dem des N ein neues Band im Grün, welches noch nicht identifiziert ist. Wenn das Stickstofflicht erlischt, kommt offenbar der das grüne Band aussendende Stoff zur Lumineszenz. Die Berührung mit atmosphärischem N genügt nicht zur Erzeugung des Stickstofflichtes, vielmehr muß eine allmähliche innige Vermischung mit diesem vorangehen. Die Ursache des Lichtes sind vermutlich nicht die gewöhnlichen Strahlen des Ra, sondern es scheint eine Wrkg. der RaBr_2 -Moleküle auf die N_2 -Moleküle vorzuliegen. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 488—92. 13/9. [24/8.])

SACKUR.

Henri Becquerel, *α -Strahlen des Radiums.* Vf. hat früher gefunden, daß die α -Strahlen des Ra homogen sind, da sie die gleiche Ablenkbarkeit im Magnetfeld besitzen, daß aber ihre Bahn kein Kreis ist, sondern eine Kurve, deren Krümmungsradius allmählich wächst (C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 199. 431. 977.

1517; C. 1903. I. 491. 684. 1330). Wahrscheinlich nimmt der Quotient $\frac{m}{e}$ zu, dadurch, daß das α -Partikelchen während seines Weges materielle Teilchen aufnimmt. Dagegen haben BRAGG und KLEEMAN (S. 1013) und RUTHERFORD (S. 607) aus ihren Verss. geschlossen, daß die α -Strahlen nicht homogen sind, sondern aus Strahlen verschiedener Geschwindigkeit bestehen. Dann müßten sie jedoch eine magnetische Dispersion zeigen. Neue Verss. des Vfs. beweisen aber, daß das nicht

der Fall ist, und daß die Bahn der α -Strahlen im Magnetfelde nicht verändert wird, auch wenn sie durch dünne Al-Folie gegangen sind, die die leichter absorbierbaren Strahlen hätte vernichten müssen. Der entgegengesetzte Befund RUTHERFORDS ist vielleicht dadurch zu erklären, daß dieser Forscher als Strahlenquelle einen durch Ra-Emanation aktivierten Draht, Vf. dagegen Ra-Salz benutzt hat. RUTHERFORD hat ferner angenommen, daß die Wirksamkeit der α -Strahlen aufhört, wenn ihre Geschwindigkeit unterhalb eines bestimmten kritischen Wertes gesunken ist, und daß jede ihrer Wrkgg. auf einer primären Ionisation beruht. Auch diesem Schluß kann Vf. nicht zustimmen. Die Wrkg. hört erst auf, wenn die α -Strahlen völlig absorbiert sind. Das scintillierende Aufleuchten von Zinksulfid rührt nicht von einer Ionisation, sondern von dem Anprall der α -Teilchen her. Man kann es ohne Ra hervorrufen, wenn man Zinkblende zwischen zwei Glasplatten zerreibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 485—90. [11/9.*]) SACKUR.

W. Herz u. M. Knoch, *Molekulargewicht des Quecksilberjodids*. Gelegentlich der Löslichkeitsbest. des HgJ_2 in A.-W.-Gemengen (S. 93) haben die Vf. sein Mol.-Gew. in alkoh. Lsg. mit der Kp.-Methode bestimmt. Sie fanden es = 428, statt 453,9. Es ist also monomolekular u. undissociiert. (Z. f. anorg. Ch. 46. 460. 18/9. [23/6.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

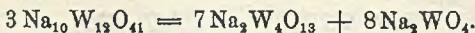
L. Marino, *Elektromotorisches Verhalten des Molybdäns; Analogien mit Chrom*. Vf. resumiert: Wenn das Mo auch — wie das Cr — chemisch zwei-, vier- und sechswertig sein kann, so ist es elektrochemisch stets nur sechswertig. Es kann — unter sehr verschiedenen Bedingungen — in zwei Zuständen auftreten: aktiv und passiv. Den beiden Zuständen entsprechen zwei bestimmte Grenzwerte der EMK., zwischen denen unendlich viele Zwischenwerte existieren, den unendlich vielen dazwischen liegenden Oberflächenbeschaffenheiten des Metalles entsprechend. Aktiv ist das Metall stets in Berührung mit schon bei gewöhnlicher Temperatur stark oxydierenden Lsgg., wie Chlorw., Bromw., HNO_3 , HClO_3 . Für Lsgg. von sehr sauerstoffreichen Salzen muß die Temperatur um so höher sein, je verdünnter die Lsg. ist. Als aktiv muß man auch den Zustand ansprechen, den das Mo in konz. Lsgg. von HCl , HBr , HJ , HF , H_2SiF_6 , H_2CrO_4 , H_2SO_4 annimmt, wenn sich das Metall in Berührung mit diesen SS. auch nur beim Kp. der Lsgg. auflöst. Doch zeigt es in diesen Lsgg. genau denselben maximalen Wert der EMK., wie in den Lsgg., die es glatt auflösen können. Der inaktive Zustand ist nur bei gewissen Stromdichten möglich; das zeigt den großen Einfluß dieser Größe auf die Oberflächenbeschaffenheit des Metalles. Ist das Mo Anode und die Stromdichte unter 0,004 Amp. pro qcm, so ist das Metall lange aktiv, und der Wert der EMK. ein Maximum. Zwischen 0,004 u. 0,10 Amp. Stromdichte wird das Metall passiv, und die EMK. nimmt bis zu einem Minimalwert ab. Für noch größere Stromdichten beginnt die EMK. wieder zu steigen und sich dem Maximalwert zu nähern. Am deutlichsten ist der Einfluß der Stromdichte bei Lsgg. von stark sauerstoffhaltigen Substanzen (HNO_3 und Nitrate). Wenn der innere Widerstand der Kette $\text{MoMX} | \text{H}_2\text{CrO}_4 | \text{Pt}$ nicht sehr groß ist, genügt der eigene Strom des Elementes schon zur Passivierung des Mo. Das Absinken der EMK. ist in allen Elektrolyten, außer in HCN und KOH groß. Von sekundären Einflüssen abgesehen, ist der Maximalwert, den das Metall annimmt, wenn es eine ganz kurze Zeit Kathode war, 1,50 Volt, der Minimal (Passiv-) Wert 0,20 Volt. Kommt zu jener Kette noch eine zweite EMK. hinzu, so bildet die Mo-Anode in sämtlichen Elektrolyten unter Energieaufnahme Verb. vom sechswertigen Typus. Mit Halogensalzen entsteht MoO_2X_2 ; primär bildet sich wahrscheinlich MoX_6 , das mit W. zerfällt. So dürfte auch die Entstehung der Chromsäure bei der Elektrolyse von Halogensalzlsg. mit Cr-Anode

zu erklären sein. Kann sich kein MoO_3 oder MoO_2X_2 bilden, so bleibt die Mo-Anode intakt, bildet also mit KJ- oder HJ-Lsgg. bei bestimmter Stromdichte, wie das Cr, freies Jod. Der inaktive Zustand des Mo ist instabil und geht, sobald die Ursache zu wirken aufgehört hat, in den aktiven zurück. Der Rückgang geht schneller vor sich als beim Cr. Der Rückgang ist um so schneller, je größer die Erniedrigung der EMK. war. Es genügt, das Mo 1 oder 2 Sekunden als Kathode mit einer genügend großen EMK. zu behandeln, um sofort die maximale EMK. zu erhalten; dieser Wert hält sich ein Weilchen u. sinkt dann meist um ca. 0,3 Volt. Ist das Mo in einer Säurelsg., in der es für gewöhnlich indifferent ist, Kathode, so erwirbt es dadurch nicht die Fähigkeit, in Lsg. zu gehen, wie lange man es auch mit den Lsgg. in Berührung läßt, oder wie stark man auch die Temperatur steigert.

Das Verhalten des Mo stützt HRTTORFS Hypothese, daß es eine Körperklasse gibt, deren chemische Energie nicht in elektrische verwandelbar ist. Der passive Zustand hat mit der Anwesenheit einer Oxydschicht nicht das geringste zu tun. — Arbeiten über das Vanadin und die Zersetzungsspannung von KOH zwischen Mo-Elektroden folgen. (Gaz. chim. ital. 35. II. 193—224. 2/9. [April.] Lab. Chim. Farmac. del R. Ist. di Studi Sup. Florenz.) W. A. ROTH-Berlin.

Adolf Junius, Molybdate. Vf. wollte entscheiden, ob die Paramolybdate wie die Parawolframate der Formel $5\text{M}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 + x\text{aq.}$ entsprechen, oder ob das Verhältnis 3:7 ist. — *Thalliumparamolybdat* entsteht am besten durch Kochen von Thallosulfat und Na-Paramolybdatlsg. als gelber, kristallinischer Nd. Nach seinen Analysen hält Vf. die Zus. $5\text{Tl}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3$ für die wahrscheinlichere. — *Ba-Paramolybdat* ist schon von SVANBERG u. STRUVE dargestellt worden u. entspricht der Formel $5\text{BaO} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. — Silberparamolybdat konnte nicht erhalten werden. Dafür entstand das Salz $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$.

Bei der Elektrolyse einer Na-Molybdatlsg. (50 g n. Salz : 350 g W.) entstand das Salz $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 + 36\text{H}_2\text{O}$ mit einer Ausbeute von ca. 30%. Bei längerem Gang der Elektrolyse reagiert die Anodenfl. sauer auf Lakmus. Durch A. wird dann die Verb. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$ gefällt. Aus einer konz. Lsg. fiel das Salz $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$. — In ähnlicher Weise wurde das *Kaliumparamolybdat*, $5\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, erhalten. Im Anodenraum scheidet sich bald eine Menge swl. Salz ab, das, aus der wss. Lsg. durch A. gefällt, in seidenglänzenden Nadeln kristallisiert und K-Trimolybdat darstellt, $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Die Elektrolyse führte bei Anwendung von Abkühlung für den Elektrolyten zu der Verb. $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$. Bei fortgesetzter Elektrolyse schieden sich Kristallwürfel von $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3 + 2,5\text{H}_2\text{O}$ ab. Im Anodenraum verblieb ein Rückstand von 98,3%ig. MoO_3 . Na-Paramolybdat reagiert sauer auf Phenolphthalein und alkal. auf Methylorange. In Na-Paramolybdatlsg. erzeugt BaCl_2 einen weißen, in überschüss. BaCl_2 , l. Nd. Durch Zusatz von NaOH entsteht von neuem ein Nd. Die Rkk. benutzte der Vf. zur Ermittlung der Menge Alkali, welche das Stehenbleiben der roten Färbung des Phenolphthaleins bewirkt. Er fand, daß 20,55—90,66% NaOH dazu gehörten. Theoretisch sind zur Überführung von $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 + 36\text{aq.}$ in Na_2MoO_4 20,85% NaOH notwendig. Durch Titration mit S. unter Anwendung von Methylorange lassen sich die Paramolybdate und auch die n. Molybdate in die Metamolybdate überführen. Aus den vorstehenden Verss. und aus Leitfähigkeitsmessungen folgert Vf., daß die Paramolybdate schon in der Kälte analog wie die Parawolframate beim Kochen zerfallen nach der Gleichung:

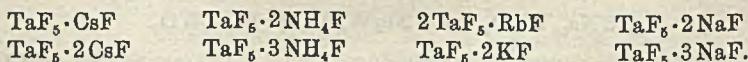


Bei der Elektrolyse von Molybdänsäurelsgg. in HCl-saurer Lsg. entsteht ein braunschwarzer Nd., der nach Unterss. des Vfs. nicht einheitlich ist. Der blaue

Nd., welcher in stark sauren Lsgg. entsteht, entspricht wahrscheinlich der Formel Mo_7O_{20} . (Z. f. anorg. Ch. 46. 428—48. 18/9. [30/7.] Berlin-Charlottenburg. Elektrochem. Lab. d. techn. Hochschule.) MEUSSER.

C. Matignon, Über einige Verbindungen des Vanadins. Im Gegensatz zu existierenden Angaben erhält man *Vanadinsäureanhydrid* aus *Ammoniummetavanadat* rein, wenn man letzteres rein verwendet und beim Erwärmen jede Reduktion des Anhydrids hintanhält. Die Schmelztemperatur darf nicht erreicht werden, so lange die Dissociation des NH_4 -Salzes nicht beendigt ist. Das so erhaltene V_2O_5 erleidet bei mehrmaligem Umschmelzen (am besten in Platingefäßen) keine Veränderung mehr. — Bei der oben geschilderten, mit oxydierendem Arbeitsgange zu vollziehenden Rk. entweicht NH_3 , wobei Zwischenprodd. entstehen, erkennbar an der zunehmenden Färbung (gelb, braun, rubinrot, schwarz und stahlblau schillernd) bis zum ziegelroten Farbenton des warmen V_2O_5 . Das schwarze, metallisch glänzende Salz kann isoliert werden; es hat die Formel $5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{VO}_3\text{NH}_4$. Die verschiedenen Umwandlungsprodd. und das V_2O_5 selbst zeigen die Kristallform des Ausgangskörpers mit noch glänzenderen Flächen. — VO_3NH_4 wird durch Spuren von HCl sofort gelb (B. saurer Vanadate); ein HCl-Papier kann zu seinem Nachweis dienen. — Die Bildungswärme des VO_3NH_4 (bestimmt durch die Lösungswärme des Anhydrids und des Salzes in der gleichen Lsg. von NaOH zur Festlegung des gleichen Endzustandes) ist 43,6 Kal. Die *Vanadinsäure* erscheint hiernach der schwefligen S. vergleichbar; VO_3NH_4 gibt demgemäß auch mit Helianthin Rotfärbung, wenn man ihm halb soviel H_2SO_4 zusetzt, als dem Salz entspricht; der Farbumschlag ist sehr scharf u. entspricht der Verb. $\text{VO}_3 \cdot \text{VO}_3\text{NH}_4$. Phenolphtaleïn zeigt einen allmählichen, nicht sehr scharfen Umschlag. (Chem.-Ztg. 29. 936—87. 20/9. Paris.) BLOCH.

Edgar F. Smith, Bemerkungen über Columbium (Niob) und Tantal. Vf. beschreibt die mit Entdeckungen neuer Elemente reich gespickte Geschichte und Identifizierung von Columbium (von seinem Entdecker HATCHETT so genannt), resp. Niobium (von HEINRICH ROSE als verschieden von Tantal erkannt u. so bezeichnet). Erst MARIIGNAC entschied, daß in Columbiten nur diese beiden Elemente vorkommen, daß Columbium stets von untrennbarem Ti begleitet sei, und diese Entscheidung wurde bisher überall als endgültig hingenommen. Nur das *Neptunium* von HERMANN wurde bislang nicht widerlegt. Im Laboratorium des Vfs. mit R. D. Hall, Pennington, C. W. Balke angestellte Verss. ergaben jedoch folgendes: MARIIGNAC gründet seine Ansicht von der Ggw. von Ti im Nb auf die B. eines mehr unl. Kaliumdoppelfluorids u. dem für Titansäure nahelkommenden Wert bei Benutzung einer bestimmten Fraktion zur Best. des Mol.-Gew. HALL erhielt jedoch aus dem Kaliumniobdoppelfluorid ein Nioboxyd, das nicht die bekannten Farbkrk. des Titans mit H_2O_2 und mit Chromotropsäure gab. Ferner ließen sich die mit Schwefelmonochlorid dargestellten Chloride trotz der großen Flüchtigkeit des Titanchlorids einerseits und der festen kristallinischen Form des Niobchlorids andererseits nicht trennen. Dagegen konnte aus dem Doppelfluorid von K u. Ta leicht jede Spur der Substanz entfernt werden, die als Titandoppelfluorid angesehen wurde. Aus der dabei erhaltenen reinen Ta-Verb. stellte BALKE Tantal-doppelfluoride her und erhielt folgende *Cäsium-, Ammonium-, Rubidium-, Natrium- und Kaliumtantalfluoride*:



Da MARIIGNAC Kalium-, resp. Ammoniumtantalfluorid benutzte, es also sehr

wohl möglich ist, daß seinem Doppelsalz etwas von der 2. Doppelverb. beigemengt war, so sind seine Atomgewichtsbest. unsicher. Was von MARGINAC als *Kaliumtitanfluorid* angesehen wurde (gelbe Färbung mit H_2O_2 , rosenrote mit Chromotropsäure), ist im Gegensatz zu seinen Angaben nicht schwer l. und wird bei den Nb- und nicht bei den Ta-Fractionen gefunden. Was diese Beimengung vorstellt, und wie sie davon zu trennen wäre, ist dem Vf. auch nach fraktionierter Fällung mit wss. NH_3 , fraktionierter Kristallisation der Doppelfluoride, fraktionierter Chlorierung der Oxyde in Ggw. von Kohle u. nach Einw. zahlreicher organ. Basen unbekannt geblieben.

Vf. kristallisierte *Kaliumnioboxyfluorid* mehrmals aus W. und verd. HF um u. erhielt, wie HERMANN, eine saure Mutterlauge mit einer Metallsäure; er erhielt nach weiterer Behandlung wie HERMANN aus dieser auch einmal eine schleimige M., welche in der reduzierenden Lötrohrflamme die Phosphorsalzperle gelb färbte; die Ursache davon, die schleimige M., war aber nicht Natriumneptunat, sondern enthielt ein Gemisch von Ta, Fe und etwas Nb. — Die *Reinigung des Tantal- u. Nioboxyds von Wolfram und Zinn* gelingt allein durch mehrmaliges Schmelzen mit Na_2CO_3 und S, wobei geringe Mengen von Ta und Nb verloren gehen; eine Reinigung mit Schwefelammonium gelingt nicht. — Es wurden auch interessante *komplexe Verbb. von Wolframsäure mit Tantaloxyd, resp. Niobsäure* gefunden. (Proceed. of American Philosoph. Soc. 44. 151—58. Septbr. [13/4*] JOHN HARRISON Lab. Univ. of Pennsylvania.)

BLOCH.

Roy D. Hall und Edgar F. Smith, *Einige Beobachtungen über Columbium (Niob)*. Diese Arbeit enthält die experimentellen Daten der im vorhergehenden Ref. wiedergegebenen Abhandlung. Wegen der Einzelheiten, auch analytischer, muß auf das Original verwiesen werden. — *Columbit* aus Lawrence County, South Dakota, von D. 5,86, bestand zu 81% aus einem Gemisch von Nb- und Ta-Oxyden; er enthielt als Säuren Ta, Nb, Ti, Li, Zr, Sn und W, als Basen Fe, Mn, Zn, U, Cu (?) und Ni (?). Seine Aufschließung lieferte *Kaliumtantalfluorid*, aus dessen Mutterlauge hexagonale harte Kristalle von *Kaliumniobfluorid*, K_2NbF_7 , gewonnen wurden. Beim Abrauchen mit H_2SO_4 u. Füllen mit KOH entsteht aus dem ersteren unl. *Kaliumtantaloxylfluorid*. Reines, durch öftere derartige Behandlung von Ta befreites *Kaliumnioboxyfluorid*, $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$, ist l. (Unterschied der beiden). Beim Glühen des Nb-Doppelfluorids resultierte ein Oxyd, das nach kolorimetrischer Best. mittels H_2O_2 0,18% TiO_2 zu enthalten schien. — Der gesamte übrige Teil der Abhandlung ist der Frage der Beimengung von Titan im Nioboxyd, der Trennung beider und dem Vergleich der Eigenschaften der Derivate gewidmet.

Zur Abscheidung und Identifizierung der Titansäure aus Nioboxyd wurden folgende Methoden angewandt: 1. Kristallisation von K_2NbF_7 ; unbrauchbar, da HF die Löslichkeit des Nb-Körpers steigert, die des *Kaliumtitanfluorids* herabsetzt, so daß Ti wenig Neigung zeigt, in die Mutterlauge zu gehen. — 2. Fraktionierte Fällung mit verd. NH_3 . Das Nb-Hydrat wird zuerst, Ti erst in den letzten Fractionen gefällt; unverläßlich, da keine Fraction ganz aus Titanhydrat besteht und selbst die letzte Fraction viel Niobhydrat enthält. — 3. Darst. der Chloride und Oxychloride des Nb und des Chlorids von Ta und Entfernung des letzteren durch Dest. — 4. Behandlung der Hydrate mit kalter, ziemlich konz. H_2SO_4 ; Titanhydrat sollte damit l. sein, Nb zurückbleiben. — 5. Verhalten von Lsgg. der Doppelfluoride gegen verschiedene Basen. Aus einer K_2TiF_6 -Lsg. fällt überschüssiges NaOH einen Nd., während der Nd. mit K_2NbOF_5 in geringem Überschufs von NaOH l. ist, in großem Überschufs aber wieder kristallinisch ausfällt; der Ti-Nd. ist unl. in W., der Nb-Nd. l.; aber auch hier wurden bei einem Gemisch der Derivate in Lsg. u.

Nd. beide Elemente nachgewiesen. Mit KOH gibt Nb einen im Überschufs l. in großem Überschufs wieder ausfallenden Nd. (die Lsg. enthält Kaliumniobat); K_2TiF_6 gibt nur einen schweren Nd. Die Methode erwies sich als unbrauchbar. — Die Prüfung von 74 organischen Basen ergab folgendes Verhalten gegen K_2TiF_6 , bezw. K_2NbOF_5 : Ein Teil davon fällt Ti vollständig, fällt auch Nb, das aber im Überschufs des Fällungsmittels zu einem Niobat gelöst wird. Aber Nb fand sich im Ti-Nd. und Ti in der Nb-Lsg. (B. komplexer Titanosoniobsäuren?); ein anderer Teil fällt die Hydrate beider Elemente, löst aber Titanhydrat nur teilweise (Chinolin); ein dritter Teil fällt Nb teilweise, Ti-Lsgg. gar nicht, trotzdem ist der Nb-Nd. nicht Ti-frei; der letzte Teil fällt weder Ti, noch Nb. — Reaktionen der Doppelfluoride von Niob, Ti, Ta, Zinn und Wolfram in H_2SO_4 -Lsg. Geprüft wurden auf Farbrkk. Codein, Morphin, Resorcin, Naphtole, Pyrogallol, Salicylsäure, Cinchonidin, Apomorphin, Narcein, Berberin u. Narkotin. Keine Färbungen damit gaben Sn-Lsgg. Die Färbungen, ersichtlich im Original, wurden bei der Verdünnung zerstört; Narcein u. Berberin allein gaben bedeutendere Färbungen. Nur die Morphinprobe auf Titan erwies sich als zuverlässig, doch mußte Nioboxyd dazu 0,5% TiO_2 enthalten. Codein gab keine Rk. mit Nb, Resorcin kaum mit Ta, Nb u. W. (LEVYS Angaben, C. r. d. l'Acad. des sciences 103. 1074, sind dahin zu berichtigen), es weist aber zuverlässig Titan nach.

Im trockenen HCl-Strom verflüchtigt sich geglühtes *Nioboxyd* vollständig als weisses, nicht reduziertes Pulver, das unl. in Oxalsäure, langsam l. ist in kochender H_2SO_4 und wahrscheinlich die Formel $Nb_2O_5 \cdot xHCl$ hat. — Wurden die Doppelfluoride von Nb und Ti mit NH_3 gefällt und die Hydrate mit H_2SO_4 (D. 1,145) stehen gelassen, so wurde von reinem Nb_2O_5 nichts, von reinem TiO_2 alles gelöst, von einem Gemisch fanden sich in Rückstand u. Lsg. beide Komponenten. — Bei der Bestimmung von Ti mittels der rosenroten Färbung von Chromotropsäure (GEISOW, Dissertation 1902) ist es vorteilhaft, die Gegenwart freier Mineralsäuren auszuschließen, da sie die Reaktion beeinträchtigen; die Methode hat aber im allgemeinen keine Vorzüge vor der H_2O_2 -Methode. — *Kohlenstofftetrachlorid* führt geglühtes TiO_2 bei Rotglühhitze langsam aber vollständig in $TiCl_4$ über, Nb_2O_5 schon bei niederer Rotglut und rasch zum weissen Oxychlorid. Im zugeschmolzenen Rohr wird schon bei 200—225° das Chlorid gebildet, desgleichen beim Sublimieren des Oxychlorids im CCl_4 -Dampf. Geglühtes Tantaloxyd wird (entgegen DELAFONTAINE und LINEBARGER, Journ. Americ. Chem. Soc. 18. 532; C. 96. II. 235) rasch in das leicht von CCl_4 zu reinigende Chlorid übergeführt. Enthält das CCl_4 aber Spuren von Feuchtigkeit, so wird das Chlorid in das Oxyd verwandelt, das sich im geschmolzenen Chlorid löst und bei der Sublimation des Chlorids als glasige M. zurückbleibt (beste Methode zur Darst. von reinem Tantalchlorid.)

Nioboxychlorid. Beste Darst. s. oben; es verstopft beim Erhitzen alle Röhren, im geschlossenen Rohr sublimiert es unter B. seideglänzender Nadeln. Die Entfernung von hartnäckig zurückgehaltenem $NbCl_5$ geschieht durch Sublimieren im Cl-Strom über geglühtem Nb_2O_5 ; bei Ggw. von CCl_4 wird immer auch $NbCl_3$ gebildet. — *Niobchlorid*, $NbCl_5$, wird am besten erhalten aus dem Oxyd u. Schwefelmonochlorid oder mit CCl_4 im zugeschmolzenen Rohr bei 220—225°; grofse, gelbe, nadelähnliche Kristalle, ll. in warmem CCl_4 mit gelber, l. in S_2Cl_2 mit roter Farbe. Die gelbe Lsg. in Ä. läfst beim Verdunsten auf dem Wasserbad eine dicke Fl. zurück, saure Dämpfe werden abgegeben, und beim Glühen bleibt Oxyd zurück; mit NH_3 -Gas gibt die äth. Lsg. NH_4Cl und *Niobnitrid*. Bzl. scheidet aus S_2Cl_2 -haltigem $NbCl_5$ letzteres als gummiartige Masse ab. Chlf. löst das Chlorid, doch zersetzt sich das Chlorid beim Erwärmen damit unter Abscheidung eines braunen Pulvers. In A. löst sich das Chlorid; beim Erwärmen und Konzentrieren der Lsg. werden Dämpfe abgegeben (B. von Äthylniobat?). Anilin und Pyridin geben unl.

Additionsprodd. Das beste Lösungsmittel ist CCl_4 , in diesem kann man auch Doppelchloride erhalten.

Kaliumstuoxyperniobat, $\text{K}_2\text{NbO}_5 \cdot \text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aus dem Kaliumoxyfluorid u. 3%ig. H_2O_2 beim Abkühlen; schwach gelbe Kristalle, die in H_2O_2 -haltigem W. sich stärker gelb färben. Auf Zusatz von Kaliumtitanfluorid wird die Färbung noch tiefer, die tiefere Färbung verschwindet jedoch auf Zusatz von HF. Kaliumtitanfluorid löst sich in H_2O_2 zu tiefgelber Lsg., aus der sich beim Abkühlen farblose Kristalle abscheiden. Die gelbe Lsg. wird durch HF entfärbt. Eine derartige Färbung in saurer Lsg. geben noch *Molybdänlsgg.*, aber das Zugewesen dieses Elementes erwies sich bei der quantitativen kolorimetrischen Unters. als unmöglich. — Die gelbe Färbung der Nb-Lsgg. in HF-Lsg. ist nicht einem Ti-Gehalt (strohgelb), sondern wahrscheinlich der Eigenfärbung (grüngelb) zuzuschreiben. — *Gelbes Nioboxyd*, $\text{Nb}(\text{OH})_5$ oder $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; Niobhydroxyd, enthaltend 10 g Oxyd, wurde aus dem Doppelfluorid u. H_2SO_4 hergestellt, der Überschufs von H_2SO_4 abgedampft, mit kochendem W. ausgezogen, das entstehende Hydrat mit 200 ccm konz. HCl gekocht, bis alle Klumpen zerfallen waren, dann die auf das Dreifache verd. Lsg. filtriert, ein gleiches Volumen 3%iges H_2O_2 zugesetzt u. stehen gelassen. Der Nd. verliert beim Glühen H_2O u. O u. wird wieder weiß. Die Farbe dieser höheren Oxyde scheint für Nb charakteristisch u. nicht der Anwesenheit von Ti zuzuschreiben zu sein. — Die Löslichkeit von Kaliumtitanfluorid wird durch H_2O_2 gesteigert, die von Kaliumniobfluorid vermindert; die umgekehrte Wirkung ruft HF hervor. Indem man beide Wirkungen abwechselnd benutzt, muß man zu einer Abscheidung von Ti kommen. Durch Kristallisation von K_2NbF_7 aus HF kann man wahrscheinlich Sn u. W abscheiden. Die Anwesenheit von Sn erweisen die Flecken im Platintiegel beim Glühen des teilweise getrockneten Oxyds. — Wird Na_2HPO_4 zu einer Lsg. mit großem Überschufs von Nb und wenig Ti gefügt, so entsteht kein Nd., wird der Betrag gesteigert, so fallen beide vollständig aus. Die Angaben GEISOWS, daß Ti und Zr von Nb durch alkal. Formoximlsg. getrennt werden, hat sich nicht bewahrheitet. Die Fällung von Ta ist nur unvollständig. Perjodatfreies KJO_3 gibt weder mit Nb, noch mit Ti Ndd., in saurer Lsg. werden aber beide gefällt. (Proc. of American Philosoph. Soc. 44. 177—212. [19/5.] JOHN HARRISON Lab. of Chemistry.)

BLOCH.

Richard Amberg, *Palladium*. Vf. bespricht in der Einleitung die bekannten gewordenen Methoden der quantitativen Fällungen des Pd und die verschiedenen Verff. zur Best. des At.-Gew. Experimenteller Teil. Bei der Auswahl von organ. Verbb. mit hohem Mol.-Gew. hat Vf. z. T. neue komplexe Verbb. mit folgenden Aminbasen dargestellt und deren Eigenschaften im Original in einer Tabelle angegeben. *Anilin*, α - β -*Naphtylamin*, *Diphenylamin*, *Dibenzylamin*, *m*-*Phenylendiamin*, *Benzidin*, *Phenylhydrazin*, *Pyridin*, *Chinolin*, *Akridin*, *Tribenzylamin*, *Triamylamin*. Keine derselben erwies sich aber als geeignet, u. Vf. griff wieder auf das Palladosamminchlorid zurück. Dieses Salz stellte er auf drei verschiedenen Wegen aus reinem von SIEBERT zur Verfügung gestellten Pd-Metall her, indem er zuerst immer das Metall durch mehrmaliges Eindampfen mit HCl in Chlorür verwandelte und dann durch Behandlung mit zum Teil ungenügender Menge NH_3 in der Wärme in das Ammin verwandelte. Alle Fällungen wurden wiederholt. Nach mehreren anderen Verss. fand Vf. als vertrauenswürdige Analyse die Elektrolyse schwefelsaurer Lsgg. des Palladosamminchlorids. Er führte die Bestst. in mattierten CLASSENSCHEN Pt-Schalen aus. Anode war eine polierte Elektrode aus Pt mit 10% Zr von 5 cm Durchmesser und 5 Löchern. Letztere diente gleichzeitig als Rührvorrichtung. Der Antrieb geschah durch regulierbaren Elektromotor.

