

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Geoffroy Martin, *Bemerkungen über die Ursachen, warum ein Element oft aus dem einen Verbindungszustand in den anderen übergeht, ohne Zwischenprodukte zu liefern.* Die Kraft, mit der ein Atom *A* ein anderes *B* anzieht, steigt oder fällt mit der Wertigkeit des Atomes *A*. Dafür wird eine große Reihe von Beispielen aufgezählt. Die Zwischenprodd. sind oft zersetzlicher als die einfach zusammengesetzten; so ist  $\text{Mo}_3\text{O}_8$  leichter durch  $\text{H}_2$  reduzierbar als  $\text{MoO}_3$  oder  $\text{MoO}_2$ .  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  und  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  ziehen den Sauerstoff stärker an als  $\text{Mo}^{\text{V}}$ ,  $\text{Mo}^{\text{III}}$  oder  $\text{Mo}^{\text{II}}$ . Wird daher  $\text{MoO}_3$  mit  $\text{H}_2$  behandelt, und zersetzt es sich, so sind niedere Oxyde erst recht nicht beständig, und das Oxyd gibt ohne *B*. von Zwischenprodd. Metall. Ähnliches gilt für Jod. Von manchen Elementen sind die Verbb., in denen es mit ungerader Valenz auftritt, die stabilsten, bei anderen die, in denen es eine gerade Anzahl von Valenzen hat. Oft ist nur eine Gruppe bekannt; bei anderen, wie *Mo* u. *W*, haben beide Klassen etwa dieselbe Stabilität. Häufig ist bei höherer Temperatur eine andere Gruppe stabiler als bei tiefer. Jedes Element kann nach der Ansicht des Vf. jede Valenz zwischen 1 und 8 zeigen. Nur ist die weitaus größte Zahl von Verbb. so instabil, daß sie uns entgehen. Vielleicht erlauben uns die jetzt leicht zugänglichen tiefen Temperaturen, bei denen alle Rkk. langsamer verlaufen, Verbb. von Elementen in ungewöhnlichen Valenzstufen darzustellen. (Chem. News 92. 185—87. 20/10. Univ. Kiel.)  
W. A. ROTH-Berlin.

C. Christiansen, *Über den Ursprung der von Herrn Alf. Sinding-Larsen beobachteten Schichtenbildung in Lösungen.* SINDING-LARSEN hatte (Ann. der Physik [4] 9. 1186; C. 1903. I. 215) in einer  $\text{NaCl}$ -Lsg., in der ein Konzentrationsgefälle bestand, beim Erwärmen eine scharfe Trennung in Schichten beobachtet, die er mit Oberflächenspannung u. einer Art von Hydratbildung erklärt. Vf. zeigt, daß die Schichtenbildung auf Temperaturverschiedenheiten und Strömungen beruht, und beschreibt einfache Verss. mit *W*., *W*. und Toluol u. mit Lsgg., die durch Wasser- oder Dampfdurchströmte Bleirohre auf der einen Seite gekühlt, auf der anderen erwärmt werden. Vf. beschreibt ferner eine elektrolytische Methode, zwei übereinander liegende  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsgg. zum Zirkulieren zu bringen. Mit Hydratbildung haben alle diese Verss. nichts zu tun, Grenzflächen zwischen Schichten mit ungleicher Konzentration können nur dann scharf bleiben, wenn Bewegung in der Fl. ist; und die Bewegung kann den Ausgleich nur aufhalten, nicht verhindern. (Overs. o. d. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh. 1905. 307—15. Kopenhagen.)  
W. A. ROTH-Berlin.

Harry C. Jones und H. P. Bassett, *Die annähernde Zusammensetzung der Hydrate, die eine Anzahl von Elektrolyten in wässrigen Lösungen bilden; mit einer kurzen allgemeinen Diskussion der bisher erhaltenen Resultate. (13. Mitteilung.)* Im Anschluß an die früheren Unterr. (S. 194) haben Vf. nach den beschriebenen Methoden so genau als möglich die Zus. der Hydrate bestimmt, die eine Anzahl

gewöhnlicher Salze, SS. und Basen bei verschiedenen Konz. bilden. Untersucht wurden: LiJ, NaBr,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{BaJ}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , Ammonium- und Kaliumcuprichlorid,  $(\text{NH}_4)\text{NaHPO}_4$ , HCl, HBr,  $\text{HNO}_3$ , Phosphorsäure, Chromsäure, NaOH, KOH und  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Die Resultate aller bisherigen Unterss. über diesen Gegenstand, die sich auf 90—100 Verbh. (Salze, SS. und Basen) und 1200—1500 Lsgg. erstrecken, sind in folgendem zusammengefasst: Für die Richtigkeit der von JONES aufgestellten Hydrattheorie wurden nach vier Richtungen hin Beweise beigebracht, und zwar sprechen für die Richtigkeit dieser Theorie: 1. die relativen Lagen der Minima in den Gefrierpunkts- und Siedepunktskurven, 2. die Beziehung zwischen Kristallwasser und Gefrierpunktserniedrigung, 3. der Einfluss der Kristallisationstemperatur auf die Menge des Kristallwassers, und 4. die Fähigkeit gewisser Substanzen, sich in der Lsg. mit mehr W. zu vereinigen, als beim Auskristallisieren aus der Lsg. Die annähernde Zus. der Hydrate in wss. Lsg. wurde bei einer ziemlich grossen Anzahl von Elektrolyten u. einigen Nichtelektrolyten berechnet. Solche Subst., die ohne W. kristallisieren, haben ein geringes oder kein Hydratationsvermögen. Im allgemeinen wächst das Hydratationsvermögen eines Salzes mit dem Kristallwassergehalte. — Die Gesamtmenge des W., das sich mit der gel. Substanz vereinigt, wächst mit der Konz. der Lsg. Die Anzahl von Molekülen W., die sich mit einem Molekül der gel. Substanz vereinigen, steigt gewöhnlich mit der Verd. der Lsg. — In einigen Fällen, wie bei den gewöhnlicheren SS., überschreitet die mit einem Moleküle der gel. Substanzen vereinigte Menge W. bei steigender Verd. ein Maximum. — Von den untersuchten organ. Verbh. zeigen nur einige ein deutliches Hydratationsvermögen. — Gewisse Substanzen zeigen das Vermögen, sich auch mit andern Lösungsmitteln, als W. zu vereinigen. Unterss. nach dieser Richtung hin liegen bisher nur für Methyl- und Äthylalkohol vor. — Die in wss. Lsgg. gebildeten Hydrate sind unbeständig, besonders bei höheren Temperaturen. Sie werden im allgemeinen bei den Kpp. der Lsg. zerlegt, wobei alles W. entweicht, mit Ausnahme des W., das als Kristallwasser sich mit dem Salze vereinigt. — Aus dem Ergebnis ihrer Unterss. schliessen Vf., dass sowohl Moleküle als auch Ione die Fähigkeit besitzen, sich mit W. in wss. Lsgg. zu vereinigen u. Hydrate zu bilden. — Die neue Hydrattheorie unterscheidet sich von der alten grundlegend dadurch, dass nach der ersteren die gel. Substanz eine Reihe von Hydraten bildet, die bis zu einem gegebenen Maximum alle möglichen Zuss. haben. Die Zus. hängt, wie nach dem Massengesetz zu erwarten ist, von der Konz. ab. Die Tatsache, dass ein Teil des W. sich mit der gel. Substanz vereinigt und nicht als Lösungswasser wirkt, muss bei allen Lsg., besonders aber bei konz. in Betracht gezogen werden. Diese Tatsache veranlasst hauptsächlich das anormale Verhalten, das konz. Lsgg., zeigen und ist ein wichtiger Grund dafür, dass die Gasgesetze auf solche Lsgg. nicht anwendbar zu sein scheinen. (Amer. Chem. J. 34. 290—349. Oktober. [Mai.] JOHNS HOPKINS Univ. Chem.-Lab.)

ALEXANDER.

E. H. Büchner, *Etwas über die kritische Temperatur von Auflösungen in flüssiger Kohlensäure*. Aus Verss. von CENTNERSZWER hat VAN'T HOFF auch gefolgert, dass die molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur bei ein u. demselben Lösungsmittel eine Konstante sein muss, VAN LAAR hat dies auf Grund von Ableitungen aus der VAN DER WAALSSchen Theorie bestritten, u. Vf. ist auf Grund von Verss., die er mit Lsgg. von  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHBr}_3$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ ,  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{NO}_2)$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  und  $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{NO}_2)$  in fl.  $\text{CO}_2$  anstellte, zu der Ansicht gekommen, dass zur ersten Orientierung die VAN'T HOFFsche Formel genügt, weil die molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur praktisch beinahe konstant ist, dass die genaue Darst. der vorliegenden Verhältnisse aber durch die Auffassung VAN LAARS gegeben ist,

wonach die Erhöhung pro Molekülprozent aufser von der kritischen Temperatur des Lösungsmittels von dem Verhältnis  $\Theta$  der kritischen Temperatur des aufgelösten Stoffes zu der des Lösungsmittels und von dem Verhältnis der kritischen Drucke  $\pi$  abhängig ist. Da im allgemeinen  $\pi = 1$  gesetzt werden kann, geht die VAN LAARSsche Gleichung in die einfache Form über:  $\delta = \Theta (\Theta - 1)$ , worin 
$$\delta = \frac{1}{T_k} \left( \frac{dT_x}{d_x} \right),$$
 wenn  $T_k$  die kritische Temperatur des Lösungsmittels ist. (Chemisch Weckblad 2. 691—94. 28/10. [Oktober.] Amsterdam.) LEIMBACH.

Max Le Blanc, *Elektrolyse mit Wechselstrom*. Vf. hat gemeinsam mit SCHICK gezeigt (Z. f. physik. Ch. 46. 213; C. 1904. I. 624), dafs Cu in KCN-Lsg. durch Wechselstrom in Lsg. geht, wenn die Wechselzahl unter einer gewissen Grenze bleibt. Bei höherer Wechselzahl nimmt die aufgelöste Cu-Menge mehr und mehr ab. Daraus wurde geschlossen, dafs Auflösung nur dann erfolgt, wenn die Komplexbildung des durch den einen Stromstofs gel. Cu so rasch erfolgt, dafs sie bei Eintreten des entgegengesetzten Stromstofses bereits sich vollzogen hat. Hieraus konnte die Komplexbildungsgeschwindigkeit des Cu-Ions mit KCN zwischen den Grenzen  $1/1000$  und  $1/80000$  Sekunde eingeschlossen werden. Diese Methode setzt voraus, dafs sich Wechselstrom nicht anders verhält als 2 entgegengesetzt gerichtete Gleichströme. Zur Prüfung dieser Voraussetzung ist symm. Wechselstrom nicht geeignet. Denn mit diesem kann z. B. nicht entschieden werden, ob Cu in  $\text{CuSO}_4$  keine Gewichtsabnahme zeigt, weil sich überhaupt nichts aufgelöst, oder weil die aufgelöste Menge sich wieder abgeschieden hat. Durch asymm. Wechselstrom dagegen, bei dem ein Stromstofs z. B. dreimal so lang ist wie der entgegengesetzte, mufs die eine Elektrode so viel an Gewicht verlieren, wie die andere zunimmt, und diese Folgerung wurde in 2-n.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. bei einer Stromdichte von 4,6 Amp./qdm bestätigt. Diese n. Verhältnisse werden jedoch durch eine abweichende Behandlung der Cu-Oberfläche verändert; sie treten nur auf, wenn diese kristallin ist. Werden die Elektroden bis zum Fließen im Gebläse erhitzt und dann in A. abgeschreckt, so erhalten sie eine gleichmäfsig glatte Oberfläche und geben bei der Wechselstrom-elektrolyse erheblich niedrigere Werte für die Auflösung, die allmählich immer höher werden. Dieses „edle“ oder passive Kupfer verwandelt sich allmählich in das normale. Ist das edle Cu im asymm. Wechselstrom vorzugsweise Kathode, so zeigt es eine zu grofse Zunahme. Das abgeschiedene Cu besitzt dasselbe Aussehen wie die Oberfläche, auf der es niedergeschlagen wird. Mit der Oxydtheorie ist diese Passivitätserscheinung nicht zu vereinigen. Edles und n. Cu zeigen in  $\text{CuSO}_4$  eine Potentialdifferenz von 13 Millivolt. Mit dem Oscillographen wurden die Strom- und Spannungskurven bei der Elektrolyse durch Wechselstrom in KCN und  $\text{CuSO}_4$  aufgenommen. Es zeigte sich eine deutliche Verschiebung der Spannungskurven bei der passiven Modifikation. Ein Einflufs der Wechselzahl konnte nicht festgestellt werden, doch werden Verss. mit noch gröfserer Wechselzahl in Aussicht genommen.

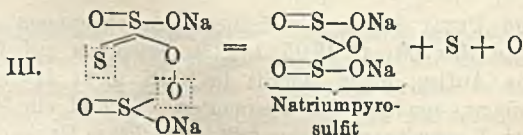
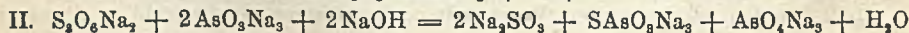
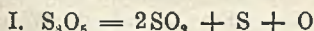
BROCHET und PETIT hatten die früheren Anschauungen des Vfs. bekämpft (Z. f. Elektrochemie 10. 909; C. 1905. I. 133), besonders auf Grund ihrer Entdeckung, dafs die Aufslg. eines Metalls in KCN nicht dauernd mit steigender Wechselzahl abnimmt, sondern bei bestimmtem Wechsel ein Maximum aufweist. Es wird nun durch Kontrollverss. festgestellt, dafs dieses Maximum nur bei solchen Versuchsbedingungen auftritt, unter denen die verwendeten Elektroden bei der Aufslg. durch Gleichstrom passiv erscheinen, z. B. Ni in 4-n. KCN bei einer Stromdichte von 20 Amp./qdm, nicht aber von 0,7 Amp./qdm. Offenbar wird durch das Steigen der Wechselzahl die Passivität verringert, und dadurch steigt zunächst die Aufslg. Auch bei der B. von schwer l. Salzen erhält man ähnliche Kurven wie

bei Komplexen. Diese Erscheinung wird ebenso wie die Elektrolyse organischer SS. noch weiter untersucht. (Z. f. Elektrochemie 11. 705—8. 27/10. [2/6.\*] Karlsruhe.) SACKUR.

### Anorganische Chemie.

Walther Nernst, *Zur Bildung des Wasserstoffsperoxyds bei hohen Temperaturen.* Nach Berechnungen des Vfs. über den Dissoziationsgrad des  $H_2O_2$  (S. 12) müssen sich nachweisbare Mengen desselben beim Durchleiten von W. und Sauerstoff durch ein glühendes Pt- oder Ir-Rohr bilden. Da es aber auf diesem Wege niemals gelang,  $H_2O_2$  zu erhalten, so muß sich dasselbe selbst in der kurzen Abkühlungsperiode zers. haben. Daher wurde gemeinsam mit Jellinek die Zersetzungsgeschwindigkeit des  $H_2O_2$  zwischen 100 und  $336^\circ$  gemessen. Luft wurde durch eine konzentrierte  $H_2O_2$ -Lösung gesaugt, durch Zerstäubung zu einem gewissen Grade mit  $H_2O_2$  beladen, und das Gasgemisch in einen elektrisch geheizten Reaktionsraum aus schwer schmelzbarem Glase gebracht. Nach dem Austritt aus diesem wurde das Gas analysiert. Zur Best. sehr kleiner  $H_2O_2$ -Mengen eignet sich seine Rk. mit  $TiO_2$  und konz.  $H_2SO_4$ . Mit Hilfe eines Spektrophotometers wurde die Lichtabsorption dieser Lsg. im blavioletten Teil des Spektrums gemessen; nach empirischer Aichung mit bekannter  $H_2O_2$ -Lsg. konnte die Konzentration der unbekanntenen Lsg. bestimmt werden. Es ergab sich, daß die Zers. des  $H_2O_2$  dem Geschwindigkeitsgesetz bimolekularer Rkk. folgt. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt bei  $270^\circ$   $3,6 \cdot 10^6$ , bei  $336^\circ$   $22 \cdot 10^6$ . Sie ist numerisch fast gleich dem Werte, den CLEMENT für die Zers. des Ozons gefunden hat (Ann. der Physik [4] 14. 334; C. 1904. II. 79). Ihr hoher Wert macht die momentane Zers. bei hohen Temperaturen begreiflich. Nur bei ganz plötzlicher Abkühlung kann die B. von  $H_2O_2$  aus Wasserstoff und Sauerstoff nachgewiesen werden, z. B. bei dem bekannten TRAUBESchen Vers. Zur Demonstration eignet es sich, die B. von  $H_2O_2$  beim Überspringen eines Funkens unter W. zwischen 2 Ni-Spitzen nachzuweisen. (Z. f. Elektrochemie 11. 710—13. 27/10. [2/6.\*] Berlin.) SACKUR.