Mit diesen Anordnungen führte Vf. zuerst Cl-Bestst. aus, indem er das Palladosamminchlorid in 20 ccm NH_3 von 0,935 D. und 75 ccm W. löste und mit einem

Strome von 0,7—0,9 ccm Knallgas pro Min. das Pd in 12—18 Stdn. ausfällte. Da dieses Verf. den Vf. indessen nicht befriedigte, schlug er das Pd aus saurer Lsg. mit bewegter Elektrolyten-Fl. nieder. Aus der vom Nd. getrennten Lsg. wurde das NH_3 durch Erhitzen verjagt u. mit dem Waschwasser vereinigt. Dieses wurde mit wenig mehr als der berechnete Menge einer 10%igen Lsg. von AgNO_3 versetzt, in Ggw. von verd. HNO_3 maschinell gerührt und fast zum Sieden erhitzt. Die Fällung geschah stets im Dunkeln, das Filtrieren bei schwacher Beleuchtung. In einer anderen Versuchsreihe diente Hydrazinsulfatlösung nach JANNASCH und ROSROSKY als Fällungsmittel des Pd. Für die Metallbest. benutzte Vf. die elektrolytische Fällung u. fand die Elektrolyse in schwefelsaurer Lsg. am geeignetsten, 1—16 Gewichtsprocente H_2SO_4 u. kräftiges Bewegen der Elektrode. Erwärmt man dazu noch die Fl., wobei die Leitfähigkeit der H_2SO_4 -Lsg. wächst, so lassen sich leicht große Mengen Pd in verhältnismäßig kurzer Zeit als feststehende, glatte Ndd. abscheiden. Es empfahl sich, die Temperatur nicht über 65° steigen zu lassen. Der Analysegang war schließlich folgender: Die Substanz wurde in einem Becherglas bei ca. 80° mit 600—800 Touren in der Minute in etwas stärkerer H_2SO_4 als zur Elektrolyse in Lsg. gebracht und in die Pt-Schale gespült. Alsdann lief Vf. die Elektrolyse bei 60 — 65° mit 0,05—0,4 Amp. bei 600—1000 Touren des Rührers vor sich gehen. Dabei wurde verhindert, daß die Spannung 1,25 Volt im Verlauf der Elektrolyse überstieg. Bei der Stromstärke von 0,01—0,02 Amp. war die Ausfällung unter diesen Bedingungen praktisch vollständig. Nun lief Vf. bei geschlossenem Strom abkühlen, unterbrach dann die Elektrolyse, spülte die Schale mit W. u. A. ab, erhitzte in einem Trockenschranke aus Cu auf verschiedenen hohen Temperaturen über 110° u. kühlte schließlich im Exsikkator ab. Als Endreaktion diente die mit KJ. Vf. erörtert nun die Theorie der Metallabscheidung aus bewegtem Elektrolyten u. ordnet den hier vorliegenden Fall in die Kategorie, bei welcher der zweite chemische Vorgang (Entladung der Metallionen) eine sehr große Geschwindigkeit hat, so daß jede erreichbare Tourenzahl noch die Geschwindigkeit der Rk. erhöhen kann. Die Fällungsgeschwindigkeit wird hier bei gegebener Stromstärke u. Konzentration abhängen von Rührgeschwindigkeit, Temperatur u. Diffusionskoeffizient des Metallsalzes. An besonderen Tabellen ist die große Wrkg. der Rührgeschwindigkeit verdeutlicht. In Kürze verweist Vf. darauf, daß HENRY SAND in der von ihm veröffentlichten Arbeit die hier obwaltenden Vorgänge befriedigend habe erklären können. Von den Zahlen der 3 Versuchsreihen legt Vf. denjenigen den größten Wert bei, die nach der letzten Methode der direkten Metallbest. erhalten wurden, und findet bei Anwendung der Fehlerrechnung als wahrscheinlichen Wert des At.-Gew. $106,686 \pm 0,006$. Danach würde das Pd im periodischen System in der Reihe Ru 101,7, Rb 103,0, Pd 106,7, Ag 107,93 den dritten Platz beanspruchen, u. die Differenz zwischen Pd und Rh sehr groß ausfallen, nicht recht entsprechend den Betrachtungen RYDBERGS über den Zusammenhang zwischen den At.-Gew. Vf. läßt daher offen, ob vielleicht noch das Pd durch ein Metall mit größerem At.-Gew. verunreinigt ist u. gibt unter Berücksichtigung möglicher Mängel der Analysemethoden und der Reindarstellung der verwendeten Stoffe als Endwerte des At.-Gew. von Pd die Zahl 106,7. (LIEBIGS Ann. 341. 235—303. 10/8. 1905. [September 1904.] Aachen.)

MEUSSER.

K. Mönkemeyer, Tellur-Wismut. Vf. ermittelte nach dem Verf. von TAMMANN die Abkühlungskurven von Te-Bi-Gemischen. Diese wurden in Glasröhren geschmolzen, welche in mit Asbest umkleideten Eisenröhren sich befanden. Zur Temperaturmessung diente ein Thermoelement, dessen Werte an die Luftthermometerskala angeschlossen wurden. Die erhaltenen Reguli fanden zur kristallographischen Unters. ihrer Schlißflächen Verwendung. Als Ätzmittel waren HNO_3 u. besonders

Cu-NH₄-Chlorid-Lsg. geeignet. Die F.-Kurve zeigt außer den FF. von Te und Bi bei *A* und *E* (vgl. die Kurve im Original) ein Maximum bei *C* u. zwei eutektische Punkte *B* und *D*. *B* entspricht 98,5 Atomprozenten Bi und 261°, *C* 40 und 573°, *D* 9 und 388°. Punkt *C* entspricht dem F. der Verb. Bi₂Te₃. Die mkr. Unters. der Schliche bestätigte die Resultate des F.-Diagrammes. Auf Schließen mit 40 bis 98,5% Bi kann man schon mit bloßem Auge primär ausgeschiedene Kristalle von Bi₂Te₃, umgeben von eutektischem Gemisch, erkennen. Bi₂Te₃ ist die einzige existierende Verb. (Z. f. anorg. Ch. 46. 415—22. 18/9. [3/8.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem.)

MEUSSER.

Organische Chemie.

Max Schneider, *Wie gelangt man zu einem einheitlichen System der Kohlenstoffverbindungen?* Das System (nicht ein System), d. i. die strukturgemäße Ordnung aller strukturell erforschten Verb., muß sich auf den vier fundamentalen Verkettungsmöglichkeiten der Kohlenstoffatome gründen: a) Offene Verkettung von C-Atomen, b) geschlossene Verkettung von C-Atomen, c) geschlossene Verkettung von C-Atomen (oder nur eines solchen) mit anderen mehrwertigen Atomen, d) offene Verkettung von C-Atomen mit einem oder mehreren zwischenständigen Atomen anderer mehrwertiger Elemente. Jedes auf genetischen Beziehungen (d. h. auf Herkunft der Verb.) gegründete System führt zu Willkürlichkeiten und Komplikationen. (Chem.-Ztg. 29. 985. 20/9. Charenton.)

BLOCH.

C. D. Holley u. J. T. Weaver, *Flüssigkeitsgemische mit Minimumsiedepunkt.* In Fortsetzung der Unterss. von HOLLEY über den *Siedepunkt von Flüssigkeitsgemischen* (Journ. Americ. Chem. Soc. 24. 448; C. 1902. I. 1392) haben Vff. weitere 25 Paare von Fl. untersucht.

Propylbromid (Kp. 71,5°). Untersucht wurden Gemische mit Amyl-, Isobutyl-, Propyl-, Äthyl-, Methylalkohol u. Aceton. Minimumsiedepunkte zeigen die Gemische mit Propylalkohol (Kp. 95,6°; 10 Tle. A. und 90 Tle. Bromid sieden bei 69,75°), Äthylalkohol (Kp. 78,4°; 16,24 Tle. A. und 83,76 Tle. Bromid sieden bei 63,6°) und Methylalkohol (Kp. 64,0°; 20,60 Tle. A. und 79,40 Tle. Bromid sieden bei 54,8°). — Isobutylbromid (Kp. 89,2°) gibt mit denselben Alkoholen Gemische mit Minimumsiedepunkt. 19,25 Tle. Propylalkohol und 80,75 Tle. Bromid sieden bei 86,1°; 41,0 Tle. Äthylalkohol u. 59,0 Tle. Bromid bei 71,4° und ein seiner Zus. nach nicht bestimmt definiertes Gemisch von Methylalkohol und Bromid (41—56% Bromid) siedet bei 60°. — Amylbromid wurde zur Ergänzung der früheren Unters. auch in Gemischen mit Äthyl- und Methylalkohol untersucht. Wie die früher untersuchten Gemische mit höheren Alkoholen gibt Äthylalkohol ein Gemisch mit Minimumsiedepunkt, aber in weniger ausgesprochener Weise. Es sieden 72,0 Tle. Äthylalkohol und 28,0 Tle. Bromid (Kp. 118,2°) bei 77,3°. Methylalkohol gab kein Gemisch mit Minimumsiedepunkt. — Methyljodid (Kp. 64,8°) u. Methylalkohol (Kp. 44,5°) geben ein Gemisch mit Minimumsiedepunkt. 8 Tle. A. und 92 Tle. Jodid sieden bei 39,6°. — Bromoform (Kp. 145,5°) gibt mit Buttersäure (Kp. 159°) ein Gemisch mit Minimumsiedepunkt. 87,5 Tle. CHBr₃ und 12,5 Tle. S. sieden bei 142°. — Tetrachlorkohlenstoff (Kp. 76,7°) gibt mit Propylalkohol, aber nicht mit Benzol u. Toluol, ein Gemisch mit Minimumsiedepunkt. 11,80 Tle. A. u. 88,20 Tle. CCl₄ sieden bei 72,6°. — Von den untersuchten Gemischen zeigen keinen Minimumsiedepunkt: Isobutylalkohol u. Buttersäureäthylester, Isobutylalkohol u. Amylacetat, Isobutyljodid u. Bromoform, Isobutyljodid u. Amylacetat, Isobutyljodid und Äthylbromid und Bromoform und Äthylbromid.

Wie schon in der früheren Abhandlung gezeigt worden ist, hat die chemische

Konstitution einen größeren Einfluß auf die B. von Gemischen mit Minimumsiedepunkt, als nahes Beieinanderliegen der Kpp. der Konstituenten. Wenn ein Konstituent derselbe bleibt, so geben Gemische mit Substanzen ähnlicher chemischer Konstitution ähnliche Siedepunktskurven. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1049 bis 1057. Sept. North Dakota. Agricultural College.) ALEXANDER.

Louis Henry, *Über einige Derivate des 1,1,1-Trichlorisopropanols*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 331—47. 15/9. — C. 1905. I. 1697.) LEIMBACH.

Arthur Rosenheim u. Wilhelm Stadler, *Die Thioäpfelsäure und ihre Salze*. (II. Mitteilung über die Komplexsalze von Thiosäuren; vgl. Z. f. anorg. Ch. 41. 231; C. 1904. II. 1107). Die Vf. versuchten vergebens, zur Dithioweiensäure zu gelangen; aus *Dibrombernsteinsäure* und Alkalisulfhydraten entstand nur *Fumarsäure*. — Die Darst. der *Thioäpfelsäure*, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}(\text{SH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, gelingt gut nach BILMANN, S. 25; sie bildet Kristalle (aus W.) vom F. 150° , hat Affinitätskonstante K 0,0523, ist also, der Regel entsprechend, stärker als Äpfelsäure. Beim Neutralisieren reagieren zunächst nur die Carboxylwasserstoffatome, bei der Salzbildung tritt aber auch der H der SH-Gruppe in Rk. Mit Jod wird nicht allein der H der SH-Gruppen wegoxydiert. Die Oxydation geht weiter bis zu einer Sulfinsäure(?). — Die primären Alkalisalze kristallisieren, die sekundären bilden Sirupe, die tertiären zerfallen in wss. Lsg. hydrolytisch; $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{S} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Nadeln; $\text{Na}_3\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{S} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, entsteht in alkoh. Lsg.; $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{S}(\text{NH}_4)$; weisse, ll. Blättchen; $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{SBa} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; weisse Nadeln; Zn-Salz; ist in der Hitze schwerer l. als in der Kälte. Mit Schwermetallsalzen, z. B. CoCO_3 und Wismutcarbonat, geben die sekundären Alkalisalze braunrote, resp. gelbe Lsgg., enthaltend amorphe, hygroskopische Verbb. mit komplex an den S-Atomen gebundenen Metallen. Die Zinkverb. entsteht aus wss., sekundären K-Thiomalat und ZnCO_3 in der Siedehitze; ihre Lsg. gibt mit BaCl_2 einen weissen Nd. des Ba-Salzes der komplexen *Zinkthioäpfelsäure*, $\text{Ba}_3\text{Zn}_2(\text{OH})\cdot(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{S})_3 + 5\text{H}_2\text{O}$. Dieses spricht also für die komplexbildende Natur der SH-Gruppe. — *Thioäpfelsäureäthylester*, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$, dargestellt in alkoh. Lsg. mit gasförmiger HCl; ölige, fadriechende Fl., Kp. 246° unter teilweiser Zers. — Der *Benzylester* hat Kp. $250\text{—}280^\circ$ unter Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2687—90. 30/9. [20/7.] Berlin. Wissenschaftl.-chem. Lab.) BLOCH.

M. Simon, *Über Selencyanpropionsäure*. Selencyanpropionsaures Kalium, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{NSeK}$, erhält man aus α -chlorpropionsaurem K und Selencyankalium; zerfließliche, gelbe bis bräunliche Kristalle (aus Methylalkohol), ll. in W. und A., wl. in Bzl. und Chlf. — Das Na-Salz entsteht analog aus *Selencyannatrium* (NaCNSe , aus Cyannatrium und Selen; weisse Blättchen; entspricht in seinem Verhalten der K-Verb.) und α -chlorpropionsaurem Na; gelbstichig weisse Kristalle, ll. in W., etwas schwer l. in A.; fast nicht hygroskopisch; scheidet mit verd. H_2SO_4 kein Se ab. — *Selencyanpropionsäure*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{CNSe}\cdot\text{COOH}$, entsteht aus dem Na-Salz und verd. H_2SO_4 ; gelbliche, dicke, eigentümlich riechende Fl., erstarrt noch nicht bei -15° . Sie reagiert stark sauer, löst kohlen saure Alkalien langsam; zers. sich mit W. ohne Selenabscheidung oder B. von Selencyanwasserstoffsäure unter Entw. von Blausäuredämpfen. Auf Filtrierpapier gibt sie nach längerer Zeit rote Selenflecken. — Die Alkalisalze geben mit AgNO_3 -Lsg. in wss. Lsg. einen gelben, in A. einen erst weissen, dann gelben, am Licht sich bräunenden Nd., wahrscheinlich ein Gemisch von Selencyansilber und milchsäurem Silber. Mit CuSO_4 - oder Grünspanlsg. gibt selencyanpropionsaures Na keinen Nd.; auch durch Einw. von Selencyanpropionsäure auf basisches Kupfercarbonat läßt sich das Cu-Salz nicht darstellen.

Selencyanpropionsäureäthylester, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NSe}$, entsteht aus chlorpropionsaurem

Äthyl und Selencyankalium in A.; rotbraunes, abscheulich riechendes, brennend schmeckendes Öl, erzeugt im Mund Anschwellungen; sinkt in W. unter und verändert sich beim Kochen damit nur wenig und langsam. Beim Erhitzen entstehen unter Verkohlung isonitrilartig riechende Dämpfe. — Der *Methylester* aus dem K-Salz und Jodmethyl bildet ein rotbraunes, widerlich riechendes Öl, l. in CS₂; gleicht in seinem Verhalten der Äthylverb. (Monatshefte f. Chemie 26. 959—70. 23/9. [8/6.*] Innsbruck. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

Adolf Baeyer, *Über die Grignardsche Reaktion*. Gebromtes oder geiodetes Anilin oder Dimethylanilin tritt bekanntlich mit Magnesium direkt nicht in Rk. (Vergl. BAEYER, VILLIGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2775; C. 1903. II. 879; SACHS, EHRLICH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 4296; C. 1904. I. 378.) Es wurde nun gefunden, daß man dem *Magnesium* die Fähigkeit zur Einw. auf *halogenierte Aniline* verleihen kann, wenn man es vor dem Zusammenbringen mit Ä. mit einem dünnen Überzug von Magnesiumjodid versieht. Man erhitzt etwa 10 g Magnesiumfeile unter fortwährender Bewegung des Gefäßes über freier Flamme und fügt 5 g Jod innerhalb $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. in kleinen Portionen in der Weise hinzu, daß ein erneuter Zusatz erst erfolgt, wenn das zugefügte Jod verschwunden ist. Die Temperatur muß hoch sein, aber nicht so hoch, daß die M. zu schmelzen beginnt. Das so erhaltene Magnesium bildet ein mattgraues Pulver, welches mit der Zeit braun wird u. sorgfältig vor Feuchtigkeit geschützt werden muß. Es zeigt mit W. starke Erwärmung und Gasentw., welche aber bald aufhört. Mit CH₃-OH erfolgt stürmische Gasentw. bis zur Auflösung des Magnesiums. Äthylalkohol wirkt schwächer, Amylalkohol garnicht. Auf Chlorbenzol ist das aktivierte Magnesium in äth. Lsg. ohne Wrkg., es reagiert dagegen sehr heftig mit Brombenzol. Auf sämtliche geiodeten Aniline und Dimethylaniline wirkt es ein, am stärksten auf die o-Verbb., am schwächsten auf die p-Verbb. Zur Darst. der Magnesiumverb. trägt man in die Lsg. von 1 Teil geiodetem Anilin oder Dimethylanilin in 2 Tln. Ä. $\frac{1}{5}$ Tl. aktiviertes Magnesium portionenweise unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit ein. Die Rk. ist anfangs stürmisch, zuletzt wird sie durch gelindes Erwärmen unterstützt. Die so erhaltenen äth. Lsgg. werden zu synthetischen Rkk. direkt weiter benutzt.

Die *Magnesiumverb. des o-Jodanilins* lieferte mit *Benzoessäuremethylester Benzamid*, sie hatte also mittels der Aminogruppe auf den Benzoessäureester reagiert. p-Jodanilin gab ein ähnliches Resultat, u. es erwiesen sich nur die Dimethylaniline für Kohlenstoffkondensationen als geeignet. So wurde aus der *Magnesiumverb. des o-Joddimethylanilins* u. *Dimethylantranilsäuremethylester* das *Tetramethyl-o-diaminobenzophenon*, [(CH₃)₂N·C₆H₄]CO (gelbliche Prismen aus Lg., F. 122°, in Eg. gelb l., in Mineralsäure farblos l.) erhalten. — *Dimethyl-o-aminotriphenylcarbinol* wurde aus *Benzo-phenon* u. der *Mg-Verb. des o-Joddimethylanilins* dargestellt, *Tetramethyl-o-diaminotriphenylcarbinol* aus *Tetramethyl-o-diaminobenzophenon* und *Magnesiumbrombenzol*, *Hexamethyl-o-triaminotriphenylcarbinol* aus letztgenanntem Keton u. *o-Joddimethylanilinnmagnesium*.

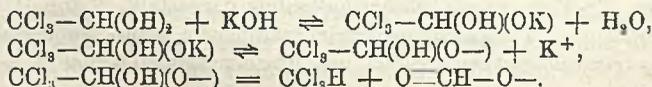
In der Abhandlung des Vf. werden auch über die Darst. der Monojodaniline und -dimethylaniline genauere Angaben gemacht. Die Darst. der *Jodaniline* erfolgt in der Weise, daß man das entsprechende Nitranilin bei Ggw. von viel überschüssiger H₂SO₄ diazotiert und die Fl. dann in eine konz. Lsg. von Jodjodkalium einträgt; das so entstehende Jodnitrobenzol wird mit SnCl₂ und alkoh.-wss. HCl zu Jodanilin reduziert.

Zur Darst. von *o-Joddimethylanilin* läßt man 60 g o-Jodanilin mit 60 g W. u. 1 Mol. Dimethylsulfat unter Wasserkühlung stehen, neutralisiert dann u. fügt wieder 1 Mol. Dimethylsulfat hinzu; wenn alles gelöst ist, wird nochmals neutralisiert und ein drittes Mol. Dimethylsulfat zugegeben. Nach dem dritten Verschwinden des

Öles gießt man die Fl. in eine h. Lsg. von 150 g Ferrocyanium und 90 g konz. H_2SO_4 in 1 l W., filtriert den kristallinischen Nd. ab, scheidet darauf mit NaOH das o-Joddimethylanilin ab und destilliert so im Vakuum. Es hat den $K_{P_{11}}$ 116°. — Da das *m*-Joddimethylanilin im Gegensatz zur o-Verb. große Neigung zur B. quaternärer Salze besitzt, so wurde aus *m*-Jodanilin zunächst das quaternäre Ammoniumsalz dargestellt, indem es so lange abwechselnd mit 1 Mol. Dimethylsulfat u. Natronlauge behandelt wurde, bis NaOH aus der sauer gewordenen Fl. nichts mehr ausfällt. Die neutralisierte Fl. wurde darauf mit NaJ gefällt, das ausgeschiedene Ammoniumjodid im Vakuum destilliert u. das Destillat rektifiziert. *m*-Joddimethylanilin bildet Kristalle vom F. 38–39° und $K_{P_{12}}$ 142–143°. — Zur Darst. von *p*-Joddimethylanilin wurden 100 g Dimethylanilin in 500 g Eg. gelöst, 200 g Jod eingetragen, 2 Tage stehen gelassen und dann in W. gegossen. Die ausgeschiedene schwarze M. wird in A. gelöst, mit Thiosulfat entfärbt und dann mit W. wieder gefällt. Farblose Blätter (aus A.), F. 82°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2759–65. 30/9. [31/7.] München. Lab. d. Ak. d. Wiss.) PRAGER.

Alph. Mailhe, *Über die Hydrierung der Oxime. Synthese neuer Amine.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 962–66. 5/9. — C. 1905. II. 392 u. 540.) DÜSTERBEHN.

J. E. Enklaar, *Neue Untersuchungen über die Wirkung von Basen auf Chloralhydrat.* In Fortsetzung von Rec. trav. chim. Pays-Bas 23. 419; C. 1905. I. 860 bespricht Vf. eingehend die Arbeiten von A. WERNER (J. Chem. Soc. London 85. 1376; C. 1904. II. 1597) und von BÖRTGER und KÖTZ (J. f. pr. Chem. [2] 65. 481; C. 92. II. 259) über denselben Gegenstand, berichtet über eine große Anzahl Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten bei Verwendung von $Ca(OH)_2$ als Base, die er in 20 Tabellen zusammengestellt hat, und präzisiert seinen Standpunkt etwa so: Die früher ausgesprochenen Hypothesen über den Mechanismus der in Frage stehenden Rk. werden durch die neuen Unterss. befestigt. Mit einer Base bildet sich ein Salz des Chloralhydrats, das stark hydrolytisch dissociiert ist. Dieses Salz erleidet elektrolytische Dissociation; das negative Ion wird in dem neuen Gleichgewichtszustand zum Ion der Ameisensäure und zu Chlf. Diese Umwandlung verläuft langsam, und ihre Geschwindigkeit verringert sich in dem Maße, in dem die hydrolytische Dissociation wächst, wenn das Salz allein, ohne Überschuss an Base, ist. Ist ein Überschuss an Base vorhanden, so wird dadurch der hydrolytischen Dissociation entgegengearbeitet, und die Rk. wird beschleunigt; der monomolekulare Charakter der Rk. kommt klar zum Ausdruck. In dem folgenden Reaktionsschema braucht die erste Rk. praktisch gar keine Zeit; die Zeit, die man mißt, wird zur Vollendung der dritten Rk. verbraucht:



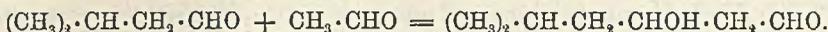
(Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 419–43. 15/9. [5/6.] Utrecht.)

LEIMBACH.

Bruno Ehrenfreund, *Über die Kondensation von Isopropylacetaldehyd mit Acetaldehyd.* WOGRINZ (Monatshefte f. Chemie 22. 1; 24. 245; C. 1901. I. 671; 1903. II. 237) verwendete bei Unters. der Kondensation von Isovaleraldehyd mit Acetaldehyd einen aus Amylalkohol hergestellten, aus einem Gemenge von mindestens 2 Aldehyden (Isopropyl- und Methyläthylacetaldehyd) bestehenden Isovaleraldehyd. Vf. wiederholt die Arbeit mit reinem Isopropylacetaldehyd aus Isobutylbromid. — Aus Isopropylacetaldehyd und Acetaldehyd erhält man mit K_2CO_3 den Aldol $C_7H_{14}O_2$, der, frisch destilliert, dünnfl. ist, aber bald unter Erwärmung zähfl. wird; $K_{P_{15}}$ 85°;

l. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Das Oxim $C_7H_{14}ONOH$ stimmt mit dem von WOGGINZ gefundenen überein; Kp_{25} . 144° . — Mit $KMnO_4$ entsteht aus dem Aldol Isovaleriansäure und eine Oxysäure, $C_7H_{14}O_8$; beim Erhitzen mit $NaC_2H_3O_2$ erhält man einen ungesättigten Aldehyd, $C_7H_{12}O$, vom Kp . $148-152^\circ$, der mit $KMnO_4$ Isovaleriansäure, Oxalsäure und spurenweise Essigsäure, mit Eisenfeile und Essigsäure einen Alkohol $C_7H_{16}O$ liefert. Dieser A. vom Kp . $164-166^\circ$ ist wahrscheinlich identisch mit dem von GRIMSHAW (LIEBIGS Ann. 166. 163) durch Einw. von $KC_2H_3O_2$ und Eg. auf Chloräthylamyl und Verseifung des Esters dargestellten. Er gibt mit $KMnO_4$ eine S. vom Kp . $211-214^\circ$, wahrscheinlich Isoönanthensäure.

Die Oxydation zu Isovaleriansäure und Oxalsäure macht für den Aldehyd $C_7H_{12}O$ die Konstitution $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CHO$ wahrscheinlich; der Aldol $C_7H_{14}O_2$ entsteht also wahrscheinlich nach der Gleichung:



(Monatshefte f. Chemie 26. 1003—10. 23/9. [8/6.*] Wien. Chem. Univ.-Lab. v. LIEBEN.)
BLOCH.

Raoul Varet, *Untersuchungen über die Quecksilberformiate*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 954—58. 5/9. — C. 1905. II. 304.)
DÜSTERBEHN.

Louis Henry, *Über einige Verbindungen, die sich an die normale Capronsäure anschließen*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 348—64. 15/9. — C. 1905. II. 214.)
LEIMBACH.

R. Abegg u. J. F. Spencer, *Thalliumoxalate*. I. Thallooxalat. Um Aufschluß über den Molekularzustand des Salzes zu erhalten, bestimmten die Vff. seine Löslichkeit bei 25° u. die Änderung derselben durch Zusätze von $TlNO_3$ u. $K_2C_2O_4$. Die Vermehrung der Tl^+ -Ionen bewirkt gemäß der Theorie von NERNST eine Löslichkeitsabnahme, während die Vermehrung von $C_2O_4^{--}$ bei kleineren Zusätzen die Löslichkeit vermindert, bei größeren beträchtlich vermehrt, wahrscheinlich unter B. eines komplexen Thallooxalatanions. Die Verss., welche darauf gerichtet waren, die Tl^+ -Konzentrationen zu ermitteln, mißlangen. Die Vff. bestimmten die $C_2O_4^{--}$ mit Hilfe der von SCHÄFER u. ABEGG erprobten $Ag | Ag_2C_2O_4$ -Elektrode. Als Vergleichswert wurde zu Grunde gelegt, dafs diese Elektrode in 0,5-mol. $K_2C_2O_4$, deren Ionengehalt an $C_2O_4^{--}$ nach der Leitfähigkeit zu 0,288-mol. $C_2O_4^{--}$ im Liter angenommen wurde, gegen die $1/10$ -n. Elektrode positiver Pol wird und die EMK. 0,143 Volt liefert. Unter der Annahme, dafs vom Salze $Tl_2C_2O_4$ in undissociierter Form nur unwesentliche Mengen vorhanden seien, dafs der Rest von $2Tl^+ + C_2O_4^{--}$ praktisch völlig in $Tl^+ + TlC_2O_4'$ dissociiert sei, ergab sich: Von 0,01235 Mol. sind dissociiert in $2Tl^+ + C_2O_4^{--}$ $0,83 \cdot 10^{-3}$, daraus $Tl^+ = 1,66 \cdot 10^{-3}$, der Rest in $Tl^+ + TlC_2O_4' = 11,52 \cdot 10^{-3}$, Tl^+ in gleicher Gröfse. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Vers. wird besser, wenn man das undissociierte $Tl_2C_2O_4$ als $0,2 \cdot 10^{-3}$ ansetzt. Das Löslichkeitsprod. L ergab den Wert $1,56 \cdot 10^{-5}$, resp. $1,38 \cdot 10^{-5}$. Das in der Tabelle 4 des Originals aufgezeichnete Löslichkeitsprod. zeigt sich konstant u. beweist, dafs die gemachten Annahmen zutreffen. Die Stabilitätskonstante k des Komplexes TlC_2O_4' ist $108 = (TlC_2O_4') : (Tl^+) \cdot C_2O_4^{--}$. Mittels der Oxalatpotentiale werden die Konzentrationen von $C_2O_4^{--}$, aus diesen mittels des Löslichkeitsprod. die Konzentrationen von Tl^+ und mittels k die Konzentrationen vom TlC_2O_4' -Komplex berechnet. Die aus allen Werten abgeleitete Gesamt- Tl^+ -Konzentration zeigt allerdings keine befriedigende Übereinstimmung mit dem durch Vers. gefundenen Wert. Trotzdem ist sicher, dafs die verschiedene Wrkg. des Tl^+ - u. $C_2O_4^{--}$ -Zusatzes durch erhebliche Komplexbildung zu erklären ist, die sich über die Löslichkeitserniedrigung superponiert. Nach Leitfähigkeitsmessungen ist die Ionisation bei

höheren Konzentrationen des Tl-Salzes geringer als die des entsprechenden K-Salzes, bei größeren Verdünnungen ist sie aber größer, als man nach der Theorie annehmen sollte. Das läßt sich nur durch Annahme der Hydrolyse erklären; man hat es mit der Kombination einer starken S. mit einer schwachen Base zu tun.

II. Thalliooxalat. Thalliooxalat aus äquivalenten Mengen Tl(OH)₃ und Oxalsäure ist ein weißes, in W. unter Zers. swl. Pulver, das selbst durch konz. Lsgg. von K₂C₂O₄ wenig gel. wird, so dafs man annehmen mufs, dafs die Komplexbildungstendenz desselben klein ist. In der Lsg. waren Tl⁺⁺⁺-Ionen nur nachzuweisen, wenn die K₂C₂O₄ (0,0498-mol.) an Tl₂C₂O₄ gesättigt war. Messungen von Oxydationspotentialen lehrten, dafs das Tl⁺⁺⁺-Salz sich auf Kosten von Oxalationen reduziert, analog wie dies zufolge von Lichtwrkg. für Ferrioxalat u. Merkurioxalat bekannt ist. CO₂-B. konnte dabei leicht nachgewiesen werden. (Z. f. anorg. Ch. 46. 406—14. 18/9. [20/7.] Breslau. Anorg. Abt. d. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

A. Vivien, *Physikalische Eigenschaften des Zuckers in Lösung*. Vf. hat durch neue Unterss. die 1870 von ihm ermittelten Zahlen der D. von Zuckerlsgg. bei 15° kontrolliert und eine neue Tabelle hierfür aufgestellt. Die hieraus berechnete D. des gel. Zuckers ist nicht konstant; sie steigt von 1,619 (bei 1 kg in 100 l) auf 1,6266 (39 kg), um wieder auf 1,6065 (88 kg) zu fallen. An einigen Beispielen wird die praktische Anwendbarkeit der Tabelle erläutert. Vf. zeigt ferner, dafs die MARIAGNACSche Formel zur Berechnung der spezifischen Wärme von Zuckerlsgg. infolge der variablen D. des gel. Zuckers etwas abgeändert werden mufs. Auch für die Berechnung der spezifischen Wärme aus der D. ist eine Tabelle beigegeben. Aus weiteren Unterss. über den Kp. von Zuckerlsgg. kommt Vf. zu dem Ergebnis, dafs in reinen Zuckerlsgg. der Kp. des gel. Zuckers bei 145° liegt, u. dafs das in der Lsg. enthaltene W. mit einer kalorischen Kraft von 1,86 wirkt. Für 760 mm Druck ist der Kp. = $\frac{145 S + 100 E^{1,86}}{E^{1,86} + S}$, wenn S Zucker und E Wasser in 100 kg der Lsg. bedeutet. Aus analogen Unterss. mit Lsgg. einer gekochten M. des ersten Einwurfs berechnet Vf. für den Nichtzucker den Kp. 102° u. die kalorische Kraft 1,59. Das DALTONSche Gesetz, nach dem alle Fl. die gleiche Dampftension bei Temperaturen haben, die gleich weit von ihrem Kp. bei 760 mm entfernt sind, gestattet bei Kenntniz des Kp. einer Lsg. in freier Luft auch den Kp. bei einem gegebenen Vakuum abzuleiten. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. 23. 48 bis 67. 12/9. Saint-Quentin.) MACH.

C. Napier Hake und R. Lewis, *Die Bildung von Schwefelsäureestern bei der Nitrierung von Zellulose und ihr Einfluss auf die Haltbarkeit*. Die Vff. besprechen die Bemerkungen von DUPRÉ zu ihrer Abhandlung (J. Soc. Chem. Ind. 24. 374; C. 1905. I. 1702) und heben hervor, dafs die besten Bedingungen für die B. von Schwefelsäureestern bei der Nitrierung wahrscheinlich noch nicht gefunden sind, und dafs sich diese Ester in feuchter Nitrozellulose auch bei höherer Temperatur nur langsam zers., während nach dem Trocknen in weit höherem Grad Zers. stattfindet. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 914—15. 15/9. [3/4.*]) BLOCH.

Hermann Grossmann u. Fritz Hünsele, *Verbindungen der Metallrhodamide mit organischen Basen*. Die Vff. bezweckten durch ihre Unterss. festzustellen, ob die Rhodanverbb. gemäß ihrer Ähnlichkeit in Darst., Eigenschaften, Zus. mit den Halogenverbb. auch der von WERNER angegebenen Systematik sich einordnen liefsen. Sie wählten zur Herst. der Komplexe Pyridin, Chinolin, Anilin, Phenylhydrazin, um zu entscheiden, ob das Mol.-Gewicht bestimmend ist für die B. der Maximaltypen oder ob konstitutive Einflüsse maßgebend sind.

Experimenteller Teil. A. Metallrhodanide u. -haloide mit Pyridin. *Quecksilberrhodanidpyridin*, $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, monokline Kristalle. — *Pyridinium-Hg-rhodanid*, $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SCN}$, weiße Kristallmasse. — *Pyridiniummerkurichlorid*, $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Cl}$. — *Pyridiniummerkuribromid*, $\text{HgBr}_2 \cdot 2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Br}$. — *Pyridiniummerkurijodid*, $\text{HgJ}_2 \cdot 2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{J}$. — *Pyridiniummerkurichlorobromid*, $\text{HgBr}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Cl}$, monokline Kristalle. — *Pyridiniummerkuribromojodid*, $\text{HgJ}_2 \cdot 2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Br}$. — *Pyridiniummerkurichlorojodid*, $2 \text{HgJ}_2 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Cl}$. — *Pyridiniummerkurichlororocyanid*, $3 \text{Hg}(\text{CN})_3 \cdot 2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Cl}$, monokline Kristalle. — *Kobaltrhodanid*, $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, weinrote, rhombische Kristalle. — *Tripyridinium-Co-rhodanid*, $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SCN}$, monokline, dunkelblaue Kristalle. — *Ni-Rhodanidtetrapyridin*, $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, monokline Nadeln. — *Dipyridinium-Ni-rhodanid*, $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SCN} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. — Ferroverb. *Ferrorhodanidtetrapyridin*, $\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, mkr., prismatische Nadeln. — *Tripyridiniumferrorhodanid*, $\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SCN}$. — *Manganrhodanidtetrapyridin*, $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. — *Mn-Rhodaniddipyridin*, $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. — *Tripyridinium-Mn-rhodanid*, $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SCN}$, monokline Kristalle. — *Pyridiniumzinkjodid*, $\text{ZnJ}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{J}$, monokline, gelbgefärbte Säulchen. — *Pyridinium-rhodanid*, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SCN}$. Alle Verb. lassen sich dem WERNERSchen System zwanglos einordnen. Während bei den Additionsverb. 4 das Maximum der Pyridin-Mol. sind, die sich an zweiwertige Metallrhodanide anlagern, wird bei den Doppelsalzen häufig 5 erreicht.

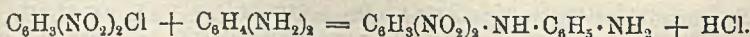
B. Metallrhodanide u. -haloide mit Chinolin. Die ersteren gestatteteten wegen ihres guten Kristallisierens festzustellen, daß die Rhodan- u. Halogenverb. isomorph sind, so daß ihre große Ähnlichkeit auch kristallographisch erwiesen ist. *Kadmiumrhodaniddichinolin*, $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$. — *Cd-Rhodanidtrichinolin*, $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 3 \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$. — *Dichinolinium-Cd-rhodanid*, $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SCN}$, weiße Kristallmasse. — *Tetrachinolinium-Cd-rhodanid*, $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SCN}$. — *Dichinolinium-Cd-bromid*, $\text{CdBr}_2 \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Br}$, monokline, farblose Kristalle. — *Dichinolinium-Cd-jodid*, $\text{CdJ}_2 \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{J}$, kristallischer Nd. — *Quecksilberrhodaniddichinolin*, $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, farblose Kristalle. — *Dichinolinium-Hg-rhodanid*, $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SCN}$, prismatische Nadeln. — *Tetrachinolinium-Hg-rhodanid*, $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SCN}$. — *Dichinolinium-Hg-bromid*, $\text{HgBr}_2 \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Br}$. — *Dichinolinium-Hg-jodid*, $\text{HgJ}_2 \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{J}$, kleine Nadeln. — *Kobaltrhodaniddichinolin*, $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N} + 2 \text{H}_2\text{O}$, dunkelblaue Kristalle. — *Dichinolinium-Co-rhodanid*, $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SCN}$, dunkelblaue Kristalle. — *Dichinolinium-Co-chlorid*, $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, isomorph mit Hg- u. Cd-Salzen. — *Co-Bromiddichinolin*, $\text{CoBr}_2 \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$. — *Dichinolinium-Co-bromid*, $\text{CoBr}_2 \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Br} + 2 \text{H}_2\text{O}$. — *Nickelrhodanidtetrachinolin*, $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, grüner, kristallischer Nd. — *Tetrachinolinium-Ni-rhodanid*, $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SCN}$, dichte Kristallbüschel. — *Ferrorhodanidtetrachinolin*, $\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, Nadeln. — *Tetrachinoliniumferrorhodanid*, $\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SCN}$, monokline Kristalle, isomorph mit dem Ni-Salz. Aus den kristallographischen Unters. ergibt sich, daß Isomorphismus zwischen den Maximaltypen der Haloide und der Rhodanide besteht, die aber voneinander verschieden sind. — *Manganrhodanidtetrachinolin*, $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, gelblichweiße Kristalle. — *Tetrachinolinium-Mn-rhodanid*, $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SCN}$, monokline, fleischrote Kristalle. — *Zinkrhodaniddichinolin*, $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, mkr. Nadeln. — *Dichinolinium-Zn-rhodanid*, $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SCN}$, prismatische Nadeln. — *Dichinolinium-Zn-chlorid*, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Cl}$, monokline, durchsichtige Kristalle. — *Dichinolinium-Zn-bromid*, $\text{ZnBr}_2 \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Br}$, monokline Kristalle. — *Dichinolinium-Zn-jodid*, $\text{ZnJ}_2 \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{J}$, durchsichtige, monokline Kristalle. — *Silberrhodaniddichinolin*, $\text{AgSCN} \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$. — $\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ und $\text{CuBr} \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$. — *Chinoliniumrhodanid*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{SCN}$, monokline Kristalle. Eine Tabelle des Originals läßt deutlich den Isomorphismus von Halogen- und Rhodandoppelsalzen erkennen.

C. Metallrhodanide und Anilin. Alle Verb. sind nach dem Typus $\text{Me}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, resp. $\text{Me}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{SCN}$ zusammengesetzt und durch große Beständigkeit ausgezeichnet. *Kadmiumrhodaniddianilin*, $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$, prismatische Nadeln. — *Dianilinium-Cd-rhodanid*, $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{SCN}$, mit F. 160°, farblose Säulchen. — *Quecksilberrhodaniddianilin*, $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, farblose Säulchen mit F. 85°. — *Dianilinium-Hg-rhodanid*, $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{SCN}$. — *Kobaltrhodaniddianilin*, $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$. — *Dianilinium-Co-rhodanid*, $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{SCN}$, dunkelblaue Kristalle, F. 65°. — *Nickelrhodaniddianilin*, $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, mkr., hellblaue Kristalle. Zers. bei ca. 220°. — *Dianilinium-Ni-rhodanid*, $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{SCN}$, hellgrünes Kristallpulver. — *Ferro-rhodaniddianilin*, $\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$, gelblichweiße Kristallnadeln. — *Dianilinium-ferro-rhodanid*, $\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{SCN}$, rotgefärbte, kristallische Verb. — *Manganrhodaniddianilin*, $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$, sechsseitige Säulchen, F. 270—275°. — *Dianilinium-Mn-rhodanid*, $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{SCN}$, gelblichweißes Kristallpulver. — *Zinkrhodaniddianilin*, $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. — *Dianilinium-Zn-rhodanid*, $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{SCN}$. Auch alle diese Verb. lassen sich dem WERNERSchen System einordnen und verhalten sich in wesentlichen Punkten wie die Halogenverb.

D. Metallrhodanide und Phenylhydrazin. *Kadmiumrhodanidphenylhydrazin*, $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 5\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2$, weißer Nd. — *Cd-Rhodaniddiphenylhydrazin*, $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$. — *Tetraphenylhydrazinium-Cd-rhodanid*, $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{SCN}$, mkr. Nadeln. — *Nickelrhodanidhexaphenylhydrazin*, $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2$. — *Ni-Rhodanidtetraphenylhydrazin*, $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2$. — *Ni-Bromidhexaphenylhydrazin*, $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2$. — *Co-Rhodanidhexaphenylhydrazin*, $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2$, mkr., kleine Nadelchen. — *Co-Rhodanidtetraphenylhydrazin*, $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2$. — *Tetraphenylhydrazinium-Co-rhodanid*, $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{SCN}$, kleine, grünlich schimmernde Kristallnadeln. — *Ferro-rhodanidhexaphenylhydrazin*, $\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2$, mkr. Nadelchen. — *Ferrobromidhexaphenylhydrazin*, $\text{FeBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2$. — *Ferrojodidhexaphenylhydrazin*, $\text{FeJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2$. — *Manganrhodanidhexaphenylhydrazin*, $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2$. Kristallnadeln. — *Triphenylhydrazinium-Mn-rhodanid*, $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{SCN}$, mkr. Kristallnadeln. — *Zinkrhodanidhexaphenylhydrazin*, $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2$, prismatische Kristallnadeln. — *Zn-Rhodaniddiphenylhydrazin*, $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2$. — *Zn-Bromidpentaphenylhydrazin*, $\text{Zn}(\text{Br}_2) \cdot 5\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2$. Bei diesen Verb. wurde für jedes Metall die Koordinationszahl 6 erreicht, so daß der Schluss berechtigt erscheint, der Charakter der organischen Base, nicht die Größe des Mol.-Gewichts ist bestimmend für die Anzahl der anzulagernden Moleküle. Einen gewissen Einfluss scheint auch der S.-Rest und das Metallatom zu haben. (Z. f. anorg. Ch. 46. 361—405. 18/9. [22/7.] Münster. Chem. Inst. d. Univ.)

MEUSSER.

J. J. Blanksma, *Über den Austausch von Atomen oder Atomgruppen gegen Wasserstoff in den aromatischen Körpern während der Reduktion*. Chlordinitrobenzol-1,2,4 liefert bei der Reduktion mit Sn und HCl Chlor-*m*-phenylendiamin, Bromdinitrobenzol-1,2,4 aber *m*-Phenylendiamin. Vf. hat aus Joddinitrobenzol-1,2,4 unter denselben Bedingungen ebenfalls *m*-Phenylendiamin erhalten u. es mit Chlordinitrobenzol unter Zusatz von Na-Acetat zur Bindung der frei werdenden HCl als 2,4-Dinitro-3'-aminodiphenylamin, F. 172°, nachgewiesen:

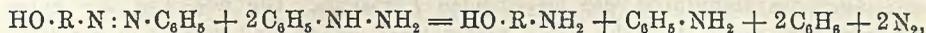


Dinitrobenzolsulfosäure-1,2,4, durch 3-stündiges Erhitzen von Tetranitrodiphenyldisulfid mit HNO_3 (D. 1,52) im Rohr auf 130° in Kristallen erhalten, die Wasser anziehen und flüssig werden, um nach einiger Zeit von neuem zu großen Kri-

stallen, vermutlich dem Hydrat, zu erstarren. Bei der Behandlung mit Sn u. HCl entsteht aus der Sulfosäure *m*-Phenylendiamin. — Aus 5 g Tribrom-*m*-toluidin in 20 ccm 96%ig. A. entsteht bei einstünd. Kochen mit 30 ccm 30%ig. HCl und 15 g granuliertem Zinn *m*-Toluidin, das mit Chlordinitrobenzol-1,2,4 tiefrote Kristalle von 2,4-Dinitro-3'-methyl-diphenylamin, F. 158°, liefert. — 2,4,6-Tribrom-3,5-dinitrotoluol liefert bei der Reduktion mit Sn u. HCl s. Toluylendiamin, dessen Diacetylverb. bei 235° schm., und das mit Chlordinitrobenzol-1,2,4 das bei 153° schm. 2,4-Dinitro-3'-methyl-5'-aminodiphenylamin bildet. — Dibromdinitrotoluol, $C_6H_4(CH_3)Br_2(NO_2)_2$, 1,3,5,2,4, F. 157° (NEVILLE und WINTHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 13. 967; C. 80. 421), mit konz. HCl, Sn und etwas A. 1 Stde. erhitzt, liefert Toluylendiamin, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$, 1,2,4, F. 99°, womit auch seine Konstitution bewiesen ist. — Nitro-*p*-xylylidin-sulfosäure (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 49; C. 1905. I. 1233) liefert bei der Reduktion *p*-Xylylendiamin, $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)_2$, 1,4,3,5, in Form seines in W. ll. Chlorhydrats.

Aus den angegebenen Reduktionsverss. und aus einer Reihe anderer Fälle, die er in der Literatur gefunden, zieht Vf. den Schluss, daß man bei energischer Reduktion aromatischer Körper, die eine NH_2 -Gruppe enthalten, durch Sn und HCl Atome und Atomgruppen (Br, J, COOH, SO_3H u. a.) am Benzolkern eliminieren kann, sofern sich diese Reste in o- oder p-Stellung zur NH_2 -Gruppe befinden. Die Ggw. einer OH-, NH_2 - oder CH_3 -Gruppe in m-Stellung zur NH_2 -Gruppe erleichtert die Elimination. Wird während der Reduktion von Nitroverb. Elimination beobachtet, so rührt sie nicht von der Nitrogruppe her, sondern von der daraus erst gebildeten NH_2 -Gruppe. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 320—26. 15/9. [Mai.] Amsterdam. Lab. du Ministère des Finances.) LEIMBACH.

Giuseppe Oddo und Ernesto Puzeddu, Reduktion der Oxyazoverbindungen zu Aminophenolen mittels Phenylhydrazins. Erhitzt man 1 Mol.-Gew. einer Oxyazoverb. mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin, so löst sich der Azokörper zunächst im Phenylhydrazin auf, bei 110° tritt eine heftige Rk. unter Gasentw. ein, u. die Temperatur steigt auf 180—200° an. Nach ca. 5 Min. läßt die Rk. nach, und schliesslich hört sie ganz auf. Das Reaktionsprod. kristallisiert dann oft aus. Zur Gewinnung des Aminophenols genügt in vielen Fällen das Auflösen in sd. Bzn., aus welchem das Aminophenol beim Abkühlen kristallisiert. In anderen Fällen empfiehlt es sich, das Reaktionsprod. mit verd. Alkalilauge zu behandeln, die ungelöst gebliebenen Basen mit Ä. zu extrahieren und das Aminophenol mit einem CO_2 -Strom wieder zu fällen. Die Ausbeute entspricht oft der theoretischen. Der Prozeß vollzieht sich nach dem Schema:



wobei R ein aromatisches Radikal bedeutet. Die Vff. haben die Rk. angewandt bei den Benzolazoderivaten von Phenol, p-Kresol, Carvakrol und Eugenol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2752—55. 30/9. [12/7.] Cagliari. Univ.-Lab.) PRAGER.

H. J. Backer, Die Wirkung der konzentrierten Salpetersäure auf Benzolsulfomethylamid. Während rauchende HNO_3 mit Benzolsulfomethylamid das bei 43—44° schm. Benzolsulfomethylnitramid liefert, entsteht bei der Behandlung mit konz. HNO_3 *m*-Nitrobenzolsulfomethylnitramid, $C_6H_4(NO_2) \cdot SO_2N(NO_2) \cdot CH_3$. — Benzolsulfomethylnitramid, $K_{p_{31}}$. 208,5° (korr.), $K_{p_{17}}$. 202,5° (korr.), farbloser, klarer Sirup, mit schwachem Geruch u. bitterem Geschmack, der in Kältemischung zu hygroskopischen Kristallen, F. 31—31,5°, erstarrt. — *m*-Nitrobenzolsulfomethylnitramid. B. durch Einw. des sechsfachen Gewichts konz. HNO_3 auf Benzolsulfomethylamid unter Kühlung mit k. W. Aus A. bei 96° schm. Nadelchen von bitterem Geschmack, ll. in Chlf.,

Bzl., Aceton, A., CS₂ und Ä., swl. in PAe. Die Konstitution wurde nachgewiesen 1. durch Behandlung mit KOH-Lsg., wobei m-Nitrosulfosäure entstand, die durch ihr bei 160,5—161° schm. Amid identifiziert wurde, 2. durch Behandlung mit NH₃, wobei offenbar dasselbe Amid aber mit F. 163,5—164° entstand. Außerdem wurde in beiden Fällen das Methylnitramin aufgefunden, das bei den Rkk. entstehen mußte. Das m-Nitrobenzolsulfomethylnitramid wurde auch durch Nitrierung des nach dem Vf. bei 122° schm. *m-Nitrobenzolsulfomethylamids*, C₆H₄(NO₂)SO₂·NH·CH₃, mit dem sechsfachen Gewicht HNO₃ erhalten. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 484 bis 491. 15/9. [Juli.] Leiden. Lab. de Chimie org. de l'Univ.) LEIMBACH.

P. Juillard, Über die Nitroderivate des Orange-4. Die Nitroderivate der Phenylaminoazobenzol-p-sulfosäure (Orange-4) kommen unter dem Namen Indischgelb, Citronin, Azoflavin etc. in den Handel. Man teilt diese Farbstoffe nach ihrer Nuance in 2 Klassen ein, in die orange bis goldgelb färbenden, die wenig nitrierten (Indischgelb 15 und Curcumin) und die citronengelb färbenden (Indischgelb 25, Citronin). — Vf. hat zunächst konstatiert, daß in diesen Farbstoffen neben den Nitroderivaten der Phenylaminoazobenzolsulfosäure u. des Diphenylamins Nitroverb. mit dem Kern C₆H₄<N₂>C₆H₃·N : N·C₆H₄·SO₃H nicht enthalten sind. Die vom Vf. in diesen Farbstoffen aufgefundenen, in W. l. Körper sind Nitroderivate des Orange-4 (3 Mono-, 2 Di- und 1 Trinitroderivat); die Nitrogruppe befindet sich in allen Fällen in o- oder p-Stellung. Der Gehalt der Farbstoffe an wasserl. neutralen und sauren Salzen bedingt ihren Wert; die in W. unl. Nitrodiphenylamine (2 Di-, 2 Tri- und seltener 1 Tetranitroderivat) besitzen wenig oder gar keinen Wert und müssen als Ballast gelten. In den Dinitroderivaten sind die Nitrogruppen auf die beiden Benzolkerne des Diphenylamins verteilt. — Die Stellung der Nitrogruppe ist ohne Einfluß auf die Ausgiebigkeit und Nuance des Farbstoffes; lediglich die Anzahl der Nitrogruppen bestimmt die Nuance. Das Indischgelb 15 u. die ähnlich färbenden Prodd. bestehen aus einem Gemisch der neutralen und sauren K- oder Na-Salze der 3 Mononitrophenylaminoazobenzolsulfosäuren (Hauptprod. ist die p-Nitrosäure) mit einer geringen Menge der beiden Dinitrosäuren des Orange-4 und den o,p- u. p,p-Dinitrodiphenylaminen. Das Indischgelb 25 und die ähnlich färbenden Prodd. enthalten dagegen in der Hauptsache die Salze der Dinitro- und Trinitrosäuren des Orange-4, ferner 2 Di- und 2 Trinitrodiphenylamine und bisweilen ein Tetranitrodiphenylamin.

Mononitroderivate der Phenylaminoazobenzolsulfosäure. Von den 3 hier in Frage kommenden SS., die o- u. p-Nitrophenylaminoazobenzolsulfosäure u. Phenylamino-o-nitroazobenzolsulfosäure, bildet die p-Nitrophenylaminoazobenzolsulfosäure das Hauptprod. der betreffenden Farbstoffe. Die wss. Lsg. der Salze dieser S. wird durch HCl oder H₂SO₄ blauschwarz gefärbt und gefällt; in der verd. Lsg. der Salze der Phenylamino-o-nitroazobenzolsulfosäure rufen HCl und H₂SO₄ keine merkliche Färbung, in der konz. Lsg. einen aus goldgelben Blättchen bestehenden, im Überschuss des Fällungsmittels unl. Nd., in der wss. Lsg. der Salze der o-Nitrophenylaminoazobenzolsulfosäure endlich einen im Überschuss des Fällungsmittels mit violetter Farbe l. Nd. hervor. — Zur Darst. der *p-Nitrophenylaminoazobenzolsulfosäure*, (NO₂)⁴C₆H₄·NH·C₆H₄·N : N·C₆H₄(SO₃H)⁴, verteilt man 10 g der fein pulverisierten S. in einem Gemisch von 13,5 ccm Eg. und 13,5 ccm 20%_{ig}. HNO₃ (100 g HNO₃ von 40° Bé. u. Eg. ad 310 ccm) unter Vermeidung einer Temperatursteigerung über 25°, filtriert nach 24 Stdn. ab, wäscht mit Eg. aus, trocknet, entfernt die vorhandenen Dinitrodiphenylamine durch h. Toluol und reinigt die zurückbleibende p-Nitrophenylaminoazobenzolsulfosäure über das K- oder NH₄-Salz. Schwarze, mkr. Kristalle, fast unl. in k. W., zl. in sd. W. mit gelber Farbe. Bildet mit NaNO₂ ein wl., blaßgelbes Nitrosamin, welches durch Nitrierung in der Kälte

Nitroso-4,10-dinitrodiphenylamin liefert. $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{K}$, blaßgelbe Nadeln aus einer KCl-Lsg., l. in W. von 23° zu 1% ; geht bei der Einw. von HNO_3 in Ggw. von Eg. im Laufe einiger Stunden in ein Gemisch von o,p-Dinitroorange-4 und p,p-Dinitrodiphenylamin über. $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$, blaßgelbe Nadeln, zl. in k. W. Diese Alkalisalze geben mit sd. W. gelbe-Lsgg., die beim Erkalten unter B. saurer Salze gallertig erstarren. — Die o-Nitrosäuren des Orange-4 sind durch die Isomorphie ihrer K-Salze charakterisiert; sie bilden sich gleichzeitig, wenn man 1 Mol. Orange-4 (150 g) auf einmal in ein Gemisch von 1 Mol. (135 ccm) 20% ig. HNO_3 und 315 ccm Eg. bei $15\text{--}20^\circ$ einträgt, nach 24 Stdn. den aus Orange-4, p-Nitroorange-4 und den beiden Dinitrodiphenylaminen bestehenden Nd. abfiltriert, das Filtrat durch KCl-Lsg. fällt, die abgeschiedenen K-Salze durch b. Toluol vom Dinitrodiphenylamin befreit und den Rückstand aus wenig verd. A. fraktioniert kristallisiert. Die hell orange gefärbten Kristalle bestehen größtenteils aus dem K-Salz der o-Nitrophenylaminoazobenzolsulfosäure, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$, die später erscheinenden orangefarbenen und roten Rhomboeder in der Hauptsache oder ganz aus dem K-Salz der Phenylamino-o-nitroazobenzolsulfosäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$. Ersteres Salz wird durch HNO_3 in ein Gemisch von o,p-Dinitrodiphenylamin und 2,8-Dinitroorange-4, das letztere in 4,8-Dinitroorange-4 verwandelt.

Dinitroderivate des Orange-4. Dargestellt wurden 3 Derivate, von denen die beiden ersten im käuflichen Gelb enthalten sind. — p-Nitrophenylamino-o-nitroazobenzolsulfosäure, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$, kann erhalten werden durch Nitrieren von Orange-4 durch 2 Mol. HNO_3 in Eg.-Lsg. oder wss. Lsg., durch Nitrieren von p-Nitrophenylaminoazobenzolsulfosäure oder endlich durch Entnitrosieren des entsprechenden Nitrosamins, gewonnen durch Nitrieren des Nitrosamins der p-Nitrophenylaminoazobenzolsulfosäure. Die aus dem K-Salz abgeschiedene freie S. bildet orangegelbe, mkr. Nadeln. $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$, scharlachrote Rhomboeder, aus sd. W., l. in W. von 22° zu $0,033\%$, in sd. W. zu $1,7\%$; liefert bei der Einw. von 20% ig. HNO_3 in Eg.-Lsg. ein Gemisch von 2,4,8-Trinitroorange-4 und 2,4,10-Trinitrodiphenylamin. $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, durch Umsetzung des K-Salzes mit NaCl, orangegelbe, prismatische Nadeln aus etwas h. W. + A., ll. in sd. W.; die h. Lsg. scheidet beim Erkalten feine Nadeln des in W. von 23° zu $0,25\%$ l. sauren Salzes ab. — o-Nitrophenylamino-o-nitroazobenzolsulfosäure, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$, neben der vorhergehenden S. und den beiden Dinitrodiphenylaminen durch Nitrieren des Orange-4 mittels 2 Mol. 20% ig. HNO_3 in Eg.-Lsg., orangegelbe Nadeln, ll. in W. $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{K} + 2\text{H}_2\text{O}$, hell bräunlichrote Blättchen, geht in sd. wss. Lsg. leicht in das saure Salz über, weshalb beim Umkristallisieren ein geringer Zusatz von K_2CO_3 empfehlenswert ist. $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$, durch Umsetzung des K-Salzes mit NaCl, goldgelbe Blättchen aus W., geht in sd. wss. Lsg. leicht in die schwach gefärbten Blättchen des sauren Salzes über, welches aus 4 Mol. neutralen Salzes, 1 Mol. S. und 15 Mol. W. zusammengesetzt ist. Durch Einw. von 20% ig. HNO_3 in Eg.-Lsg. in der Kälte gehen die S. oder deren Salze in ein Gemisch von 2,4,8-Trinitroorange-4 und 2,4,10-Trinitrodiphenylamin über. — o,p-Dinitrophenylaminoazobenzolsulfosäure, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$, durch 12-stdg. Erhitzen von Jod- oder Bromdinitrobenzol ($\text{NO}_2 : \text{NO}_2 : \text{J} = 2 : 4 : 1$) mit aminoazobenzol-p-sulfosaurem Na in Ggw. von Na-Acetat auf $100\text{--}130^\circ$, bezw. durch 8-stdg. Erhitzen im Rohr auf 170° , orangegelbe Kristalle + 1 Mol. Kristallw., wl. in W. $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$, kleine, orangefarbene Prismen, l. in W. von 20° zu $1,11\%$. $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$, dunkel-

rote Prismen, l. in W. von 22° zu 0,0365%, in sd. W. zu ca. 8%; geht in sd. verd. wss. Lsg. in hell orangegelbe Prismen des sauren Salzes über, welches aus 3 Mol. neutralen Salzes, 1 Mol. S. u. 15 Mol. W. besteht. $[(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3]_2\text{Ba} + 7\text{H}_2\text{O}$, feine, gelbe Nadeln, verwandeln sich beim Trocknen zum großen Teil in ein orangefarbenes, aus Prismen bestehendes Pulver. Diese Salze spalten sich beim Eindampfen der verd. wss. Lsgg. in Ggw. von HCl, analog dem 4,2,6-Trinitroorange-4, sehr langsam in Aminoazobenzolsulfosäure und Dinitrophenol-1,2,4. Das 2,4-Dinitroorange-4 und dessen Salze liefern bei der Einw. von HNO_3 in der Kälte einerseits 2,4,10-Trinitrodiphenylamin und Diazobenzol-p-sulfosäure, andererseits 2,4,8-Trinitroorange-4.

Trinitroderivate des Orange-4. Durch direkte Nitrierung des Orange-4 oder eines seiner 3 Dinitroderivate erhielt Vf. die *o,p*-Dinitrophenylamino-*o*-nitroazobenzolsulfosäure, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$, orangegelbe Blättchen + 2 Mol. Kristallw., wl. in k. W. $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{K} + 2\text{H}_2\text{O}$, Nadeln in trockenem Zustande eine grünlichbraune Kristallm. bildend. $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$, mkr. Blättchen, in trockenem Zustande eine grünlich reflektierende, braunschwarze M. bildend. — Durch Einw. von Pikrylchlorid auf aminoazobenzolsulfosaures Na in Ggw. von Na-Acetat entsteht dagegen die *o,o,p*-Trinitrophenylaminoazobenzolsulfosäure (Pikrylaminoazobenzolsulfosäure), $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$. $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, gelbe Kristalle. $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$, gelbe Blättchen. Die Salze sind in sd. W. ziemlich beständig, die freie S. spaltet sich dagegen langsam in Pikrinsäure und Aminoazobenzolsulfosäure. Bei der Einw. von 20%ig. HNO_3 in Eg.-Lsg. in der Kälte liefert das K-Salz im Laufe einiger Tage ein Gemisch von Pikryl-p-nitranilin und einem l. Nitrosalz. Bei wochenlanger Einw. der HNO_3 nimmt das Pikrylnitranilin noch eine weitere NO_2 -Gruppe auf und geht in 2,4,6,8,10-Pentanitrodiphenylamin vom F. 193° über. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 974—94. 5/9. Lyon. Lab. d. Fabrik von LAROCHE & JUILLARD.)

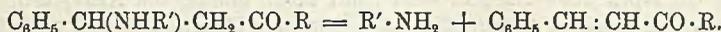
DÜSTERBEHN.

J. J. Blanksma, *Über das Trinitroveratrol*. Vf. hat früher (Rec. trav. chim. Pays-Bas 23. 114; C. 1904. II. 205) durch Nitrierung des Dimethyläthers des Dinitrobrezkatechins den Dimethyläther des Trinitrobrezkatechins erhalten, der identisch mit dem Trinitroveratrol TIEMANNs und MATSMOTOs (Ber. Dtsch. chem. Ges. 9. 937; C. 76. 613) war. Aus der B. des Trinitroveratrols bei der Nitrierung der Nitroveratrolsäure von ZINCKE und FRANCKE (LIEBIGs Ann. 293. 173; C. 96. II. 1096) $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{COOH})(\text{NO}_2)_{1,2,4,5}$ folgt seine Konstitution: $\text{C}_6\text{H}(\text{OCH}_3)_2(\text{NO}_2)_{1,2,3,4,5}$, ebenso aus seiner B. bei der energischen Nitrierung des aus Veratrol oder Metahemipinsäure erhaltenen Dinitroveratrols, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{NO}_2)_{1,2,4,5}$. Bei der Rk. von alkoh. Ammoniak mit Trinitroveratrol entstehen als ein weiterer Beweis für dessen Konstitution unter gleichzeitiger B. von Ammoniumnitrit rote Kristalle von *Dinitrodiaminooanisol*, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}(\text{OCH}_3)(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)_{1,2,3,4,5}$, F. 250°, wie es NIETZKI und KURTENACKER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 282; C. 92. I. 434) durch alkoh. Ammoniak aus dem Dimethyläther des Trinitrohydrochinons erhalten haben: der Diäthyläther des Trinitrobrezkatechins, durch Nitrierung des Brezkatechin- oder 3,5-Dinitrobrezkatechindiäthyläthers (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 42; C. 1905. I. 1233) dargestellt, liefert mit alkoh. Ammoniak dasselbe *Dinitrodiaminophenetol*, F. 245°, das von NIETZKI aus Trinitrohydrochinondiäthyläther mit alkoh. Ammoniak gewonnen worden ist. — *Dinitrooxyhydrochinontrime-thyläther*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}(\text{OCH}_3)_2(\text{NO}_2)(\text{OCH}_3)(\text{NO}_2)_{1,2,3,4,5}$. B. aus Trinitrohydrochinondimethyläther mit Na-Methylat in methylalkoh. Lsg. Hellgelbe Kristalle, F. 92°. Mit alkoh. Ammoniak entsteht daraus *Diaminodinitroanisol*, F. 250°,

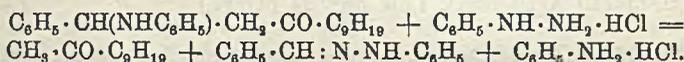
mit Alkali *Dinitrooxyhydrochinonmonomethyläther*, $C_6H(OCH_3)(OH)(NO_2)(OH)(NO_2) \cdot 1,2,3,4,5$. — *3,6-Dimethoxy-2,4-dinitrodiphenylamin*, $C_{14}H_{13}O_6N_2$. B. aus Trinitrohydrochinondimethyläther mit Anilin in alkoh. Lsg. Gelbe Kristalle, F. 143°. Mit Ätzalkalien entstehen gelbe Kristalle von *3-Oxy-6-methoxy-2,4-dinitrodiphenylamin*, $C_{13}H_{11}O_6N_2 = C_6H(OCH_3)(NHC_6H_5)(NO_2)(OH)(NO_2) \cdot 1,2,3,4,5$. — *4,5-Dimethoxy-2,6-dinitrodiphenylamin*, $C_{14}H_{13}O_6N_2 = C_6H(OCH_3)_2(NO_2)(NHC_6H_5)(NO_2) \cdot 1,2,3,4,5$. B. aus Trinitroveratrol mit Anilin in alkoh. Lsg. Tiefrote Kristalle, F. 136°.