A. Gutmann, *Über die Reduktion der Trithionate zu Sulfiten durch Arsenit und Stannit.* Wie bei Einw. von tertiärem Arsenit auf Tetrathionat (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1728; C. 1905. I. 1524) bildet sich auch bei Einw. auf Trithionat neben Sulfit und Monosulfoxyarseniat noch 1 Mol. Arseniat auf 1 Mol. Trithionat (kein Sulfarseniat); die *Trithionsäure* zerfällt also in 1 Atom S, 1 Atom O und in Sulfit; um die Rk. anschaulich zu machen, muß die Trithionsäure entsprechend der Tetrathionsäure (l. c.) nach III. formuliert werden. — Natriumstannit reduziert



Trithionat in alkal. Lsg. gleichfalls zu Sulfit, indem es selbst in Sulfostannat und Stannat übergeht. — *Dithionate* sind in alkal. Lsg. gegen Arsenit und Stannit sehr beständig.

*Natriumtrithionat*,  $S_3O_6Na_2 + 3H_2O$ ; dargestellt aus  $H_2O_2$  und Natriumthiosulfat nach WILLSTÄTTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 1831; C. 1903. II. 186), bildet

farblose, neutral reagierende Kriställchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3277—81. 21/10. [1/10.] Hamburg. Staatl. hygien. Inst.) BLOCH.

**P. C. E. Meerum Terwogt**, *System: Brom und Jod*. Trotz mehrerer Unterss. ist die Frage nach der Existenz von Verbb. zwischen Br und J noch nicht beantwortet worden. Systematische Verss. des Vfs. unter Anwendung der Phasenlehre sollten hier Abhilfe schaffen.

I. Die Reinigung der Materialien geschah beim J durch Umsublimieren und Trocknen über  $H_2SO_4$ , beim Br durch Behandlung mit W. und Dest. über ZnO und dann über  $P_2O_5$ . Es hatte dann den F.  $7,3^\circ$ ,  $K_{p_{771,3}}$   $58,7^\circ$  u. war anscheinend frei von J.

II. Das Gleichgewicht flüssig—fest ermittelte Vf. durch Aufnahme von Abkühlungskurven. Er fand, daß nur bei 50%iger Mischung Anfang u. Ende der Erstarrung in eine Temperatur ca.  $40^\circ$  fielen, daß aber in der Mitte zwischen 0—50 und 50—100 At.-Prozenten J die Differenz  $t_a - t_s$  am größten ist. Aus der Form der Abkühlungskurven kann man schließen, daß bei diesen Mischungen Mischkristalle bestehen. Um nun festzustellen, welche Kristalle sich anfangs aus einer Fl. von gegebener Zus. ausscheiden, resp. um die Lage zweier zu derselben Temperatur gehörender Punkte der Kurven beginnender und beendeter Kristallisation festzulegen, brachte Vf. gewogene Mengen Br und J in eine Glaskugel mit erweitertem Halse, über welchem abgeschmolzen wurde. Durch Abkühlen wurde eine kleine Quantität Kristalle erzeugt und durch Centrifugieren von der Mutterlauge getrennt. Sie wurden gewogen nach Auflösung in KJ-Lsg. und durch Titration mit  $Na_2S_2O_8$  analysiert. Auf diese Weise erhielt er die folgenden Zahlen (1. Temperatur, 2. Atomprocente in Mutterlauge und 3. in Kristallen):  $-1,2^\circ$ , 12,24, 22,17;  $+13,8^\circ$ , 25,60, 37,69;  $+22,8^\circ$ , 32,89, 40,53;  $+38^\circ$ , 49,32, 50,62;  $+58,6^\circ$ , —, 70,54;  $+68,2^\circ$ , —, 75,75. Diese Punkte fallen mit den früher gefundenen fast zusammen.

III. Das Gleichgewicht zwischen Fl. und Dampf ermittelte Vf. durch Aufnahme von 4 Kp.-Kurven. Es ist nicht angängig, die Apparatur u. die Versuchsanordnungen im einzelnen hier zu beschreiben. Die gewonnenen Zahlen fanden wieder graphische Verwertung; deren Hauptresultat besteht darin, daß die Kurven für die Kpp. des Dampfes und der Fl. bei einer Konzentration  $K = \frac{1}{2}$  einander nähern. Hieraus kann auf die Existenz einer Verb. JBr geschlossen werden, welche in Dampfform aber beträchtlich dissociiert ist, da sich die Kurven sonst treffen müßten. Hierbei wurde der Kp. des reinen J ermittelt. Er liegt bei  $187-188^\circ$ .

Zur Best. der Dampfdrucke wählte Vf. die statische Methode u. vereinigte seine Verss. gleichzeitig mit Best. der Dampfzus. Von der Beschreibung des App. und seiner Verwendung muß hier abgesehen werden, u. nur einige Zahlen können in Tabellen wiedergegeben werden.

Zus. der Lsg. in At.-Prozenten J	Dampfdruck in ccm Hg	Zus. des Dampfes in At.-Prozenten J im Mittel
25	331	0
50	86,1	8,23
100	3,5	100
Dampfdruck bei $92,8^\circ$ :		
50	372,0	0
70	160,5	27,71
100	30,7	100.

Diese und die außerdem gefundenen Zahlen benutzte Vf. zur Zeichnung von Dampfdruckkonzentrationskurven u. verwertete sie weiterhin zur Berechnung der Dissociationskonstanten von Fl. JBr und Dampf einer solchen möglicherweise vorhandenen Verb. Er benutzte zu diesem Zwecke Gleichungen, die VAN LAAR in einer Abhandlung über: „Die Dampftension von fl. Gemischen bei Annahme einer teilweise dissociierten Verb.“ abgeleitet hat (Z. f. physik. Ch. 47. 129; C. 1904. I. 919). Hier kann nur das Resultat der Berechnungen wiedergegeben werden, welches darin besteht, daß Vf. den Dissociationsgrad einer Fl. JBr =  $\pm \frac{1}{3}$ , denjenigen  $K'$  des Dampfes =  $\pm \frac{1}{10}$  ermitteln konnte.

IV. Schliesslich sollten auch Densitätsbestimmungen dazu dienen, die Existenz einer JBr-Verb. erkennen zu lassen. Diese Verss. waren zuerst dadurch erschwert, daß die Pyknometergefäße von länglich runder Gestalt durch die beim Erstarren sich ausdehnende Mischung zertrümmert wurden, nachdem aber Gefäße von kugliger Form Anwendung gefunden hatten, konnte Vf. unter gewissen, hier nicht wiederzugebenden Mafsregeln die D.-Best. bei 0, 10, 42 und 50° ausführen. Die erhaltenen Zahlen verwertete Vf. wiederum zu Kurven, indem er Atomprocente und spez. Vol. graphisch kombinierte. Die Gestalt der Kurve bei 50° weicht beträchtlich von der Geraden ab und steht nicht im Widerspruch mit der Annahme einer teilweise dissociierten Verb. JBr, ja die Gröfse der Kontraktion macht das Auftreten der Verb. wohl wahrscheinlich. Die bei 42° gefundenen Werte geben Veranlassung zu 2 Kurvenzügen, welche für die fl. und festen Gemische gelten. Bei der 0° entsprechenden Kurve bleibt es ungewiß, ob sie kontinuierlich ist oder aus zwei sich bei 50% begegnenden Teilen besteht.

V. Schlufsbetrachtung. Die Kp.-Dampfdruckkurven sprechen für die Existenz einer Verb. der Zus. JBr, die Bestst. der Dampftensionen haben nur orientierendem Wert, die Densitätsbestst. stehen der Annahme von partiell verbundenem JBr nicht im Wege, liefern indessen keinen stärkeren Beweisgrund. An den Erstarrungskurven fällt auf, daß Anfangs- und Endpunkt der Erstarrung bei J, Br und dem Verhältnis JBr annähernd zusammenfallen. In allen dazwischen liegenden Verhältnissen gehen sie so auseinander, daß man nach BACKHUIS ROOZEBOOM auf eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen von 0—50 At.-Prozenten J u. eine zweite von 50—100 At.-Prozenten J schliessen kann. Dann wäre es allerdings schwer zu entscheiden, welchen Platz JBr einnimmt. Ist es ein Mischkristall, dann muß nach den herrschenden Ansichten ein konstanter F. nur zu erwarten sein, wenn dieser Punkt ein Maximum oder Minimum einer Reihe von FF. bildete, was hier nicht zutrifft. Eine weitere Voraussetzung würde sein, daß JBr, fest, eine chemische Verb. ist, darum der F. auch scharf bei dem Verhältnis 1:1 auftritt, und daß nach den Verss. die Verb. mit den Komponenten je eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen liefert. Sind diese isomorph, so müssen auch die beiden Hälften isomorphe Mischkristalle sein, und dann läge der noch nicht unzweideutig beobachtete Fall vor, daß eine chemische Verb. mit ihren beiden Komponenten isomorph ist. Die kristallographischen Unters. von JAEGER konnten diese Annahmen nicht sicherstellen. (Z. f. anorg. Ch. 47. 203—43. 20/10. [21/8.] Amsterdam. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

S. Valentiner und R. Schmidt, *Über eine neue Methode der Darstellung von Neon, Krypton und Xenon.* Zu dem Referat S. 952 ist nachzutragen, daß bei Ggw. von Edelgasen die Al-Elektroden beim Stromdurchgang stark zerstäuben, stärker als Pt-Elektroden. Dabei nimmt der Druck bis zum völligen Vakuum ab. Bei Ar, He, Ne und Kr kann man sich durch Verwendung von Al-Elektroden in Cylinderform helfen; durch Xe aber geht nach ziemlich kurzem Gebrauch kein Strom mehr; Erwärmen der Al-Spiegel macht für wenig Augenblicke wieder Xe frei; doch ganz

kurzes Funken erzeugt wieder das frühere Vakuum. (Ann. der Physik [4] 18. 187 bis 197. 12/10. [Juli.] Charlottenburg-Halle.) W. A. ROTHE-Berlin.

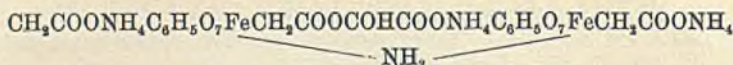
## Organische Chemie.

N. Schoorl und L. M. Van den Berg, *Die Zersetzung von Chloroform unter dem Einfluß von Licht und Luft*. In quantitativer Unters. haben Vf. festgestellt, daß bei einem Überschuss an Sauerstoff die Zers. des Chloroforms im Sonnenlicht nach der Gleichung erfolgt:  $2\text{CHCl}_3 + 5\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 6\text{Cl}$ , bei Ggw. von wenig Sauerstoff aber, also unter Bedingungen, wie sie in der pharmazeutischen Praxis die Regel sind, nach der Gleichung:  $\text{CHCl}_3 + \text{O} \rightarrow \text{COCl}_2 + \text{HCl}$ . (Pharmaceutisch Weekblad 42. 877—88. 28/10. [Juli.] Amsterdam. Pharmazeut.-chem. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

G. Siboni, *Eisencitrate*. *Ferrocitrat*,  $\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ . B. Beim mehrtägigen Kochen von 1 Tl. Eisenspäne, 3 Tln. Citronensäure und 12 Tln. W., Ausziehen des Rk.-Prod. mit viel sd. W. u. Einengen des Filtrats im Vakuum. Wl. in W., kristallisiert aber auch beim Einengen wss. Lsgg. nur schwierig aus, weil ein Teil des Citrats beim Eindampfen in das Ferricitrat übergeht, in dem es weit löslicher ist als in reinem W. Wird diese Oxydation verhindert, z. B. durch sich entwickelnden H<sub>2</sub>, so scheidet sich das Salz selbst bei Ggw. von freier Citronensäure ab, die nach MARTINOTTI u. CORNELIO (Boll. Chim. Farm. 40. 481; C. 1901. II. 764) sonst störend wirkt. — *Ferroammoniumcitrat*,  $\text{C}(\text{OH})(\text{COONH}_4)(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Fe}$ . Ferrocitrat ist sl. in NH<sub>3</sub> unter geringer Wärmeentw. (vgl. MARTINOTTI u. CORNELIO l. c.). Bei 120° sich bereits zers.; auch in Lsg. sich leicht oxydierend, beständiger bei Ggw. von Citronensäure oder überschüssigem, saurem Ferrocitrat. Für therapeutische Zwecke geeigneter ist das entsprechende Na-Salz,  $\text{C}(\text{OH})(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Fe}$ , aus kristall. Ferrocitrat durch Neutralisieren mit NaOH bereitet (vgl. auch BARONI, Giorn. Farm. Chim. 53. 5. 145; Boll. Chim. Farm. 43. 273; C. 1904. I. 602. 1581).

*Ferricitrat*,  $(\text{CH}_2\text{COO})_3[\text{C}(\text{OH})\text{COO}]\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$ . B. Frisch gefälltes noch feuchtes  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , bereitet aus 6 Tln.  $\text{FeCl}_3$ , D. 1,28, durch 3 Tle. NH<sub>3</sub>, D. 0,925, wird in 2 g kristall. Citronensäure eingetragen, 24 Stdn. bei 60—65° gelassen und das Filtrat bei 50—60° auf Glasplatten getrocknet. A. fällt aus der Lsg. ein wasserfreies Salz als rotes Pulver. Mit NH<sub>3</sub> bildet das sauer reagierende Citrat Amin- und Ammoniumsalze: *Monoaminsalz*,  $(\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{COHCOO})\text{FeNH}_2\text{Fe}(\text{COHCOO})(\text{CH}_2\text{COO})_2$ . B. beim Digerieren von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , erhalten aus 3 kg  $\text{FeCl}_3$ , D. 1,28, in einer Lsg. von 1 kg Citronensäure auf Zusatz von 207 g NH<sub>3</sub>, D. 0,925, zum Filtrat und bei darauffolgendem Eindampfen. Sehr wenig zerfließliches, rotes Pulver von saurer Rk., ungeeignet zu subkutanen Injektionen. Das mehr braune, ebenfalls saure, leicht zerfließliche *Diaminsalz*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{FeNH}_2\text{NH}_2\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , entsteht in gleicher Weise wie das Monosalz bei Zusatz von 405 g NH<sub>3</sub>, D. 0,925, ferner bei der Oxydation des Ferroammoniumcitrats. Beim Sättigen des Ferricitrats mit NH<sub>3</sub> (630 g, D. 0,925 auf 1 kg Citronensäure) bis zur alkal. Rk. entsteht das zu subkutanen Injektionen verwendbare neutrale *Triaminsalz*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{FeNH}_2\text{NH}_2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Fe}$ . *Monoammoniumferricitrat*,  $\text{CH}_2\text{COOHC}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{FeC}(\text{OH})\text{COONH}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{FeCH}_2\text{COOH}$ . B. aus 598 g Ferricitrat in wss. Lsg. von 210 g Citronensäure auf Zusatz von 85 g 20%ig. NH<sub>3</sub>. Feine, gelbbraune, sehr zerfließliche Schuppen von stark saurer Rk. — *Diammoniumverb.*,  $\text{CH}_2\text{COONH}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{FeC}(\text{OH})\text{COOHC}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{FeCH}_2\text{COONH}_4$ . B. aus der Lsg. von 598 g Ferricitrat u. 210 g Citronensäure durch 170 g 20%ig. NH<sub>3</sub>. Sehr zerfließliche, gelbgrüne Schuppen. — *Triammoniumsalz*,

$\text{CH}_2\text{COONH}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{FeCOHCOONH}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{FeCH}_2\text{COONH}_4$ . B. wie die anderen  $\text{NH}_4$ -Salze durch 255 g 20%ig.  $\text{NH}_3$ ; hellgrüne, leicht zerfließliche Schuppen von saurer Rk. Ein *Tetraammoniumsalz*:



entsteht aus der gewöhnlichen Lsg. von Ferricitrat und Citronensäure durch Neutralisation mit  $\text{NH}_3$  (ca. 340 g) durch vorsichtiges Eindampfen bei niedriger Temperatur in Schuppen. Dieses Salz liegt auch in dem nach den Angaben des D. A. B. erhältlichen Prod. vor, während nach den Vorschriften der russischen Pharmakopöe eine Verb. mit 9,21, nach denen der norwegischen eine solche mit 17,33% Fe entstehen soll. Bezüglich der übrigen Pharmakopöen u. ihrer Angaben sei auf das Original verwiesen. (Boll. Chim. Farm. 44. 625—37. September.) ROTH-Breslau.

Hermann Grossmann, *Über die Einwirkung alkalischer Uranyl-salze auf das Drehungsvermögen der Zucker und anderer optisch-aktiver Hydroxylverbindungen*. WALDEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2889; C. 98. I. 168) hat in den Uranyl-salzen ein vorzügliches Mittel entdeckt, um die Ggw. kleiner Mengen Äpfelsäure mit Sicherheit durch die enorme Verstärkung ihrer optischen Aktivität zu erkennen. Auch Weinsäure, Chinasäure, Mandelsäure zeigten eine, wenn auch nicht so starke, Änderung des Rotationsvermögens. Verb., die keine alkoh. Hydroxylgruppen enthielten, zeigten diese Erscheinung nicht. Um einen Einblick in diese Rkk. zu erhalten, hat Vf. optisch-aktive Alkohole und Zuckerarten untersucht. Er prüfte die Einw. von Uranyl-nitrat auf *Glucose* bei Ggw. von Natronlauge, ferner unter gleichen Bedingungen auf *Fruktose*, *Galaktose*, *Milchzucker*, *Rohrzucker* u. *Mannit*, ferner das Verhalten von *Borsäure* und *Mannit*, und zwar von 1 Mol.  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$  + 1 Mol.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  u. von 1 Mol.  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6$  + 2 Mol.  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , ferner von *Molybdänsäure* u. *Mannit*, von *Mannit* u. *Ammoniumparamolybdat*, *Mannit* u. *Borax*. Eine weitere Reihe umschließt die Wrkg. von Uranyl-nitrat auf *Rhamnose* bei Ggw. von Natronlauge, Einw. von alkal. Uranylsg. auf *optisch-aktive Weinsäuren*, *Zuckersäure*. Es seien von allgemeinen Resultaten hervorgehoben, daß die *Fruktose* u. der *Mannit* leicht mit alkal. Uranylsg. reagieren und intensiv goldgelb gefärbte alkal. Lsgg. bilden, deren Drehung aber weit von der Eigendrehung der optisch-aktiven Verb. abweicht. Offenbar liegen komplexe Verb. vor, in denen die alkoh. H-Atome durch den Uranylrest ersetzt sind. Die Drehungsrichtung ist bei 1 Mol. Uransalz auf 1 Mol. *Fruktose* oder *Mannit* umgekehrt, wie bei den optisch-aktiven Verb. *Glucose*, *Galaktose*, *Milchzucker* und *Rhamnose* reagieren ähnlich, nur die letztere zeigt eine erhebliche Drehungssteigerung. Die Drehungsrichtung wird nicht umgekehrt. *Rohrzucker* geht langsam in höchstdrehende Alkaliuranylverb. über. Die optische Aktivität des *Mannits* läßt sich durch eine Reihe von Verb. hervorrufen, so durch *Borsäure*, *Molybdän-* u. *Uransäure*. Vf. hält die von WALDEN beobachtete Drehungssteigerung der *Weinsäure* durch Uranyl-nitrat und Natronlauge für keine in alkal. Lösung verlaufende Rk. Sie erfordert Anwesenheit von Wasserstoffion. Es spricht dies gegen die Annahme des Ersatzes von Hydroxylwasserstoffatomen durch den Uranylrest. Im ganzen verhält sich auch die *Zuckersäure* ähnlich, deren Drehungsrichtung hierbei umgekehrt wird.

Diese Arbeit bildet die Fortsetzung kürzlich erschienener Unterss. (S. 1237), aus denen noch folgendes im Anschluß an das betreff. Referat hervorgehoben sei.

Vf. stellte den Einfluß der Zeit auf das Drehungsvermögen der *Blei-alkali-galaktosate* fest. Genau bestimmt wurde ferner die Rotationsdispersion der *Arabiose* und *Rhamnose*, dann die Tautorotation der *Mannose*. Sehr ausführlich disku-



tiert Vf. das Verhalten der *Bleialkalitratrate*, der *Chinasäure* und der *Zuckersäure*. Die Drehung der letzteren wird durch Wismutnitrat und Natronlauge ganz außerordentlich stark erhöht. Ein Maximum der Drehung scheint bei dem Molekularverhältnis  $1\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8 + 2-3\text{ Mol. Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{ca. } 12\text{ Mol. Na}(\text{OH})$  zu liegen. Die spezifische Drehung erreichte einen Wert von über 500 Einheiten. — Bezüglich der in Tabellen wiedergegebenen Resultate und theoretischen Erörterungen beider Arbeiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1905. 1058—73. [Okt.] Reichersdorferhütte.)  
ABDERHALDEN.

C. F. Cross, E. J. Bevan und J. F. Briggs, *Über Acetosulfate der Zellulose*. Da die bei der Einw. von Acetanhydrid, Eg. und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Zellulose entstehenden gemischten Ester (S. 36) stark kolloidalen Charakter zeigen und bei der Behandlung mit W. sich leicht verändern, haben die Vff. ihrer frühere Darstellungsmethode dahin abgeändert, daß sie das Rk.-Gemisch jetzt in Amylalkohol eingießen und die hierbei ausfallenden Ndd. mit dem gleichen Mittel schwefelsäurefrei waschen. Die so gewonnenen Prodd. lassen sich bei  $100^\circ$  trocknen, verhalten sich aber in Berührung mit W. oder verd. A. wie freie SS., deren Acidität annähernd der Hälfte der gebundenen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  äquivalent ist. Die schon hierdurch wahrscheinlich gemachte Ggw. von  $\text{SO}_4$ -Resten liefs sich durch Darst. von Ca-, Mg- u. Zn-Salzen sicherstellen. Mit ersteren sind die „neutralen Produkte“ der früheren Mitteilung identisch, die unter der Einw. des damals zum Auswaschen benutzten  $\text{CaCO}_3$ -haltigen Leitungswassers entstanden waren. — Behufs Erzielung einer möglichst vollständigen Esterifizierung der Zellulose ist eine Erhöhung des Acetanhydrid- und Schwefelsäuregehaltes der Gemische vorteilhaft. — Die Vff. haben 3 Reihen von *Acetozellulosesulfaten dargestellt*: I. Untere Reihe (mit 5—6% gebundener  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Die Prodd. dieser Art wurden aus Zellulose u. dem Zehnfachen ihres Gewichtes einer Mischung aus 2 Tln. Acetanhydrid und 1 Tl. Eg., die 4,25%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthielt, gewonnen. Die freie Acetozellulosesulfosäure stellte ein weißes, amorphes Pulver dar, das von sd. W. schrittweise zers. wird; l. in k. Aceton und h. verd. A.; die Acetonlösung hinterläßt beim Eindunsten stark glänzende, sehr zähe Häutchen; die Zn-, Ca- und Mg-Salze sind in sd. W. und verd. A. unl., in Aceton aber l.; das Zn-Salz spaltet leicht etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ab und verkohlt deshalb, wenn man versucht, es bei  $100^\circ$  zu trocknen. — II. Mittlere Reihe (mit 9—10% gebundener  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Bei der Darst. dieser Verbb. enthielt das Gemisch 6,1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die freie Acetozellulosesulfosäure wird von k. W. gelatiniert, auch die Lsgg. in sd. W. scheiden beim Erkalten gelatinöse MM. ab; in k. starkem A. ist die S. zl., in h. verd. A. u. in Aceton ll.; die verd.-alkoh. Lsgg. der Salze, von welchen das Zn-Salz bei  $100^\circ$  verkohlt, gelatinieren beim Abkühlen ebenfalls. — III. Obere Reihe (mit 25% gebundener  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Fügt man dem Acetylierungsgemisch 15%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu, so erhält man eine in W. l. Acetozellulosesulfosäure, deren Zus. annähernd der Formel  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}(\text{SO}_4\text{H})(\text{O}\cdot\text{COCH}_3)_2$  entspricht. Neutralisiert man die wss. Lsg. mit NaOH u. sättigt mit NaCl, so entsteht ein bei  $60^\circ$  koagulierender Nd. des Na-Salzes; dasselbe löst sich in k. W. zu einem opaleszierenden, dem Stärkekleister ähnlichen Liquidum.

Die Vff. haben ferner beobachtet, daß *Zellulosenitrate* mit 12—13% N vom Eg.-Schwefelsäuregemisch in Prodd. verwandelt werden, die in verd. A. l. u. wahrscheinlich gleichzeitig  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{O}$ -,  $\text{SO}_4\text{H}$ - u.  $\text{NO}_3$ -Reste enthalten. Es erscheint demnach möglich, auch das vierte O-Atom der Zellulose zu synthetischen Rkk. heranzuziehen und hierdurch einer Konstitutionsaufklärung des Zellulosekomplexes näher zu kommen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3531—38. 11/11. [4/10.] London.)

STELZNER.

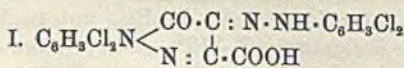
E. Noelting und E. Kopp, *Zur Kenntnis des Amino-p-dichlorbenzols*. Die widersprechenden Angaben über die Einw. der  $\text{HNO}_3$  auf Amino-p-dichlorbenzol

(SCHLIEPER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 2465; C. 93. II. 1038; ZETTEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 2471; C. 93. II. 1091; DRP. 112820; C. 1900. II. 512; DRP. 116675) veranlaßten die Vff. die Base eingehend zu untersuchen. *p*-Dichloranilin,  $C_6H_3Cl_2$ <sup>2,5</sup>.  $NH_2$ . F. 50°,  $Kp_{744}$ . 246° (Faden ganz im Dampf). Seine Salze dissociieren größtenteils in wss. Lsg., lassen sich aber aus absol. A. umkristallisieren. — HCl-Salz, Nadeln, F. 191—192°. — Sulfat, glänzende Schuppen, F. 196—197°. — Nitrat, Schuppen, zers. sich bei 165°. — Beim  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen der Base mit Benzoylchlorid auf 160° erhält man das *Dichlorbenzamid*,  $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot COC_6H_5$ ; seidenglänzende Nadeln aus A., F. 120°, ll. in Aceton, Chlf., Bzl., CS<sub>2</sub>, wl. in A. und Lg., reichlich beim Erwärmen. — Bei mehrstündigem Kochen von 35 g Dichloranilin je 25 g A. und CS<sub>2</sub> und 5 g NaOH wird der *Tetrachlordiphenylthioharnstoff*,  $CS(NH \cdot C_6H_3Cl_2)_2$ , erhalten; er kristallisiert aus A. in feinen, bei 174° schm. Nadeln, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in Lg., unl. in W.; er gibt beim Kochen mit starken Mineralsäuren Senföleruch.

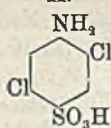
Bei der Diazotierung des aus 15 g Base, 40 ccm  $H_2SO_4$  von 66° Bé. u. 100 ccm W. erhaltenen Sulfats mit einer Lsg. von 7,2 g  $NaNO_2$  in 15 ccm W. entsteht eine gelbe Lsg. des *p*-Dichlordiazobenzolsulfats. Um die gleichzeitige B. des Tetrachlordiazoaminobenzols zu verhindern, müssen mindestens 7—8 Mol. S. auf 1 Mol. Base angewandt werden. Die Entstehung der Diazoaminoverb. ist ausgeschlossen, wenn man eine Lsg. von 16 g Base in 50 ccm konz.  $H_2SO_4$  mit einer Lsg. von 7,2 g  $NaNO_2$  in 50 ccm konz.  $H_2SO_4$  diazotiert u. die Lsg. mit W. verdünnt. Die Temperatur kann hierbei ohne Nachteil bis auf 20° steigen. Die wss. Lsgg. des *p*-Dichlordiazobenzolsulfats und -chlorids sind verhältnismäßig beständig. — *Perbromid*,  $C_6H_3Cl_2N_2Br_3$ . Gelbe Blättchen aus Aceton durch Ä. gefällt, F. 160° unter Zers., unl. in W. und Ä., in trockenem Zustande beständig, verpufft beim Erhitzen auf dem Pt-Bleche. — *p*-Dichlorbenzolo- $\beta$ -naphthol,  $C_6H_3Cl_2N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ . Orangefarbene Nadeln aus Eg., F. 184°. — *p*-Dichlorbenzolosalicylsäure. Die Kuppelung des Diazochlorids mit Salicylsäure erfordert 24-stdg. Stehen. Die S. färbt Wolle in saurem Bade hellgelb, ist auf Chrombeize ausgiebiger, erzeugt auf Al-Beize ein lebhaftes, grünliches Hellgelb. — *p*-Dichlorbenzolazonaphtholdisulfosäure R, färbt Wolle in saurem Bade röthlichorange. — *p*-Dichlorbenzolazonaphtholdisulfosäure G gibt auf Wolle ein gelbstichiges Orange. — *p*-Dichlorbenzoloaminonaphtholdisulfosäure H färbt Wolle in saurem Bade bläulich rot. — Die Nuancen der Ausfärbungen mit den Dichloranilinazofarbstoffen zeigen allgemein einen viel gelbstichigeren Ton als die mit den entsprechenden Anilinazofarbstoffen erhaltenen und stimmen mit den der entsprechenden Nitrofarbstoffe überein. — *p*-Dichlorbenzonnitril,  $C_6H_3Cl_2 \cdot CN$ , aus Diazosulfat u. Kaliumkupfercyanür dargestellt, seidenglänzende Nadeln, F. 130°, wl. in h. W., sl. in A. u. Ä.; sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen. — Das Nitril gibt mit rauchender HCl bei 180° *1,2,5-Dichlorbenzoesäure*,  $C_6H_3Cl_3 \cdot COOH$ , F. 156°. — Aus der Diazolsg. u. saurem Kupferchlorür entsteht *1,2,4-Trichlorbenzol*,  $C_6H_3Cl_3$ ,  $Kp$ . 210°. — *1,4-Dichlor-2-brombenzol*,  $C_6H_3Cl_2Br$ , glänzende Nadeln, F. 35°, ll. in Ä., Bzl., Lg., etwas weniger in A. — Die Lsg. von 45 g *p*-Dichloranilin in 150 ccm konz.  $H_2SO_4$  wird mit einer Lsg. von 21 g  $NaNO_2$  in 150 ccm konz.  $H_2SO_4$  diazotiert und nach dem Verdünnen mit 150 ccm W. über kleiner Flamme zers. Das mit Ä. aufgenommene u. durch Dampfdest. gereinigte *p*-Dichlorphenol,  $C_6H_3Cl_2 \cdot OH$ , bildet eine strahlige, kristallinische M. von starkem Phenolgeruch, F. 58°,  $Kp_{744}$ . 211°; ll. in Bzl., A., Ä., wl. in W.; seine Lsg. in verd. A. rötet blaues Lakmuspapier; es zers. beim Kochen mit W. kohlen-saure Alkalien. — Die aus 25 g *p*-Dichloranilin, 250 ccm verd. HCl (1:5), 400 ccm konz. HCl und einer konz., wss. Lsg. von 10 g  $NaNO_2$  bei 5° erhaltene Diazo-chlorid-lsg. scheidet nach 24-stdg. Stehen mit einer Lsg. von 80 g  $SnCl_2$  in 100 ccm konz. HCl das Sn-Doppelsalz des Hydrazins ab. Das durch NaOH abgeschiedene *p*-Dichlorphenylhydrazin (ZETTEL,

l. c.),  $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot NH_2$ , kristallisiert aus h. W. in Nadeln vom F.  $105^\circ$ , zl. in h. W., ll. in Ä., A., Eg., besitzt schwach aromatischen Geruch, färbt sich an der Luft gelblich, reduziert FEHLING'sche Lsg. in der Kälte. — HCl-Salz, Nadelchen aus verd. HCl. — *Hydrazon des p-Nitrobenzaldehyds*,  $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Orange Nadeln, F.  $220^\circ$ , wl. in Ä. und A., l. in Aceton, Bzl., Eg. — *Hydrazon des p-Dimethylaminobenzaldehyds*,  $C_{11}H_{15}N_3Cl_2$ . Gelbe Kristalle, F.  $120^\circ$ , wl. in A., sonst ll. — Das aus dem Hydrazinchlorhydrat und Dioxyweinsäure in HCl-Lsg. erhaltene Osazon geht beim Erhitzen mit der HCl-Lsg. auf dem Wasserbade in das *Pyrazolonderivat*,  $C_{16}H_8O_3N_4Cl_2$  (I.), über. Orange Nadeln aus Acetanhydrid, F.  $236^\circ$  unter Zers., wl. in W., A., Ä., leichter in Bzl., Eg., Acetanhydrid, l. in konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe. — Durch Erwärmen einer ca. 15%ig. Diazochloridlg. mit einer ca. 7½%ig. NaOH-Lsg. auf  $60^\circ$  wird das *p-Dichlorphenylnitrosaminnatrium* (bezw. *Isodiazotat*),  $C_6H_3Cl_2N_2ONa$ , erhalten; längliche, gelbe Kristalle mit A. Das durch Essigsäure gefällte *Nitrosamin* (Isodiazohydrat) ist ein voluminöser, wl. Nd. — Das *Tetrachlordiazoaminobenzol* (ZETTEL, l. c.),  $C_6H_3Cl_2 \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_3Cl_2$ , entsteht bei der Diazotierung von 2 Mol. Dichloranilin mit 1 Mol. Nitrit in HCl-Lsg. u. Abstopfen der überschüssigen S. durch Acetat. — Durch ¾-stdg. Erhitzen von 2 g p-Dichloranilinchlorhydrat, 3,5 g Tetrachlordiazoaminobenzol u. 14 g p-Dichloranilin auf  $105-110^\circ$  entsteht das *Tetrachloraminoazobenzol*,  $C_6H_3Cl_2 \cdot N : N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH_2$ . Gelbrote Nadeln aus 98%ig. A., F.  $196^\circ$ ; ll. in Ä., Bzl., schwerer in A.; unl. in W.; die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist tiefrot gefärbt. — In konz.  $H_2SO_4$  gel., löst es sich durch Nitrosylsulfat bei mäßigem Erwärmen auf dem Wasserbade diazotieren; die mit Eis versetzte Diazolsg. gibt mit  $\beta$ -Naphtol einen granatroten Farbstoff. — Bei der Reduktion der Base entsteht Dichlor-p-phenylendiamin (F.  $170^\circ$ ) neben Dichloranilin.