Gegen Na-Methylat verhält sich *Trinitroveratrol* ganz anders als Trinitrohydrochinondimethyläther, gibt eine purpurne Lsg., die auf dem Wasserbad nach wenigen Minuten gelb wird und beim Erkalten gelbe Kristalle, F. 152°, abscheiden, die durch alkoh. Ammoniak oder Ätzalkalien nicht angegriffen werden. In den Mutterlaugen findet sich eine Substanz, die vermutlich mit *Dinitrooxyhydrochinontrimethyläther* identisch ist. — *Trinitrobrenzkatechindiäthyläther* liefert in analoger Rk. mit Na-Äthylat einen bei 133° schm. Körper. Auch mit KCN gibt *Trinitroveratrol* in alkoh. Lsg. gut kristallisierte Verb. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 313—19. 15/9. [Mai.] Amsterdam. Lab. du Ministère des Finances.) LEIMBACH.

Charles Mayer, *Eigenschaften der sich von den aliphatischen Ketonen ableitenden β -Anilinoketone*. Die β -Anilinoketone, welche, wie Vf. gezeigt hat (C. 1905. I. 600. 1317), in großer Anzahl aus methylierten Ketonen und Iminen dargestellt werden können, zerfallen unter dem Einfluss von konz. SS., Säurechloriden, Phenylisocyanat oder Piperidin in Anilin und ein α, β -Äthylenketon:



Andererseits werden diese β -Anilinoketone durch Phenylhydrazinchlorhydrat, Semicarbazidchlorhydrat oder Acetessigeste in Ggw. von Piperidin in ihre Komponenten, d. h. in Benzaldehyd, Anilin und Keton gespalten, z. B.:



In den Fällen, wo Piperidin an der Rk. beteiligt ist, scheint dieses zunächst das Anilin aus dem β -Anilinoketon zu verdrängen, worauf dann die erwähnte Spaltung eintritt. — Die Einw. des Hydroxylamins ist noch nicht genau studiert worden, doch scheint sie anders zu verlaufen, als die des Phenylhydrazins u. Semicarbazids. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 958—61. 5/9.) DÜSTERBEHN.

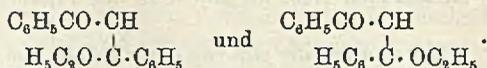
C. H. Sluiter, *Die Zersetzung des Isonitrosoacetophenonnatriums*. Vf. hat die Reaktionsgeschwindigkeit für die Zers. des Natriumsalzes des Isonitrosoacetophenons bestimmt, indem er die Menge des unzers. Salzes kolorimetrisch maß und:

$$K = \frac{1}{T} l \frac{a}{a-x}$$

berechnete. Die Rk. ist monomolekular, die Konzentration beeinflusst die Geschwindigkeit nicht: bei 53,6° ist für 1,0%ig. Lsg. K 0,00062, für 2,5%ig. Lsg. K 0,00066, für 5,0%ig. Lsg. K 0,00059, bei 60,1° für 1,0%ig. Lsg. K 0,0023, bei 70,0° für 1,0%ig. Lsg. K 0,0048. — Der Einfluss von Elektrolyten auf die Rk. war sehr deutlich. Eine sehr kleine Menge, z. B. $\frac{1}{10}$ Mol. NaOH, reduziert die Geschwindigkeit auf die Hälfte, bei Zusatz von mehr NaOH steigt die Geschwindigkeit, um mit 10 Mol. NaOH denselben Grad wie in reiner Lsg. zu gewinnen. — In alkoh. Mitteln erleiden die Konstanten eine beträchtliche Veränderung. Die Geschwindigkeitsverminderung war für CH_3OH geringer, als für C_2H_5OH . Für verd. Methyl-, sowohl als Äthylalkohol fand man mittlere Werte: bei 60,1° ist in

0,5%ig. Lsg. in 50%ig. C_2H_5OH $K. 0,0013$, in 0,5%ig. Lsg. in 97%ig. C_2H_5OH $K. 0,0010$, in 1%ig. Lsg. in 97%ig. CH_3OH $K. 0,0018$, in 1%ig. Lsg. in 100%ig. CH_3OH $K. 0,0017$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 365—67. 15/9. [Juni.] Amsterdam. Lab. de Chimie org. de l'Univ.) LEIMBACH.

C. H. Sluiter, *Bemerkung über das angebliche Isomere des Dibenzoylmethans von Wislicenus*. In Übereinstimmung mit RUHEMANN u. WATSON (J. Chem. Soc. London 85. 456; C. 1904. I. 1438) hat Vf. in unabhängiger Unters. gefunden, daß der Körper, den WISLICENUS (LIEBIGS Ann. 308. 220; C. 99. II. 938) für ein Isomeres des Dibenzoylmethans gehalten hat, eine C_6H_5 -Gruppe mehr im Mol. enthält. Erhitzt man nach WISLICENUS Monobrombenzalacetophenon, $C_6H_5CO \cdot CH : CBr \cdot C_6H_5$, mit einer Lsg. von Na in 96- oder höherprozentig. A., so erhält man zuerst einen Körper $C_{17}H_{16}O_2$ mit P. 61°, der mit Cu-Acetat keinen Nd. gibt und sich mit $FeCl_3$ langsam rot färbt, aber unbeständig ist und sich nach einigen Monaten vollständig in die bekannte, bei 77° schm. Verb. derselben empirischen Zus. umgelagert hat. Vf. hält die beiden Verbh. für stereoisomere *Oxyäthylbenzalacetophenone*:



Nach der Dest. der bei 77° schm. Verb. mit verd. H_2SO_4 wurde C_2H_5OH als Jodoform nachgewiesen. — *Oxymethylbenzalacetophenon* bildet sich wie die Äthylverb. beim Erhitzen von Monobrombenzalacetophenon mit Na in methylalkoh. Lsg. als gelbes Öl, $K_{p_{16}}$. 220—222°, F. —11°, mit Rkk., analog der Äthylverb.

Ein weiteres isomeres *Oxyäthylbenzalacetophenon*, $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot COC_6H_5$, entsteht bei der Einw. äquivalenter Mengen Jodäthyl in alkoh. Lsg. auf Dibenzoylmethannatrium. Gelbes Öl, $K_{p_{16}}$. 230—232°, das aus methylalkoh. Lsg. in weissen Nadeln, F. 87—88°, kristallisiert. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 368 bis 371. 15/9. [Juni.] Amsterdam. Lab. org. de l'Univ.) LEIMBACH.

C. H. Sluiter, *Der Mechanismus einer Beckmannschen intramolekularen Umlagerung*. Vf. hat die Umlagerung von *Acetophenonoxim*, $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$, in *Acetanilid*, $C_6H_5NH \cdot CO \cdot CH_3$, unter dem Einfluß konz. H_2SO_4 untersucht und zerlegt sie in drei Reaktionsphasen:

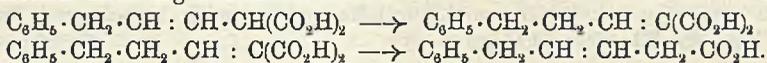
- I. $R-C(:NOH)-R' + XH = R-C(:NX)-R' + H_2O$ (schnelle Rk.)
- II. $R-C(:NX)-R' \rightarrow R-CX=NR'$ (langsame Rk.)
- III. $R-CX=NR' + H_2O = R-CO \cdot NH-R' + HX$ (schnelle Rk.)

Rk. I. findet beim Lösen von 2,5 g Oxim in 50 ccm H_2SO_4 statt und erzeugt eine Temperatur von 50—60°. Rk. II. liefs Vf. bei einer Temperatur von 60—65° verlaufen und maß die Geschwindigkeit der Rk. an der Menge gebildeten Acetanilids, indem er das Reaktionsgemisch jeweils in W. goß, wobei Rk. III. erfolgte und die Essigsäure, die bei der Verseifung des gebildeten Acetanilids durch Erhitzen der verd. sauren Lsg. frei wurde, titrimetrisch bestimmte. Wie für alle monomolekularen Rkk. beeinflusste die Konzentration des Oxims die Geschwindigkeit der Rk. nicht, der Temperaturkoeffizient war ziemlich groß, ca. 3 für ein Intervall von 10°. Der Einfluß der H_2SO_4 -Konzentration war sehr groß: mit einer 99,2%ig. H_2SO_4 und bei 60° war in $\frac{1}{4}$ Stunde fast das ganze Oxim umgewandelt, gewöhnliche H_2SO_4 von 93,6% verursachte eine Umlagerung zur Hälfte in 275 Min. Daß es sich hier nicht um einen katalytischen Einfluß von SO_3 handeln kann, wurde in einem besonderen Vers. festgestellt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 372 bis 376. 15/9. [Juni.] Amsterdam. Lab. org. de l'Univ.) LEIMBACH.

C. N. Riiber, *Über die Bildung isomerer Hydrocinnamylidenessigsäuren*. Die

Cinnamylidenessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, erhielt der Vf. in guter Ausbeute durch Erhitzen von *Cinnamylidenmalonsäure* unter 0,3 mm Druck; unter diesen Umständen entstehen nur 10% harzige Polymerisationsprodd., welche im Destillierkolben zurückbleiben; die überdestillierte *Cinnamylidenessigsäure* wird durch Kristallisation aus Bzl. rein erhalten.

Die *1,4-Hydrocinnamylidenessigsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, gewinnt man aus der *1,4-Hydrocinnamylidenmalonsäure* durch CO_2 -Abspaltung. Diese Abspaltung kann bewirkt werden durch Erhitzen über den F., besser durch Erhitzen im starken Vakuum, ferner durch Erhitzen mit Chinolin, Pyridin, W., SS., Bzl. etc. Die *1,4-Hydrocinnamylidenessigsäure* entsteht aber auch aus der *3,4-Hydrocinnamylidenmalonsäure* durch CO_2 -Abspaltung, also unter Verschiebung der Doppelbindung. Diese B. ist um so merkwürdiger, als nach einer früheren Beobachtung des Vfs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3120; C. 1904. II. 1217) die *3,4-Hydrocinnamylidenmalonsäure* aus der *1,4-Hydrocinnamylidenmalonsäure* entsteht, wenn man sie mit W. oder Bzl. kocht, so daß die folgenden Bindungsverschiebungen entgegengesetzter Richtung ausführbar sind:



Die *1,4-Hydrocinnamylidenessigsäure* entsteht endlich auch aus der *Allocinnamylidenessigsäure* durch Reduktion mit Na-Amalgam in quantitativer Weise. Einen Beweis für ihre Konstitution lieferte der Vf., indem er den Ester mittels $KMnO_4$ zu Phenyllessigsäure und Malonsäure oxydierte. Wie FITTIG u. HOPFMANN (LIEBIGS Ann. 233. 308. 317; C. 95. I. 269) gezeigt haben, entsteht bei der Einw. von NaOH auf *1,4-Hydrocinnamylidenessigsäure* die *3,4-Hydrocinnamylidenessigsäure* und Phenyl- β -oxyvaleriansäure. Der Vf. hat bei dieser Rk. ferner noch das Auftreten von *1,2-Hydrocinnamylidenessigsäure*, sowie von einer fl. S. $C_{11}H_{12}O_2$ vom $Kp_{0,2}$ 122° beobachtet, über welche später Näheres mitgeteilt werden soll. — Die *3,4-Hydrocinnamylidenessigsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, unterwarf der Vf. ebenfalls der Oxydation mit $KMnO_4$, und er erhielt hierbei Oxalsäure und Hydrozimsäure, woraus sich die Konstitution ergibt. Die *3,4-Hydrocinnamylidenessigsäure* bildet sich leicht, wenn man *Phenyl- β -chlorvaleriansäure* mit alkoh. KOH behandelt. — Die *1,2-Hydrocinnamylidenessigsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, deren B. aus der *1,4-Säure* beim Kochen mit Natronlauge bereits erwähnt ist, lieferte bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Benzoesäure u. Bernsteinsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2742—48. 30/9. [28/7.] Christiania. Univ.-Lab.)

PRAGER.

A. Haller u. F. March, *Einwirkung aromatischer Aldehyde auf β -Methylcyklohexanolnatrium*. (Vergl. HALLER, C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 688; C. 1900. I. 813 und MARTINE, Ann. Chim. Phys [8] 3. 54; C. 1904. II. 1043). Läßt man auf optisch-aktives β -Methylcyklohexanolnatrium in Ggw. von Toluol unter Eiskühlung mehr als 2 Mol. Benz- oder Anisaldehyd einwirken, so erhält man neben anderen Prodd. die entsprechenden Alkylidenmethylcyklohexanone. Reduziert man jedoch die Aldehydmenge auf 1 Mol. und erhitzt das äquimolekulare Gemisch von Natriumalkoholat und Aldehyd auf 120°, so entsteht keine Spur von Alkylidenmethylcyklohexanon, sondern eine geringe Menge von Methyl-1-benzyl-, bzw. Methyl-1-anisyl-4-cyklohexanol-3. Die B. dieser Alkohole erklärt sich dadurch, daß das Methylcyklohexanol durch den Benzaldehyd (Anisaldehyd) zum korrespondierenden Keton oxydiert wird, wobei der Aldehyd gleichzeitig in Natriumbenzylat übergeht. Der Aldehyd ist aber hier nicht in genügender Menge vorhanden, um mit den gebildeten Keton reagieren zu können, welches vielmehr durch das Natriumbenzylat in den entsprechenden benzylierten A. verwandelt wird, wie dies Vf. kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 624; C. 1905. I. 1099) gezeigt haben.

Durch 48-stdgc. Einw. von 70 g Benzaldehyd auf 35 g β -Methylcyklohexanol in Ggw. von 7 g Na und 100 g Toluol in der Kälte entsteht Benzylalkohol, *Oxybenzyl-4-methyl-1-cyklohexanol-3*, F. 152—153° (TÉTRY, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27. 302; C. 1902. I. 1221), β -Methylcyklohexanylbenzoat, $C_{14}H_{18}O$, farblose Kristalle, F. 66 bis 67°, ll. in A., Ä. und PAe. und *Dibenzylidenmethylcyklohexanon*, gelbe Nadeln, F. 127°. Das gleiche β -Methylcyklohexanylbenzoat entsteht durch Einw. von Benzoylchlorid auf β -Methylcyklohexanolnatrium oder β -Methylcyklohexanol in Ggw. von Pyridin. — Durch 2-stdgc. Einw. von 22 g Benzaldehyd auf 23 g β -Methylcyklohexanol in Ggw. der entsprechenden Menge Na in sd. Toluollsg. entsteht neben Benzoesäure das *Methyl-1-benzyl-4-cyklohexanol-3*, F. 101,5—102°.

Aus Anisaldehyd und β -Methylcyklohexanol erhält man im ersteren Fall Anisalkohol und *Anisylidenmethylcyklohexanon*, F. 96—97°, im letzteren Falle Anissäure und *Anisyl-4-methyl-1-cyklohexanol-3*, F. 93—94°, $[\alpha]_D = +6,30^\circ$ (0,1025 g gel. in 5 ccm A.). Der gleiche A. bildet sich, wenn man das Anisylidenmethylcyklohexanon in alkoh. Lsg. durch 2%ig. Na-Amalgam reduziert und das entstehende *Anisylmethylcyklohexanon*, $C_{15}H_{20}O_2$, farblose Kristalle aus PAe., F. 52—53°, $[\alpha]_D = +20,53^\circ$ (0,1596 g gel. in 10 ccm A.), mit Na und A. weiter behandelt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 969—74. 5/9.)

DÜSTERBEHN.

A. W. K. de Jong, *Patchouliöl*. Im botan. Garten von Buitenzorg finden sich drei Varietäten Patchouli: I. *Patchouli fleurissant*. (*Pogostemon Heyneanus* Bth.?), II. *P. de Singapour* (*Pog. tomentosus* Hassk.?), III. *P. de Java* (eine Varietät von *Pog. tomentosus* Hassk.?), deren äth. Öl nach Trocknen mit Na-Sulfat vom Vf. untersucht worden ist: D²⁵: I. 0,922, II. 0,949, III. 0,929. $[\alpha]_D^{25}$: I. = $-16^\circ 10'$, II. = $-51^\circ 24'$, III. = $42^\circ 48'$. 90%ig. A. bringt anfangs eine bei weiterem Zusatz verschwindende Trübung hervor. Zur Lsg. brauchen 10 ccm Öl bei I. 100 ccm, bei II. 60 ccm, bei III. 7,5 ccm A. Dest. bei 740 mm liefert folgende Fraktionen: I. 130—250° 17%, II. 230—250° 2%, III. 145—250° 10%; 250—270°: I. 50%, II. 60%, III. 70%; 270—280°: I. 16%, II. 20%, III. 8%; 280—300°: I. 10%, II. 10%, III. 6%.

Die Öle II. und III. gaben manchemal grün oder blau gefärbte Destillate und enthielten demnach das GLADSTONEsche *Azulen*, das sich aber nur unter dem Einfluß der Hitze bei der Dest. gebildet haben konnte. Bei der Einw. von konz. H_2SO_4 erhitzt sich das Patchouliöl u. färbt sich stark. Nicht angegriffen bleiben bei I. 17%, bei II. 22%, bei III. 20%, woraus jeweils durch Dest. ein Sesquiterpen (gef. 87,7 und 87,6 C, 12,3 und 12,5 H) mit dem Kp_{740} . 260—263° gewonnen wurde, $[\alpha]_D^{25}$: II. = -1° , III. = $-1,5^\circ$, D²⁵: II. 0,915, III. 0,897, das Vf. *Dilemen* nennen will und für möglicherweise identisch mit dem von V. SODEN und ROJAEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3353; C. 1904. II. 1308) im Patchouliöl aufgefundenen Sesquiterpen, Kp_{760} . 273—274°, $[\alpha]_D = +0^\circ 45'$, D. 0,930, hält. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 309—12. 15/9. [Mai.] Buitenzorg.)

LEIMBACH.

Siegmond Weisl, *Studien über p-Oxydesoxybenzoin*. *p-Oxydesoxybenzoin*, $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4OH$, bildet sich in geringer Ausbeute beim Erhitzen von Phenylessigsäure und Phenol mit Chlorzink auf 170—200°; über 220° erfolgt Verharzung. In besserer Ausbeute entsteht es aus Phenylessigsäurechlorid und Phenol mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei 80°; gelbrötliche, federartige Kristalle (aus h. W.), F. 142° (korr.); unl. in k. W., l. in ca. 150 Thn. h. W.; ll. in Eg., A., Ä. und Bzl., ll. in Alkalien, unl. in SS. Beim Kochen mit verd. KOH entsteht Toluol und p-Oxybenzoesäure. Eine Lsg. in 10 Teilen A. gibt mit Eisenchloridlsg. 1:10 eine dunkelbraune Färbung. — *Acetylderivat*, $C_8H_6 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4O \cdot C_2H_5O$, gelblichweiße Täfelchen, F. 82° (korr.); unl. in W., wl. in A., leichter l.

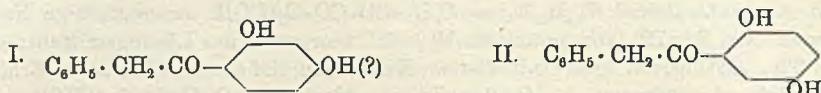
in Ä.; gibt keine Farbenrkk. — *Oxim*, $C_{14}H_8O_2N$, glänzende, gelblichweiße Kristalle, F. 85° (korr.); swl. in W., leichter l. in A., l. in Eg. und Ä. — Bei vorsichtiger Oxydation des p-Oxydesoxybenzoin durch Kochen mit Chromsäure in viel Eg. erhält man *p-Oxybenzil*, $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4OH$; orangefarbige Nadeln (aus wss. A.), F. 175° (korr.); unl. in W., sl. in organischen Lösungsmitteln; gibt, in 5 Thn. 95%ig. A. gel., mit festem KOH eine tief dunkelrote, beim Erhitzen verschwindende Färbung. — *p-Oxybenzildioximchlorhydrat*, $C_{14}H_{12}O_3N_2 \cdot 2HCl$, weiße, prismatische Nadeln, F. 155° (korr.) unter Zers.; wl. in k., ll. in w. absol. A., sl. in W. und verd. A., unl. in Eg. — Durch Reduktion von p-Oxydesoxybenzoin mit Natriumamalgam in sd. 95%ig. A. entsteht nicht der entsprechende sekundäre A. oder ein Oxypinakon, sondern eine *Verb.* $C_{22}H_{22}O_3$; Blättchen, F. 165° (korr.), fast unl. in W., wl. in k., ll. in w. A., l. in Eg. und Ä. — *Monobrom-p-oxydesoxybenzoin*, $C_{14}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_4OH$, entsteht aus Oxydesoxybenzoin und Br in Eg. bei 80°; Öl (aus A.) oder kristallinische M. (aus sehr verd. A.), F. 108° (korr.); unl. in W., ll. in A. und Eg.; gibt in alkoh. Lsg. mit Silbernitratlg. quantitativ AgBr. — *Monojod-p-oxydesoxybenzoin*, $C_{14}H_{11}O_2J = C_6H_5 \cdot CHJ \cdot CO \cdot C_6H_4OH$, aus Oxydesoxybenzoin in sd. Boraxlsg. und Jod in Jodkaliumlsg.; bildet glänzende, rosa Nadeln, F. 195° (korr.); unl. in k., swl. in sd. W., ll. in Eg., Ä. und w. A.; verhält sich gegen $AgNO_3$ wie die Br-Verb.

Aus Phenylessigsäure und Phenol erhält man mit P_2O_5 in sd. Chlf. den *Phenylessigsäurephenylester*, $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOC_6H_5$; weiße Kristalle (aus Ä.), F. 35° (korr.), Kp. 260—320°; er ist unl. in W., Alkalien und verd. SS., wl. in k. Ä., ll. in A., Eg. und PAe. (Monatshefte f. Chemie 26. 977—1002. 23/9. [11/5.*] Wien. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe der Techn. Hochschule.) BLOCH.

Friedrich Finzi, *Studien über Dioxydesoxybenzoin*. Analog der B. von p-Oxydesoxybenzoin (s. vorst. Ref.) entsteht *1-Metadioxydesoxybenzoin* (I.) aus Phenylessigsäure u. Resorcin mit Chlorzink (nicht über 150°) oder aus Phenylessigsäurechlorid u. Resorcin in Nitrobenzol mit Aluminiumchlorid bei 70—80°; glimmerartig glänzende Blättchen (aus viel sd. W.), F. 104° (korr.); wl. in k. W. und Lg., ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln und in Alkalien, in Sodalsg. ohne Entw. von CO_2 . Es verändert sich bei dreistündigem Erhitzen mit 70%ig. KOH im Druckrohr auf 180° nicht. Die wss. oder alkoh. Lsg. gibt mit Eisenchlorid eine schwärzlich dunkelviolette, mit Na_2CO_3 verschwindende Färbung. — Mit Acetylchlorid in Pyridin erhält man ein *Diacetylderivat*, $C_{18}H_{16}O_7$, weiße Nadeln (aus A.), F. 107° (korr.), unl. in W., PAe., verdd. SS. und verd. Alkalien, ll. in Aceton, Chlf., Bzl. und konz. H_2SO_4 , wl. in k., ll. in h. Ä. — *1-Metadioxydesoxybenzoinoxim*, $C_{14}H_{13}O_3N$, bildet gelbliche Nadelchen (aus verd. A.), sintert bei 110° u. schm. teilweise bei 170°; wl. in k., leichter l. in h. W.; ll. in A., Aceton, Ä.; wl. in Eg., Chlf., Bzl., CS_2 ; unl. in PAe. — Durch Oxydation von 1-Metadioxydesoxybenzoin in stark verd. Alkalicarbonatlg. mit $KMnO_4$ in der Kälte oder besser in verd. NaOH mit konz. FEHLINGScher Lsg. entsteht *1-Metadioxybenzil*, $C_{14}H_{10}O_4$; braune, amorphe M., sintert bei 137°, F. 239°; unl. in W. und PAe., l. in A. und Ä. — *1-Metadioxybenzildioximchlorhydrat*, $C_{14}H_{12}O_4N_2 \cdot 2HCl$, farblose Nadeln (aus A.), F. 155—156°; ll. in W., wl. in k., ll. in h. A., unl. in Eg., Ä., Aceton, PAe., Bzl. — Durch Kochen von 1-Metadioxydesoxybenzoin und Natriumamalgam in 90%ig. A. entsteht eine *Verb.* $C_{22}H_{18}O_4$; amorphe, braune M., F. 109°; ll. in A., Ä., Aceton, unl. in PAe.

m-p-Dioxydesoxybenzoin, $C_{14}H_{12}O_3$, entsteht aus Brenzkatechin mit Phenylessigsäure und Chlorzink bei 140—150° oder mit Phenylessigsäurechlorid u. Aluminiumchlorid; hellbraune Nadeln (aus W.), F. 173°; wl. in k., leichter l. in h. W.; ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln; l. in Sodalsg. ohne Entw. von CO_2 . Beim Erhitzen mit 70%ig. KOH auf 180° im Druckrohr entsteht Toluol und 3,4-Dioxy-

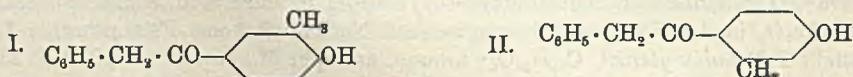
benzoesäure. Die alkoh. Lsg. wird mit Eisenchlorid grün, dann mit Ammoniak violett. — Aus Hydrochinon und Phenylessigsäure (bezw. -chlorid) erhält man analog *o,m-Dioxydesoxybenzoin* (II.); Nadelchen, F. 170°; in W. schwerer l. als die



beiden isomeren Dioxydesoxybenzoinen; II. in den meisten organ. Lösungsmitteln; I. in Alkalicarbonaten ohne Entw. von CO₂. — *Diacetylderivat des m,p-Dioxydesoxybenzoin*, C₁₈H₁₆O₇, entsteht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid; weiße, glänzende Nadelchen, F. 105° (korr.); unl. in W., verd. Alkalien und Pae., II. in Ä., Aceton, A. und Chlf. — (Monatshefte f. Chemie 26. 1119—38. 23/9. [11/5.]) Wien. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe an d. Techn. Hochschule.) BLOCH.

Edmund Blau, *Studien über Methyl-p-oxydesoxybenzoin*. Aus o-Kresol entsteht mit Phenylessigsäure und Chlorzink bei 180—200° oder mit Phenylessigsäurechlorid u. Aluminiumchlorid in Nitrobenzol auf dem Wasserbad *m-Methyl-p-oxydesoxybenzoin*, C₁₅H₁₄O₂ = I.; gelbliche bis rötlichweiße, federartige Kristalle (aus b. W.), F. 152°; unl. in k., l. in h. W.; II. in A., Ä. und Bzl.; unl. in SS., II. in Alkalien und Alkalicarbonatlgg. Beim Kochen mit 70%ig. NaOH entsteht Toluol und 6-Oxy-m-toluylsäure. Eine alkoh. Lsg. färbt sich mit Eisenchloridlgg. braun. — *Acetylderivat*, C₁₇H₁₆O₃ = C₆H₅ · CH₂ · CO · C₆H₃(CH₃)(OC₂H₅O), weiße, glänzende Nadelchen (aus verd. A.), F. 73°. — *Oxim*, C₁₅H₁₅O₂N, quadratische Blättchen (aus 95%ig. A.) oder weiße Nadeln, F. 158°; l. in A. u. Ä., unl. in k., l. in h. Eg. — *m-Methyl-p-oxybenzil*, C₁₅H₁₂O₃ = C₆H₅ · CO · CO · C₆H₃(CH₃)(OH), entsteht aus *m-Methyl-p-oxydesoxybenzoin* und Chromtrioxyd in viel sd. Eg.; amorphe M., F. 182 bis 183°; unl. in W., schm. in sd. W.; l. in Eg. und A. Eine konz. alkoh. Lsg. färbt sich mit Kali dunkelrot. — *m-Methyl-p-oxybenzildioximchlorhydrat*, C₁₅H₁₄O₈N₂ · 2HCl, weiße Nadeln (aus 95%ig. A.), F. 149°; wl. in Ä., sl. in A. und k. W.; swl. in k. Eg. — Mit Natriumamalgam erhält man aus *m-Methyl-p-oxydesoxybenzoin* eine *Verb.* C₃₁H₃₂O₃; weißliche Flocken, F. 117°; unl. in k. W., schm. in h. W.; l. in w. Ä. und w. Eg. — *Monobrom-m-methyl-p-oxydesoxybenzoin*, C₁₄H₁₃O₂Br, entsteht aus *m-Methyl-p-oxydesoxybenzoin* und Br in Eg. bei 80°; kristallinische M., F. 132°; unl. in W., schm. in h. W.; II. in A. u. Eg.; gibt mit AgNO₃ Bromsilber. — *Monojod-m-methyl-p-oxydesoxybenzoin*, C₁₆H₁₃O₂J, entsteht aus *m-Methyl-p-oxydesoxybenzoin* in Boraxlgg. u. Jod in KJ-Lsg.; gelbe, seidenglänzende Nadeln (aus A.), F. 120°; l. in w. A., Eg. u. Bzl., swl. in h. W.; mit AgNO₃ bildet sich AgJ.

Aus m-Kresol erhält man analog mit Phenylessigsäure und Chlorzink bei 200° das *o-Methyl-p-oxydesoxybenzoin* (II.). Diese *Verb.* ist unl. in k. W., l. in h. W.,



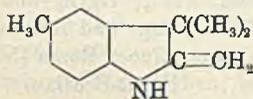
A. und Eg.; F. 142°. Mit 70%ig. KOH entsteht Toluol und 5-Oxy-o-toluylsäure. (Monatshefte f. Chemie 26. 1149—64. 23/9. [11/5.]) Wien. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe an d. Techn. Hochschule.) BLOCH.

Giuseppe Oddo und Amedeo Colombano, *Über die Produkte, die man aus Solanum sodomaeum Linn. extrahiert*. In einer früheren Mitteilung der Vff. (Gaz. chim. ital. 35. I. 27; C. 1905. I. 1251) wurde zur Gewinnung von *Solanin* aus den Beeren von *Solanum sodomaeum* Linn. die Extraktion mit A. empfohlen. Schneller und in besserer Ausbeute gewinnt man das *Solanin*, wenn man die Beeren statt

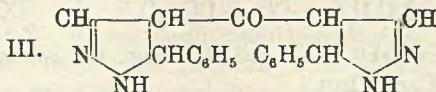
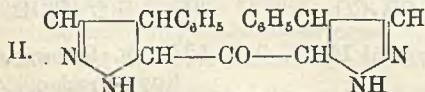
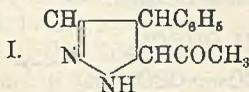
mit A. mit verd. Schwefelsäure extrahiert. Die zerriebenen Beeren werden mit 2,5%ig. Schwefelsäure 24 Stdn. unter zeitweiligem Umrühren stehen gelassen. Dann filtriert man durch Wolle, behandelt den ausgepressten Filtrerrückstand nochmals mit 2,5%ig. Schwefelsäure und macht die vereinigten sauren Filtrate mit NaOH oder KOH alkalisch. Die Fl. färbt sich dabei blutrot, der entstehende Nd. wird abfiltriert, mit W. ausgewaschen u. getrocknet. Das gepulverte Prod. kocht man mit viel A. aus; dann konzentriert man die filtrierte alkoh. Lsg. etwas und vermischt mit W. bis zur beginnenden Trübung. Beim Abkühlen kristallisiert das Solanin in Nadeln aus. Der Solaningehalt der Beeren schwankt zwischen 2,5 und 10%o. Erhitzt man Solanin mit großer Flamme, so bräunt es sich gegen 260° und schm. unter Zers. bei 275—280°, beim Erhitzen mit kleiner Flamme findet man den F. bei 245—250°.

Die blutroten alkal. Mutterlaugen des Solanins lieferten beim Ansäuern unter Entfärbung einen gelatinösen Nd., der an der Luft leicht schimmelt. Nach seiner Entfernung sättigten die Vf. die Fl. mit Salz und extrahierten dann mit Ä. Die äther. Lsg. hinterließ beim Abdampfen einen Körper, der aus W. in gelblich-rötlichen Prismen kristallisiert; er zeigt den F. ca. 195—215°; die fast farblose, wss. Lsg. färbt sich mit Alkalien blutrot, mit FeCl₃ grün. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2755—58. 30/9. [12/7.] Cagliari. Univ.-Lab.) PRAGER.