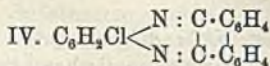
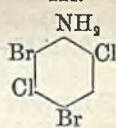
Bei 2-stdg. Erhitzen des Dichloranilins mit einer 18% Anhydrid enthaltenden  $H_2SO_4$  auf  $170-180^\circ$  wird die *p-Dichloraminobenzolsulfosäure* (II.) gebildet; glänzende Nadeln aus sd. W. —  $C_6H_3Cl_2(NH_2) \cdot SO_3Na + 5H_2O$ . Glänzende Blättchen, ll. in W. —  $(C_6H_4O_3NCl_2S)_2Ba$ . — Durch  $K_2Cr_2O_7$  und  $H_2SO_4$  wird die S. zu *Dichlorchinon* (F.  $161^\circ$ ) oxydiert. — Mit Br geht die S. in wss. Lsg., ebenso wie das Dichloranilin, in *Dibromdichloranilin* (III.) über. Nadeln aus 50%ig. Essig-



II.



III.



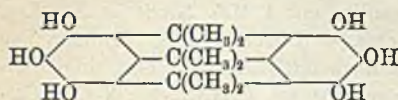
säure, F.  $108^\circ$ , unl. in W. u. verd. SS., zl. in organ. Lösungsmitteln. Diese beiden Rkk. beweisen die Konstitution der Sulfosäure. — Aus der in HCl suspendierten Sulfosäure u. Nitrit erhält man das *Diazoniumanhydrid* in glänzenden Kristallen. — Bei der Reduktion des Anhydrids mit einer  $SnCl_2$ -Lsg. in konz. HCl wird die *p-Dichlorphenylhydrazinsulfosäure*,  $C_6H_3Cl_2(NH \cdot NH_2) \cdot SO_3H$ , in feinen Nadelchen erhalten. Das Tartrazin färbt kanariengelb. —  $C_6H_3Cl_2N_2 \cdot SO_3Na + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Fettglänzende Schuppen.

Bei der Nitrierung des *p-Dichloracetanilids* mit rauchender  $HNO_3$  werden die *o-* und *p-Nitroanilide* (BEILSTEIN, KURBATOW, LIEBIGS Ann. 196. 222) in dem ungefähren Verhältnis 1 Teil o- auf 5 Teile p-Nitroanilid erhalten. Für die Trennung der Basen kann außer dem l. c. angegebenen Verf. auch die Dest. mit Wasserdampf, womit nur die o-Verb. flüchtig ist, verwendet werden. Während bei der Nitrierung der Acetylverb. des p-Xylidins in konz.  $H_2SO_4$ -Lsg. von NÖLTING und HOLZACH eine erhöhte Ausbeute an o-Verb. beobachtet wurde, gibt eine Lsg. von p-Dichlor-

acetanilid in  $H_2SO_4$  von 66° B $\acute{e}$ . mit Nitriersäure bei 45° nur das bei 145—146° schm. *p*-Nitrodichloracetanilid. — Die Reduktion des *p*-Dichlor-*p*-nitranilins führt zu dem *p*-Dichlor-*p*-phenylendiamin (F. 170°),  $C_6H_4Cl_2(NH_2)_2$ . — *Diacetylverb.*,  $C_6H_4Cl_2(NH \cdot COCH_3)_2$ . F. 294—296°. — Aus *p*-Dichlor-*o*-nitranilin und  $SnCl_2 + HCl$  oder Zinkstaub u.  $NaOH$  entsteht das *p*-Dichlor-*o*-phenylendiamin, Nadelbüschel aus h. W., glänzende Nadeln durch Sublimation, F. 100°, aufer in W. u. Lg. ll. — Beim Erhitzen des *o*-Diamin mit Phenanthrenchinon erhält man das *Phenanthro-dichlorphenazin* (IV.) in hellgelben, bei 289° schm. Nadeln, fast unl. in A. u. Ä., l. in h. Bzl., Xylol und Eg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3506—15. 11/11. [9/10.] Mülhausen i. E. Chemieschule.)

SCHMIDT.

Rudolf Fabinyi und Tibor Szezy, *Über die Kondensation von Pyrogallol mit Aceton und Methyläthylketon*. Ähnlich wie Brenzkatechin (S. 469) läßt sich auch Pyrogallol leicht mit Aceton kondensieren, wenn man die Eg.-Lsg. mit  $HCl$  der D. 1,19  $\frac{3}{4}$  Stdn. auf 145° erhitzt. Die entstehende Verb.  $C_{21}H_{24}O_8$  (s. nebenst.



Formel), scheidet sich aus Eg. + einigen Tropfen verd.  $HCl$  in Kristallen ab, die sich durch Oxydation leicht etwas bräunlich oder rötlich färben, sich bei 240° bräunen und bei 260—265° unter Zers.

schm.; Lsg. in Alkalien grünlich braun. — *Hexaacylverb.*,  $C_{33}H_{30}O_{12}$ . Blättchen aus Methylalkohol; F. 247—248°; zl. in Methyl-, schwerer in Äthylalkohol; unl. in Eg., Aceton, Bzl.; die alkoh. Lsg. wird beim Kochen mit Alkalien grünlichbraun. — *Hexabenzoylderivat*,  $C_{66}H_{48}O_{12}$ , durch Kochen mit Benzoylchlorid dargestellt; Blättchen aus Nitrobenzol + Eg. + A.; F. 289°; wl. in Eg., h. A.; schwer verseifbar. — Mit Brom liefert die Verb.  $C_{21}H_{24}O_8$  das *Dibromderivat*  $C_{21}H_{22}O_8Br_2$ . Bläulich-weiße Nadeln; F. 197—200° unter Zers.; ll. in h. Eg., A.; die Eg.-haltigen Kristalle färben sich an der Luft blau; Lsg. in Alkalien anfangs intensiv rot, bald aber gelbrot. — *Hexaacylprod.*,  $C_{33}H_{24}O_{12}Br_2$ . Blättchen aus A. oder Eg.; F. 260°; durch alkoh. Laugen schwer verseifbar, wobei die Lsg. anfangs rötlich, später gelblichgrün gefärbt erscheint. — Bei der Kondensation des Pyrogallols mit *Methyläthylketon* ist die Ausbeute an der resultierenden Verb.  $C_{24}H_{30}O_8$  nur klein. Kristalle aus Eg. +  $HCl$ ; F. oberhalb 260° unter Zers.; ll. in A., Eg., unl. in W. — *Hexaacylprod.*,  $C_{30}H_{24}O_{12}$ . Nadeln aus Essigsäure; F. 212°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3527—31. 11/11. [11/10.] Kolozevár.)

STELZNER.

Fourneau und Tiffeneau, *Über einige aromatische Äthylenoxyde*. Forts. von S. 237). Vff. haben den Einfluss der Hitze auf 3 Reihen aromatischer Äthylenoxyde, auf die monosubstituierten,  $Ar \cdot CH_2 \cdot \overline{CH \cdot CH_2} \cdot O$ , die disubstituierten, symmetrischen,  $Ar \cdot \overline{CH \cdot O} \cdot CH \cdot CH_2$  u. die disubstituierten a.,  $Ar(CH_2) \cdot \overline{C \cdot CH_2} \cdot O$ , studiert. — *Monosubstituierte Äthylenoxyde*: Aufer den bereits beschriebenen *Allylbenzoloxyd* und *Esdragoloxyd* wurden noch dargestellt *Methyleugenoloxyd*,  $Kp_{15}$ , 165—170°, und *Safroloxyd*,  $Kp_{15}$ , 160—165°. Diese Oxyde gehen bei der Dest. unter n. Druck oder bei der Einw. von Natriumdisulfit unvollständig in die Aldehyde  $Ar \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$  über. Vff. erhielten auf diese Weise *Hydrozimaldehyd*,  $Kp_{15}$ , 105—106° (Semicarbazon, F. 127°, *p*-Methoxyhydrozimaldehyd,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ ,  $Kp_{15}$ , 263—265° (Semicarbazon, F. 184°), *Dimethoxyhydrozimaldehyd*,  $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$  (Semicarbazon, F. 185°) u. *Methylenedioxyhydrozimaldehyd* (Semicarbazon, F. 196°). — *Disubstituierte s. Äthylenoxyde*: Bei diesen Oxyden geht die Umlagerung in das Keton  $Ar \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  leicht von statten. — *Phenylpropylenoxyd*,  $Kp_{15}$ , 203—208°, liefert *Phenylacetone*. *Anethol*- u. *Isosafroloxyd* gehen entsprechend den Angaben von

HÖRING (S. 481) in *Anisaceton*, bezw. *Methylendioxyphenylaceton* über. — *Methylisoeugenoloxyl* liefert *Dimethoxyphenylaceton* (Semicarbazon, F. 205°). — Disubstituierte a. Äthylenoxyde: Gehen nach TIFFENEAU (S. 235), bezw. BÉHAL und TIFFENEAU (S. 1536) sehr leicht in Hydratropaaldehyde,  $\text{Ar}(\text{CH}_2)\cdot\text{CH}\cdot\text{CHO}$ , über. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 662—63. [23/10.\*]) DÜSTERBEHN.

E. Erlenmeyer jun., *Über die zweite räumlich isomere Komponente der Allozimtsäure*. Wie Vf. vor kurzem (S. 621) nachwies, liefert die Allozimtsäure mit Brucin in A. zwei verschiedene Salze, von welchen das schwerer l., kristallisierende der LIEBERMANN'Schen Isozimtsäure zugehört. — Das leichter l. Brucinsalz blieb größtenteils sirupös, schied aber doch einige Kristalle ab, die sich als verschieden vom analogen Salz der obigen Isozimtsäure erwiesen. Ersteres schm. bei 151° und zeigt in absol. A. ein  $[\alpha]_D = -24,89^\circ$ ; das neue Brucinsalz, das schließlich zu einem zerreiblichen Pulver eingetrocknet war, besafs das  $[\alpha]_D = -13,98^\circ$ . — Da Brucin in alkoh. Lsg.  $-85^\circ$  dreht, wird es mithin in seiner optischen Aktivität durch die beiden Salze verschieden stark beeinflusst. — Die aus dem leichter l. Brucinsalz gewonnene S. kristallisierte aus PAe. in zugespitzten Nadeln oder Prismen, die — ebenso wie die LIEBERMANN'Sche Isozimtsäure — bei 58—59° schm. — Die kristallographische Unters. durch SOELLNER führte nicht zur Auffindung einseitig liegender Flächen, ergab aber einige Unterschiede, sowie gewisse Andeutungen dafür, dafs die neue S. der *l*-Isozimtsäure entspricht. — Obwohl die LIEBERMANN'Sche wie die auch von ihm aufgefundene S. in 4 $\frac{0}{10}$ ig. Lsg. keine Drehung erkennen liefsen, glaubt Vf. doch — gestützt auf seine Feststellungen über die verschiedene Aktivität der Brucinsalze und auf Beobachtungen bei der Zimtsäure (vgl. das folgende Ref.) —, dafs er die *d*- und *l*-Komponente der gewöhnlichen *r*-Allozimtsäure erhalten habe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3496—99. 11/11. [10/10.] Strafsburg. Chem. Inst. von ERLENMEYER u. KREUTZ.) STELZNER.

E. Erlenmeyer jun., *Über die Trennung der Zimtsäure in räumlich isomere Komponenten*. Während aus Zimtsäure u. Brucin in Benzollsg. (vgl. S. 621) nur ein einheitliches, bei 92—93° schm. Salz der Zus.  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$  erhalten worden war, lieferte der gleiche Vers. in Alkohol unter noch nicht genau fixierbaren Bedingungen mehrfach zwei verschiedene *Brucinsalze*: Klare Tafeln vom Zers.-Punkt 131° und (aus der Mutterlauge) Nadelchen oder mikrokristallin. Pulver, bezw. gummiartige MM., deren Zers.-Punkt zwischen ca. 107° u. 111—113° variierte. Alle diese Substanzen zeigten die Zus.  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$ . — Das hochschm. Prod. liefs in 1 $\frac{0}{10}$ ig. Lsg. keine Aktivität erkennen, besafs aber in 5,97 $\frac{0}{10}$ ig. Lsg. ein  $[\alpha]_D = +8,82$ ; das niedrigschm. Salz gab in 1 $\frac{0}{10}$ ig. Lsgg. für  $[\alpha]_D$  den Wert  $-10,84^\circ$ . — Die etwa 6 $\frac{0}{10}$ ige Lsg. drehte gleich nach der Herst. stark links; diese Drehung wurde aber während der Beobachtung immer schwächer, so dafs sie nicht mehr abgelesen werden konnte; nach dem Verdünnen mit A. auf ca. 1 $\frac{0}{10}$ , war das  $[\alpha]_D = -8,67^\circ$ . — Ähnlich wie bei den Brucinsalzen der Allozimtsäure (vgl. das voranstehende Ref.) erscheint auch hier die Aktivität des Brucins verschieden stark beeinflusst — ein Hinweis darauf, dafs es sich um die Salze räumlich entgegengesetzt konfigurierter SS. handeln mufs. — Die durch Zerlegung der beiden Salze gewonnenen SS. waren äufserlich von der Zimtsäure kaum verschieden. Die S. aus der hochschm. Brucinverb. zeigte den F. 134°, während das tiefschm. Brucinsalz eine bei 132—133° schm. S. ergab. In 4—8 $\frac{0}{10}$ ig. Lsgg. waren beide SS. inaktiv. — Die kristallographische Unters. durch SOELLNER führte hier zu etwas deutlicheren Anzeichen für das Vorliegen enantiomorpher Formen, u. zwar scheint die S. aus dem hochschm. Brucinsalz die *l*-Modifikation zu sein. — Demnach könnte auch die Zimtsäure in optisch-aktive Komponenten gespalten werden, und hieraus ergäbe sich

die räumlich verschiedene Gruppierung der Substituenten  $C_6H_5$ , H, H und COOH um den Äthylenkern.

Das *Brucinsalz der Erlenmeyerschen Isozimsäure* wurde ebenfalls in A. dargestellt u. hierbei als Sirup erhalten, der zu einer gelatineartigen M. eintrocknete, aber bei der Analyse stimmende Zahlen gab. Die aus dem Salz abgeschiedene S. erwies sich als Gemisch von *Iso-* und *Allozimsäure*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3499 bis 3503. 11/11. [10/10.] Straßburg. Chem. Inst. von ERLENMEYER und KREUTZ.)

STELZNER.

E. Erlenmeyer jun. und Adolf Kreutz, *Über die Bildung der 1,2-Hydrocinnamylidenmalonsäure und der 1,2-Hydrocinnamylidenessigsäure*. Die aus Zimtaldehyd und Hippursäure von ERLENMEYER u. MATTER (LIEBIGS Ann. 337. 274; C. 1905. I. 377) dargestellte *Cinnamylidenhippursäure*,  $C_6H_5 \cdot CH : CH : C(COOH) \cdot NH \cdot COC_6H_5$ , liefert bei der Reduktion mit Al-Amalgam eine S.  $C_{18}H_{17}O_3N$  (Blättchen; F. 184°). — Auf Grund zahlreicher Erfahrungen über die Anlagerung von Wasserstoff an Systeme konjugierter Doppelbindungen sollte hier die *1,4-Dihydrocinnamylidenhippursäure*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH(COOH) \cdot NH \cdot COC_6H_5$ , entstanden sein; die Beobachtung jedoch, daß die neue S. bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  *Benzaldehyd* liefert, läßt die Möglichkeit offen, daß sich die isomere *1,2-Dihydroverbindung*  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot NH \cdot COC_6H_5$  gebildet hat. — Behufs besserer Aufklärung des Sachverhalts beschäftigten sich die Vff. mit der Oxydation von SS., deren Doppelbindung sich in 3,4-Stellung befindet; die Mitteilung von RIBER (S. 1178) über die Entstehung isomerer Hydrocinnamylidenessigsäuren veranlaßt sie, die bisher gewonnenen Resultate schon jetzt mitzuteilen. — Die von FICHTER u. BAUER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2001; C. 98. II. 774) beschriebene *1,2-Hydrocinnamylidenessigsäure* stellten sie auf folgendem, etwas einfacherem Wege dar: Sie wandelten *Zimtalkohol (Styron)*,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot OH$ , mittels HCl-Gas in *Styrylchlorid*,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2Cl$  ( $K_{p_{80-100}} 140-180^\circ$ ), um und kondensierten letzteres mit Malonester + Na-Äthylat zu *1,2-Hydrocinnamylidenmalonester*. Da dieser ölig blieb, wurde er alsbald mit k. alkoh. Kali verseift; hierbei fiel das K-Salz (in A. wl. Schuppen) der *1,2-Hydrocinnamylidenmalonsäure*,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)_2$ , aus. Nadeln aus Bzl.; zers. sich bei  $132^\circ$  unter  $CO_2$ -Abspaltung und B. von *1,2-Hydrocinnamylidenessigsäure*,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ . Blättchen aus PAe.; F.  $90^\circ$ ; wird von  $KMnO_4$  in der Kälte zu *Benzaldehyd*, *Benzoesäure* und *Bernsteinsäure* oxydiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3503—5. 11/11. [10/10.] Straßburg. Chem. Inst. von ERLENMEYER & KREUTZ.)

STELZNER.

Gustav Wendt, *Über Verfälschung von Sandelholzöl*. Eine schlesische Fabrik lieferte Caps. c. Ol. santal. 0,5 (Ph. G. IV.) für 13 Mark pro Mille, die nur etwa 0,36 g gefälschtes Sandelholzöl mit folgenden Eigenschaften enthielten:  $D_{15}^{20}$  0,981.  $\alpha_D$  im 100 mm-Rohr =  $-3^\circ$ . Schwach opalisierend, l. in 4,5 Tln.  $70\%$ ig. A. bei  $20^\circ$ . 71,87% Santalol. EZ. 8,4. SZ. 2,8. Eigenartiger Geruch. Aus der trotz des niedrigen Santalolgehalts hohen D. geht hervor, daß nicht indisches Sandelholzöl, Cedernholzöl oder Gurjunbalsamöl, sondern ein bis jetzt unbekanntes Verfälschungsmittel beigemischt worden sein muß. (Pharm. Zeitung 50. 898—99. 25/10.) LEIMBAU.

S. Axelrod, *Über Löslichkeit verschiedener Kautschuksorten in Benzin*. Vf. weist darauf hin, daß die Kautschuktechnik aus den meisten bekannten Angaben über die *Löslichkeit des Kautschuks* wenig Nutzen ziehen könne, weil 1. Benzin, das in der Technik gebräuchlichste Lösungsmittel, bei den Unterss. vollständig vernachlässigt wurde, und 2. weil es an einer näheren Charakterisierung der auf ihr Verhalten gegen Lösungsmittel geprüften Kautschuksorten fehlt. Besonders ist die Angabe des Harzgehaltes der untersuchten Kautschuksorte von Wichtigkeit. Sodann

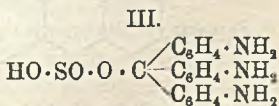
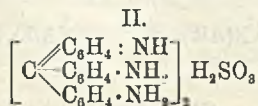
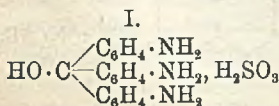
beschreibt Vf. Verss. zur Aufklärung des Verhaltens verschiedener Kautschuksorten gegen Benzin. Die Verss. wurden in der folgenden Weise ausgeführt. Zunächst wurden aus verschiedenen (gewaschenen und im Vakuum getrockneten) Kautschuksorten u. Benzin (D. 0,6898, Kp. 60—120°) Lsgg. von bekannter Konz. hergestellt und dann deren Konsistenz bestimmt. Zur Best. der Konsistenz benutzt Vf. ein im Original abgebildetes und näher beschriebenes Viskosimeter (zu beziehen von Dr. ROB. MÜNCKE, Berlin, Luisenstr.). Es wird die Zeit in Sekunden ermittelt, während welcher 100 ccm der Lsg. aus dem Viskosimeter ausfließen. Die gefundene Anzahl Sekunden wird durch die vorher für 100 ccm Benzin (mit 4,5 Sekunden) bestimmten Ausflußzeit dividiert und die so gefundene Zahl Ausflußgrad oder Viskositätsgrad der Lsg. (von der betreffenden Konz.) genannt. Die bei harzhaltigen und entharzten Kautschuksorten erhaltenen Resultate sind tabellarisch zusammengestellt und können im Auszug nicht wiedergegeben werden. Im allgemeinen besitzen die Lsgg. entharzter Kautschuke eine niedrigere Konsistenz, als diejenigen der harzhaltigen. Nach Ansicht des Vf. würde es durch Vergleich des Viskositätsgrades einer gegebenen, aber entharzten Kautschuksorte mit demjenigen einer Para fine hard cure-Lsg. möglich sein, die Verwendbarkeit derselben zur Herstellung von Lsgg. zu bestimmen. Je mehr die Konz. der Lsg. sich derjenigen der Paralsg. bei demselben Viskositätsgrade nähert, desto vorteilhafter wird die Verwendung dieser Sorte zur Herstellung von Lsgg. sein. (Gummi-Ztg. Dresden. 19. 1053—56. 1/9. Oberschöneweide.)

ALEXANDER.

S. Axelrod, *Über Löslichkeit verschiedener Kautschuksorten in Benzol*. Um die Frage zu beantworten, ob die in Benzin nicht l. Bestandteile und Harze irgend einen Einfluß auf die Viskosität der Lsgg. ausüben, wurden Lsg. derselben Kautschuksorten in hochsiedendem Benzol dargestellt. Alle Lsgg. waren (im Gegensatz zu den trüben Benzinlsgg.) beinahe vollständig klar und durchsichtig, bernsteingelb bis dunkelbraun. Nach dem Viskositätsgrade geordnet, ist die Reihenfolge der untersuchten Kautschuksorten dieselbe, wie bei den Benzinlsgg. Damit scheint die obige Frage in negativem Sinne beantwortet zu sein. Vf. behält sich noch eine eingehendere Prüfung derselben vor. Die Übereinstimmung der Reihenfolge der Kautschuksorten in den beiden Tabellen, in denen Benzin- und Benzollsgg. dem Viskositätsgrade nach zusammengestellt wurden, läßt vermuten, daß die Reihenfolge nicht durch die Eigenschaften des Lösungsmittels bestimmt wird, sondern nur eine bestimmte Eigenschaft des Rohkautschuks wiedergibt. Tatsächlich entspricht die Stellung jeder einzelnen Sorte in den Tabellen der Qualität, welche dieselbe erfahrungsgemäß besitzt. Die Benzollsgg. zeigen durchweg eine höhere Konsistenz bei demselben Kautschukgehalte, als die Lsgg. in Benzin, was die Befunde von DITMAR bestätigt. (Gummi-Ztg. Dresden. 20. 105. 3/11. Oberschöneweide.)

ALEXANDER.

Karl Dürrschnabel und Hugo Weil, *Über die Einwirkung der schwefligen Säure auf die Triphenylmethanfarbstoffe*. Bei ihrer Fortführung der Verss. von HANTZSCH und OSSWALD (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 278; C. 1900. I. 595) bemerkten Vff., daß sich die schweflige S. mit *p*-Rosanilin zu einem gut kristallisierten, schwach rosa gefärbten Salz der Zus.  $C_{19}H_{19}ON_3 \cdot H_2SO_3$  verbindet. Dieses „saure Sulfit“ ist das Carbinolderivat I.; es spaltet in Berührung mit verd. Soda-

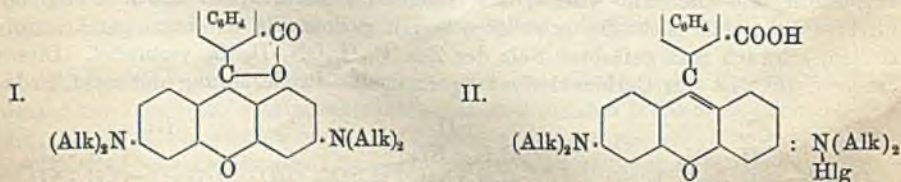


lsg. oder sd. W.  $H_2SO_3$  und  $H_2O$  ab unter B. eines intensiv gefärbten „neutralen

Sulfit“ der Zus.  $(C_{19}H_{17}N_3)_2H_2SO_3$ , das dem Chinotypus II. zugehört. — Außerdem haben Vff. noch eine Verb. der Zus.  $C_{19}H_{17}N_3 \cdot H_2SO_3 + 3\frac{1}{2}H_2O$  gewonnen, die eine Leukosulfosäure III. sein dürfte. — Die B. eines normalen chinoiden Salzes aus p-Rosanilin u.  $H_2SO_3$  halten Vff. für wenig vereinbar mit der bisherigen Theorie des Überganges der farblosen Rosanilinbase in gefärbte chinoide Salze, weil in diesem Falle die schweflige S. einen Benzol- in einen Chinonkern überführen müßte, während sie gegenüber anderen Farbstoffen, z. B. solchen der Azinreihe, keine salzbildende, sondern reduzierende Wrkg. zeigt, u. nur o-chinoide Farbstoffe, z. B. Safranin, nach KEHRMANN (LIEBIGS Ann. 322. 1; C. 1902. II. 219) der Reduktion durch  $SO_2$  zu widerstehen pflegen. — Wird in eine Suspension von 1 g p-Rosanilin in ca. 40 ccm W.  $SO_2$  bis zur Lsg. eingeleitet und die orangerote Fl. bis zum Eintritt der Rotfärbung gekocht, so scheidet sich beim Erkalten saures p-Rosanilinsulfit (I.) in schwach rot gefärbten, in W. und A. wl. Kristallen ab. — Beim Erhitzen auf  $90^\circ$  oder Aufkochen mit 40–50 Tln. W. geht das Salz in das sehr beständige neutrale Sulfit (II.) über. Rote, grün metallisch glänzende, in W. und A. wl. Kristalle, die sich weder durch Erhitzen auf  $160^\circ$ , noch durch Kochen mit Sodalsg. zers., aber von h. NaOH in Rosanilin umgewandelt werden. — Suspendiert man Rosanilin in möglichst wenig W. und leitet  $SO_2$  ein, bis alles in Lsg. gegangen ist, so scheiden sich allmählich gelbliche Kristalle der Zus.  $C_{19}H_{19}O_3N_3S + 3\frac{1}{2}H_2O$  ab, in welchen die p-Triaminotriphenylcarbinolleukosulfosäure (III.) vorliegen dürfte. Diese verliert beim Liegen an der Luft 1 Mol.  $H_2O$ ; ihre Lsg. in sehr verd. Soda scheidet schon nach ganz kurzer Zeit das neutrale Sulfit aus. — Die in W. suspendierte Kristallviolettbase löst sich beim Einleiten von  $SO_2$ ; die Fl. setzt langsam schwach violette Kristalle der Zus.  $C_{25}H_{31}O_3N_3S + 2\frac{1}{2}H_2O$  ab, die allmählich in das intensiv gefärbte chinoide Salz übergehen. — Ob hier die Leukosulfosäure  $HO \cdot SO \cdot O \cdot C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_3$  oder ein Sulfit vorliegt, lassen Vff. noch unentschieden. — Auch die Malachitgrünbase addiert schweflige S.; es bilden sich hierbei schwach grünliche Kristalle der Zus.  $C_{22}H_{26}O_3N_3S + 2\frac{1}{2}H_2O$ , die sich nach u. nach tief grün färben. Vielleicht stellen sie die Leukosulfosäure  $HO \cdot SO \cdot O \cdot C(C_6H_5)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$  vor. — Soda oder sd. W. wandeln die Einw.-Produkte von  $SO_2$  auf die Violett- und Grünbase zunächst in chinoide Verbb. um, zers. sie dann aber bald unter B. der freien Base. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3492–96. 11/11. [1/10.] München. Chem. Lab. von H. WEIL.)

STELZNER.

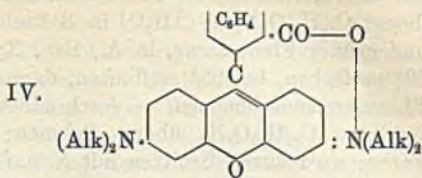
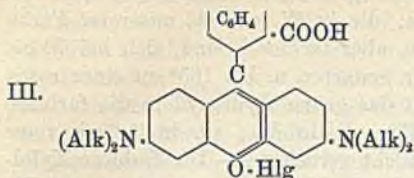
E. Noelting und K. Dziewoński, *Zur Kenntnis der Rhodamine*. Über diese Klasse von Farbstoffen, die man als Phtaleine der m-Aminophenole bezeichnen kann, existiert eine sehr umfangreiche Patentliteratur; ihre wissenschaftliche Durcharbeitung ist dagegen noch sehr wenig eingehend (es liegen hierüber nur die folgenden drei Veröffentlichungen vor: BERTHSEN, Chem.-Ztg. 1892. 1956; R. MEYER, SUNDMACHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2112; C. 99. II. 383; PIUTTI, PICCOLI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1327; C. 98. II. 193). — Die farblosen Rhodaminbasen sind sehr wahrscheinlich Laktone des Typus I., und ihre farbigen Salze



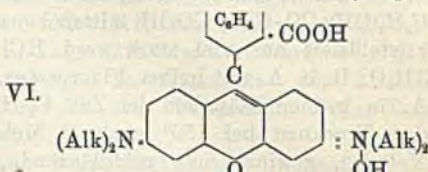
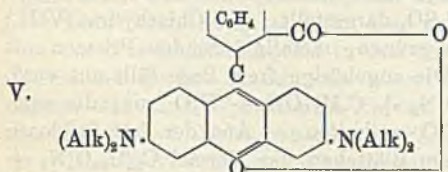
entweder p-Chinonimidderivate (II.) oder Oxoniumsalze (III.). — Die gefärbten Rhodaminbasen können — letzteren beiden Formeln entsprechend — gemäß



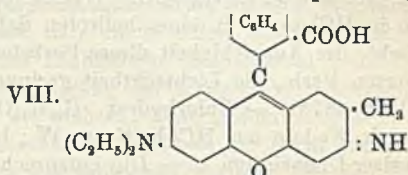
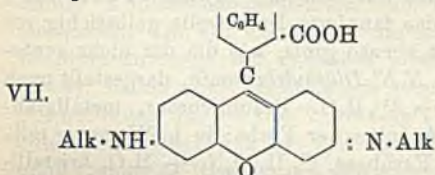
IV. oder V. konstituiert sein; sie wären dann betainartige innere Salze. Da sie



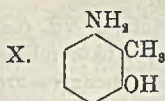
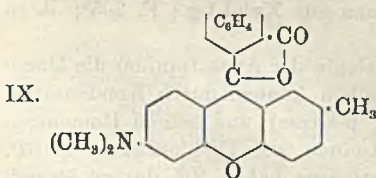
aber sämtlich mit mehreren Mol. W. kristallisieren, die zum Teil sehr fest gebunden sind, so gehört vielleicht 1 Mol. dieses Wassergehalts konstitutiv zu den Basen selbst, die dann Ammoniumhydroxyde (VI.) darstellen würden. Diejenigen



gefärbten Rhodaminbasen, die primäre oder sekundäre Aminogruppen besitzen, können auch als freie Chinonimide (VII.) aufgefaßt werden. — Auf Grund der Analogie mit den Fluoresceinen hat man auch in den Rhodaminen die p-Stellung



der  $N(Alk)_2$ -Gruppe zum Fundamentalkohlenstoffatom angenommen; den hierfür noch ausstehenden Beweis (vgl. GRAEBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 28) erbringen Vff. durch ihre Feststellung, daß auch das 6-Aminokresol-1,2 von der Formel X.,



bei welcher die zwischen  $NH_2$  und  $OH$  liegende o-Bindungsstelle des Benzolkerns durch  $CH_3$  besetzt ist, mit Phtalsäureanhydrid ein Rhodamin liefert, und zwar das *m, m'*-Dimethylrhodamin, dessen zwl. Sulfat,  $C_{22}H_{19}O_3N_2 \cdot H_2SO_4$ , gut kristallisiert und sehr ähnlich wie das typische Rhodamin färbt. — *N, N'*-Tetramethylrhodamin, nach DRP. 44002 dargestellt. — Chlorhydrat,  $C_{24}H_{23}O_3N_2Cl + 3H_2O$ . Grüne, metallisch glänzende Nadelchen; zll. in W., ll. in A. mit karminroter Farbe und orangegelber Fluoreszenz. — Die mit verd.  $NaOH$  fällbare Base  $C_{24}H_{23}O_3N_2 + 3H_2O$  (grüne Blättchen) ist in W. und Alkali fast unl., in 30–40%ig. A. ll.; sd. Ä., Bzl., Toluol und Xylol nehmen sie farblos auf; aus letzterem kristallisiert sie in ungefärbten, flachen Nadeln der Zus.  $C_{24}H_{23}O_3N_2 + C_8H_{10}$ , die bei 130–150° xylolfrei werden u. bei 232° schm.; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  orangegelb. — Das *N, N'*-Tetraäthylrhodamin wurde ebenfalls nach DRP. 44002 dargestellt. — Chlorhydrat,  $C_{26}H_{21}O_3N_2Cl$ . Metallglänzende Blättchen aus verd.  $HCl$ ; in W. zll., in A. slt. mit karmoisinroter Farbe und orangegelber Fluoreszenz. Konz. Alkali fällt aus den Lsgg. des Salzes einen etwas rötlichen Nd., der beim Verd. mit W. wieder ver-