Arthur Koeschegg, *Über eine neue Methylenindolinbase*. Aus dem p-Tolylhydrazon des Isopropylmethylketons entsteht mit Zinnchlorür und HCl in A. ein Zinndoppelsalz, das mit KOH *B-3-Methyl-Pr-3-dimethyl-2-methylenindolin*, C₁₂H₁₅N (Formel nebenst.), gibt; aromatisch riechendes Öl, Kp₃₀. 170°; färbt sich an der Luft rot; ll. in A., Ä. u. SS. Mit KNO₂ u. verd. H₂SO₄ erhält man ein die LIEBERMANNsche Farbenrk. zeigendes, öliges Prod., wahrscheinlich ein Nitrosamin. Das Chlorzinkdoppelsalz der Base entsteht beim Einleiten von H in Hydrazon und ZnCl₂, gelöst in A., und Zusatz von HCl. Das Zinndoppelsalz ist weiß und hat F. 300° (aus h. A.); das Fe-Salz bildet ölige Tropfen. Hg-Salz: lange Nadeln. Platinsalz, (C₁₂H₁₅N·HCl)₂PtCl₄, bronzerotes, sich fettig anführendes Pulver. — Pikrat, C₁₃H₁₆N₄O₇, gelbe Nadeln (aus h. A.), F. 195°. — *Acetylprodukt*: Kristalle (aus h. PAc.), F. 104°, l. in Ä. — *Benzoylprodukt*: Nadeln (aus verd. A.). — Aus der Analogie dieser sekundären Base mit dem B-1-Methyl-Pr-3-dimethyl-2-methylenindolin u. der von G. PLANCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1488; C. 98. I. 463) aus dem Phenylhydrazon des Isopropylmethylketons erhaltenen, als tertiär aufgefaßten Base geht hervor, daß die Bezeichnung „Indoleninbasen“ für diese Prodd. unrichtig ist. (Monatshefte f. Chemie 26. 931 bis 937. 23/9. [25/5.]) Innsbruck. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

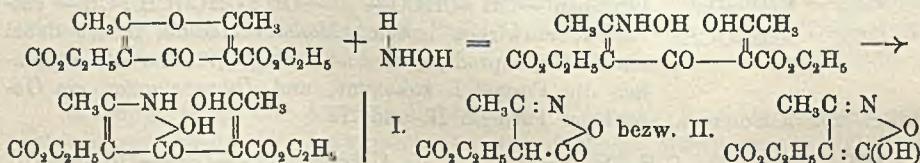


E. Azzarello, *Über einige Pyrazolinketone*. Im Anschluß an die Unterss. VON PECHMANNs (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1890; 28. 860; 31. 2950; 33. 3590) hat Vf. Diazomethan auf ungesättigte Ketone, die die Gruppen —CH : CHCO— u. —CH : CHCOCH : CH— enthalten, einwirken lassen. *Monobenzalacetone* liefert dabei ein Additionsprod., dem aus Analogiegründen wahrscheinlich die Formel I. zukommt, und *Dibenzalacetone* ein Gemisch von 2 Isomeren, wohl der Formeln II. und III.



Experimenteller Teil. *4-Phenyl-5(β)-acetylpyrazolin*, $C_{11}H_{12}ON_2$ (Formel I).
 B. Zu einer äth. Lsg. von Diazomethan fügt man 4 g Benzalaceton in wenig Ä. und kristallisiert nach 12 Stunden den Ä.-Rückstand aus A. um (Ausbeute etwa 3 g). Aus A. weiße Nadeln, an der Luft sich schwach rosa färbend, F. 105–106°, bei höherer Temperatur sich unter Gasentw. zers., l. in A., Chlf., Ä., Bzl., Aceton, wl. in W. und Lg.; reduziert sofort alkal. $KMnO_4$ -Lsgg.; gibt mit konz. SS. rote Färbungen, verharzt mit Pikrinsäure in alkoh. Lsg. und gibt bei Ggw. von wenig W. in alkoh. Lsg. mit $PtCl_4$, $HgCl_2$ und $AgNO_3$ (in ammoniakal. Lsg.) mehr oder weniger unbeständige Ndd. Bei 3–4-stdg. Kochen der alkoh. Lsg. des Pyrazolins (1 Mol.) mit Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.) am Rückfluschkühler nach vorheriger Neutralisation mit der ber. Menge Na_2CO_3 in wenig W. entsteht das *4-Phenyl-5(β)-acetylpyrazolin-oxim*, $C_{11}H_{12}ON_2$, feine, glänzende Kristalle, F. 181–182°, bei höherer Temperatur sich zers., l. in A., Ä., Aceton, unl. in W. Gibt mit konz. H_2SO_4 zunächst eine Rosa-, dann Rotfärbung. Spaltet beim Kochen mit verd. HCl Hydroxylamin ab. — Bei der Oxydation des Pyrazolins (4 g) in 50 ccm Chlf. mit zunächst 3–4 g Brom in Chlf., dann mit 500 ccm einer 10%ig. $KMnO_4$ -Lsg. durch Erhitzen im CO_2 -Strom wurde die von KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 700; C. 95. I. 916) sowie von PECHMANN (l. c.) beschriebene *4-Phenylpyrazol-5(β)-carbonsäure*, F. 252–254° unter Zers., erhalten, ein Beweis für die Konstitution des Pyrazolins. — *Phenylpyrazolinketon*, $C_6H_5C_3H_4N_2COC_3H_4N_2C_6H_5$. Bei 24-stdg. Einw. von 4 g Dibenzalaceton in absolut äth. Lsg. auf eine äth. Diazomethanlsg. entsteht eine Verb., F. 170–200°, die sich durch sd. Chlf. in einen darin unl. Rückstand, F. 214–216°, u. geringe Mengen eines Körpers, F. 174–176°, scheiden liefs. Die höher schm. Verb. zeigte dieselbe Zus. wie das Rohprod., besafs ebenfalls neutrale Rk. und gab, wie die Verb., F. 170–200°, gelbrote Ndd. mit $PtCl_4$, $HgCl_2$ und ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg. Beide Körper reduzieren alkal. $KMnO_4$ -Lsg. und färben sich dann mit konz. H_2SO_4 gelb, dann rot. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 229–34. 20/8. Palermo. Chem. Inst.)
 ROTH-Breslau.

F. Carlo Palazzo, *Einwirkung von Hydroxylamin auf den Dimethylpyrondicarbonsäureester*. (Forts. von S. 900.) Die Konstitution der Verb. $C_7H_9O_4N$ liefs sich auf synthetischem Wege ermitteln, indem sie durch Einw. von Hydroxylamin auf den Acetylmalonester (vergl. folg. Ref.) erhalten wurde. Dabei kann aber, im Hinblick auf die Unterss. von CLAISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 140), HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 497), R. SCHIFF und VICIANI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1159), UHLENHUTH (LIEBIGS Ann. 296. 37) u. SCHOTT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1985) nur ein *Isooxazolonderivat* entstehen. Die Verb. $C_7H_9O_4N$ entspricht in ihrem Verhalten (F., Löslichkeit, Salze, Braunfärbung mit $FeCl_3$, leichte Oxydierbarkeit und Angreifbarkeit durch SS. oder Alkalien) vollständig dem anderer Isooxazolone und dürfte die Formel I. oder II. besitzen, d. h. als ein γ -Methyl- β -carboxyäthylisooxazolone zu bezeichnen sein. Es ist aber wohl anzunehmen, dals die Verb. hauptsächlich in der Enolform (II.) reagiert. Ihre B. aus dem Dimethylpyrondicarbonsäureester durch Hydroxylamin ist wohl nach dem Schema:



zu erklären. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 244–52. 20/8. Palermo. Chem. Inst.)
 ROTH-Breslau.

F. Carlo Palazzo u. N. Salvo, *Einwirkung von Hydroxylamin auf den Acetylmalonsäureester*. Der nach NEF (LIEBIGS Ann. 266. 112) aus Kupferacetessigester durch Chlorkohlensäureester bereitete *Acetylmalonester*, Kp_{21} , 122—125°, wurde (1 Mol.) 24 Stdn. mit freiem reinem Hydroxylamin (1 Mol.) stehen gelassen, einige Stunden am Rückfluschkühler erhitzt, der Alkoholrückstand mehrmals mit wenig W. von 70—80° extrahiert und der wss. Auszug im Vakuum über H_2SO_4 eingeeengt. Die sich abscheidenden Kristalle — die verschiedenen Fraktionen wurden einmal aus W. umkristallisiert — erwiesen sich identisch mit der aus dem Dimethylpyrondicarbonsäureester durch Hydroxylamin erhaltenen *Verb.* $C_7H_9O_4N$, F. 166°, der (vgl. vorst. Ref.) die Konstitution eines γ -Methyl- β -carboxäthylisooxazolons zukommt. Die Abspaltung der Carboxäthylgruppe gelang nicht, da das Isooxazolonderivat sich beim längeren Erhitzen auf seinen F. oder einige Grade darüber hinaus sowie auch mit SS. oder Alkalien alsbald tiefer zers. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 252—55. 20/8. Palermo. Chem. Inst.) ROTH-Breslau.

A. P. N. Franchimont u. H. Friedmann, *Über das α, α' -Tetramethylpiperidin und einige Derivate*. 25 g Phoron des Handels wurden nach GUARESCHI durch Lösen in 80 ccm wss. Ammoniak (0,925) in *Triacetonamin* übergeführt, dieses nach E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 1789) mit Na-Amalgam in schwach salzsaurer Lsg. zu *Triacetonalkamin* reduziert, daraus γ -Jod- oder -Bromtetramethylpiperidin in Form des Halogenhydrats nach SAMTLEBEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 664; C. 99. I. 922) durch 1—2-stdg. Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäure auf 150° gewonnen, die Halogenverb. aber (z. B. 20 g Bromhydrat des γ -Bromtetramethylpiperidins) in absol. A. (175 ccm) suspendiert, zu Zink gesetzt, das mit Cu überzogen war (250 g Zn 7 mal mit je 50 ccm 5%ig. $CuSO_4$ -Lsg. bis zu ihrer Entfärbung behandelt und gut mit W. und A. ausgewaschen). Man verschließt das Gefäß mit der Reaktionsmasse leicht und läßt es unter zeitweiligem Umschütteln mehrere Tage stehen, bis alles Halogenhydrat verschwunden ist. Aus der filtrierten Lsg. fällt nach Entfernung des Zn durch H_2S auf Zusatz von Ä. das *Bromhydrat des Tetramethylpiperidins* in farblosen Nadelchen aus, die aus A. in sublimierbaren, nicht schm. viereckigen Tafeln kristallisieren. In A. und W. sehr viel leichter l. als das Bromhydrat der Bronverb. oder das des Alkamins. Das *freie α, α' -Tetramethylpiperidin* wurde durch Behandeln einer beinahe gesättigten wss. Bromhydratlösung mit festem KOH in großem Überschuss bei höchstens 30° im Scheidetrichter als ölige, farblose Fl. von eigenartigem Geruch erhalten. Kp_{780} . 155,5—156,5°, $D^{16,2}_4$. 0,8367. L. in Ä., mit Wasserdämpfen flüchtig. Mit W. bildet sich sehr leicht ein *Hydrat*, F. 28°, vermutlich mit $4H_2O$, in langen Nadeln. — *Chlorhydrat*. Leuchtende Nadelchen, zll. in W. und A., sublimieren, ohne zu schm. — *Chlorplatinat*, $C_8H_{10}N_2Cl_6Pt$. Orangerote Prismen, wl. in k., ll. in h. W., bei 240° braun werdend, bei 262° schm. — *Chloraurat*, $C_9H_{20}NCl_4Au$, goldgelbe Nadelchen, wl. in k., ll. in h. W. F. 165°, während das *Chloraurat des Triacetonins* bei 176° schm. — *Saures Tetramethylpiperidinsulfat*, $C_9H_{18}N \cdot H_2SO_4$. Farblose, durchscheinende, in A. und W. l. Prismen, F. 174°. — *Neutrales Sulfat*, $(C_9H_{18}N)_2H_2SO_4$, ll. in W., l. in A., F. 270°.

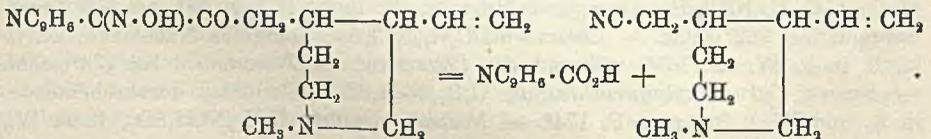
Die Erfolglosigkeit bei Verss., ein Harnstoffderivat des Tetramethylpiperidins mit K-Isocyanat herzustellen, erklärt Vf. mit sterischen Schwierigkeiten, wie sie entsprechend bei dem Diisopropylamin vorliegen, wo auch, dem N benachbart, 2 C-Atome stehen, an denen sich je 2 CH_3 -Gruppen befinden, und auch kein Harnstoff erhalten werden konnte.

Tetramethylpiperidylmethyleurethan, $C_{11}H_{21}O_3N$. B. aus äquimolekularen Mengen Amin und Chlorameisensäuremethylester vor Feuchtigkeit geschützt in 10 Tagen. Nach Zusatz von sehr verd. HCl nimmt man das Urethan und den unveränderten

Ester mit wenig Ä. auf, wäscht mit Na_2CO_3 und W. aus und isoliert das Urethan durch fraktionierte Dest. Kp_{760} . 231°. Ausbente bis 85% der Theorie. Farblose Fl. von sehr starkem, anhaftendem, an Minze erinnerndem Geruch. Unl. in W., l. in A. und Ä. D^4 . 0,9889, F. —9 bis —10°. Konz. HNO_3 wirkte bei —18° gar nicht ein, bei —10° entstanden harzige, bis jetzt noch nicht näher bestimmte Prodd. (Diisopropylamin reagiert mit Chlorameisensäureester sehr leicht unter B. des *Diisopropylmethyleurethans*, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$, einer farblosen, nach Minze riechenden Fl., $\text{Kp}_{765,5}$. 178,5°, D^4 . 0,9253, die selbst bei +15° von konz. HNO_3 nicht angegriffen wird.) — *Benzoyltetramethylpiperidin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{ON}$. B. aus 2 Mol. Amin und 1 Mol. Benzoylchlorid in Ä. nach 10 Tagen. Der größte Teil des Prod. destillierte bei 25 mm und 260—275° als farblose Fl., die in Kältemischung erstarrte und aus A. umkristallisiert wurde. F. 41—42°. Ll. in absol. A., Ä. und Bzl., swl. in verd. A., unl. in W. — *Pikryltetramethylpiperidin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_4$. B. aus 2 Mol. Amin und 1 Mol. Pikrylchlorid 1. durch 3-tägiges Kochen der Bzl.-Lsg., 2. durch Vereinigen der w. alkoh. Lsgg. und mehrtägiges Stehenlassen. Aus A. glänzende, gelbbraune Prismen, F. 225°. Swl. in k. absol. A., zll. in w. A. — *Bromdinitrobenzol* in alkoh. Lsg. gibt mit Tetramethylpiperidin glänzende, hellgelbe Prismen. — Das *Nitrit des Tetramethylpiperidins*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, bildet sich aus dem Chlor- oder Bromhydrat desamins, wenn man zu der k. konz. Lsg. des ersten oder zu der h. Lsg. des zweiten eine Lsg. von NaNO_2 gibt. Das Nitrit zers. sich bei 270°. In den Mutterlaugen findet sich *Nitrosotetramethylpiperidin*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{ON}_2$, Kp_{21} . 130—133°, Kp_{760} . 243—245° (unter Zers.?), F. 16°, E. 15°.

Nitrit des γ -Bromtetramethylpiperidins, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{BrN}_2$. B. aus einer k. gesättigten Lsg. des Chlorhydrats der γ -Bromverb. und NaNO_2 in farblosen Nadeln, zll. in W., aber weniger als das Nitrit des Tetramethylpiperidins. — *Nitroso- γ -bromtetramethylpiperidin*. B. aus w. wss. Lsg. des Bromhydrats der γ -Bromverb. und NaNO_2 . Aus A. und Ä. in zierlichen Nadeln, F. 76°. — *Nitrosotriacetamin*. B. aus k. konz. wss. Lsg. von Triacetaminchlorhydrat und NaNO_2 nach einigen Tagen in dünnen Blättchen, die in Ä. l. sind. — *Nitrosotriacetamin*. B. durch Erhitzen auf 100° von Triacetaminchlorhydratlsg. mit NaNO_2 . Große Tafeln, l. in Ä., F. 59°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 404—18. 15/9. 1905. [Juni 1904.] Leiden.) LEIMBACH.

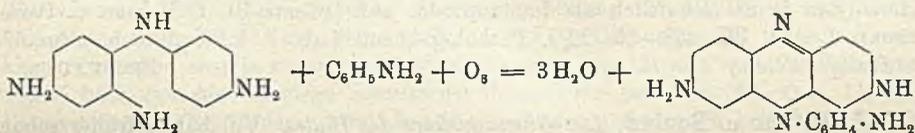
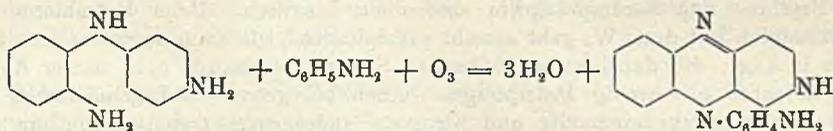
Paul Rabe und Karl Ritter, *Über Abkömmlinge des Merochinens*. I. Mitteilung. Das von v. MILLER und ROHDE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3214; C. 1900. II. 38; vgl. ROHDE, SCHWAB, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 306; C. 1905. I. 541) gewonnene *Isonitrosomethylcinchotoxin* zerfällt bei der Einw. von PCl_5 u. der nachfolgenden Behandlung mit W., also bei der BECKMANNschen Rk. in *Cinchonsäure* und das *Nitril des Methylmerochinens* gemäß folgendem Schema:



Zur Ausführung der Rk. löst man 33,7 g Isonitrosomethylcinchotoxin in 300 ccm Chlf., fügt unter Kühlung langsam 30 g PCl_5 hinzu, vermischt nach 1 1/2-stünd. Stehen mit Eiswasser, versetzt die abgetrennte wss. Lsg. mit Alkali und destilliert mit Dampf. Das Nitril des Methylmerochinens findet sich in den ersten Anteilen des wss. Destillats; es wird durch Zusatz von festem Kali abgeschieden, ausgeäthert und fraktioniert destilliert. Es ist eine piperidinartig riechende Fl.; Kp_{741} . 252—255° (korr.); mischbar mit Wasser. Au-Salz, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{HAuCl}_4$, F. 121—123°. Pikrat, F. 93—95°. Pikrolonat, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_6$, prismatische Nadeln, F. 194—195°.

Unl. in Ä., ll. in h. A., wl. in W., k. A. *Jodmethylat*, $C_{10}H_{16}N_2 \cdot CH_3J$, weiße Nadeln, F. 264—265°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2770—73. 30/9. [5/8.] Jena. Univ.-Lab.) PRAGER.

Ph. Barbier u. P. Sisley, *Über die Existenz von asymmetrischen Safraninen*. Vff. sind der Ansicht, daß die Ergebnisse ihrer nachstehend beschriebenen Verss., sowie diejenigen früherer Verss. von BARBIER u. VIGNON (Bull. Soc. Chim. Paris 48. 338. 636. 771; C. 87. 1353. 1459. 1548) dazu führen müssen, neben den symm. Safraninen auch die Existenz von asymm. Safraninen anzunehmen. Kocht man nämlich eine neutrale wss. Lsg. des *o,p*-Diaminodiphenylaminchlorhydrats mit der entsprechenden Menge Anilinchlorhydrat und $K_2Cr_2O_7$ -Lsg., so erhält man schließ- lich eine lebhaft rot gefärbte Fl. Das Chlorhydrat des aus dieser Lsg. in üblicher Weise abgeschiedenen Farbstoffs bildet dunkelgrüne Blättchen, deren rote wss. Lsg. durch überschüssige H_2SO_4 zuerst blau, dann grün gefärbt wird, und deren alkoh. Lsg. stark dichroitisch ist. Der Farbstoff zeigt also alle Eigenschaften des *Pheno- safranins*. In analoger Weise entsteht aus *o*-Amino-*p*-diaminodiphenylamin, Anilin und $K_2Cr_2O_7$ das *Aminophenosafrafin* von RIS, dessen Chlorhydrat bronzefarbene Blättchen bildet. Die B. dieser Safranine vollzieht sich also im Sinne folgender Gleichungen:



Zur Darst. des *o,p*-Diaminodiphenylamins erhitzt man ein äquimolekulares Ge- misch von *o*-Nitrochlorbenzol, *p*-Phenylendiamin und wasserfreiem Na-Acetat in alkoh. Lsg. 12 Stunden im Rohr auf 200° und reduziert die entstehende Nitrobase, deren Chlorhydrat, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl$, gelbbraune Blättchen bildet, durch Zinkstaub und HCl. Auf analoge Weise erhält man aus Chlordinitrobenzol-1,2,4, *p*-Phenylendiamin und Na-Acetat die bereits bekannte Dinitrobase (NO_2)₂ · $C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ u. durch Reduktion derselben das *o*-Amino-*p*-diaminodiphenyl- amin. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 995—98. 5/9.) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

H. Pellet und C. Fribourg, *Die Frage nach dem Vorkommen der Tonerde in der Pflanze*. Die noch nicht entschiedene Frage, ob Al_2O_3 in pflanzlichen Ge- weben vorkommt, haben Vff. durch erneute Unterss. (vgl. Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Suer. et Dist. 22. 908; C. 1905. I. 1715) an *Zuckerrohr* u. *Zuckerrüben* zu ent- scheiden gesucht. Wurde eine Verunreinigung der Pflanzenteile und der Asche durch Erde und Staub sorgfältigst vermieden, so wurden in 100 Tln. Rüben- und Zuckerrohrasche nur 0,03—0,05 Tle. Al_2O_3 gefunden. Zur Best. der Al_2O_3 erwies sich das etwas abgeänderte Verf. von CARNOT als sehr geeignet: man fügt zu der verd. salzsauren u. mit NH_3 fast völlig neutralisierten Aschenlsg. 2 g Ammonium- phosphat, 19 g Ammoniumhyposulfit und endlich 15 cem Eg. und erhält 15 Min.

im Sieden; das abgeschiedene Al-Phosphat, das mit sd. W. auszuwaschen ist, ist frei von Fe. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. 23. 71—72. 12/9.) MACH.

Arthur Klein, *Über Erythropräzipitin und andere Immunprodukte einzelner Bestandteile des Blutes*. Nach Immunisierung mit Erythrocytenextrakt entsteht reichlich Erythropräzipitin, Hämolysin und Erythrocytenagglutinin, kein Serumpräzipitin u. Stromataagglutinin; nach Immunisierung mit (zellfreiem) Serum wurde gebildet: Erythropräzipitin, Serumpräzipitin, Hämolysin, Erythrocytenagglutinin, aber kein Stromataagglutinin. Die Immunisierung mit Stromata lieferte: Erythropräzipitin, Hämolysin, Erythrocyten- und Stromataagglutinin, kein Serumpräzipitin, und die Immunisierung mit Erythrocyten: Erythropräzipitin, Hämolysin, Erythrocytenagglutinin, kein Serumpräzipitin (oder doch nur in sehr geringer Menge) und kein Stromataagglutinin. Es entsteht also 1. *Erythropräzipitin* nach Injektion aller einzelnen Bestandteile des Blutes, am reichlichsten nach Injektion mit Erythrocytenextrakt. — 2. *Serumpräzipitin* nur nach Injektion mit Serum (in geringer Menge auch nach Injektion von Erythrocyten). — 3. *Hämolysin* nach Injektion aller einzelnen Bestandteile des Blutes, desgleichen 4. auch *Erythrocytenagglutinin*, letzteres am wenigsten nach Seruminjektionen. — 5. *Stromataagglutinin* nur nach Injektion mit Stromata.

Erythro- und Serumpräzipitin sind nicht identisch. Beim Extrahieren der Erythrocyten mit dest. W. geht sowohl präzipitogene, als auch agglutinogene Substanz in Lsg.; die dabei zurückbleibenden Stromata enthalten noch immer Agglutino-gen, aber nur wenig Präzipitogen. Auch bei getrennter Immunisierung mit Erythrocytenextrakt einerseits und Stromata andererseits treten Agglutinin und Hämolysin gemeinschaftlich als Immunprodd. auf. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 39. 438—53. 22/9. Patholog.-chem. Lab. k. k. Krankenh. „Rudolf-Stiftung“. Wien.) PROSKAUER.

B. Lépine u. Boulud, *Die Glucuronsäure des Blutes*. Vff. haben früher schon darauf hingewiesen, daß ein großer Teil der im Blut vorhandenen Glucuronsäure Kupfersalze erst reduziert, nachdem sie durch Erhitzen mit einer S. gegen 100° aus Verb. frei gemacht worden ist. In dieser Arbeit beschäftigen sich Vff. nur mit diesem Teile der Glucuronsäure des Blutes. Im arteriellen Blut gesunder Hunde findet sich ein beträchtlicher Teil in dieser Form. Kranke Tiere oder frisch operierte Tiere zeigen einen geringeren Gehalt. Auf 1000 g arterielles Blut berechnet, fanden Vff. z. B. 0,54, 0,22, 0,20, 0,12 und 0,10 g Glucuronsäure. Zum Vergleich untersuchten Vff. auch das venöse Blut und fanden: im arteriellen Blut 0,30 g, im venösen (Jugularis) 0,12 g, im arteriellen 0,16 g, im venösen 0,10 g Glucuronsäure (auf 1000 g Blut). Die B. der Glucuronsäure ist von der Anwesenheit roter Blutkörperchen abhängig. Serum mit einer Zuckerlsg. gemischt, zeigt keine Glucuronsäurebildung, sie tritt jedoch ein, wenn Blut verwendet wird. Nach einer Stunde geht der Gehalt an Glucuronsäure zurück, indem die Glykolyse deren B. überragt. Die Glucuronsäurebildung ist nicht abhängig von der zugesetzten Glucose, denn sie tritt auch ein bei Zusatz einer Lävuloselsg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 453 bis 456. [4/9.*].) ABDERHALDEN.

H. de Waele u. A. J. J. Vandeveld, *Über proteolytische Bakterienenzyme und ein Verfahren der quantitativen Schätzung der Gelatineverflüssigung*. Vff. haben vergleichende Verss. über die Einw. von 8 verschiedenen Bakterienarten auf rohe und gekochte Milch, sowie auf Gelatine angestellt und sind dabei zu Ergebnissen gelangt, die ihnen Studien über einen Vergleich des Verhaltens der Gelatineverflüssigung und der Lsg. von Kasein nahe legten. Abgemessene Mengen von

sterilisierter Milch einerseits, andererseits Bouillon mit Kaseinzusatz, ferner centrifugierte, gekochte und filtrierte Milch und schliesslich Gelatinebouillon, deren Gehalt an koagulierbaren Eiweissstoffen bestimmt war, wurden mit Bakterienarten geimpft, und nach bestimmten Zeiten wurde die Menge des nicht koagulierbaren, bezw. noch koagulierbaren Eiweisses festgestellt. Alle angewandten Bakterien (*Bac. pyocyaneus*, *anthracis*, *megatherium*, *Vibrio cholerae*, *Bac. enteritidis*, *typhosus* und *coli*) besaßen ein gewisses proteolytisches Vermögen, aber in verschiedenem Grade. Die Mikroben, welche die Gelatine stark verflüssigten, machten auch viel Kasein löslich. Es scheint, daß die Gelatineverflüssigung und das Löslichmachen des Kaseins von ein und demselben Ferment bewirkt wird. Die grössere Wirksamkeit dieses Fermentes wird durch die saure Rk. des Mediums begünstigt, und die Proteolyse steht in Beziehung zur B. der S. Das Ferment des *Bac. megatherium*, welches letzterer sich auf der Oberfläche der Medien entwickelt und sehr O-bedürftig ist, scheint sich nicht durch die ganze M. der Nährlsgg. zu verteilen. Der Milchzucker wird invertiert, der Grad der Invertierung scheint mit der B. der S. zusammenzuhängen. Das Bakterium *coli* erzeugt eine grosse Menge S. gleich vom Beginn seines Wachstums an u. fällt schnell Kasein; schliesslich wird die S. durch das Bakterium selbst zers. Dagegen bildet der *Bac. typhi* nur sehr langsam S. und nie in dem Grade, wie das Colibakterium; die Milch ist noch am 10. Tage seines Wachstums flüssig u. koaguliert erst gegen den 15. Tag. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 39. 353—57. 22/9. [1/5.] Gent.)

PROSKAUER.

Alberto Aggazzotti, *Gleichzeitige Einwirkung von O₂ und CO₂ bei durch Verdünnung der Luft hervorgerufenem Übelbefinden. — Versuche an einem Orang-Utan.* (Forts. von S. 906.) Bei Zuführung einer Luftmischung von 39,61% O und 6,69% CO₂ traten auch bei 184 mm, bei 44,56% u. 11,71% CO₂ selbst bei 141 mm Druck keine Störungen ein; ja sogar eine Luftverdünnung von 121 mm = einer Höhe von 14,651 über dem Meeresspiegel konnte der Orang-Utan bei etwa 55% O u. 11,54% CO₂ vertragen. Ein anderer Affe, eine *Macacus*art, zeigte auch bei 96 mm Druck = 16,500 m bei Zuführung von 11,6% CO₂ und 67,51% O kein Übelbefinden. O allein konnte ein solches bei so niederem Drucke nicht verhindern, so daß also nur eine O₂- und CO₂-reiche Luft im Stande ist, die durch die barometrische Depression hervorgerufenen Erscheinungen der Acapnie u. Anoxyämie zu verhindern. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 256—64. 20/8. Turin. Physiolog. Univ.-Laboratorium.)

ROTH-Breslau.

C. Porcher, *Ursprung der Laktose. Einfluß von Glucoseeinspritzungen bei säugenden Ziegen.* (Vergl. S. 410.) Vf. hat säugenden Kühen, Ziegen und Hunden aseptische, hyper- und isotonische Glucoselsgg. unter die Haut, ins Peritoneum und in die Brustdrüsen eingespritzt. In allen Fällen trat nicht Glucosurie, sondern Laktosurie auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 467—69. [4/9.*].) ABDERHALDEN.

H. Brat, *Zur Wirkung des Chlorbariums und Barutins.* Barutin nennt Vf. das Doppelsalz von Theobrominbarium mit Natriumsalicylat; es stellt ein weisses, kristallin., in W. l. Pulver vor, während das durch Umsetzung von Theobrominatrium mit BaCl₂ entstehende Theobrominbarium in W. unl. ist. Das Präparat enthält 9,5% Ba, 25,5% Theobromin, 50% Natriumsalicylat und ca. 10% W. und NaCl; es ist schwach alkal. und mufs vor CO₂-Einw. geschützt aufbewahrt werden. Die letale Dosis für Kaninchen stellte sich beim BaCl₂ auf 0,113 g pro kg Tier sowohl bei subkutaner, wie bei interner Verabreichung. Das Barutin, das 6-mal weniger Ba enthält als BaCl₂, kann als mindestens 9-mal ungiftiger angesehen werden als dieses. Vf. stellte noch Verss. über die physiologischen Wrkgg. des

Barutins unter Berücksichtigung seiner therapeutischen Verwertbarkeit als Diuretikum und als Ersatz für Digitalis an. (Berl. klin. Wchschr. 42. 1219—25. 18/9. Berlin.)
PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Henry v. Winkler, *Über einige Hilfsmittel für bakteriologische Arbeiten.* Vf. beschreibt 1. die *Herst. reiner Deckgläschen* durch Behandeln in konz. H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$, Abspülen und Ausbrennen in besonderen Pfannen u. macht 2. Vorschläge zum Vereinheitlichen der *Luftunters. auf Staubbakterien.* Hierzu verlangt er Regelung des einzusaugenden Luftstroms durch Form und GröÙe des Luftfilters, Beschränkung der Menge des auszusäsenden Materials auf ein Minimum, Fixieren der Bakterien auf elektiven Nährböden, sicher ausführbare Kontrolle der zuletzt passierten filtrierenden Schicht, bequemes Sterilisieren des App., Vermeidung aller Zwischenschaltungen von Drahtgeweben, Handlichkeit u. Billigkeit der Vorrichtung. Vf. hat diese Bedingungen erfüllt, indem er ein abgeändertes FICKERSches Verf. anwendet. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 39. 483—87. 22/9. Unters.-Lab. Reval.)
PROSKAUER.