schwindet; 1—2<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. NaOH scheidet dagegen die grüne Base  $C_{25}H_{30}O_3N_2 + 4H_2O$  (bezw.  $C_{38}H_{32}O_4N_2 + 3H_2O$ ) in Blättchen aus, die in W. und A. mit roter Farbe und grüner Fluoreszenz, in Ä., Bzl., Xylol etc. aber farblos l. sind, sich bei 70 bis 80° entfärben, bei 95° zerfließen, dann wieder erstarren u. bei 165° zu einer roten Fl. zusammenschmelzen. — Auch sd. A. führt das grüne Hydroxyd in die farblose Imidbase  $C_{28}H_{30}O_3N_2$  über. Prismen; F. 165°; zll. in W.; sll. in A. mit roter Farbe; wird durch Erhitzen mit A. auf 150° nicht verestert. — Die farblose Xylollsg. scheidet die gleiche Base in Prismen ab, die  $\frac{1}{2}$  Mol.  $C_8H_{10}$  enthalten, bei 75° sintern, bei 92° schm. und nach dem Trocknen bei 140—150° den F. 165° zeigen. — *N-Diäthylhomorhodamin* wurde nach der BINDSCHEDELSCHEN Patentanmeldung 17374 aus *m-Amino-p-kresol* und *m-Diäthylaminoxybenzoylbenzoesäure*,  $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ , mittels konz.  $H_2SO_4$  dargestellt. Das Chlorhydrat (VIII.) kristallisiert aus viel stark verd. HCl in grünen, metallglänzenden Prismen mit  $3H_2O$ ; ll. in A. mit gelber Fluoreszenz. Die zugehörige freie Base fällt aus verd. A. in grünen Blättchen der Zus.  $C_{25}H_{24}O_3N_2 + C_2H_5 \cdot OH + H_2O$  aus, die nach dem Trocknen bei 150° noch  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  enthalten. — Aus der fast farblosen Xylollsg. gewinnt man goldglänzende, rote Blättchen der Formel  $C_{25}H_{24}O_3N_2 + \frac{1}{2}C_8H_{10}$ , die sich bei 170—175° unter Verlust des Xylols in einen dunkelroten, amorphen Körper vom F. 210° umwandeln. — Durch  $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen des Chlorhydrats mit 3—5 Tln. Acetanhydrid und 1—2 Tropfen konz.  $H_2SO_4$  entsteht die *N'-Acetylverb.*,  $C_{27}H_{20}O_4N_2$ . Weisse Nadelchen aus Bzl. oder Xylol; F. 257—260°; ll. in HCl unter B. eines hellroten Salzes, das tannierte Baumwolle gelbstichig rot färbt; die Ausgiebigkeit dieses Farbstoffs ist ebenso groß, wie die der nicht acetylierten Verb., die Lichtechtheit geringer. — *N,N'-Diäthylrhodamin*, dargestellt nach DRP. 48731. — Chlorhydrat,  $C_{24}H_{23}O_3N_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Bräunlichrote, metallglänzende Nadeln aus HCl-haltigem W.; l. in A. mit roter Farbe; in h. W. unter teilweiser Dissociation l. — Die entsprechende Farbbase,  $C_{24}H_{23}O_3N_2 + H_2O$ , kristallisiert aus sehr verd. A. in bläulichroten, rhombischen Blättchen, die bei 170—180° wasserfrei werden und in eine olivgrüne, amorphe Masse übergehen; wl. in Bzl., leichter in Xylol. Aus letztgenanntem Solvens fällt eine dunkelrote, kristallinische M. der Zus.  $C_{24}H_{22}O_3N_2 + \frac{1}{2}H_2O$  aus, die bei 150—160° wasserfrei wird. — *N,N'-Diacetylverb.*,  $C_{28}H_{16}O_5N_2$ . Kleine, farblose Prismen aus Xylol-Lg.; F. 205°; ll. in Ä., A., Bzl., fast unl. in Lg.

Als *Aporhodamine* bezeichnen Vff. (nach Analogie der Aposafarine) die Monoaminoderivate des Fluorans; Abkömmlinge derselben können durch Kondensation der *m-Dialkylaminoxybenzoylbenzoesäuren* mit *p-Kresol* und seinen Homologen (DRP. 115 911) oder durch Einwirkung von Aminen auf Dichlorfluoran (DRP. 139 727) gewonnen werden. — Nach ersterem Verfahren haben Vff. das *m'-Methylaporhodamin* (IX.) dargestellt. — Chlorhydrat,  $C_{23}H_{20}O_3NCl + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Bräunlichrote Nadeln aus verd. HCl; verliert im Vakuum  $2\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ ; wird von sd. W., sowie durch Behandlung mit Alkalien in die farblose Base  $C_{23}H_{19}O_3N$  umgewandelt. Nadeln aus A., Ä. oder Bzl.; F. 197°; Prismen mit  $\frac{1}{2}C_8H_{10}$  aus Xylol, die bei 180—185° xylolfrei werden. — Die Nuancen der beschriebenen Verbb. variieren zwischen blautichigem und gelbstichigem Rot in der Abstufung: Tetraäthyl- → Tetramethyl- → Diäthylhomo- → *symm.* Diäthyl- → Acetylhomo- → Aporhodamin. Sämtliche Rhodamine färben in 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Lsg. tannierte Baumwolle rot, auf Seide zieht das Aporhodamin sehr schlecht. — Technisch wichtig ist nur das Tetraäthylderivat (*Rhodamin B*); das Methylderivat ist zu wl.; das Diäthylhomorhodamin u. das *symm.* Diäthylrhodamin sind, da zu schwach basisch, unbrauchbar, aber in Form ihrer Ester (*Irisamin*, *Rhodamin G*) von größerem technischem Wert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3516—27. 11/11. [9/10.] Mülhausen i. E., Chemieschule.)

STELZNER.

Robert Luther u. Fritz Weigert, *Über umkehrbare photochemische Reaktionen im homogenen System. Anthracen und Dianthracen.* (Z. f. physik. Ch. 51. 297; C. 1905. I. 1152.) Die  $K$ -Werte werden in ihrer Abhängigkeit von der Anthracenkonzentration in einem größeren Umfange bestimmt als bisher. Die Kurve zeigt kein Maximum, wie früher für möglich gehalten war. Bei großen Unterschieden in der Belichtung zeigen sich geringe Abweichungen von den früher gefundenen Gesetzmäßigkeiten in dem Sinne, daß die Wrkg. der Lichtintensität nicht streng proportional, sondern etwas geringer ist. Änderungen in der Stärke und Art des Rührens beeinflussen die Konzentration des Dianthracens nicht. Die Absorption des Lichtes in reinem Phenetol, Anthracen- und Dianthracenlsg. wird in der Weise gemessen, daß das Versuchsgefäß mit einem äußeren Gefäß umgeben wird, das die absorbierende Lsg. enthält. Das innere Gefäß (167°) dient als chemisches Photometer. Die Lichtabsorption in den äußeren Lsgg. (171°) ist sehr stark, aber nicht auffallend groß. Dianthracen absorbiert weniger als Anthracen. Das Lösungsmittel übt einen spezifischen Einfluß auf die Rk. aus. Untersucht werden Lsgg. in Bzl., Toluol, Xylol, Anisol und Phenetol.

Die WITTWER-NERNSTSche allgemeine Formulierung des photokinetischen Grundgesetzes  $v = K I C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots - K' C_1'^{n_1} C_2'^{n_2} \dots$  kann den experimentellen Befund im vorliegenden Fall nicht darstellen, selbst bei Berücksichtigung der üblichen Annahmen über Lichtabsorption, Diffusion etc. Vielmehr nähert sich mit wachsender Anthracenkonzentration die Dianthracenkonzentration einem konstanten Grenzwert. Die Vf. diskutieren die Annahme, daß die in jedem Moment gebildete Dianthracenmenge der chemisch absorbierten Lichtmenge proportional ist (VAN'T HOFF), finden aber, daß sie nur eine Spezialisierung der NERNST-WITTWERSchen Formulierung ist. — Die „Ordnung“, mit der sich ein lichtempfindlicher Stoff an einer photochemischen Rk. beteiligt, ist wahrscheinlich stets = 1. Dann kann das photokinetische Grundgesetz folgendermaßen ausgesprochen werden: Die pro Zeiteinheit in einem Volumenelement  $d\rho$  veränderte Menge eines lichtempfindlichen Stoffes  $A$  ist proportional der in derselben Zeit in diesem Volumenelement von  $A$  absorbierten Lichtmenge  $dL_A$ . Der Proportionalitätsfaktor  $K(B)^\beta$  ist von der Konzentration der übrigen lichtunempfindlichen Stoffe abhängig.

$$v(d\rho) = K dL_A (B)^\beta \dots - K^1 (C)^\gamma (D)^\delta \dots (d\rho).$$

Die photochemischen „Gleichgewichte“ sind stationären Charakters u. von den rein chemischen total verschieden. Namentlich kann die „Ordnung“ eine anomale sein. So kann man den experimentellen Befund (oberer Grenzwert der Dianthracenkonzentration) qualitativ erklären. Quantitativ indessen stimmen die Beträge des absorbierten Lichteffektes mit den Gleichgewichtskonzentrationen des Dianthracens unterhalb des Grenzwertes nicht überein. Um Befund und Theorie quantitativ zur Übereinstimmung zu bringen, wird die Existenz von absorbierenden Zwischenstoffen bei der Rk. angenommen. Die Annahmen von der Existenz minimaler Mengen von stark absorbierendem „Photoanthracen“ oder „Photodianthracen“ würden gleich gut zum Ziele führen. Beide Annahmen werden ausführlich diskutiert; sie sind einer experimentellen Prüfung zugänglich u. führen zu interessanten Konsequenzen und Analogien. In einem Anhang finden sich manche Rechnungen, deren Resultate im experimentellen Teile benutzt sind, ausführlich. (Z. f. physik. Ch. 53. 385–427. 20/10. [Juli.] Phys.-chem. Inst. Univ. Leipzig.) W. A. ROTH-Berlin.

## Physiologische Chemie.

P. Emile Weil, *Serumtherapie der Hämophilie.* Intravenöse Injektion von normalem menschlichem oder Ochsen Serum wirkt günstig auf die Koagulation des

Blutes von Hämophilien (cf. S. 1455). (C. r. d. l'Acad des sciences 141. 667—69. [23/10.\*])

RONA.

St. Bondzynski, St. Dombrowski und K. Panek, *Über die Gruppe von Stickstoff- und schwefelhaltigen organischen Säuren, welche im normalen Menschenharn enthalten sind.* Vor Jahren haben BONDZYŃSKI und GOTTLIEB (Centr. f. med. Wiss. 1897. Nr. 33), sowie BONDZYŃSKI und PANEK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2959; C. 1902. II. 1060) aus normalem Menschenharn N- und S-haltige SS. dargestellt, die Oxyproteinsäure und Alloxyproteinsäure genannt wurden. Die Vff. haben nun untersucht, ob neben diesen SS. noch andere zugegen sind; die Alloxyproteinsäure war früher durch Bleiessig gefällt, die Oxyproteinsäure aus ihrer Mutterlauge durch Quecksilbernitrat isoliert.

I. *Antoxyproteinsäure.* Sie befindet sich im Filtrat der Bleiessigfällung u. wird aus schwach essigsaurer Lsg. durch Mercuriacetat niedergeschlagen. Zur Darst. wird der Harn durch Kalk von  $P_2O_5$ , durch  $Ba(OH)_2$  von  $H_2SO_4$  befreit, dann durch  $CO_2$  von  $CaO$  und  $BaO$  und bei  $55^\circ$  eingeeengt. Nach freiwilliger Abscheidung von  $NaCl$  und anderen Salzen wird mit A.-Ä. extrahiert, der unl. Teil in W. gelöst u. mit Bleisubacetat versetzt. Der Nd. enthält Alloxyproteinsäure (s. sub. III.); aus seinem Filtrat wurde das Blei durch Soda gefällt und nach dem Ansäuern mit schwacher Essigsäure Hg-Acetat in  $20\%_{ig}$  Lsg. zugesetzt. Der entstandene reichliche, weisse Nd. enthielt die *Antoxyproteinsäure*, während durch Soda aus deren Filtrat die Oxyproteinsäure (s. sub. II.) abgeschieden wurde. Der aus saurer Lsg. gefällte Hg-Nd. wurde chlorfrei gewaschen, mit  $H_2S$  zerlegt, nach Vertreiben des  $H_2S$  abermals bei essigsaurer Rk. mit Hg-Acetat gefällt. Die abermals durch  $H_2S$  in Freiheit gesetzte S. wurde durch aufeinanderfolgende Behandlung mit  $Ba(OH)_2$  und  $CO_2$  in das in A. unl. Barytsalz verwandelt, das durch Lösen in W. und Wiederausfällen mit A. gereinigt wird. Weniger verlustreich ist die Verwandlung des Ba-Salzes mit  $NaSO_4$  in das Na-Salz, Ausfällung von geringen Cl-Mengen durch  $AgNO_3$  und Fällung des antoxyproteinsauren Silbers durch A. — Wie die Fällbarkeit durch Bleiessig lehrte, enthalten die so dargestellten Salze der Antoxyproteinsäure noch etwas Alloxyproteinsäure. Hiervon können sie durch fraktionierte Behandlung mit verd.  $H_2SO_4$  oder Oxalsäure getrennt werden, die zuerst die vermutlich schwächere Antoxyproteinsäure in Freiheit setzen; außerdem ist die freie Antisäure im Gegensatz zu den Salzen der Allosäure in A. l. Zum Ziel führt auch folgender Weg. Aus dem unreinen Ag-Salz wird mit  $H_2S$  die freie S. gewonnen, diese dann mit  $Pb(OH)_2$  digeriert, aus dem Filtrat das Blei mit Oxalsäure, diese durch  $Ba(OH)_2$  und dessen Überschuss durch  $CO_2$  entfernt. Durch Fällung mit A. entsteht dann das reine antoxyproteinsaure Ba, dessen Zus. N = 17,87; Ba = 27,59 ist, und aus diesen das reine antoxyproteinsaure Ag (C = 27,34; H = 3,11; N = 15,44; S = 0,39; Ag = 37,08), für die freie S. berechnet sich C = 43,21; H = 4,91; N = 24,40; S = 0,61; O = 26,33. — Zur Entscheidung der Frage, ob der geringe S-Gehalt wirklich der S. zukommt, wurde ein Präparat aus 120 l Harn ohne Anwendung von  $H_2S$  dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde aus dem Filtrat des Bleiessig-Nd. das Pb mit  $Na_2CO_3$  entfernt, dann mit  $H_2SO_4$  neutralisiert, in vacuo eingeeengt, mit  $H_2SO_4$  angesäuert, durch Extraktion mit Ä. von Essigsäure und durch Zusatz von A. von Alkalisulfaten befreit. Die alkoholische Lsg. wurde dann eingeeengt, durch Behandlung mit Baryt und  $CO_2$  ins Ba-Salz verwandelt, aus dem bei schwach saurer Lsg. mit starker Phosphorwolframsäure die Antoxyproteinsäure gefällt wurde. Aus der Phosphorwolframsäurefällung wurde mit Barytwasser das Ba-Salz bereitet und dieses dann noch einmal durch successive Behandlung mit  $H_2SO_4$ ,  $Pb(OH)_2$ , Oxalsäure und Barytwasser gereinigt. So resultierte ein Ba-Salz, das gleichfalls einen S-Gehalt von  $0,37\%$  besafs.

Die Alkalisalze der Antoxyproteinsäure sind in W. II., sie werden durch A. ölig gefällt. Die Erdalkalisalze sind gleichfalls in W. II. und werden durch A. als weiße Pulver niedergeschlagen. Ähnlich verhalten sich das Cd- u. Ag-Salz, letzteres ist lichtempfindlich. Hg-Nitrat und -Acetat fällen, ebenso Phosphorwolframsäure, doch ist der Nd. im Überschuss sowie in W. oder verd.  $H_2SO_4$  zll. Die Antoxyproteinsäure ist stark dextrogyr, sie gibt keine der bekannten Eiweißrk., wohl aber die EHRLICHsche Rk. mit Diazobenzolsulfosäure und die nach FRIEDENWALD mit p-Diazoacetophenon. Vermutlich ist sie Hauptträgerin dieser Rk. des Harns; der Schwefel ist wenigstens zum Teil durch Alkali abspaltbar.

II. *Oxyproteinsäure*. Ergiebiger als durch Fällung mit Soda aus dem Filtrat von Antoxyproteinsäure-Hg ist folgender Weg. Der Harn wird zum Sirup konz., mit A. und verd.  $H_2SO_4$  von Alkalisulfaten befreit, dann werden die rohen Ba-Salze hergestellt und deren Lsg. mit Bleiessig gefällt. Der Nd. enthält die Alloxypoteinsäure (s. sub III.). Das Blei wird sodann mit Soda entfernt und schließlich die Essigsäure mit Ä. extrahiert. Dann wurden wieder die Ba-Salze in bekannter Weise bereitet und mit Hg-Acetat + Soda ausgefällt. Durch Zerlegung mit  $H_2S$  und erneute Fällung mit Hg-Acetat unter Verwerfung des ersten bei saurer Rk. entstehenden Nd. und Wiederholung des Prozesses wurde die reine *Oxyproteinsäure* erhalten, deren Reinheitskriterium der negative Ausfall der Diazork. bildet. Das Ag-Salz hat die Zus.: C = 21,89; H = 2,71; N = 9,99; S = 0,62; Ag = 45,17; das Ba-Salz die Zus.: C = 25,39; H = 3,77; N = 11,13; S = 0,78; Ba = 30,70. Für die freie Oxyproteinsäure berechnet sich: C = 39,62; H = 5,64, N = 18,08; S = 1,12; O = 35,54. Die Verb. stimmt mit der früher von BONDZYŃSKI und GOTTLIEB erhaltenen gut überein, nur der S-Gehalt ist der größeren Reinheit wegen geringer. Die S. gibt außer einer schwachen MILLONschen Probe keine Eiweißrk. Sie ist auch nicht fällbar durch Phosphorwolframsäure, gibt auch keine Diazork. Die Salze entstehen wie die der Antisäure und sind denselben sehr ähnlich, nur die Ag-Verb. ist II. und empfindlicher.