Basilius Malenković, *Ist Holz durch Bakterien vergärbar?* Die vorliegenden Unters., bei denen die Einw. von Bakterien auf die in W. l. u. unl. Bestandteile der Nadelhölzer (Laubholz wurde nur nebenbei berücksichtigt) studiert wurde, haben zu folgenden Ergebnissen geführt: 1. Reine Holzsubstanz (extrahiertes Holz) als Ganzes ist vorläufig als durch Bakterien nicht vergärbar anzusehen. — 2. Holzextrakt bietet Lebensbedingungen für Bakterien. — 3. Bakterien gedeihen auf Holz dann am besten, wenn eine Neutralisation der freien SS. und eine Entfernung der Harze (Gerbstoffe) oder statt dessen ein Unlöslichmachen derselben eintritt, sowie dann, wenn Nitrate vorhanden sind. — 4. Die auf Holz gedeihenden Bakterien sind nicht im Stande, Zellulose zu vergären. — 5. Da die Holzsubstanz durch Bakterien ganz unvergärbar ist, Holzextrakt aber für die Erreger der Zellulosegärungen kein geeigneter Nährboden ist, so kann von einer CH_4 -Gärung u. überhaupt von Zellulosegärungen unversehrten Holzes keine Rede sein. — 6. Nach der Vergärung des Holzextrakts, soweit diese möglich, hört jede Bakterientätigkeit auf und kann erst dann wieder beginnen, wenn durch andere Umstände (Schimmelpilze, Alkalien) eine geeignete Spaltung der Holzsubstanz stattfand, doch dürfte auch dann eine Zers. durch Bakterien erst eintreten, wenn einzelne antiseptisch wirkende Spaltungsprodd. vorher entfernt (ausgelaut) wurden. — 7. Ist Holz im Kontakt mit reichlichen Mengen organischer Stoffe, so liegen besondere, hier nicht berücksichtigte Verhältnisse vor. — 8. Die Holzsubstanz erweist sich stets als gegen Bakteriengärungen sehr widerstandsfähig, und stattgefundene Veränderungen sind entweder auf Schimmelpilze (event. sogen. echte Holzpilze) oder reine chemische Prozesse zurückzuführen. (Z. f. landw. Vers.-Wes. Öst. 8. 852—60. 16/9. Wien.)
MACH.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. Almquist und Gerda Troili-Petersson, *Quantitative Desinfektionsversuche.* Die Wrkg. des $HgCl_2$ nahm verhältnismäßig schneller als die Dosis ab: z. B. töteten 0,0006 mg $HgCl_2$ fast eine Milliarde Typhusbacillen, 0,0004 mg dagegen noch nicht $\frac{1}{4}$ Milliarde der letzteren. Die absolute Anzahl der von einer $HgCl_2$ -Menge getöteten Typhusindividuen kann konstant bleiben, obgleich innerhalb gewisser Grenzen gröÙere oder kleinere Mengen Bakterien darin emulgiert werden. Wenn gröÙere

Bakterienmengen in der HgCl_2 -Lsg. innerhalb gewisser Grenzen emulgiert wurden, so blieb weniger HgCl_2 in der Fl. zurück, als bei kleineren Bakterienmengen. Die in HgCl_2 emulgierten Typhusstäbchen können bedeutend mehr HgCl_2 aufnehmen, als für ihre Vernichtung nötig ist; ein Teil des Überschusses kann an neu hinein-emulgierte Typhusbakterien abgegeben werden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 39. 477—82. 22/9. Hyg. Inst. Stockholm.) PROSKAUER.

P. Carles, *Giftige Nachspeisen*. Eine mehrjährige Statistik von Vergiftungen durch Cremespeisen hat die auffällige Erscheinung zutage gefördert, daß derartige Vergiftungen am häufigsten und schwersten in der Gironde zu beobachten sind. Vf. glaubt, diese Tatsache mit der ausgebreiteten Entenzucht dieser Gegend in Verbindung bringen zu müssen. Die nicht zur Zucht benutzten Eier werden verkauft und nur ganz ausnahmsweise im eigenen Haushalt verbraucht, da die Landleute eine abergläubische Scheu vor dem Enteneiergenuss haben. Infolge der unsauberen Lebensweise der Enten und des eigenartigen Baues des weiblichen Genitalapp. sind die Eier bei ihrem Austritt, ehe sie sich mit der Kalkhaut umgeben, der Infektion mit Bakterien oder tierischen Parasiten ausgesetzt. Da nun bei den Cremes das Weisse in geschlagenem Zustande benutzt wird, findet eine Sterilisation nicht statt, die Speise bietet aber für eine Vermehrung pathogener Bakterien den besten Nährboden. (Rev. intern. falsific. 18. 77—79. Mai-Juni. Bordeaux.) Woy.

H. C. Sherman, A. W. Hahn u. A. J. Mettler, *Vergleichende Untersuchungen über chemische Konservierungsmittel der Milch*. Verss. der Vff. über Nachweis und Best., Wirksamkeit und Art der Einw. chemischer *Konservierungsmittel der Milch* führen zu den folgenden Resultaten:

Milch, die ohne Konservierungsmittel bei 20—25° aufbewahrt wird, zeigt während den ersten 3—6 Tagen ein schnelles Ansteigen des Säuregehaltes u. Abnehmen des Milchzuckergehaltes. Dann verläuft die Milchsäuregärung bedeutend langsamer, aber weder die Zers. des Milchzuckers, noch die B. von S. hat nach 4 Wochen vollkommen aufgehört. — H_2O_2 , NaF, Natriumsalicylat u. ein Gemisch gleicher Teile Borsäure u. Borax vermindern jedes deutlich die Entw. von Säure, wenn sie im Verhältnis 1:1000 der Milch zugesetzt werden. — Jedes dieser Konservierungsmittel kann, wenn es in diesem Verhältnis zugegen ist, quantitativ mit einem wahrscheinlichen Fehler von 1—6% der vorhandenen Menge bestimmt werden. H_2O_2 verschwindet aber so schnell, daß die gefundene Menge geringen Anhalt für die ursprünglich vorhandene Menge bietet. — Bei Ggw. von Fluorid oder Salicylat wird die Gärung qualitativ verändert, was sich aus dem Verhältnis der gebildeten S. zur zers. Laktose ergibt. Werden bei Ggw. dieser Konservierungsmittel die Proben gelegentlich der Luft ausgesetzt, so werden, besonders wenn die vorhandene Menge Konservierungsmittel nur gering ist, unregelmäßige Resultate erhalten. Der am Schluß der Versuchsdauer erreichte Säuregehalt überstieg zuweilen den Säuregehalt der nicht mit Konservierungsmittel versetzten Kontrollproben. — Bei mit Borsäure und Borax oder mit H_2O_2 konservierten Proben traten solche Unregelmäßigkeiten nicht auf. Die Borpräparate scheinen den Charakter der Milchsäuregärung nicht zu beeinflussen.

Die Verss. mit H_2O_2 sind nur vorläufige. Verss. über die Entw. von NH_3 in der Milch unter dem Einfluß der genannten Konservierungsmittel u. eine weitere Unters. von H_2O_2 sind im Gange. Vff. behalten sich eine Besprechung des Einflusses dieser Konservierungsmittel auf die Bekömmlichkeit der Milch nach Beendigung dieser Verss. vor. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1060—68. Sept. [Juli.] New-York. Columbia Univ. HAVEMEYER Lab.) ALEXANDER.

Bruno Haas, *Österreichische und ungarische Naturweine von den Ernten der Jahre 1900 bis 1903*. Vf. berichtet über die Zus. von 338 Weinproben, bei denen D¹⁶, A., Trockenextrakt, gesamte reduzierende Substanz, freie und flüchtige SS., freie Weinsäure, Weinstein, Glycerin und Asche bestimmt und auch auf Ggw. von Nitraten geprüft wurde. Aus der Besprechung der Untersuchungsergebnisse ist hervorzuheben: Das Minimum des zuckerfreien Extraktgehaltes beträgt in vollkommen vergorenen, weissen, österreichischen Naturweinen 15 g in 1 l. Der Beschlufs der österreichischen Chemiker ist gerechtfertigt, daß österreichische Weifsweine, bei denen Extrakt minus freie SS. kleiner als 10 g in 1 l ist, und solche Weine, bei denen Extrakt minus „nicht flüchtige SS.“ kleiner als 11 g in 1 l ist, nicht zu beanstanden sind, wenn dafür nach den übrigen Ergebnissen der Unters. kein Grund vorliegt. Für den Aschengehalt der österreichischen Weifsweine kann in Übereinstimmung mit dem Beschlusse der österreichischen Chemiker das Minimum mit 1,3 g in 1 l angenommen werden. Nitratre wurden nur in einigen Weifsweinen gefunden, die aus nicht ausgereiften Trauben gewonnen worden waren. (Z. f. landw. Vers.-Wes. Öst. 8. 801—33. 16/9. Wien. Weinabteil. der landw.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

P. Carles, *Zur Konservierung der Artischoken*. Die Artischokenböden, der für Konservierung allein in Betracht kommende Teil, sind aufsergewöhnlich reich an Oxydase. In Berührung mit natürlichen Gerbstoffen oder anderen oxydationsfähigen Substanzen werden sie daher leicht verfärbt und entwertet. Vf. rät, Artischokenböden zwecks Konservierung erst in eine kalte Lsg. einer S., z. B. SO₂, Citronensäure oder Weinsäure, etwa eine Stunde lang einzulegen, sie dann vorzubereiten, nochmals eine Stunde in der sauren Fl. zu belassen und sie jetzt erst nach Abspülung zu sterilisieren. Während diesen Operationen ist eine Berührung mit Eisen möglichst zu vermeiden. (Rev. intern. falsific. 18. 80—81. Mai-Juni.) Woy.

Analytische Chemie.

E. Fuld, *Über einen neuen Indikator*. Derselbe wird mit gewöhnlichem Rot- oder Blaukohl durch Auskochen oder 24-stündiges Stehenlassen mit W. bereitet; auch ein alkoh. Extrakt läfst sich benutzen. Der Auszug wird (durch ein Sieb) abgossen, auf ein kleines Volumen cingedampft und nach Zusatz von etwas A. gebrauchsfertig. Die Titration geschieht am besten auf weifser Unterlage in der Aufsicht; in saurer Lsg. ist der Indikator rot, in alkal. grün. Bei Überschufs an Indikator macht sich in letzterem Falle ein blauer Ton bemerkbar, der sich durch einen beliebigen gelben Farbstoff (z. B. Safran) leicht entfernen läfst. Vf. hat den Indikator zur Titration von Brotextrakten und Mageninhalt vorteilhaft verwendet. Extrakt aus roten Rüben ist als Indikator nicht brauchbar. (Münch. med. Wchschr. 52. 1197. 20/6. Berlin. Poliklin. d. Augustahospitals.) PROSKAUER.

P. Krebitz, *Ein neuer Indikator für die Alkalimetrie*. Den im vorstehenden Ref. beschriebenen Indikator verwendet Vf. schon über ein Jahr, was er zur Wahrung der Priorität mitteilt. (Seifensiederzeitung 32. 588. 2/8. Amsterdam.) PROSKAUER.

Max Gröger, *Über die Bestimmung von Mangan neben Chrom*. Vf. hat versucht, die für die Best. des Mangans neben Eisen so bequeme Methode von VOLHARD durch eine Abänderung der Arbeitsweise auch für die Best. des Mn neben Cr brauchbar zu machen. Zur Abscheidung dient in Zinksulfatlsg. aufgeschlämmtes, basisches Zinksulfat, vom Vf. „Zinksulfatschlamm“ genannt. Man mischt die Lsg.

von 288 g reinem, kristallisiertem Zinksulfat und 28 g reinem Ätzkali in je 500 ccm W. miteinander, schüttelt andauernd, bewahrt in geschlossener Flasche auf und schüttelt vor dem Gebrauch wieder tüchtig durch. Zu der auf einem kochenden Wasserbade in einem 250 ccm-Kölbchen befindlichen Lsg. der Mn- und Fe-Salze gibt man unter Umschwenken so lange „Zinksulfatschlamm“ zu, bis der entstandene Nd. nicht mehr grün, sondern grauviolett erscheint, kühlt ab, füllt zur Marke auf, schüttelt und filtriert. 50 ccm des Filtrats kocht man in einem geräumigen Kolben mit einer Lsg. von 20 g kristallisiertem, reinem $ZnSO_4$ in 150 ccm W. und titriert mit $\frac{1}{10}$ $KMnO_4$ -Lsg. bis zur bleibenden Rötung. Bei Ggw. von nicht mehr als 0,1 g Cr erhält man recht gute Resultate. Bei Ggw. größerer Mengen empfiehlt es sich, die erste Fällung mit „Zinksulfatschlamm“ in einem größeren Kolben vorzunehmen, da bei 250 ccm das Volumen des Nd. schon Fehler bedingen würde. (Chem.-Ztg. 29. 987—88. 20/9. Wien. Chem. Lab. der k. k. Staatsgewerbeschule.)

Woy.

H. Pellet und C. Fribourg, *Die Bestimmung der Titansäure in Böden und Pflanzenaschen*. I. Kolorimetrische Methode: Man trägt 0,5 g fein pulverisierten, trockenen Boden oder 2,5 g Asche in einen mit 15 g reiner Flußsäure gefüllten Pt-Tiegel, fügt 1 ccm H_2SO_4 von 66° Bé. zu, verdampft zur Trockne und schm. den zerkleinerten Rückstand mit 5 g $KHSO_4$. Die Schmelze nimmt man mit nicht über 60° w. 15%ig. H_2SO_4 auf, bringt nach dem Erkalten auf 100 ccm, versetzt 1—10 ccm, die jeweilig mit W. auf 10 ccm zu verdünnen sind, mit 5 ccm H_2O_2 und prüft im Kolorimeter von JOSSE unter Vergleich mit Lsgg. bekannten Gehalts.

II. Gewichtsanalytische Methoden: Bei Böden, die mindestens 2% TiO_2 enthalten, gibt man 3 g (fein gepulvert und trocken) in einen mit 30 g HF beschickten Pt-Tiegel, fügt 3 ccm reiner H_2SO_4 zu, verdampft, glüht leicht, ohne die Sulfate zu zersetzen, schm. den zerkleinerten Rückstand mit 15 g $KHSO_4$, nimmt mit 200—250 ccm W. von 60° auf, bringt auf 300 ccm, filtriert und titriert 40 ccm des Filtrats mit KOH-Lsg., von der 10 ccm 5 g $KHSO_4$ neutralisieren. Zu 250 ccm des Filtrats gibt man dann so viel der KOH-Lsg., dafs noch 5 g $KHSO_4$ ungesättigt bleiben, kocht im Becherglase mit 50 ccm frisch verd. H_2SO_4 -Lsg. (D. 1,020—1,025) 2 Stunden, währenddem noch 2×50 ccm der verd. H_2SO_4 zuzugeben sind, filtriert und wäscht mit sd. W. Den geglühten, noch etwas P_2O_5 enthaltenden Nd. schm. man mit 2 g K_2CO_3 , nimmt mit sd. W. auf und wäscht das gebildete Titanat mit 2%ig. K_2CO_3 -Lsg. Ein kleiner Teil des Titanats geht in Lsg. und kann durch Kontrollvers. mit der gleichen TiO_2 -Menge bestimmt werden. Das geglühte Titanat wird mit 1 g $KHSO_4$ geschmolzen, die TiO_2 in der oben angegebenen Weise abgeschieden und zur Wägung gebracht. Die Reinheit kann durch Titration, bezw. die Zn-Rk. konstatiert werden.

Bei Böden mit weniger als 1% TiO_2 schm. man 2 mal je 5 g des geglühten Bodens mit 10 g K_2CO_3 und 10 g Na_2CO_3 , nimmt mit verd. HCl auf, behandelt die abgeschiedene SiO_2 mit HF und H_2SO_4 und vereinigt den Rückstand mit dem mittels NH_3 aus der salzsauren Lsg. abgeschiedenen und geglühten Nd., schm. mit 15—20 g $KHSO_4$ und verfährt im übrigen wie oben angegeben. Eventuell ist das Schmelzen mit K_2CO_3 zu wiederholen. Bei Aschen, die weniger als 0,2% TiO_2 enthalten, behandelt man die aus 50 g Asche mittels HCl abgeschiedene SiO_2 mit HF und H_2SO_4 und scheidet die TiO_2 aus dem Rückstand durch aufeinanderfolgende Schmelzungen mit $KHSO_4$, mit K_2CO_3 und nochmals mit $KHSO_4$ in der angegebenen Weise ab. Zu der konz. salzsauren Aschenlsg. fügt man 0,5 g sublimiertes Eisenchlorid und 25 g Ammoniumphosphat zu, verdampft in einem Pt-Gefäfs und verjagt die NH_3 -Salze, nimmt die M. mit verd. HCl auf, filtriert, wäscht mit sd. W., glüht leicht, schm. mit K_2CO_3 und hierauf mit $KHSO_4$. Die nach nochmaligem Schmelzen mit K_2CO_3 und mit $KHSO_4$ abgeschiedene TiO_2 ist nahezu rein.

Im Nilschlamm haben Vf. 2%, in einem Boden von Pas de Calais 0,47% Ti gefunden. In der Asche des Zuckerrohrs fand MAXWELL 1,11% TiO_2 , Vf. nur 0,17% (vgl. Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucre et Dist. 22. 908; C. 1905. I. 1715). In der reinen Asche von Rüben, die aus Pas de Calais stammten, wurde kein Ti gefunden, obwohl ein Verfahren angewendet wurde, das noch den Nachweis von 0,01 TiO_2 in 100 Asche gestattet. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucre et Dist. 23. 67—71. 12/9.)

MACH.

Harry Snyder, *Die Prüfung von Weizenmehl für Handelszwecke*. Für die Best. des Handelswertes von Weizenmehl existieren keine Normalien. Am wertvollsten für die Beurteilung von Mehlen sind die Best. von W., Asche, Gesamt-N, Gladin-N, Feinheitgrad, Absorptionsvermögen und Farbe. Vf. bespricht die Bedeutung dieser Best. und empfiehlt, da die Resultate keinen Anhalt für die Beurteilung der Backfähigkeit der Mehle geben, die gleichzeitige Anwendung von chemischen Proben und von Backproben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1068 bis 1074. Sept.)

ALEXANDER.

B. Hefelmann, F. Müller und W. Rückert, *Über den Specksteingehalt des Reises, der Graupen und der geschälten Erbsen des Handels*. Vf. geben eine Zusammenstellung der bisher bekannt gegebenen Nachweisungs- und Bestimmungsmethoden des Specksteins in Reis, Graupen und Erbsen. Sie selbst schütteln zum qualitativen Nachweis von Speckstein etwa 5 g Substanz in einem dickwandigen Glasrohr mit 20 ccm W. kräftig durch, gießen die Fl. samt Schwebestoffen schnell in ein Probierrohr ab u. erhitzen mit 3 ccm 8%iger NaOH eine Minute lang zum Kochen. Bei Abwesenheit von Speckstein entsteht eine hellgelbe, höchstens schwach getrübe Lsg. des abgeschwemmten Mehls. Die Ggw. von Speckstein gibt sich durch einen schnell zu Boden sinkenden, dichten, weißen Nd. zu erkennen. Zur Best. des Specksteins schüttelt man 5 g Graupen oder Reis, 10 g Erbsen in einem 75 ccm-Erlenmeyerkölbchen 4 mal mit je 15—20 ccm W. aus, gießt die Waschwässer schnell in eine tarierte Weinschale, dampft dieselben ab u. wägt die Asche. Bei 5 g Einwage bringt man für Asche aus gelöster Pflanzensubstanz in Abzug bei Reis 0,4 mg, bei Graupen 1,4 mg, bei 10 g Erbsen 12 mg. Da das Specksteinpulver des Handels sehr wechselnd verunreinigt ist, z. B. bei 3 Proben der MgO-Gehalt 18,4—33,3% betrug, so ist es richtiger, den abgeschlammten Specksteinüberzug nach dem Veraschen zu wägen u. für das mitgerissene Mehl der trocknen Gemüse die selbst ermittelten Korrekturen in Abzug zu bringen, als aus dem Magnesiumgehalt des abgeschlammten Specksteins nach MATTHES oder aus dem Magnesiumgehalt der getalkten Gemüse selbst, wie FORSTER vorschlägt, den Specksteingehalt zu berechnen.

Vf. haben 509 Proben Reis, 168 Proben Graupen u. 133 Proben Schälerbsen aus 400 Ortschaften ihres Bezirks auf Specksteinzusatz geprüft. 74,4% der Proben waren überhaupt frei von Speckstein, 18,5% hatten über 0,2% Speckstein, bis 1,60%. Geringere Gehalte als 0,2% Speckstein bei Graupen u. Erbsen, 0,3% bei Reis liefen Vf. unbeanstandet, größere wurden unter Forderung der Deklaration bemängelt.

Gleichzeitig wurden die untersuchten Proben auch auf SO_2 und freie Mineralsäure geprüft. Zum Nachweis der SO_2 werden 10 g Material mit 30% Phosphorsäurelsg. in einem Pulverglas übergossen und nach Ablauf weniger Minuten durch Einklemmen von feuchtem Jodstärkepapier auf Entfärbung hin geprüft. Zur Erkennung von freien Mineralsäuren wurden 10 g Material im Probierrohr mit 20 ccm W. angeschüttelt und 1 Tropfen Tropäolinlsg. zugefügt. Freie Mineralsäuren hätten die wss. Ausschüttlung röten müssen. Freie Mineralsäuren wurden niemals,

SO₂ in 3 Fällen in Mengen von 0,011—0,022—0,018% nachgewiesen. (Z. f. öffentl. Ch. 11. 309—16. 15/9. [9/9.] Dresden. Lab. von HEFELMANN.) Woy.

Angelo de Dominicis, *Über den Wert des Hämochromogenspektrums*. Die Anwendung des Mikrospektroskops für den Blutnachweis gestattet die Verwendung von minimalen Blutmengen, ohne dieselben aufzulösen, indem man das zu Untersuchende mechanisch lichtdurchgängig macht. Ein Teilchen getrockneten Blutes wird in einem Tröpfchen Pyridin, das auf einen Objektträger gebracht wird, fein zerteilt; es wird dann ein Tropfen Ammoniumsulfid zugefügt u. nach Darauflegen des Deckglases beobachtet. Man erzielt dadurch: eine in der purpurroten Farbe des Hämochromogens bestehende chromatische Rk., die B. von nicht sehr ausgeprägten Homochromogenkristallen u. das Hämochromogenspektrum. Hat das Blut eine Unterlage, z. B. Gewebe, durchtränkt, so genügt der Zusatz der Reagenzien unter gleichzeitig auf das Deckglas ausgeübtem Druck. Wenige mm eines einzigen mit Blut durchtränkten Fadens eines Gewebes genügen, um sehr deutlich das Hämochromogenspektrum wahrzunehmen. Dasselbe ist noch sichtbar, wenn andere Spektralproben fehlschlagen, und auch wenn das Spektrum des sauren Hämatoporphyrins nicht mehr zu erzielen ist. (Berl. klin. Wehschr. 42. 1219—20. 18/9. Inst. f. gerichtl. Med. Univ. Pavia.) PROSKAUER.

L. Hoton, *Zum Nachweis von Kokosfett in Schweineschmalz*. Vf. spricht seine Verwunderung aus, daß der Verein Berliner Butterhändler Preise für den schnellen und sicheren Nachweis von Kokosfett in Schmalz in Menge von 15% ausgesetzt hat, da dieser Nachweis unschwer zu führen sei. Vf. empfiehlt hierzu insbesondere folgendes Verf.: Man erhitzt 5 g Fett mit 10 ccm Essigsäure (D. 1,055) unter Schütteln auf 60°, läßt dann auf 40° abkühlen, nimmt die untere Fl. in eine flache Schale ab, wiederholt das Verf. nochmals und bringt den unteren Teil in eine zweite Schale, den oberen Teil in eine dritte. Die 3 Schalen erhitzt man bei 70 bis 80° bis zum Verschwinden des Essiggeruches, was 30—40 Minuten dauert. Von den 3 Teilen bestimmt man die Refraktion bei 40° mit dem ABBÉ-ZEISS'schen App. Bei reinem Schweineschmalz zeigen die 3 Fraktionen eine fallende Refraktion, z. B. 50,5—49,7—49,3, bei reinem Kokosfett eine steigende: 34,2—35—35,6. Bei einem Gemisch von Schweinefett mit 15% Kokosfett ist die Refraktion der ersten Ausschüttlung niedriger wie die des Rückstandes 46,0—46,6—48,3, so daß das umgekehrte Verhalten wie bei reinem Schweineschmalz zu beobachten ist. Dieses Verf. hat dem Vf. bisher niemals versagt. (Rev. intern. falsific. 18. 85—86. Mai-Juni. Malines.) Woy.

C. Bleisch und P. Regensburger, *Beiträge zur Gerstenbeurteilung*. Vff. haben (Z. f. ges. Brauw. 27. Nr. 10) gemeinsam mit WAGNER die Ansicht ausgesprochen, daß das HAASE'sche Bonitierungssystem kein Bonitierungssystem im wirklichen Sinne des Wortes sei, sondern eine Aufstellung von Bewertungsmomenten, welche namentlich für den einzelnen Betrieb unstreitig von Bedeutung sind. Bayerische Gersten sind vielfach eiweißreicher als norddeutsche. Gewisse bayerische Provenienzen, die sich bei einer Beurteilung nach den HAASE'schen Grundsätzen durchaus nicht vorteilhaft auszeichnen würden, und z. B. mehr einen mittleren Eiweißgehalt besitzen, werden mit Vorliebe gekauft. Vff. haben an 80 Gersten meist bayerischer Herkunft Verss. zur Feststellung des Eiweißgehaltes, des Spelzen gewichts, der Sortierung, der so wichtigen Rentabilitätsfaktoren der Extraktausbeute der Gerste und des daraus erzeugten Malzes und des Malzschwandes angestellt, sowie die Beziehungen des Gerstenextrakts zum Malzextrakt und endlich das Verhältnis zwischen Gersteneiweiß und Malzeiweiß studiert. Die Ergebnisse sind in Kurven dargestellt.

Mit steigendem Eiweißgehalt fällt im allgemeinen der Extraktgehalt der Gerste (von 78,5% bis auf 74,8%). Das Gleiche gilt auch für den Extrakt der Malze, welcher sich zwischen 78,7 und 75,6% bewegt. Die Malzextraktkurve läuft nicht vollständig parallel der Gerstenextraktkurve; es findet namentlich zwischen 10,0 und 10,5% Eiweiß, und zwar bei einer sehr großen Anzahl von Malzen eine Erhöhung statt. Das Maximum sowohl bei der Gersten-, als auch bei der Malzextraktkurve liegt etwa bei 9% Eiweiß. Die Vollkörnigkeit fällt mit steigendem Eiweißgehalt, und ebenso zeigen die Gersten, welche den höchsten Gersten- und Malzextrakt aufweisen, auch die günstigsten Sortierungsverhältnisse. Bezüglich der zu erwartenden Ausbeuteverhältnisse des Malzes dürfte eine direkte Extraktbest. in der Gerste zuverlässigere Anhaltspunkte geben als die Eiweißbest.

Der Spelzengehalt, der vielleicht für schlesische Verhältnisse bedeutungslos ist, scheint für bayerische Erzeugnisse doch eine gewisse Rolle zu spielen. Mit steigendem Eiweißgehalt steigt auch der Spelzengehalt, und fällt der Extraktgehalt der Gersten und des daraus erzeugten Malzes im allgemeinen. Mit steigendem Eiweißgehalt nimmt der Mälzungsschwand deutlich zu, was die Ansicht von DELBRÜCK (Z. f. ges. Brauw. 27. 502) bestätigt. Auch zeigte sich im allgemeinen ein Fallen des Malzextrakts mit steigendem Mälzungsschwand, jedoch treten in der Kurve große Unregelmäßigkeiten auf. Es fällt mit steigendem Eiweißgehalt der aus der Gerstentrockensubstanz erzeugte Malzextrakt sowohl in der Praxis, als auch im Laboratorium. Der Verlust an Eiweiß durch die Mälzung ist bei eiweißreichen Gersten ein größerer als bei eiweißarmen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dieser Umstand einen gewissen Einfluß auf die vorher konstatierte Tatsache ausübt, daß eiweißreiche Gersten Tendenz zu höherem Mälzungsschwand besitzen. (Z. f. ges. Brauw. 28. 625—31. 22/9. Weihenstephan. Kgl. Akademie.) Woy.

Bergdolt, *Zur Bestimmung des Extraktgehaltes im Malze*. Schon 1877 hat SCHULTZE (Wchschr. f. Brauerei 1. 193) gezeigt, daß die Extraktbest. im Malze nach der Proportionalitätsmethode eine um etwa 1—2% höhere Ausbeute liefert als die nach der Zweifiltratsmethode. Ursache des Fehlers ist hauptsächlich die bei der ersten Methode benutzte BALLINGSche Tabelle. REIM (Wchschr. f. Brauerei 7. 45) bestätigt diese Angaben, fand aber auch unter Anwendung der SCHULTZE-OSTERMANNschen Tabelle zu hohe Werte. Er erklärte die nach der Zweifiltratsmethode gefundenen Werte als die richtigen Ausdrücke für die aus den Malzsorten erhaltbaren Extraktmengen. Ebenso sei die Methode der Ermittlung des Extraktes aus dem Filtrate bei der Treberbest. richtig. Vf. hat die REIMschen Unterss. wieder aufgenommen und zugleich Verss. zu einer weiteren Ausbildung der Treberfiltratsmethode durchgeführt. Während SCHULTZE und REIM nur 7—8 g Malz mit 40 g W. vermaichten, maichte Vf. 50 g Malz in üblicher Weise, liefs die Maische 2 Stdn. bei 70° stehen und filtrierte im Heißwassertrichter bei 70°, indem er die Treber auf dem Filter selbst mit W. von 80° auswusch. Bei richtiger Arbeitsweise, indem man das W. in einem recht kräftigen Strahl möglichst an der Filterwand hinab spritzt, sind die Treber ausgewaschen, wenn das Filtrat etwa 1000 ccm beträgt. Vf. hat nun eine Reihe von hellen und dunklen Malzen nach der Proportionalitäts-, der Zweifiltrats- und der Treberfiltratsmethode untersucht. Die tabellarisch geordneten Ergebnisse stimmten zwischen der Zweifiltrats- und der Treberfiltratsmethode sehr gut überein, dagegen ergab die Proportionalitätsmethode im Mittel 1,65—1,71% höhere Zahlen.

Eine weitere Frage war, ob durch Änderungen im Maischverf. auch bei Verarbeitung von Feinmehl noch eine Erhöhung der Ausbeute erzielt werden kann. Das Kochen der Maische führte bei den dunklen Malzen in der Tat zu einer nicht unerheblichen Steigerung der Extraktausbeute, nicht aber bei hellen und zugleich

mürben. Diese Steigerung ist jedoch nicht so groß, daß sie bei der theoretisch richtigen Zweifiltrats- oder der Treberfiltratsmethode die in den Fehlern der Proportionalitätsmethode begründete Mehrausbeute überschreiten würde. Die Proportionalitätsmethode gibt mit Feinmehl und nach dem vereinbarten Maischverf. ausgeführt unter allen Umständen eine zu hohe Extraktausbeute. Die Treberfiltratsmethode ist in der neuen Modifikation leichter auszuführen als die Zweifiltratsmethode, aber immer noch langwieriger als die Proportionalitätsmethode, welche letztere für Massenunters. noch unersetzbar ist. (Z. f. ges. Brauw. 28. 597—601. 8/9. u. 617 bis 620. 15/9. München. Wissenschaftl. Station f. Brauerei.) Woy.

L. Hoton, *Zur Beurteilung des schwarzen Pfeffers*. Vf. spricht sich für Beibehaltung einer Höchstgrenze von 6,5% für Mineralbestandteile u. 17,4% für die Holzfaser (Weender-Verf.) aus. (Rev. intern. falsific. 18. 70—73. Mai-Juni. Malines.) Woy.

Utz, *Beiträge zur Untersuchung von Macis*. Bombay-Macis soll nach PRITCHARD beim Übergießen mit 1%ig. NaOH eine deutliche Rotfärbung zeigen, die von Banda-Macis nicht gegeben wird. Vf. konnte dieses Verhalten bestätigen. Der Unterschied beider Macisarten wird noch deutlicher, wenn man, wie BUSSE seinerzeit für die Probe mit Barytw. empfohlen hat, Filtrierpapierstreifen in die alkal. Farbstofflg. der zu untersuchenden Macis eintaucht und dann trocknet. Bei reiner Banda-Macis ist der Filtrierpapierstreifen dann vollständig farblos, während er sich mit dem Auszuge aus Bombay-Macis dunkelorange färbt. Auf diese Weise gelingt es, noch 5% Bombay-Macis in Gemischen mit Banda-Macis mit Sicherheit nachzuweisen. Der alkal. Auszug der Bombay-Macis zeigt einen breiten, etwa bei D. beginnenden Absorptionsstreifen, während der Auszug reiner Banda-Macis das Spektrum nicht verändert. Verwendet man statt NaOH NESSLERS Reagens, das mit dem gleichen Vol. W. zu verdünnen ist, so gibt der Filtrierpapierstreifen eine schmutzig himbeerrote Färbung. (Chem.-Ztg. 29. 988. 20/9.) Woy.