III. Die *Alloxypoteinsäure* wird aus dem Bleiessigniederschlag wie folgt gewonnen. Durch fraktionierte Zerlegung mit Oxalsäure und Verwandlung in die Kalksalze werden zunächst die SS. der Oxyproteinsäuregruppe entfernt. Die aus dem Kalksalz über die Hg.-Verb. erhaltene freie S. erwies sich aber schließlich mit einer in Ä. I. S-freien, N-haltigen Verb. verunreinigt. Deshalb wurde vor der Bleiessigfällung eine Extraktion des angesäuerten Harnsirups mit Ä. eingeschaltet. Dann erhält man auf dem angegebenen Wege ein Ba- u. Ag-Salz der wahrscheinlich reinen Alloxypoteinsäure, für die selbst sich C = 41,33, H = 5,70, N = 13,55, S = 2,19, O = 37,23 berechnet. Den früheren Angaben ist hinzuzufügen, daß die Salze in A. wl. sind als die der Anti- u. Oxysäuren, während die freie S. in A. II. ist u. auch durch Ä. nicht aus der alkoh. Lsg. gefällt wird. Das Ba-Salz ist bemerkenswerterweise optisch-inaktiv.

IV. Neben der Alloxypoteinsäure findet sich im Bleiessigniederschlag noch eine Verb., die sich namentlich in den gefärbten Fraktionen der Hg-Salze anreichert. Sie steht in naher Beziehung zum Urochrom von THUDICHUM u. GARROD. Die Verb. wird durch Kupferacetat gefällt, wodurch sie sich von den Proteinsäuren unterscheidet. Der getrocknete Cu-Nd. hat die Zus. C = 36,76, H = 3,56, N = 9,72, S = 2,57, Cu = 20,10. Durch  $H_2S$  wird die S. aus dem Cu-Salz frei gemacht; sie ist braunrot gefärbt, gibt mit KOH schon in der Kälte, mit HCl in der Wärme  $H_2S$  ab. Die Verb. gibt mit Ba und Ag Salze ähnlich wie die Alloxypoteinsäure, wird aber zum Unterschied von Cupriacetat und FeCl<sub>2</sub> gefällt. Sie wirkt auf Oxydverb. von Cu u. Fe sowie auf Jodate stark reduzierend. Zweifellos steht sie in enger Beziehung zum leicht veränderlichen Harnfarbstoff.

Zum Schlusse weisen die Vff. darauf hin, daß die Uroprotsäure von CLOËTTA

(Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 40. 29; C. 97. II. 1154) u. die Uroferrinsäure von THIELE (Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 251; C. 1903. I. 727) ihren N- u. S-haltigen Säuren nahe stehen. CLOETAS durch einfache Behandlung mit Baryt und A. erhaltene Substanz ist ganz unrein, THIELES Prod. ein durch Ferrisalze oxydiertes und künstliche (durch die angewandte konz.  $H_2SO_4$ ) sulfuriertes Urochrom, bezw. dessen Begleiter. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 83—124; Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905. 477—91. Juli. 12/10. [10/8.] Krakau.) NEUBERG.

J. Ph. Staal, *Über das Chromogen des sogenannten Skatolrots im normalen Menschenharn*. Die Natur der nach Skatolzufuhr wie natürlich auftretenden, als „Skatolfarbstoffe“ bezeichneten Chromogene ist bisher unbekannt. Aus n. Harn läßt sich nach einem vor Jahren von STOKVIS angegebenen Verf. ein Chromogen isolieren, wenn man den mit Ammoniumsulfat gesättigten und filtrierten Harn mit Essigäther extrahiert. Durch Ausschütteln mit W. entfernt man aus dem Essigätherauszug das Indikan und vermischt dann mit  $MgCO_3$ . Nach 24 Stunden verdunstet man, nimmt mit h. A. auf, filtriert vom überschüssigen Magnesiumcarbonat ab, verdampft und löst von neuem in A. Derselbe hinterläßt ein braungelbes Pulver, das amorph ist und l. in W., A., Alkalien, SS., unl. in Ä., Chlf., Aceton. Die Lsgg. zeigen keinen Absorptionsstreifen. Trotz Konstanz der analytischen Daten ist die Mg-Verb. ein Gemisch, das bei der Zers. Essigsäure und Hippursäure liefert. Dagegen ergibt die Hydrolyse weder Schwefelsäure, noch Glucuronsäure; die Verb. selbst liefert weder durch Sublimation, noch Dest. oder bakterieller Zers. Indol oder Skatol. Auf Zusatz von  $HCl + KNO_2$  tritt namentlich beim Erwärmen Rotfärbung auf; der gebildete Farbstoff löst sich etwas in Essigäther, besser in Amylalkohol, nicht in Chlf. oder Ä. Der Farbstoff hat 2 Absorptionsstreifen, den einen im Anfang, den anderen (schwächeren) am Ende des Grüns. Beim Stehen scheidet sich ein fester Farbstoff aus, der anfangs rot ist, bald aber braun und in den genannten Solvenzien unl. wird und auch kein Absorptionsspektrum mehr liefert. — Die Mg-Verb. entsteht in einer Menge von 1 g aus 30—35 l Harn; analoge Prodd. erhält man auch mit  $BaCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $SrCO_3$  oder  $ZnCO_3$  und  $Cu(OH)_2$ ; erstere sind ganz unl., letztere stark veränderlich.

Das Chromogen des n. Harns ist also sicher kein Skatolderivat und führt seinen Namen nicht mit Recht; offenbar aber steht es dem Urorosein von NENCKI und SIEBER nahe. Auffallend ist, daß der Mg-Verb., obgleich sie ein Gemisch ist, eine konstante Zus. eigen ist, und daß das Präparat durch Solvenzien nicht in seine Bestandteile zerlegt werden kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 236—62. 21/10. [9/9.] Utrecht. Physiolog. Lab. d. Univ.) NEUBERG.

N. Tarugi, *Über einige Mittel zur Hydrazinbildung und über ihren Einfluss bei zoochemischen Analysen*. Veranlaßt durch die Mitteilung von SCHESTAKOW (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 1; C. 1905. I. 1227) berichtet Vf. über eine Harnprobe, die frisch (bis 2 Stunden alt) FEHLINGSche Lsg. nicht reduzierte; wiederholt filtriert bläute dieselbe, obwohl eiweiß- und eiterfrei, stark Guajakharztinktur, verlor aber diese Eigenschaft, 5 Sekunden auf  $70^\circ$  erhitzt und dann rasch abgekühlt, und gab nunmehr die Farbenrk. erst nach Zusatz von  $H_2O_2$ . Zum Kochen erhitzt, reagierte sie überhaupt nicht mehr, weder direkt, noch nach Zusatz von Oxydationsmitteln. Nach 10stünd. Stehen bei gewöhnlicher Temperatur reduzierte derselbe Harn FEHLINGSche Lsg., gab aber keine Rk. mit Guajakharztinktur, auch nicht nach Zusatz von  $H_2O_2$ . Dieses Verhalten deutet auf die Ggw. einer Oxydase im Harn (vgl. Vf., Gaz. chim. ital. 33. II. 216; C. 1904. I. 217), unter deren Einfluß der Harnstoff sich unter bestimmten Bedingungen in  $CO_2$  u. Hydrazin spalten kann, das dann reduzierend wirkt. Zur Bestätigung dieser Auffassung hat Vf. auf

die Fl. von HAGER, SACHSSE u. KNAPP, bereitet nach den Angaben im FRESENIUS, Quantitative Analyse (französische Ausgabe, 7. Auflage, 2. 1090) bei Ggw. von Harnstofflösungen Oxydationsmittel (Hypochlorite, Persulfate) und Oxydasen-extrakte pflanzlichen wie tierischen Ursprungs einwirken lassen und dabei ebenfalls Reduktionswirkungen bemerkt, die durch Hydrazinbildung infolge Oxydation von Harnstoff zu erklären wären. Jedenfalls mahnen diese Beobachtungen zur Vorsicht bei zoochemischen Unterss. (Boll. Chim. Farm. 44. 589—95. September. [10/7.] Pisa. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Arnaldo Minozzi und Ugo Viviani, *Kann man nach Carbonsäureklystieren im Blute der Vergifteten die Carbonsäure nachweisen?* Wie fünf Verss. an Hunden zeigen, kann man nach Injektion einer 1—3%igen Phenollsg. per rectum die Carbonsäure auch noch nach 4 Stunden im Herzblut nachweisen. Injiziert wurden 140 cem bis zu einem Liter der Lsg. Die gefundenen Phenolmengen betragen 0,031, 0,022, 0,027, 0,0006% des Blutgewichts. (Il Cesalpino 1905. Juli. Arezzo. Sep. v. Vff. 6 Seiten. 27/10.) RONA.

E. S. London u. A. Th. Sulima, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper. II. Mitteilung. Eiweißverdauung im Magendarmkanal.* Mit der jüngst (S. 1275) angegebenen Methodik haben die Vff. das Verhalten von gekochtem und rohem Hühnereiweiß (je 200 g) bei den entsprechend operierten Hunden untersucht. I. Gekochtes Eiweiß. Die Magenentleerungen nehmen von Stunde zu Stunde ab, ca. 87% der Verdauungsprodd. verlassen den Magen innerhalb der ersten 2 Stunden, 68% schon in der ersten Stunde. Im Mageninhalt findet man die verschiedenen Albumosen, in den Magenentleerungen aber Peptone; allem Anschein nach wird eine möglichst weitgehende Umwandlung in Peptone angestrebt. Im Magen selbst findet keine Eiweißresorption statt; im Duodenum werden nur geringe Quantitäten (2%), im ersten Jejunumabschnitt dagegen 17—22% resorbiert. Im Ileum sind nur noch Spuren unverdauten Eiweißes vorhanden.

II. Von rohem Eiereiweiß werden 88% des koagulierbaren Proteins durch den Pylorus befördert, daneben entstehen Albumosen und Peptone, der Magen selbst resorbiert auch von ungekochtem Eiweiß nichts, im Duodenum gelangt ein merklicher Teil der Abbauprodd. zur Resorption; in der Strecke vom Pylorus bis zum Coecum gelangen 12% der Nahrungssubstanz zur Resorption. (Z. f. physiol. Ch. 46. 209—35. 21/10. [1/9.] St. Petersburg. Abt. f. allgem. Pathol. des K. Inst. f. experim. Medizin.) NEUBERG.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Dreser, *Über die Beeinflussung eines einfachen Lebensvorgangs durch einen Arzneistoff.* Mathematische Behandlung des Einflusses von steigenden Prozentgehalten salicylsauren Natriums auf die CO<sub>2</sub>-Entw. der Hefe. (Elektrochem. Ztschr. II. 739—41. 27/10. Vortrag geh. auf der 12. Hauptversammlung der deutsch. Bunsen-Gesellschaft. 2/6.) RONA.

Henri Van Laer, *Über einige durch Borate erzeugte Koagulationserscheinungen (Agglutination der Hefe).* Beim Studium der Erscheinung, daß eine wss. Aufschlammung von *Presshefe* durch Boraxlsg. in Klumpen zusammengeballt wird, wurde folgendes beobachtet: Die Wrkg. des Borax ist nicht physiologischer Natur; sie tritt auch bei getöteter Hefe ein. Sie ist daher wesentlich verschieden von der von BARENDRICHT (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 7. 623; C. 1901. II. 818) studierten Agglutination durch verd. SS. Infolge sehr intensiver B. von S. löst sich

das Koagulum von nicht abgetöteter Hefe wieder auf, und zwar um so schneller, je geringere Dosen von Borax zu seiner Erzeugung nötig waren. Überschufs von Borax bezw. Zugabe von etwas Soda verhindert die Dekoagulation. Zur Best. der kritischen Dosis (die zur Koagulation nötige Menge ist bei verschiedenen Hefen ungleich und bei Bierhefe erheblich gröfser wie bei Bäckerhefe) verwendet Vf. eine Lsg. von 6,736 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  in 1 l, von der um  $\frac{1}{10}$  ccm steigende Mengen zu je 10 ccm einer Aufschwemmung von 250 g gepresster Hefe in 500 ccm W. gegeben werden. Weitgehende Verdünnung der Boraxlsg. erschwert die Erkennung des Koagulationspunktes, eine  $\frac{1}{300}$ -n. Lsg. wirkt nicht mehr koagulierend. Ein Gewichtsteil  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  vermag bei der angegebenen Verdünnung 68—546 Tle. Hefe zu koagulieren. Die Wrkg. des Borax tritt fast augenblicklich ein. Eine bei 100° getötete und wieder abgekühlte Hefe erfordert weniger Borax als die gleiche Hefe bei 100°, jedoch mehr als die frische Hefe. Tote Hefe dekoaguliert nicht. Erniedrigung der Temperatur erhöht die Boraxwrkg. Wie die Diastasen besitzt die koagulierende Wrkg. des Borax Hemmungs- und Hilfsstoffe. Metallsalze, welche durch Borax gefällt werden,  $\text{MgSO}_4$ , verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhöhen die kritische Dosis, NaOH verringert sie. Die neutralen Chloride von Ca, Ba, Sr wirken wenig oder garnicht ein, nur bei Hefen, die sich durch Borax allein nicht koagulieren lassen, wirken sie günstig. NaCl scheint in geringen Mengen ohne Einfluss zu sein. Die Borate von  $\text{NH}_4$ , K, Li, Ba, Ca, Mg, die mehr oder weniger alkal. sind, wirken wie Borax, nicht dagegen die von Ni, Al, Zn, Pb, Cu, Ur, Bi.

Bezüglich der Wrkg. auf verdünntere Hefenaufschwemmungen, wie oben angegeben, wurde gefunden, dafs die Dosen, die zur Koagulation gleicher Volumina verschiedener Verdünnungen notwendig sind, innerhalb gewisser Grenzen den Quadraten der Zellendistanz proportional sind. Jenseits einer gewissen Verdünnungsgrenze, die bei Bierhefen schneller erreicht wird, als bei Bäckerhefen, tritt überhaupt keine Koagulation mehr ein. Ein durch Borax erzeugter Hefeklumpen löst sich daher durch einfache Verdünnung dekoagulieren. Ganz analoge Eigenschaften wie Boraxlsg. zeigte auch eine Lsg. von *Natriumaluminat*. (Bull. de la Soc. chim. de Belgique 19. 31—47. 27/4.)

MACH.

Adrian John Brown, *Die Einflüsse, welche die reproduktiven Funktionen von Saccharomyces Cerevisiae regulieren*. Vf. hat früher beobachtet, dafs eine kleine Aussaat von Hefezellen sich in einer Nährflüssigkeit bei Anwesenheit einer ausreichenden Nahrungsmenge nur bis zu einer konstanten Zahl von Zellen vermehrt, deren Höhe vom Volumen der Fl. abhängt, aber unabhängig von der im Überschufs vorhandenen Nahrungsmenge ist. Die Verss. des Vfs. zeigen, dafs die Vermehrung der Hefezellen unter anaeroben Bedingungen durch die Menge des ursprünglich vorhandenen Sauerstoffs bedingt und beeinflusst wird. Das Aufhören der Vermehrung unter den gewöhnlichen Verhältnissen der Gärung trotz des vorhandenen Nahrungsüberschusses erklärt sich aus der Erschöpfung des stimulierend wirkenden Sauerstoffs. Ebenso erklärt sich, dafs die Vermehrung zuerst sehr schnell vor sich geht, dann aber bald sehr langsam wird, sowie dafs gar keine Vermehrung vor sich geht, wenn man in ein gewisses Fl.-Vol. von Anfang an eine gröfsere Menge von Zellen einsät, als dem vorhandenen Sauerstoff entspricht. (Proceedings Chem. Soc. 21. 225; J. Chem.Soc. London 87. 1395—1412. September. Birmingham. Univ.)

POSNER.

G. Chabot, *Das Gärvermögen der Bäckerhefe*. Zur Klärung der noch vielfach ungenauen Auffassungen über das Gärvermögen der Hefe und über die gesamte Arbeit, die die Hefe unter den ihr gebotenen Bedingungen (speziell bei der *Brotbereitung*) leistet, sowie zur Anbahnung einer exakten Best. des Gärvermögens gibt Vf. unter Berücksichtigung der neueren Arbeiten eine eingehende Darst. von dem



Wesen und der Natur des Gärvermögens (für die Praxis, bei der noch das Zeitmoment zu berücksichtigen ist, besser mit „Gärenergie“ nach SCHÜTZENBERGER oder mit „Triebkraft“ nach MAERKER zu bezeichnen), von den Ursachen, von denen das Gärvermögen abhängig ist, von den Faktoren, welche es beeinflussen, und von der Best. des Gärvermögens. (Bull. de la Soc. chim. de Belgique 18. 351—63. 2/3. und 416—30. 27/3.)

MACH.