E. Bandow, *Die Untersuchung und Beurteilung von wetterfesten, rostschuttbildenden Anstrichfarben*. Die Unters. von Anstrichfarben soll sich erstrecken auf Streichfähigkeit u. Deckkraft, Verhalten gegen strömenden u. gewöhnlichen Wasserdampf, Rostbildung, Einw. von chemischen Reagenzien (Gasen und SS.), Elastizität, Farberaufwand u. Trockenfähigkeit. Glasplatten (15 × 20 cm) werden längs und quer mehrmals nacheinander mit der Farbe bestrichen u. jedesmal beobachtet, wann ein gleichmäßiger Anstrich erreicht, und wann die Glasplatte völlig undurchsichtig geworden ist. Ein 1—2 maliger Anstrich soll bei guten Farben vollkommen decken. Eine auf eine Glasplatte 2 mal aufgestrichene Farbe soll, wenn sie, vor das Ablassventil eines Dampfkessels gehängt, 15 Min. der Einw. des Dampfes direkt ausgesetzt wird, nach vorsichtigem Abtrocknen mit Fließpapier nicht blasig, rissig oder matt werden, sondern höchstens etwas weniger glänzend erscheinen. Ähnlich soll sie sich bei 10—12-stündiger Einw. des Dampfes eines Wasserbades verhalten. — Zur Prüfung auf Rostbildung werden blankpolierte, rechteckige Eisenbleche (10 × 30 cm) 2 mal mit Farbe bestrichen und etwa 8 Tage an der Luft getrocknet, darauf wie vorher 10—12 Stdn. auf einem Wasserbade der Einw. des Dampfes ausgesetzt, vorsichtig mit Fließpapier abgetupft und 1 Stde. bei 100° abgetrocknet. Nach vorsichtigem Ablösen der der Einw. des Wasserdampfes ausgesetzten Stelle mit Chlf. muß bei rostschützenden Farben der darunter befindliche Teil des Bleches völlig blank und ohne Spuren eines Rostansatzes sein.

Zur Feststellung der Einw. von Gasen wird ein $\frac{1}{2}$ l-Kolben mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den ein bis fast auf den Boden reichendes, rechtwinklig gebogenes Rohr und ein Glasrohr von 6 cm oberem

Durchmesser gesteckt sind. Nachdem in den Kolben NH_3 , w. SO_2 oder starkes H_2S -W. gebracht worden ist, wird eine gut getrocknete, 2 mal gestrichene Glasplatte auf den Trichter gelegt und durch das Rohr langsam etwa 5 Minuten lang Luft hindurch geblasen. Gute Farben sollen hierbei keine Veränderung zeigen. Zur Feststellung der Einw. von Säuredämpfen werden kleine Gefäße von 6—8 cm Durchmesser und etwa 5 cm Höhe zur Hälfte mit HCl , bezw. HNO_3 gefüllt u. das Gefäß mit der bestrichenen Glasplatte bedeckt. Nach 10 Min. ist eine event. Einw. der Säuredämpfe wahrnehmbar.

Zur Best. der Elastizität bestreicht man gewöhnliche Zeichenpapierstreifen von ca. 40 cm Länge und 10 cm Breite 2—3 mal und läßt sie gut trocknen, kneift darauf den bestrichenen Streifen 2 mal vor- und rückwärts, bedeckt ihn mit einer Glasplatte u. beschwert diese 24 Stdn. lang mit einem 2 kg-Gewicht. Nach dieser Zeit darf der Anstrich an den gekniffenen Stellen keine Risse zeigen. — Zur Feststellung der pro 1 qm verbrauchten Farbenmenge wird eine genau ausgemessene Platte vor u. nach dem Anstrich gewogen. — Zur Best. der Trockenfähigkeit wird eine bestrichene Eisenplatte (10×30 cm) in Zeiträumen von je $\frac{1}{2}$ Stde. mit kleinen Papierstreifen (1×3 cm) belegt. Wenn diese sich abheben lassen, ohne daß Farbeteilchen an ihnen haften bleiben, ist die Farbe trocken. Gute Farben sollen in 12—18 Stdn. trocknen. Von einer Farbe, die allen diesen Bedingungen genügt, kann mit Sicherheit erwartet werden, daß sie dann jahrelang bei Wind und Wetter haltbar bleibt. (Chem.-Ztg. 29. 989—90. 20/9.) Wox.

A. W. K. de Jong, *Bestimmung der Alkaloide in den Kokablättern*. Vf. hat die Methode der Alkaloidbest. in Kokablättern von KELLER in folgender Form angewandt und ausgezeichnete Resultate damit erhalten: In einem 300 ccm-Kolben übergießt man 25 g getrocknete und gepulverte Blätter mit 10 ccm Ammoniak und 200 ccm eiskaltem Ä., schüttelt den wohlverschlossenen Kolben $\frac{1}{2}$ Stunde, fügt dann 60 ccm Eiswasser hinzu, schüttelt wieder und filtriert durch einen Wattebausch. 100 ccm der äth. Lsg., immer wieder in Eis gekühlt, schüttelt man im Hahntrichter zuerst mit 50 ccm, dann mit 25 ccm 0,5%ig. HCl , auch die Emulsion mit der S. aufnehmend, filtriert die saure Lsg. durch ein mit W. gewaschenes Filter, schüttelt sie einmal mit Ä. aus u. neutralisiert sie mit NH_3 . Nun extrahiert man zuerst mit 50, dann mit 25 ccm Ä., schließlichsch noch zweimal mit einigen ccm, vereinigt die äth. Lsgg., destilliert den Ä. vom Extrakt ab und vertreibt die letzten Reste W. aus dem Extrakt dadurch, daß man abwechselnd erwärmt und Luft hindurchsaugt. Auf diese Weise werden alle in der Koka enthaltenen Alkaloide mit Ausnahme des Benzoyllegonins extrahiert. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 307—8. 15/9. [Mai.] Buitenzorg.) LEIMBACH.

H. Wislicenus und W. Muth, *Zur Technik der Gerbmaterianalyse. Das Filtrieren der Extraktlösungen durch Kieselgurfilterkerzen und durch Filtrierpapier. Eine neue Filtriervorrichtung*. (Vgl. WISLICENUS, S. 992.) Die normalen Anforderungen, die man an eine Filtriereinrichtung, für Gerbanalysen speziell, stellen muß, sind: a) klares, b) möglichst rasches Filtrieren, c) möglichst geringe Eigenadsorption des Filters, also möglichst geeignete und möglichst wenig Filtermasse, d) für jede Filtration die gleiche Menge neuer Filtermasse. Eine Wiederverwendung der Filtermasse, wie sie für die Filterkerze anempfohlen wird, hat immer ihre Bedenken, deshalb wird man nur ein billiges Filtermaterial verwenden können. Diesen Anforderungen entspricht nun nach Vf. folgende Filtriereinrichtung: Ein 15 cm langes und 15 mm weites Glasröhrchen ist auf eine Länge von 7 cm, beginnend 2 cm vom Boden ab, mit etwa 40 Löchern versehen u. oben mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen abgeschlossen, durch welchen ein Ableitungsröhrchen und ein

Lufteinlaßröhrchen (für die Unterbrechung der Filtration) führt. Der durchlochte Teil des Gläschens wird mit einem 10 cm breiten u. 15 cm langen angefeuchteten Filtrierpapierstreifen (Nr. 602 extrahart) dicht anliegend umwickelt, so daß 3 Papierschichten übereinander liegen. Dieses Aufwickeln des Filtrierpapiers geht am besten, wenn man das Papier feucht auf eine Glasplatte auflegt und von da auf das Röhrchen gleichmäßig aufrollt. Von oben und von unten wird nun je ein Kautschukwulstring über die Papierränder bis in die Nähe des durchlochtes Teiles gerollt. Auch Ringe, die man aus weichem, etwas weitem, dickwandigem Kautschukschlauch so schmal schneidet, daß sie über die Papierränder gewälzt werden können, sind geeignet. Saugt man nun kurz an der Pumpe, so legen sich die feuchten Papierschichten so dicht aneinander, daß das Filter völlig dicht u. fertig zum Gebrauch ist.

In dieser Weise kann man also für jede Probe stets neues Filtermaterial in gleicher geringer Menge (ca. 1,25 g) anwenden u. sich eine ganze Reihe von Filterröhrchen rasch vorrichten. Für andere Filtrationszwecke kann man auch gewöhnliches Filtrierpapier verwenden und nach Belieben die Filterschicht sehr einfach dadurch verdichten, daß man zunächst aus einer sehr dünnen Emulsion von in W. zersaßertem Filtrierpapier feinste Fäserchen in das Filter einsaugt und dann reines W. durchsaugt, bis keine Spur von Fasern mehr ins Filtrat gelangen. Das Filter taucht in einen 3—4 cm weiten und 17—18 cm langen Cylinder, der von einer Vorratsflasche aus in bekannter Weise selbsttätig gefüllt gehalten wird. Nach vorn führt das Ableitungsröhrchen durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen in zwei Sammelgefäße *A* und *B*, die beide auf denselben Gummistopfen passen. Zunächst läßt man nach *A* die zu verwerfenden 100 ccm übertreten, öffnet dann den Lufteinlaß, ersetzt *A* durch *B* u. sammelt darin das blanke Filtrat. Zwischen das Sammelgefäß u. die Wasserstrahlpumpe schaltet man zweckmäßig, besonders bei unsicheren Pumpen, ein Rückschlagventil an. Die Filtration gibt anfangs rasch, nach etwa 4 Minuten wesentlich langsamer sehr blanke Filtrate, je nach der Beschaffenheit der Gerblsg. in $\frac{1}{2}$ —2 Stunden 500 ccm. Die Filtrierbarkeit hängt übrigens bei schwierigen Stoffen sehr von der Art der Auflösung ab. Die Auflösung geht manchmal auch bei ganz gleichmäßiger Anwendung sd. W. nicht absolut gleichmäßig von statten. — Bezugsquelle der besonderen Glasteile: WIEGAND, Dresden A., Wallstraße — der kompletten dreifachen Vorrichtung auf einem Holzrahmen montiert: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin. (Collegium 1905. 261—65. 19/8. Tharandt. Chem. Inst. d. Forstakademie.)
ROTH-Breslau.

G. Schweitzer, Zur Filterkerzenfrage. Gegenüber WISLICENUS u. MUTH (vgl. vorsteh. Ref.) betont Vf., daß die *Filterkerze* unbedingt dem Filtrierpapier in irgend einer Form vorzuziehen ist. Auch gelingt die Reinigung der Kerze nach PARKER zweckmäßig in der Weise, daß nach dem Gebrauch die Kerze mit einer nicht zu h. Bürste gründlich abgebürstet wird. Dann werden 500 ccm sd. W. durchgesaugt, die Kerze an der Luftpumpe soweit wie möglich von zurückgehaltenem W. befreit und im Trockenschrank bei 105° getrocknet. Vf. hat seit 6 Monaten Kerzen im Gebrauch, die weiter gut funktionieren. Wird das Trocknen versäumt, so werden die Kerzen allerdings mit der Zeit weich wie Kreide u. liefern nur schwer blanke Filtrate. Zweckmäßig verwirft man die ersten 150 ccm und benutzt dann erst die 300 ccm zur Best. der Nichtgerbstoffe. Absorptionsfehler hat Vf. bei den Filterkerzen nicht beobachtet. — Zur Herst. blanker Filtrate von z. B. *Myrobalanenextrakt*lsgg. muß der Hahn des Scheidetrichters, in dem das Filtrat gesammelt wird, absolut dicht sein, da schon ein kleiner Luftstrom genügt, das klare Filtrat alsbald zu trüben. (Collegium 1905. 301—2. 23/9.)
ROTH-Breslau.

Technische Chemie.

G. Leurson, *Brasmoskop und Brixometer. Systematische Herstellung der gekochten Massen.* Das CURINSche Brasmoskop zur Best. der Konzentration einer im Vakuum gekochten M. ist vielfach als zu kompliziert für den praktischen Gebrauch bezeichnet. Der App. beruht auf dem Prinzip, daß die Abweichung des Kp. eines gegebenen *Zuckersirups* von bestimmtem Gehalt an W. von dem Kp. des W. unter beliebigen Drucken konstant ist, und erfordert die nach der Anzeige des Vakuummeters und eines genauen Thermometers zu regulierende Einstellung einer verschiebbaren Skala. Obwohl die Handhabung einfach ist, schlägt Vf. die Verwendung einer von ihm berechneten Tabelle (Brixometer) vor, auf der neben der Höhe des Vakuums in cm der entsprechende Kp. des W. und neben der Erhöhung, die der Kp. der gekochten M. über den Kp. des W. bei dem gleichen Vakuum zeigt, die Grade BRIX, bezw. der prozentische Gehalt an W. eingetragen sind. Aus dem Vakuum und der Temperatur der sd. M. läßt sich hiernach dauernd ihre Konzentration verfolgen. In Verb. mit einer die Löslichkeit des Zuckers angegebenden Tabelle, die auch nach der Formel: gel. Zucker pro 100 g = $65 + 0,25 t^{\circ}$ berechnet werden kann, lassen sich ferner Berechnungen für die Übersättigungstemperatur und für die zu erwartende Ausbeute anstellen. Ebenso lassen sich die Grade BRIX eines beliebigen Sirups durch einfache Best. des Kp. im Ölbad an freier Luft ermitteln. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. 23. 87—90. 12/9.) MACH.

E. Zschimmer, *Physikalische Eigenschaften des Glases als Funktionen der chemischen Zusammensetzung.* Glas ist der Inbegriff einer unendlich variablen Gruppe von amorph erstarrten Schmelzprodd. mineralisch saurer Oxyde in salzartiger Mischung mit basischen Oxyden. Es ist noch nicht gelungen, den theoretischen Zusammenhang irgend einer physikalischen Konstante x und der Zus. des Glases aufzudecken. Doch sind für einige Eigenschaften empirische Gleichungen von der Form $x = C + \alpha u + \beta v + \gamma w + \dots$ gefunden worden, in denen α, β, γ konstante Koeffizienten und u, v, w die Prozentgehalte an $\text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O}$ etc. darstellen, so z. B. von WINCKELMANN für den kubischen Ausdehnungskoeffizienten. Systematische Unterss. über die optischen Eigenschaften sind von ABBE u. SCHOTT ausgeführt und dem Vf. zur Publikation übergeben worden. Zweckmäßigerweise denkt man sich die Versuchsgläser zerlegt in einen „lösenden“ und einen „gelösten“ Bestandteil. Als ersterer wird der saure Bestandteil (B_2O_3 oder SiO_2) betrachtet, als letzterer das Metalloxyd. Die Ergebnisse sind folgende: Der Brechungsindex der amorphen B_2O_3 oder SiO_2 ($N_D = 1,462$, bezw. $1,4585$) wird durch Auflösung eines Metalloxyds erhöht; diese Erhöhung wächst mit dem Mol.-Gew. des gel. Oxyds, jedoch nicht proportional mit seiner Konzentration. Beim Zusatz von B_2O_3 zu Alkalisilikatgläsern erreicht der Brechungsindex bei etwa 15% B_2O_3 ein Maximum. Die Eigenschaften glasbildender Oxyde verhalten sich daher keineswegs additiv. Jedes alkalihaltige Glas adsorbiert aus erhitztem Dampf fl. W., dessen Menge auch von der chemischen Zus. des Glases abhängt. Ferner bespricht der Vf. die bekannten wichtigen Eigenschaften des Jenaer Normalglases und Geräteglases. Ein weiteres Problem bestand darin, die Dispersion und Absorption der Gläser willkürlich variieren zu können. ZSIGMONDY hat eisenoxydulhaltige Gläser hergestellt, welche in einer Dicke von 8 mm die Wärmestrahlen vollständig absorbieren; andererseits kennt man heute auch Gläser, welche die ultravioletten Strahlen zum Teil hindurchlassen. Den Gläsern kommt keine chemische Konstitution zu, doch gibt es in der Reihe der Mischungen ausgezeichnete Punkte. Das Eintreten der Kristallisation

kann man im allgemeinen durch Beschleunigung der Abkühlung verhindern. (Z. f. Elektrochemie 11. 629—37. [7/7.*] SCHOTT & Gen. Jena.) SACKUR.

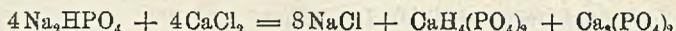
Frank F. Grout, *Die Plastizität des Tons*. Nach einer Definition des Vfs. ist unter *Plastizität des Tons* eine Eigenschaft zu verstehen, die durch W. im Ton hervorgerufen wird u. es ermöglicht, daß der Ton, ohne zu zerbröckeln, in Formen gebracht werden kann, die nach Entfernung der formenden Kraft fest und unverändert bleiben. Vf. gibt eine Methode an, um die Plastizität zahlenmäßig zu bestimmen, und berichtet über Verss. zur Ermittlung der Ursachen der Plastizität. Betreffs der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1037—49. Sept. [Juni.] Morgantown. W. Va. Geological Survey.) ALEXANDER.

P. de Wilde, *Über die Extraktion von Gold aus dem Meerwasser, dem Quellwasser und dem Zufluswasser der Salzseen*. Das Verf. ist schon im Referat Seite 648 beschrieben. (Mon. scient. [4] 19. II. 731.) BLOCH.

Besson und Rosset, *Kalkung und Saturation*. Die Arbeiten von AULARD (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1903. 1027 u. Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. 21. 1057; C. 1903. II. 1295 u. 1904. II. 164) und von PRANGEY und DE GROBERT (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. 21. 1241; C. 1904. II. 1441) haben eine Reihe von Laboratoriumsverss. unter Verwendung von *Diffusionssaft* veranlaßt, die folgendes ergeben haben: Auch eine ziemlich ausgedehnte Berührungsdauer des CaO beeinflusst in der Kälte die physikalischen und chemischen Eigenschaften der *Zuckersäfte* günstig, während in der Wärme die Dauer der Einw. um so kürzer sein muß, je höher die Temperatur ist. Der Klärschlamm wird jedoch um so viskoser, je länger die Berührung des CaO mit dem Saft in der Kälte dauert. Die Alkalität des kalt gekalkten Saftes war ständig erheblich höher als die des heiß gekalkten, auch wenn die Best. sofort nach der Kalkung gemacht wurde. Bei der Einw. des CaO in der Kälte (2—3 Stunden) scheinen sich stabile, unl. Verb. mit färbenden Stoffen zu bilden. Der Einfluß der Temperatur auf die Kalkung und die Saturation äußerte sich darin, daß die Säfte um so weniger gefärbt, um so klarer und flüssiger waren, bei je tieferer Temperatur gekalkt und saturiert wurde, während andererseits der Schlamm um so voluminöser wurde, daß ferner die scheinbare Reinheit und der Salzquotient mit abnehmender Temperatur höher wurden, während der Gehalt an Ca-Salzen mit der Temperatur stieg. Die Kalkung und die 1. Saturation müssen daher bei einer möglichst niedrigen Temperatur (Maximum 60°), bei der noch eine gute Filtration erreichbar ist, vorgenommen werden. Bei der Anwendung steigender CaO-Mengen zur Kalkung zeigte sich, daß die Eigenschaften der saturierten Säfte um so besser wurden, je höher die CaO-Gabe bemessen wurde (25—50 g pro kg); doch würde der Reinigungseffekt in der Praxis bei einer gewissen Grenze nicht mehr mit den Kosten im Einklang stehen. Eine Verdünnung der Säfte scheint, wenn auch in geringem Grade, zu einer Erhöhung des Reinigungseffektes beizutragen. Eine Behandlung des auf 60—70° erwärmten Rohsaftes mit einem langsamen O₂-Strom hatte keinen Einfluß auf die Eigenschaften des saturierten Saftes, während die gleiche Behandlung des vorher gekalkten Saftes den Reinheits- und noch mehr den Salzquotienten verminderte und den Gehalt an Ca-Salzen vermehrte. Der Zutritt der Luft zu den gekalkten Säften ist demnach möglichst zu vermeiden. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. 23. 80—86. 12/9.) MACH.

Boidin, *Beitrag zum Studium des Kochens der Getreidekörner*. Nach MÄRKER und MORGEN erleiden Getreidemaischen bei 1/2-stünd. Erhitzen unter 3 Atm. eine

bis 3% gehende Zers., zu deren Einschränkung die Anwendung von Weinsäure oder Mineralsäuren empfohlen wurde. Vf. hat nun gefunden, daß das *Maiskorn* infolge seines Gehalts an K_2HPO_4 sich wie ein Alkali verhält. Bei reiner *Stärke*, die unter Druck erhitzt, nicht karamelisiert, erzeugt K_2HPO_4 , ebenso wie eine Spur von S. Karamelisation. KH_2PO_4 wirkt dagegen nicht karamelisierend. Ebenso wie K_2HPO_4 wirkt die äquivalente Menge NaOH. Der mit K_2HPO_4 erhaltene Stärkekleister ist nach 3-stünd. Erhitzen unter 4 Atm. noch dickflüssig, gerinnt beim Abkühlen, bläut Jod und reduziert FEHLINGsche Lsg. nicht, während W. und KH_2PO_4 eine bewegliche, an Dextrin reiche u. bis 15% Glucose enthaltende Fl. lieferte. Die Zuckerbildung ist nicht die Folge der Ggw. einer kleinen Menge S., wie SOXHLET annimmt, sondern scheint vielmehr durch die B. von S. während der Kochung hervorgerufen zu werden. Bei gewaschenem Maismehl wurde eine blanke, flüssige, zuckerreiche Fl. erhalten, die ungewaschene Kontrollprobe wurde braun u. erstarrte beim Abkühlen. Durch Anwendung von Erdalkalisalzen, die nach der Formel:



einwirken, liefs sich die Wrkg. des K_2HPO_4 beseitigen, und es resultierte mit Mais eine wenig gefärbte, vollkommen klare u. flüssige Maische. Ob noch andere Verbb. das Kochen der Getreidekörner ungünstig beeinflussen, soll durch weitere Unterss. festgestellt werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 23. 133—35. 12/9.)

MACH.

P. Regensburger, *Die Verwendbarkeit des Tausendkörnergewichtes zur Bestimmung des Mälzungsschwandes*. Vf. hat bei 20 Verss. den Mälzungsschwand sowohl durch Berechnung aus dem Tausendkörnergewichte, als auch durch direkte Wägung ermittelt. Es ergaben sich zwischen beiden Methoden Abweichungen bis 2,3%, nach beiden Seiten liegend. Differenzen bis zu 0,5 g und darüber bei einzelnen Bestst. des Tausendkörnergewichtes gehören durchaus nicht zu den Seltenheiten u. sind als Fehlergrenze wohl zuzulassen. Ein derartiger Fehler macht jedoch, auf den Malzschwand berechnet, schon 1,0—1,2% aus. Wird dieser Fehler nun bei Gerste und Malz, u. zwar bei beiden in entgegengesetztem Sinne gemacht, so können leicht Differenzen von 2% und sogar etwas darüber gegenüber dem wahren Wert des Mälzungsschwandes entstehen. Die Best. des Mälzungsschwandes durch die sorgfältigst ermittelten Tausendkörnergewichte von Gerste und Malz ist nur als Notbehelf für die direkte Wägung zu betrachten. (Z. f. ges. Brauw. 28. 601—2. 8/9.)

WOY.

Graf und Wenglein, *Gersten der Ernte 1905*. Die untersuchten 38 Proben österreichischer Herkunft kommen gegen das Vorjahr niedriger aus im Wassergehalt, Hektoliter- u. Tausendkorngewicht, Sortierung I u. II. Die Körnerbildung ist flacher, der Ausputz höher. Blasige Körner sind erheblich weniger vorhanden. Der Eiweißgehalt ist normal, Keimungsenergie hoch, durchschnittlich 98%. Farbe und Aussehen lassen zu wünschen übrig. Für die Verarbeitung eröffnen sich günstige Aussichten. (Z. f. ges. Brauw. 28. 615—17. 15/9. München. Wissenschaftl. Station f. Brauerei.)

WOY.

A. J. Ferreira da Silva, *Die portugiesischen Geropigas und die Herstellung des Portweins*. Selbst in sonst sehr guten Handbüchern findet man große Irrtümer über die Beschaffenheit der „Geropigas“ und ihre Rolle bei der Bereitung des Portweins, wie Vf. durch eine Zusammenstellung der diesbezüglichen Literatur zeigt. In Wirklichkeit sind die Geropigas Süßweine, die durch Stumm machen sehr süßen Mostes durch Zugabe von 30 Vol.-% A. erhalten werden. Man unterscheidet weiße (Geropigas brancas), blonde (G. louras) u. rote (G. tintas) Geropigas. Die ersten werden aus weißen, die anderen aus blauen Trauben gemacht. Ist bei

den weißen Geropigas das Fuder zur Hälfte mit Most gefüllt, so gibt man $\frac{1}{6}$ seines Fassungsvermögens 78%igen A. zu u. füllt weiter mit Most auf. Bei den beiden anderen Sorten läßt man den Most mit den Trestern in Berührung, läßt auch erst die Gärung beginnen, bis man mit A. stumm macht. Wird die Geropiga tinta durch den Weinfarbstoff allein nicht dunkel genug gefärbt, so hängt man Säcke mit trocknen Hollunderbeeren in den Most ein und presst diese nach mehrtägigem Verweilen noch aus. Diese Operation ist in Portugal durchaus legal. Der Zuckergehalt wird durch Zusatz von reinem Zuckersirup erhöht.

Bei Herst. des Portweins sind zwei Phasen zu unterscheiden, deren erste sich im Keller des Weinbauers, die zweite in den Lagerräumen der Weinhändler vollzieht. Nach stürmischer Gärung wird der Wein mit 4—10 Vol.-% A. versetzt und in offenen Fässern der Ruhe überlassen. Im nächsten Frühjahr wird er nochmals in etwa halber Gabe des ersten Zusatzes gespritzt u. in die Lagerkeller vor Gaya überführt, in denen er eine mehrjährige Bearbeitung durchmacht, die in Abziehen, sorgfältigem Klären und neuem Spritzen besteht, bei der aber der Zusatz der Geropigas in Höhe von 5—10% die Hauptrolle spielt. Die Geropigas verleihen dem Portwein Körper, Reife und Farbe. Der in der Geropiga tinta zugesetzte Farbstoff macht beim Lagern starke Veränderungen durch, wobei die anfänglich lebhaft rote Farbe in jenes leichte Rot oder Blond übergeht, das an guten Portweinen so geschätzt wird. Wirklicher Portwein zeichnet sich durch seine Milde u. Fülle, besonders aber durch sein feines Bukett aus.

Die Geropigas sind also weder gekochte, noch konz. Moste, sondern einfach durch Alkoholzusatz stumm gemachte Moste. Analytisches ist über sie fast gar nicht vorhanden. Auch den Portweinanalysen von FRESSENIUS (Z. f. anal. Ch. 36. 133) und VILLAVECHIA scheint kein authentisches Material zu Grunde gelegen zu haben. (Rev. intern. falsific. 18. 73—77. Mai—Juni. [15/1.] Oporto.) Wox.

S. Küttner und Chr. Ulrich, *Über die Verwendung von Streumehlen in der Bäckerei*. Vff. haben Z. f. öffentl. Ch. 11. 92; C. 1905. I. 1269 über Unters. und Beurteilung von Streumehlen aus Fruchtschalen, Reishülsen, Stroh- u. Haferhülsen berichtet. Es befinden sich auch Streumehle aus Holz im Handel. Vff. haben drei derartige Mehle geprüft u. sie den übrigen Streumehlen ganz überlegen gefunden. Die Holzstreumehle erfüllen vollkommen alle Anforderungen an gute Streumehle. (Z. f. öffentl. Ch. 11. 319—21. 15/9. [28/8.] Leipzig.) Wox.

C. Napier Hake, *Ein Fall von Nitroglycerinausschwitzung aus Sprenggelatine*. Bei einem Fall von Nitroglycerinausschwitzung aus Sprenggelatinepatronen stellte Vf. fest, daß nicht die Qualität des Sprengstoffs, sondern die der Patronenhülsen die Ursache war. Die Hülsen waren vollständig oder zum Teil aus Holzzellulosepapier hergestellt, das nach dem Behandeln mit H_2SO_4 zur Überführung in Pergamentpapier kleine Löcher zeigt. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 915—16. 15/9. [12/7.*]) Bloch.

Herbert G. Crockett, *Praktische Schwierigkeiten beim Färben von Leder*. Vf. weist auf die in der Praxis beobachteten Schwierigkeiten beim Färben von Leder, besonders von Chromleder, hin, die zum Teil in der ungleichmäßigen Beschaffenheit der Häute beruhen. Die Arbeit ist rein technischen Inhalts. (Journal of the Society of Dyers and Colourists 21. Nr. 4; Collegium 1905. 266—68. 19/8. und 269—71. 26/8.) Roth-Breslau.

Johannes Paessler u. Willy Appellius, *Versuche über die Schwellwirkung verschiedener Säuren*. Vff. haben ihre früheren Verss. (vgl. Collegium 1902. 179) mit Milchsäure und Oxalsäure wiederholt und auf Ameisensäure und Kleesalze des

Handels ausgedehnt. Dieses letztere Salz erwies sich nach der Analyse — es enthielt 88,1% übersaures Kaliumoxalat, 6,4 freie Oxalsäure und 5,5 W. — als ein übersaures Kaliumoxalat mit einem geringen Überschuss von freier Oxalsäure. Die schwellende Wrkg. dieses Salzes wird demnach in der Hauptsache auf seinen stark sauren Charakter und auf den Gehalt an freier Oxalsäure zurückzuführen sein; infolge dieser Zus. zeigt dieses Salz eine etwas mildere Wrkg. als die Oxalsäure selbst. Bei den Verss. ergab sich, daß Milchsäure und Ameisensäure weit weniger von der Haut aufgenommen wurden als die Oxalsäure und das Kleesalz (vgl. folgende Tabelle). Die Best. der Gewichts- und Stärkezunahme bei geschwellten Blöfsen-

Konzentration:	100 Teile Blöfse nehmen auf:			
	0,1%	0,2%	0,4%	0,6%
Milchsäure	0,79	0,84	1,27	1,34
Ameisensäure	0,72	0,85	2,25	3,77
Oxalsäure	0,93	1,74	2,53	3,25
Kleesalz	0,93	1,67	2,93	4,58

stücken gibt jedoch noch kein Mittel an die Hand, um dem Grade der Schwellung einen zahlenmäßigen Ausdruck zu geben. Oxalsäure und Kleesalz wurden ihren Lsgg. bei den Schwellverss. fast vollständig entzogen. Der Schwellgang selbst verlief bei Milchsäure, Ameisensäure u. Kleesalz etwa in der gleichen Weise, während bei Oxalsäure die Schwellung sehr rasch eintrat und sehr rasch vorwärts schritt. Ameisensäure und Kleesalz eignen sich demnach zur Erzielung eines gewissen Schwelleffektes ebenso gut wie die Milchsäure selbst. Bei Verwendung des Kleesalzes als Schwellmittel wird zunächst die freie Oxalsäure aufgenommen und dann eine Spaltung des übersauren Kaliumoxalats in saures Kaliumoxalat und freie Oxalsäure bewirkt, welche letztere ebenfalls von der Haut absorbiert wird. Die Ggw. des Kaliumsalzes bedingt die mildere Wrkg. der freien Oxalsäure. Schließlich entsteht das neutrale Kaliumoxalat. (Deutsche Gerberzeitung 1905; Collegium 1905. 295—300. 16/9. u. 302—5. 23/9. Freiberg i/S. Lab. d. D. Vers.-Anst. f. Lederind.)
ROTH-Breslau.

William Aitken, *Kastanienextrakt*. Nach einigen statistischen Angaben über den Kastanienreichtum Frankreichs beschreibt Vf. die Darst. des Kastanienextraktes, doch muß bezüglich dieser rein technischen Mitteilungen auf das Original verwiesen werden. (Yearbook of the Manchester, Liverpool and District Tanners Federation 1905; Collegium 1905. 283—84. 2/9. u. 288—91. 9/9.)
ROTH-Breslau.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 10 u. Nr. 163365 vom 22/10. 1903. [29/9. 1905].

August Eckl, Tetschen a. E., *Verfahren zur Brikettierung von Braunkohle u. dgl. mittels innerhalb der Kohlen erzeugten Magnesiumoxychlorids (Magnesiazement)*. Um Braunkohle mittels Magnesiumoxychlorids (Sorelzement) zu brikettieren, wird die trockene Feinkohle (Kohlenklein) mit Salzsäuregas, das zweckmäßig durch Erhitzen von Chlormagnesium im Wasserdampfstrom gewonnen wird, geschwängert und darauf mit einer aus Magnesia und W. bereiteten Gallerte vermenget. Zur Herst. der letzteren wird die beim Erhitzen des Chlormagnesiums und Austreiben der Salzsäure verbleibende Magnesia mit W. angerührt.

Kl. 10 b. Nr. 163367 vom 11/8. 1904. [29/9. 1905].

Pauline Grayson, London, *Verfahren zur Herstellung von künstlichem Brennstoff aus Kohlenklein u. dgl. unter gleichzeitiger Zuhilfenahme von Gips, Kalk oder Zement, Wasser, Mineralöl und Pech oder Harz als Bindemittel.* Um Kohlenabfälle (Kohlenklein) mit Teer und Teerrückständen, Ölen od. dgl. und Kalk, Gips, Zement unter Zusatz von W. einzubinden, werden nun Kohle, Gips, Kalk, Zement, Sägespäne und Sand trocken innig miteinander gemischt und der eine Teil dieser Mischung mit Öl, der andere mit W. gut durchgearbeitet, worauf beide MM. vereint und mit Pech oder Harz durchgemischt werden.

Kl. 12 a. Nr. 163370 vom 10/11. 1903. [4/10. 1905].

Julius Ephraim, Berlin, *Verfahren zur Beseitigung von Kondensationsnebeln.* Zur Beseitigung von Kondensationsnebeln aus Gasen verfährt man in der Weise, daß man das Gemenge zunächst so weit erwärmt, daß nur die kleinsten, den Nebel bildenden Tröpfchen in Dampf übergehen; dann kühlt man wieder ab, wobei der auf Kosten der kleinsten Tröpfchen, bezw. des Nebels entstandene Dampf sich an den größeren Tropfen verdichtet. Falls eine einzige derartige Operation nicht ausreichen sollte, um den Nebel vollständig zu beseitigen, kann man sie beliebig oft wiederholen, wobei die erforderlichen Temperaturänderungen nicht erheblich zu sein brauchen.

Kl. 12 e. Nr. 163371 vom 26/2. 1903. [4/10. 1905].

Deutsche Solvay-Werke, Akt.-Ges., Bernburg, *Verfahren zum Abkühlen von Gasen.* Saure Gase von hoher Temperatur, z. B. das mindestens Rotgluttemperatur besitzende Wasserdampf-Salzsäuregemisch, wie es bei dem Glühen von Chlorcalcium oder Chlormagnesium im Wasserdampfstrom erhalten wird, lassen sich in metallenen Kühlern nicht auf ihre Kondensationstemperatur herabbringen. Dies soll nun unter Benutzung der bekannten Rieseltürme in folgender Weise erzielt werden: Zwischen dem Zersetzungssofen und der gewöhnlichen Kondensationsanlage wird ein aus widerstandsfähigem Material (Sandstein oder gebrannten Tonplatten oder -ringen) hergestellter, mit säurefesten Steinen oder anderen Füllkörpern ausgesetzter und mit einer Berieselungsvorrichtung versehener Turm eingeschaltet, welchen die Gase von unten nach oben durchstreichen und oben gekühlt nach der Kondensationsanlage verlassen. Zum Berieseln des Turmes (Innenberieselung) benutzt man entweder reines W. oder einen Teil des in der Kondensationsvorrichtung gewonnenen Prod. oder aber eine geeignete Salzlsg. Die am Fusse des Turmes angelangte Berieselungsl. fließt kontinuierlich einer Kühlturbine oder einer anderen geschlossenen Kühlvorrichtung zu, in welcher sie auf die erforderliche Anfangstemperatur abgekühlt wird, wonach sie von neuem zur Berieselung des Turmes dient. Ein und dasselbe Flüssigkeitsquantum kreist also ununterbrochen durch den Kühlturm und die Rückkühlvorrichtung. Das Quantum der in der Zeiteinheit durch den Turm rieselnden Fl., sowie die Temperatur desselben werden nun so bemessen, daß der im unteren Teile des Turmes etwa verdampfende Teil der Fl. im oberen Teile wieder kondensiert, das Volumen und die Zus. der Kühlfl. an irgend einem Punkte also dauernd nahezu konstant erhalten werden, die abgekühlten Gase sich in Bezug auf Wasserdampf der jeweiligen Temperatur entsprechend in gesättigtem Zustande befinden und daher die eigentliche Kondensation sofort nach dem Verlassen der vorherbeschriebenen Kühlvorrichtung beginnt. Infolge des ununterbrochenen Kreisens der Kühlfl. eignet sich das Verf. im besonderen und soll auch lediglich Anwendung finden zum Kühlen der Mischungen von Wasserdämpfen mit solchen Gasen, welche aus ihren verd. wss. Lsgg. beim Sd. nicht nur nicht ausgetrieben werden, sondern deren Lsgg. durch Sieden konzentriert werden können, also unter Ausschluss von

schwefiger S., Ammoniak und aller derjenigen Gase, welche auch aus ihren verd. wss. Lsgg. durch Erhitzen ausgetrieben werden, und für deren Behandlung bereits anderweitige geeignete Verf. existieren.

Kl. 12^a. Nr. 163372 vom 25/5. 1904. [4/10. 1905].

Deutsche Homogenisier-Maschinengesellschaft m. b. H., Lübeck, *Verfahren zum Homogenisieren von Flüssigkeiten*. Dieses neue Verf. zum mechanischen Verbinden heterogener Fll., beispielsweise von *Milch* und *Öl*, besteht im wesentlichen darin, daß die Fll. über einen in einem Rohr angeordneten Kegel gedrückt werden, an dessen hinterem Ende ein oder mehrere Gewindegänge vorgesehen sind, durch welche die Fll. ablaufen, wodurch der Kegel in Rotation versetzt und die heterogenen Fll. zwischen diesem Kegel und der Rohrwand zerrieben und innig verbunden werden. In manchen Fällen, z. B. zum Verbinden von Fett, Öl und Milch zur *Margarinefabrikation* oder zum Verbinden von fett- oder ölhaltigen Fll. mit wasserhaltigen Fll., empfiehlt es sich, diese Fll. vorzumischen. Dies kann auf beliebige Art erfolgen.

Kl. 12^a. Nr. 162875 vom 27/1. 1904. [6/10. 1905].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung haltbarer Verbindungen aus Hydrosulfiten und Ketonen*. *Hydrosulfite* verbinden sich mit *Aceton* und mit *Methyläthylketon* in Ggw. von Alkali zu beständigen Präparaten, die mehrere Wochen einer Temperatur von 50° ausgesetzt werden können, ohne eine Abnahme ihres Wirkungswertes zu erleiden. Am besten verwendet man gleichzeitig Natronlauge u. Ammoniak bei der Herst. der Präparate. Die Präparate unterscheiden sich von der ursprünglichen Natriumhydrosulfitlg. dadurch, daß sie Indigosulfosäurelg. in der Kälte nur langsam reduzieren.

Kl. 12^a. Nr. 163034 vom 20/3. 1904. [6/10. 1905].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Dipropylacet-p-phenetidin*. Durch Erhitzen von *Dipropyllessigsäure* mit *p-Phenetidin* erhält man *Dipropylacet-p-phenetidin* von der Formel $\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, das nach dem Umkristallisieren aus Bzl. bei 147° schm. Es ist in h. W. wl., in h. Bzl. oder A. zll. Das Prod. soll bei akutem und chronischem Rheumatismus verwendet werden, weil es hypnotische u. schmerzlindernde Wrkg. besitzt und auch bei nervösen Schmerzen in seiner Wrkg. nicht versagt.

Kl. 12^a. Nr. 162824 vom 30/10. 1903. [4/10. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonimiden*. Halogenanthrachinone vermögen, wie sich ergeben hat, das Halogenatom gegen den Aminoanthrachinonrest unter B. einer ganz neuen Klasse von Anthrachinonderivaten, welche wertvolle Ausgangsmaterialien für die Darst. von Farbstoffen sind, auszutauschen. Vermöge ihres eigenartigen Charakters als *Anthrachinonimide*, für welche Körperklasse Repräsentanten bisher noch nicht bekannt waren, kommt diesen neuen Prodd. ein erhebliches technisches Interesse zu. Das Verf. zur Darst. dieser Körper besteht im allgemeinen darin, daß man das Halogenanthrachinon mit dem Aminoanthrachinonderivat am besten bei Ggw. eines Verdünnungsmittels erwärmt. Im Gegensatz zu den bekannten Verf. zur Kondensation von Halogenanthrachinonderivaten mit Amininen der aliphatischen, bezw. der Benzol- und Naphtalinreihe ist es bei vorliegendem Verf. zwecks glatter Durchführung der Kondensation erforderlich, die Rk. in Ggw. von Metallsalzen, wie z. B. *Kupferchlorid*, vorzunehmen, die anscheinend als Kontaktsubstanzen wirken.

Das aus 1-Chloranthrachinon u. 1-Aminoanthrachinon nach dem Umkristallisieren aus Anilin oder Nitrobenzol in roten Kristallen (gestreckte Rhomben) erhaltene *Dianthrachinonimid* besitzt einen sehr hohen F. und ist in organ. Solvenzien swl. mit roter Farbe. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist grasgrün, bei Anwesenheit von Borsäure tiefblau und gibt dann ein Spektrum, bestehend aus einem breiten Band im Orange und einer verwaschenen Absorption im Grün. Beim Erhitzen der Schwefelsäurelösung auf 200° tritt ein Farbumschlag nach Rot ein.

Die Patentschrift nennt noch die *Kondensationsprodd.* aus 1-Chloranthrachinon und 1,8-Diaminoanthrachinon (braunrotes Kristallmehl; aus 1,5-Dichloranthrachinon u. 2-Aminoanthrachinon (braunes Pulver); aus 1,8-Dibromanthrachinon u. 1-Aminoanthrachinon (dunkelbraunes Kristallmehl); aus 1,4-Nitrochloranthrachinon u. 1,5-Diaminoanthrachinon (violettbraun); aus 1,4-Chloroxyanthrachinon und 1,4-Aminooxyanthrachinon (bronzeglänzende, dunkle Nadeln); aus 1-Brom-4-methylaminoanthrachinon und 1,4-Aminooxyanthrachinon (schwarze Nadeln). Die Eigenschaften sind denen des Dianthrachinonimids ähnlich.

Kl. 12q. Nr. 163516 vom 3/2. 1904. [4/10. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 157859 vom 15/12. 1903; vgl. C. 1905. I. 415.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Nitrierung aromatischer Arylsulfamide*. Bei weiterer Ausbildung des im Pat. 157859 beschriebenen Verf. wurde gefunden, daß die Nitrierung aromatischer Arylsulfamide mit verd. wss. Salpetersäure auch in der Weise ausgeführt werden kann, daß man dem Nitriergemisch noch ein geeignetes Lösungsmittel für die zu nitrierende Substanz, wie Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Benzol etc., zufügt. Insofern die als Lösungsmittel zu verwendende Substanz mit Salpetersäure nicht mischbar ist, muß während des Nitrierungsprozesses für energische Durchmischung gesorgt werden. — *Nitroprod. aus p-Tolylsulfo-o-toluidid*, bei 175° schm., in A. wl., weiße Kristalle; *Nitroprod. aus p-Tolylsulfo-o-anilid*, in Bzl. wl., gelbe Kristalle, F. 191°; *Nitroprod. aus p-Tolylsulfo-o-anisidid*, bei 175° schm. Kristalle.

Kl. 12q. Nr. 163517 vom 19/3. 1904. [6/10. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Erythrooxyanthrachinon*. Im Gegensatz zu der Diazogruppe der Diazoanthrachinone (erhältlich durch Diazotieren von Aminoanthrachinonen) zeigt die Diazogruppe des nach dem Verfahren des Patents 161954 (vergl. Seite 184) erhältlichen 1,4-Oxydiazanthrachinons bei der Überführung in die Hydroxylgruppe eine auffallende Beständigkeit. Während z. B. die Diazoanthrachinone schon beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad in Oxyanthrachinone übergehen, ist es zur Überführung des 1,4-Diazoxyanthrachinons in das entsprechende 1,4-Dioxyanthrachinon (Chinizarin) nötig, mit konz. Schwefelsäure auf 170—180° zu erwärmen (s. auch Pat. 161954). Es wurde nun gefunden, daß die Diazogruppe des 1,4-Diazoxyanthrachinons, in überraschendem Gegensatz zu der schweren Überführbarkeit in die Hydroxylgruppe, leicht durch Wasserstoff ersetzt wird, wenn man das 1,4-Diazoxyanthrachinon mit Alkohol behandelt. Die Umsetzung geht beispielsweise schon beim Erwärmen mit wasserfreiem oder wss. A. auf 60° vor sich.

Kl. 12r. Nr. 163446 vom 18/6. 1903. [4/10. 1905].

Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a/M., *Verfahren zur Herstellung eines bei gewöhnlicher Temperatur festen, in Alkali löslichen Produktes aus Buchenholzteer*. Ein bei gewöhnlicher Temperatur festes, schwach riechendes, in Alkali l. Prod. aus Buchenholzteer wird erhalten, wenn man rohen Buchenholzteer unter Erwärmen auf etwa 120—150° so lange mit Luft, Sauerstoff

oder ozonisierter Luft behandelt, bis das zurückbleibende Prod. sich in verd. Alkalilsgg. löst. Das Prod. stellt eine bei gewöhnlicher Temperatur feste, spröde, schwarze M. von schwachem, angenehmem Teergeruch dar, welche säureartigen Charakter besitzt und in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten mancherlei Ähnlichkeit mit dem Kolophonium aufweist. Gleich dem Kolophonium ist das neue Prod. in verd. Alkalien l. Aus den alkal. Lsgg. kann man durch Kochsalz Alkalisalze aussalzen. Wss. Lsgg. der Erdalkalisalze, Erdsalze und Metallsalze fallen aus den alkal. Lsgg. Ndd., bezw. swl. bis unl. Erdalkali-, Erd- und Metallsalze des neuen Prod. aus. In gleicher Weise werden Metalle und Metalloxyde von dem Prod. in der Wärme aufgenommen. Die sämtlichen Salze stellen feste, schwarze MM. dar. — Das Prod. und seine Salze sollen ihrer antiseptischen und antiparasitären Eigenschaften wegen zu medizinischen und pharmazeutischen Zwecken, zur Herst. von Viehwaschmitteln, antiseptischen und billigen Gebrauchsseifen, von dunklen Farblacken, Sikkativen, Imprägnier- u. Isoliermitteln und dergleichen dienen.

Kl. 23 a. Nr. 163057 vom 29/10. 1904. [25/9. 1905].

Albert Sachs, Kopenhagen, *Verfahren zur Extraktion von Fettstoffen*. Die Extraktion von *Fettstoffen, Ölen, Harzen* geschieht mittels *flüssiger Kohlensäure* in der Kälte.

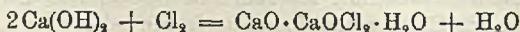
Kl. 23 a. Nr. 162638 vom 30/5. 1903. [27/9. 1905].

Gregor Sandberg, Moskau, *Verfahren zur Herstellung eines geruchlosen Fettsäuregemisches aus Tranen und Fischfetten*. Die aus *Tranen und Fischfetten* in beliebiger Weise abgespaltenen *Fettsäuren* werden mit mindestens 20% *konz. Schwefelsäure* (D. ca. 1,84) bei 25—40° behandelt, wodurch die übelriechenden Zersetzungsprodd. der Eiweißkörper wie Amine (Mono-, Di- u. Trimethylamine) in wasserlösliche, geruchlose Salze übergeführt werden, welche alsdann durch Auswaschen mit W. entfernt werden. Gleichzeitig geht bei der Schwefelsäureeinwirkung der bekannte Umwandlungsprozess der *Physetölsäure* in *Oxypalmitinsäure* und der *Oleinsäure* in *Oxystearinsäure* vor sich, wodurch die Konsistenz der M. erhöht wird. Es resultiert nach dem Auswaschen ein talgartiges Prod. von fl. und harten Fettsäuren und einem E. von 26—35°, woraus die fl. und harten Fettsäuren durch Pressen, Kristallisation oder dergl. zwecks Verwendung in der Seifen- oder Kerzenfabrikation gesondert erhalten werden können.

Kl. 26 a. Nr. 162324 vom 11/3. 1903. [26/9. 1905].

(Für diese Anm. ist die Priorität der österr. Anm. vom 22/12. 1900 anerkannt.)

Hugo Ditz, Brünn, *Verfahren zur Reinigung von Acetylen mittels Chlorkalk*. Der bisher zur Reinigung von Acetylen benutzte gewöhnliche Chlorkalk zeigt manche Übelstände infolge von Selbstzersetzung und der dabei stattfindenden Entbindung von Chlor, die nun vermieden werden, wenn ein *Chlorkalk* von der Formel $\text{CaO} \cdot \text{CaOCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ oder nach Entfernung des W. $\text{CaO} \cdot \text{CaOCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ verwendet wird; derselbe wird z. B. gemäß der Gleichung:



erhalten bei der Einw. von Chlorgas auf Kalkhydrat, wenn die bei der B. des Chlorkalks freiwerdende Reaktionswärme durch entsprechende Kühlung abgeleitet wird. Dieser Chlorkalk gibt nicht, wie der gewöhnliche, beim Erhitzen freies Chlor, sondern zersetzt sich bei 130—140° unter Sauerstoffentbindung gemäß der Gleichung: $\text{CaO} \cdot \text{CaOCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}$, so dass die gefährliche B. von Chlorstickstoff, von Chloracetylenknallgas und von Chlorat vermieden wird.

Kl. 26a. Nr. 162419 vom 17/1. 1904. [26/9. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 151820 vom 1/11. 1902; vgl. C. 1904. II. 381.)

Walther Feld, Hönningen a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung von Cyanverbindungen aus Cyan und Ammoniak enthaltenden Gasen*. Bei Ausführung des Verf. des Hauptpatents hat sich gezeigt, daß man nicht nur die dem Cyanwasserstoffgehalt entsprechende Menge Ammoniak, sondern das gesamte im Gase enthaltende Ammoniak in neutrales Ammoniaksalz überführen muß, wenn man die B. von Rhodanverb. vermeiden will. Besonders bei viel Sauerstoff enthaltenden Gasen genügt es nicht, nur dasjenige Ammoniak durch Salze zu binden, welches dem Cyanwasserstoffgehalte der Gase entspricht. Es ist hierzu nötig, das Verhältnis zwischen der Eisenverb. und dem Salzzusatz in der Waschflüssigkeit derart zu wählen, daß auf je 6 Mol. Cyan im Gase wenigstens 1 Mol. einer zweiwertigen Eisenverb. (oder das Äquivalent einer dreiwertigen Eisenverb.) u. auf jedes Mol. Ammoniak im Gase mindestens ein einwertiges Äquivalent eines Salzes kommt, dessen Base als Oxyd, Hydroxyd, Carbonat, Sulfid oder Cyanid Ammoniak aus dessen Salzen frei zu machen im Stande ist. Des weiteren ist es bei der Verwendung von Alkali-, Erdalkali- und Magnesiumsalzen erforderlich, dem Gase, falls es weniger Kohlensäure enthält, als dem Ammoniak zur B. von kohlensaurem Ammonium entspricht, Kohlensäure hinzuzufügen, was auch durch Imprägnierung der Salzlg. mit Kohlensäure vor oder während des Waschens oder durch Zusatz eines Bicarbonats zur Waschflüssigkeit bewirkt werden kann. Ein Überschuss von Kohlensäure beeinträchtigt die Rk. nicht. Reine Ammoniaklsgg. werden dabei erhalten, wenn man die Salz-Eisenlg. in warmem Zustande verwendet, bezw. wenn man die Gase wäscht, ehe sie unter 30° abgekühlt sind, da sich oberhalb 30° kein Ammoniumsulfid u. somit auch kein Polysulfid und daher auch kein Rhodan bilden kann. Indessen wird die Vollkommenheit der Auswaschung des Ammoniaks durchaus nicht beeinträchtigt, wenn man bei Temperaturen unter 30° die Gase mit der Salz-Eisenlg. wäscht.

Kl. 26a. Nr. 162579 vom 26/4. 1903. [28/9. 1905].

Hugh Boyd, Thornton (England), *Verfahren zum Reinigen von aus bituminösem Brennstoff hergestelltem Kraftgas*. Bei Benutzung bituminöser Kohlensorten zur Erzeugung von Kraftgas ist die Teerabscheidung schwierig; sie gelingt nun, wenn dem Gasstrom nach Austritt aus der Vorlage und vor Eintritt in die Reinigungsapparate, insbesondere in den mit durchlochten Platten ausgestatteten Teerabscheider, also zu einem Zeitpunkt, wo er noch sehr hohe Temperatur besitzt, mittels eines Gebläses W. oder Dampf beigemischt wird. Das gemeinsame Zusammenwirken der durch das Gebläse erzeugten hohen Geschwindigkeit, der hohen Temperatur u. des Wasserdampfes hat beim Durchgang des Gases durch den Abscheider eine fast völlige Ausfällung des Teeres zur Folge. Dann wird das Gas in üblicher und bekannter Weise durch einen Kondensator und darauf durch einen Skrubber geleitet.

Kl. 29b. Nr. 162866 vom 29/9. 1900. [18/9. 1905].

J. P. Bemberg, Akt.-Ges., Barmen-Rittershausen, *Verfahren zur Herstellung von in Ammoniak löslichen Zelluloseprodukten*. Das Verf. besteht im wesentlichen darin, Zellulosematerial mit *metallischem Kupfer (Zementkupfer)* innig zu mischen und letzteres sodann auf der Zellulose in Hydrat überzuführen, was z. B. in der Weise geschehen kann, daß man die Zellulose-Kupfermischung mit Kupfervitriol, Chloralkali und wenig W. behandelt und das erhaltene grüne basische Kupfersalz durch Alkali in Hydrat überführt. Auch kann man zu diesem Zwecke das Zellulose-Kupfergemisch mit Ammoniak, Sauerstoff (Luft) und einer noch keine Lsg. der Zellulose herbeiführenden Menge W. behandeln. Eine direkte Erzeugung einer

Kupferoxydammoniak- oder Zelluloselsg. findet hierbei wegen der benutzten geringen Menge W. nicht statt.

Kl. 30i. Nr. 163323 vom 17/1. 1901. [19/9. 1905].

Robert Groppler, Berlin, *Verfahren zur Darstellung fester Formaldehydlösungen*. Die Überführung von Formaldehydsgg. in eine feste, formbare M. gelingt durch Beigabe von *Natronseife*, die auch zum Teil durch *Kaliseife* ersetzt werden kann, zu den Formaldehydsgg., was in der verschiedensten Weise bewirkt werden kann. Die Menge der zuzusetzenden Seife richtet sich nach dem Härtegrad, den man dem *Hartformaldehyd* geben will.

Kl. 32b. Nr. 162607 vom 20/2. 1903. [19/9. 1905].

Julius Kersten, Fichtenau b. Rahnsdorf, Post Erkner, *Verfahren zum Entfärben von Glasmasse*. Das Entfärben der Glasm. zur Herst. eines schönen *weißen Glases* im Hafen oder in der Wanne geschieht durch Anwendung von *Titan event.* unter Zusatz eines Reduktionsmittels und unter event. Beigabe der bekannten Entfärbungsmittel.

Kl. 40c. Nr. 162785 vom 21/11. 1903. [14/9. 1905].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink aus Sulfatlösungen*. Ein kristallinisches, vollständig dichtes, glattes, schwamm- u. knospenfreies *Elektrolytzink* aus Sulfatlgg. wird nun dadurch erhalten, daß die Stromdichte der Anode entweder an der ganzen Oberfläche oder an einzelnen Stellen ein Vielfaches (das 20—30-fache) der Stromdichte an der Kathode beträgt. Zu dem Zweck wird entweder die Anodenfläche um das erforderliche Maß kleiner gewählt, oder eine Anode von der gleichen Oberfläche wie die Kathode wird an einzelnen Stellen verstärkt, z. B. durch Bänder, Rippen, Drahteinlagen, so daß diese Stellen höhere Leitfähigkeit und daher höhere Stromdichte erhalten. Als Anode wird vorteilhaft *Platin* oder dessen Legierungen verwandt.

Kl. 42i. Nr. 163216 vom 22/12. 1903. [20/9. 1905].

Alfred Schlatter und **Ludwig Deutsch**, Budapest, *Verfahren zum Anzeigen des Kohlensäuregehaltes von Rauchgasen durch Messen der Druckverminderung durch Absorption der Kohlensäure*. Das neue Verf. zur Best. des Kohlensäuregehaltes von Rauchgasen durch Messen der Druckverminderung, welche ein bestimmtes Volumen des zu untersuchenden Gases durch die Absorption der Kohlensäure erfährt, unterscheidet sich von den bekannten Verff. dieser Art dadurch, daß das Manometer, mit dem die Druckverminderung gemessen werden soll, durch Öffnen eines Hahns erst nach sicher erfolgter Absorption mit dem Gasraum des Absorptionsgefäßes in Verb. gebracht wird.

Kl. 53g. Nr. 162480 vom 13/2. 1904. [18/9. 1905].

Eugen Josing, Branitz, Oberschlesien, *Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für Magermilch aus den Rückständen der Ölfabrikation für Fütterungszwecke*. Zur Herst. eines der Magermilch ähnlichen Extraktes aus *Ölkuchen* extrahiert man denselben mit lauwarmem W. unter Zusatz von *Ätzkalk* und trennt das erhaltene, noch mit Zucker versetzte Extrakt durch Absetzenlassen in üblicher Weise von dem Ungel. Anstatt direkt Zucker zuzusetzen, kann man auch zwecks Erzeugung von Zucker die Rückstände selbst einer Behandlung mit *Diastase* unterwerfen. Durch den Zusatz von *Ätzkalk* werden die in den *Ölkuchen* enthaltenen Eiweißstoffe u. Kohlehydrate aufgeschlossen, u. ein Teil des Kalks wird in Form l. Salze

in das Extrakt eingeführt, wodurch derselbe in wertvoller, besonders die Knochenbildung begünstigender Weise bereichert wird.

Kl. 57b. Nr. 163282 vom 29/7. 1903. [29/9. 1905].

Paul Thieme, Berlin, *Verfahren zur Herstellung dreier Negative für Dreifarbenphotographie mittels einer Aufnahme*. Die Herst. dreier Negative für Dreifarbenphotographie mittels nur einer Aufnahme geschieht durch die gleichzeitige Belichtung von drei je auf einem besonderen Bildträger ruhenden, hintereinander angeordneten lichtempfindlichen Schichten, von denen die hinteren eine entsprechend höhere Empfindlichkeit haben als die vorderen, u. von denen die vorderste Schicht für die von der Wrkg. auszuschliessenden Strahlen unempfindlich ist, die zweite Schicht nur für einen Teil der auszuschliessenden Strahlen empfindlich ist, indem die übrigen auszuschliessenden Strahlen durch vorgelagerte Farbstoffe absorbiert werden, wohingegen die dritte Schicht keine ausgesprochene Unempfindlichkeit für bestimmte Strahlen zeigt, indem bei dieser alle auszuschliessenden Strahlen durch vorgelagerte Farbstoffe absorbiert werden. Dabei können die zur völligen oder teilweisen Absorption der auszuschliessenden Strahlen dienenden Farbstoffe den lichtempfindlichen Schichten selbst einverleibt werden, so dass die vorderen Schichten die Lichtfilter für die dahinter liegenden bilden, wobei gleichzeitig die einverlebten Farbstoffe zur Erhöhung der Empfindlichkeit für bestimmte Strahlengattungen dienen können. Zur Ausführung des Verf. dient z. B. eine kombinierte Aufnahmeplatte, bei welcher als vorderste lichtempfindliche Schicht eine Bromsilber- oder Chlorsilberplatte von geringer Allgemein- u. vorwiegender Blauviolett empfindlichkeit mit gelbgefärbter Schicht (Glasseite nach vorn), als zweite lichtempfindliche Schicht ein Film etwas höherer Allgemeinempfindlichkeit mit rot gefärbter Schicht (Filmseite nach vorn oder hinten) und als hinterste Schicht eine rot empfindliche Bromsilberplatte von hoher Allgemeinempfindlichkeit (Schichtseite nach vorn) aufeinander gelegt sind. Hierbei kann auch statt der vorderen oder hinteren Glasplatte ein Film angewandt werden, der durch eine Glasplatte ohne Schicht angepresst wird.

Kl. 75a. Nr. 162560 vom 2/10. 1902. [25/9. 1905].

Chemisch-technische Fabrik Dr. Alb. R. W. Brand & Co., G. m. b. H., Charlottenburg, *Verfahren zum Färben natürlicher Steine durch Bildung von Niederschlägen in ihnen*. Um das Färben der natürlichen Steine durch Erzeugung von Ndd. in ihnen in der Weise, dass nacheinander Verb., welche sich unter B. färbender Stoffe umsetzen, in den Stein unter Anwendung von Vakuum und Druck gebracht werden, bis zu möglichst grosser Tiefe der Steine zu bewirken, werden nun solche Lösungsmittel benutzt, welche nur den einen, nicht aber den anderen einzubringenden Stoff lösen, worauf die Lösungsmittel verdunstet werden u. schliesslich eine Fl. in den Stein gebracht wird, welche beide Stoffe löst und so die B. des Nd. veranlasst. Man trinkt z. B. den Stein zunächst mit einer wss. Lsg. von chromsaurem Kalium unter Benutzung von Vakuum u. Druck und entfernt das W. wiederum unter Benutzung des Vakuums oder durch Erwärmung oder dergleichen; hierauf trinkt man den Stein mit einer Lsg. von essigsäurem Blei in A. u. entfernt den A. wiederum unter Benutzung des Vakuums, Erwärmung od. dergl. Man erhält in dieser Weise in dem Steine chromsaures Kalium u. essigsäures Blei, ohne dass beide Bestandteile miteinander reagieren. Hierauf imprägniert man den Stein wiederum unter Anwendung des Vakuums mit W., in welchem sowohl chromsaures Kalium wie essigsäures Blei l. sind, u. es tritt dann sofort die B. von chromsaurem Blei in dem Steine selbst ein. Hätte man in bekannter Weise hintereinander wss. Lsgg. des Chromats u. der Bleiverbindung angewendet, so würde die B. des chromsauren Bleis sofort beim Zusammentreffen der beiden Salze an der Ober-

fläche des Steines erfolgt sein, die äußeren Poren des Steines wären verschlossen worden und hätten das weitere Eindringen der Farbe in das Innere des Steines verhindert.

Kl. 80 b. Nr. 162330 vom 28/4. 1903. [13/9. 1905].

Carl Canaris jr., Duisburg-Hochfeld, *Verfahren zur Herstellung von Zement aus Hochofenschlacke mit einem Basengehalt von mindestens 40%*. Zur Herst. von Zement wird feurigflüssige Schlacke der genannten Art ohne jedwede Zuschläge u. insbesondere ohne Kalkzusatz in dünner Kalkmilch abgeschreckt und das erhaltene gekörnte Prod. in der üblichen Weise getrocknet und vermahlen.

Kl. 80 b. Nr. 162858 vom 15/8. 1903. [13/9. 1905].

Jacob Staudt, Bonn, *Verfahren zur Herstellung von Kunststeinen durch Erhitzen von Formsteinen aus Füllstoffen und Öl, fettem Firnis, Fett oder Wachs*. Formsteine der genannten Art erhärten nur langsam durch und durch; um diesen Prozeß abzukürzen, wird die zur Herst. der Steine dienende M. vor dem Pressen als lockeres Pulver der Einw. der Luft ausgesetzt, um die Erhärtung der M. schon in dieser Form durch Oxydation möglichst weit durchzuführen und dann erst die Pressung der M. in Formen vorzunehmen.

Kl. 89 c. Nr. 162955 vom 19/1. 1905. [23/9. 1905].

W. O. Luther, Brühl, *Verfahren zur Gewinnung von Rübenzucker unter Vermeidung von Nachprodukten*. Das neue Verf. bedient sich gerbstoffhaltiger Materialien als Reinigungsmittel in der Weise, daß die frischen Schnitzel in eine h., gerbstoffhaltige Lsg., welche bei der Reinigung des verd. Ablaufs vom I. Prod. mittels gerbstoffhaltiger Materialien (gebrauchter Gerberlohe) im Überschuss und in der Hitze erhalten worden ist, eingetragen und in bekannter Weise gemischt und abgepresst werden, während der erhaltene Saft wie üblich auf Zucker weiter verarbeitet wird.

Kl. 89 a. Nr. 163361 vom 7/8. 1904. [6/10. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 147627 vom 28/2. 1902; vgl. früheres Zusatzpatent 149380 C. 1904. I. 773.)

Heinrich Winter, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von kolonialzuckerähnlichen Produkten aus Rübenzucker*. Nach dieser Ausführungsform des durch das Hauptpatent geschützten Verf. wird der kolonialzuckerähnliche Rübenzucker nicht aus bereits vorgebildeten Kristallen, sondern in der Weise erhalten, daß die Invertzucker oder andere Hexosen enthaltenden Decksirupe mit Saccharose stark übersättigt, darauf über eine Lage von Zuckerkristallen abgeschleudert und schließlic der Ruhe überlassen werden. Der überschüssig gelöste Zucker setzt sich dann nach einiger Zeit als Kristallmehl ab u. ergibt nach dem Abschleudern oder Abnutschen und Trocknen einen Puderzucker von besonderem kolonialzuckerähnlichem Wohlgeschmack. Auch kann er in der Mutterlauge schwebend als mehlig, honigartige Masse verwertet werden.

Kl. 89 h. Nr. 162995 vom 14/11. 1903. [13/9. 1905].

A. Wohl u. Alexander Kollrepp, Charlottenburg, *Verfahren zur Überführung von Rohzuckern, Nachprodukten und Melassen der Rübenzuckerfabrikation in konsumfähigen Sirup*. Um Nachprodukte und Melassen in konsumfähigen Sirup überzuführen, werden dieselben vor der bekannten Reinigung mittels Bleisaccharats oder anderen unl. basischen Blei- oder Zinkverb. durch Kochen in saurer Lsg. in ebenfalls bekannter Weise von den flüchtigen Säuren befreit.