## Technische Chemie.

Fritz Krull, *Reinigungs- und Kühlapparat für Hochofengase, System Bian*. In einem liegenden, ca. zur Hälfte mit W. gefüllten Blechcylinder rotieren auf einer Längsachse befestigte, aus einem mit Drahtgeflecht überzogenen Eisengerippe bestehende Scheiben. Der auf die erste Scheibe treffende heiße Gasstrom verdampft die darauf befindliche dünne Wasserschicht, dann ebenso die zweite etc. Von einer bestimmten Stelle ab ist dann das Gas nicht mehr heiß genug, das W. zu verdampfen; es erfolgt im Gegenteil Kondensation des im Gasstrom enthaltenen Wasserdampfes, wodurch die Staubteilchen mit niedergedrückt werden. (Österr. Z. f. Berghütt. 53. 533—35. 14/10. Paris.)

BLOCH.

Karl Elbs, *Nichtbleiakkulatoren*. Von den beiden in den letzten Jahren bekannt gewordenen Nichtbleiakkulatoren liegt bis jetzt nur der eine, der JUNGNER-EDISONsche, in technisch betriebsfähiger Ausführung vor. Dieser beruht auf dem stromliefernden Vorgang:  $\text{Fe} + 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{Ni}(\text{OH})_3$ . Als Elektrolyt dient KOH, welche keine Rolle bei diesem Vorgange spielt. Die Eisen- elektrode muß eine ganz bestimmte Vorbehandlung erfahren, damit sie nicht in der konz. Kalilauge passiv wird. Leicht angreifbares Eisen erhält man durch Glühen von Eisenfeile an der Luft, Reduktion im Wasserstoffstrom und kathodische Polarisation in Kalilauge. Nur die Oberfläche dieses Präparats wird bei abwechselnder Ladung und Entladung angegriffen; der Betrag der tatsächlich aktiven M. wird vergrößert durch Pressen eines Gemenges von Eisen und Graphit. Es konnte weder chemisch, noch mikroskopisch sicher festgestellt werden, ob bei der Ladung eine zweiwertige oder mehrwertige Verbindungsstufe des Fe entsteht. Da erst bei der nachträglichen Oxydation durch Luftsauerstoff die gelbbraune Farbe des Ferrihydroxyds auftritt, so hat sich zunächst vermutlich nur  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  gebildet. Die positive Platte enthält sicher  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ , ein höheres Ni-Oxyd wurde nicht nachgewiesen. Bei beiden Platten ist der Nutzeffekt unvollkommen, da schon vor Beendigung der Oxydation, bezw. Reduktion Gase auftreten. Die Verwendung von Co anstatt von Ni ist nicht angängig, weil dessen Hydroxyde in KOH ziemlich l. sind. (Z. f. Elektrochemie 11. 734—35. 27/10. [2/6.\*] Gießen.)

SACKUR.

Gräfenberg, *Über Nichtbleiakkulatoren*. In Ergänzung des vorst. Ref. gibt Vf. Einzelheiten über die technische Darst. des Jungnerakkumulators, wie sie von den Kölner Akkulatorenwerken in Kalk ausgeführt wird. Das Gesamtgewicht einer Zelle beträgt 2,75 kg. Bei vierstündiger Entladung gibt sie 35 bis 40 Ampèrestunden von im Mittel 1,23 Volt, d. h. 10—18 Wattstunden pro kg Gewicht. Die Ruhespannung des Akkulators beträgt 1,35 Volt, doch muß er mit beträchtlich höherer Spannung aufgeladen werden. Bei der Entladung sinkt die Klemmenspannung um etwa 20%. Verfolgt man den Fortgang der Entladungen der Einzelelektroden mit einer Normalelektrode, so zeigt die Fe-Elektrode zwei Entladungsstufen, von denen die eine bei rund 1,2, die andere bei 0,9 Volt verläuft, die Ni-Elektrode besitzt nur eine Stufe. Bei Annahme der Reaktionsgleichung von ELBS besitzt die Ni-Elektrode einen Ausnutzungskoeffizienten von 75%, die Fe-

Elektrode nur von 10%. Die Abnahme der Kapazität mit zunehmender Entladungsstromdichte ist gering, der Ni-Fe-Sammler eignet sich daher besonders für große Belastung. Da bei der Ladung frühzeitig Gasentw. eintritt, ist es unmöglich, das Ende der Ladung messend festzustellen. Daher ist die Best. des Nutzeffekts schwierig. Führt man dem Akkumulator nur die bei der Entladung entnommene Elektrizitätsmenge zu, so beträgt sein Wirkungsgrad 95% in Ampèrestunden und 65% in Wattstunden. In der Praxis wird man kaum einen höheren Effekt als 40% Wattstunden erzielen, da sich ein starkes Überladen schwer vermeiden läßt. Gegen Stromstöße, Kurzschlüsse, falsches Laden ist der Ni-Fe-Sammler ziemlich unempfindlich. Bei 200 Entladungen verliert er etwa 17% seiner Kapazität. Die Preisfrage ist noch nicht definitiv entschieden. (Z. f. Elektrochemie 11. 736—39. 27/10. [2/6.\*])

SACKUR.

F. Wüst und C. Geiger, *Beiträge zur Kenntnis der zwei Kohlenstoffformen im Eisen „Temperkohle“ und „Graphit“*. Über das Wesen der *Temperkohle* bestehen drei Annahmen; sie wird betrachtet a) als Carbid (LEDEBUR), b) als eine Modifikation des Graphits (JAMES) und c) als selbständiger, amorpher, reiner Kohlenstoff (WÜST und JÜPNER). Ihre B. erfolgt nach Verss. der Vf. an zwei weissen Eisensorten in geringen Mengen schon bei niedrigerer Temperatur in der Weise, daß zwischen Temperatur und Zeitdauer des Glühens ein umgekehrtes Verhältnis besteht. Die Hauptmenge an *Temperkohle* bildet sich plötzlich, sobald eine gewisse von der Menge der im betreffenden Roheisen enthaltenen Fremdkörper abhängige Temperatur erreicht ist. Je höher die Temperatur bis in die Nähe des F. gesteigert wird, um so größer ist diese augenblickliche Entstehung der *Temperkohle*. Hat sich *Temperkohle* einmal gebildet, so wird deren Gehalt durch längeres Glühen bei derselben Temperatur nur unbedeutend erhöht (Gleichgewichtszustand). Eine rasche oder langsame Abkühlung der geglühten Probe ist nicht von großem Belang auf den Gehalt an *Temperkohle*, dagegen wird das Gefüge und die Festigkeit durch rasche Abkühlung beeinträchtigt. Enthält ein Gußstück bereits durch Glühen gebildete Mengen von *Temperkohle*, so kann deren Gehalt durch nochmaliges Glühen um so mehr gesteigert werden, je mehr die betreffende Temperatur einem bestimmten Punkt sich nähert. Beim Abschrecken des Eisens verschwindet die *Temperkohle* nicht. Sie kann demgemäß nach den gegenwärtigen Anschauungen über das Eisencarbid  $Fe_3C$  nicht als Bestandteil eines solchen betrachtet werden. Die *Temperkohle* wie der Graphit werden, entgegen den bisherigen Ansichten, weder durch reinen, trockenen Wasserstoff, noch Stickstoff vergast. Der *Temperprozess* kann nur durch sauerstoffabgebende Körper bewirkt werden. Der Graphit ist sowohl durch Kohlensäure und Wasserdampf, als auch durch Eisenoxyd vergasbar; er verhält sich demnach auch in dieser Beziehung genau wie die *Temperkohle*. (Stahl u. Eisen 25. 1134—39. 1/10. u. 1196—1202. 15/10. Aachen.)

ROTH-Breslau.

F. Willy Hinrichsen u. Tosio Watanabe, *Über die Abscheidung von Silber aus Schwefelsilber bei Gegenwart von Quecksilber*. Bei dem besonders in Amerika üblichen Amalgamierungsverf. zur Entsilberung von Erzen, rührt man die feingepulverten Erze mit W. und NaCl innig an, gibt ein Gemenge von Ferri- u. Cuprisalzen (*Patioprozess*), bezw. Cuprosalzen (*Kröhnkeprozess*) und Hg zu und mischt die M. längere Zeit gut durch. Das sich abscheidende Ag bildet mit dem Hg ein Amalgam, aus dem das Hg abdestilliert wird (vgl. KRÖHNKE, Methode zur Entsilberung von Erzen, Stuttgart, ENCKE, 1900. S. 22 ff.). Nach KRÖHNKE sind die in Betracht kommenden Faktoren die chemische Umsetzung zwischen den Erzen und dem  $CuCl_2$ , bezw.  $Cu_2Cl_2$ , und die galvanische Einw. der Metalle selbst oder ihrer Amalgame auf das  $Ag_2S$ . Die Umsetzung des  $Ag_2S$  mit dem  $CuCl_2$  verläuft

wahrscheinlich in folgender Weise:  $\text{CuCl}_2$  gibt mit  $\text{Ag}_2\text{S}$  unter Abscheidung von  $\text{S}$   $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{AgCl}$ ; das  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  vermag wegen seiner Löslichkeit in  $\text{NaCl}$ -Lsg. noch 2 Mol.  $\text{Ag}_2\text{S}$  zu entschwefeln; das  $\text{AgCl}$  geht in Lsg. und gibt bei der galvanischen Einw. der freien Metalle oder deren Amalgame im überschüssigen  $\text{Hg}$  l.  $\text{Ag}$ . Bezüglich der galvanischen Wrkg. steht das  $\text{Zn}$  dem  $\text{Cu}$  nach, wahrscheinlich, weil das  $\text{ZnCl}_2$  das  $\text{AgS}$  nicht in  $\text{AgCl}$  überzuführen vermag. Die Wrkg. des  $\text{Hg}$ , das  $\text{Ag}_2\text{S}$  auch in geringem Grade zu zersetzen vermag, beruht vor allem auf seinem Lösungsvermögen für das  $\text{Ag}$ . — Vff. studieren hauptsächlich die Rolle des  $\text{Hg}$  hierbei und die möglichen *Gleichgewichte in dem System  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Hg}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$*  auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse, ferner die beim vollständigen oder teilweisen Ersatz des  $\text{Hg}$  durch andere Metalle und des  $\text{NaCl}$  durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{KCN}$  stattfindenden Rkk. und die die Vorgänge beeinflussenden EMKK.

Von binären Systemen kommen in Betracht  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{NaCl}$ ;  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Hg}$ ;  $\text{Hg}-\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Hg}-\text{NaCl}$ ;  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ . Die Löslichkeit von  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{Hg}$  in  $\text{W}$ . ist praktisch = 0; mit festem  $\text{NaCl}$  setzen sich beide Substanzen praktisch ebenfalls nicht um; das Gleichgewicht zwischen  $\text{NaCl}$  u.  $\text{H}_2\text{O}$  ist durch die Löslichkeits- und Gefrierkurve festgelegt, so daß nur die Umsetzung zwischen  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{Hg}$  zu untersuchen bleibt. Festzustellen ist der Einfluß der relativen Konzentrationen der beiden Komponenten, der Temperatur und der Zeit auf die Rk. Die in einem Schüttelthermostaten (Beschreibung s. Original) vorgenommenen Verss. ergaben, daß  $\text{Hg}$  merkliche Mengen  $\text{Ag}$  aus dem  $\text{Ag}_2\text{S}$  abzuschcheiden vermag (Mengenverhältnis 11,5 g  $\text{Hg}$  : 1 g  $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Die Ausbeute an  $\text{Ag}$  wächst mit der Schütteldauer; Temperatursteigerung von 15 auf 40° scheint nur von geringem Einfluß zu sein. Wendet man statt  $\text{Hg}$   $\text{Zn}$ -Amalgam an, so erhält man bei 40° eine zähe M., indem sich anscheinend beide Komponenten vollständig mischen.

Die zu untersuchenden ternären Systeme sind:  $\text{Hg}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Hg}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ . Das vierte mögliche System  $\text{Hg}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{NaCl}$  fällt fort, da eine Beeinflussung des Gleichgewichtes zwischen  $\text{Hg}$  und  $\text{Na}_2\text{S}$  durch festes  $\text{NaCl}$  nicht zu erwarten ist. — Beim Schütteln von gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lsg. mit  $\text{Hg}$  entstehen weder bei Zimmertemperatur, noch bei längerem Kochen merkliche Mengen von Kalomel. Auch die Umsetzung von  $\text{Ag}_2\text{S}$  mit  $\text{NaCl}$ -Lsg. unter B. von  $\text{AgCl}$  ist wegen des geringen Löslichkeitsprod. von  $\text{Ag}_2\text{S}$  nur in geringem Grad möglich. Die Vff. konnten bei Zusatz von  $\text{Ag}_2\text{S}$  zu einer  $\text{NaCl}$ -Lsg. (264 g  $\text{NaCl}$  im l) keine Beeinflussung der Leitfähigkeit konstatieren; dagegen liefs sich in 20%ig.  $\text{NaCl}$ -Lsg. nach dem Filtrieren eine kleine Menge  $\text{Ag}_2\text{S}$  durch  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  ausfällen. Der Umsetzung zwischen  $\text{Hg}$  und  $\text{Ag}_2\text{S}$  (s. o.) wirkt anscheinend die Ggw. von  $\text{H}_2\text{O}$  entgegen, da dieses System sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 40° geringere Mengen  $\text{Ag}$  liefert als bei Abwesenheit von  $\text{W}$ .; Temperaturerhöhung steigert jedoch in diesem Falle die Ausbeute beträchtlich. Bei Anwendung von  $\text{Zn}$ -Amalgam an Stelle von  $\text{Hg}$  entsteht kein  $\text{Ag}$ -Amalgam.

Bei der Unters. des quaternären Systems  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Hg}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$  (11,5 g  $\text{Hg}$ , 0,5 g  $\text{Ag}_2\text{S}$ , 44 ccm der betr. Lsg.; Temperatur 14 u. 40°) ergab sich, daß die Umsetzung durch steigenden  $\text{NaCl}$ -Gehalt der Lsg. begünstigt wird; auch Steigerung der Temperatur erhöht die Ausbeute. Die Resultate dieser Unters. veranschaulichen die Vff. durch eine Tabelle und Diagramme.

Zur Prüfung der *galvanischen Einw. von  $\text{Zn}$  auf  $\text{Ag}_2\text{S}$*  wurde ein  $\text{Ag}$ -Blech durch kurzes Eintauchen in warme  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lsg. oberflächlich mit  $\text{Ag}_2\text{S}$  überzogen und in  $\text{NaCl}$ -Lsg. mit einem  $\text{Zn}$ -Stab kurz geschlossen (KRÖHNKE), wobei sich sofort auf dem  $\text{Zn}$ -Stab  $\text{Ag}$  unter B. von  $\text{ZnS}$  abschied. Daraufhin untersuchten die Vff. die Wirkung von  $\text{NaCl}$ -Lsg. auf ein Gemisch von  $\text{Ag}_2\text{S}$  u.  $\text{Hg}$ , dem 1 g  $\text{Zn}$ -Amalgam mit 14%  $\text{Zn}$  beigemischt war. Bei diesem System wird ebenfalls die Ausbeute an  $\text{Ag}$  durch größere Konzentration der  $\text{NaCl}$ -Lsg. und durch Tempe-

ratursteigerung merklich verbessert. Bei Zimmertemperatur liegen alle mit Amalgam erhaltenen Werte höher als die mit Hg allein gefundenen, während bei 40° ein Ansteigen der Werte zu Gunsten des Zn-Amalgams erst bei höherer NaCl-Konzentration eintritt. In reinem W. wirkt Zn-Amalgam auf  $\text{Ag}_2\text{S}$  nicht merklich ein, da es sich sofort unter B. von  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  zersetzt. — Die Spannung zwischen Zn u.  $\text{Ag}_2\text{S}$  beträgt in 20%ig. NaCl-Lsg. bei Zimmertemperatur 0,965 Volt, die des Fe unter gleichen Bedingungen 0,36—0,44 Volt; dementsprechend scheidet Fe in NaCl-Lsg. aus  $\text{Ag}_2\text{S}$  kein Ag ab. Im Gegensatz zu seiner Unwirksamkeit in NaCl-Lsg. begünstigt Fe jedoch die Umsetzung zwischen Hg und  $\text{Ag}_2\text{S}$  bei Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder KCN in hohem Mafse. Die Vff. führen diesen Widerspruch darauf zurück, daß die Umsetzungen zwischen  $\text{Ag}_2\text{S}$  u. Hg außer von der chemischen u. galvanischen Einw. der Substanzen auch noch von dem Verhältnis der Oberflächenspannungen, d. h. der Art der Berührung, also von rein mechanischen Bedingungen abhängt. Beim Schütteln von Hg mit NaCl-Lsg. zerfällt es in kleine Kügelchen, während es unter KCN-Lsg. eine zusammenhängende, glatte Oberfläche zeigt. Durch die Verringerung der Adhäsion des Hg durch NaCl-Lsg., bezw. durch W. erklärt sich auch die Tatsache, daß sich Hg u.  $\text{Ag}_2\text{S}$  bei Ggw. von W. in viel geringerem Grad umsetzen als ohne W. Bei der Einw. von Zn-Amalgam auf  $\text{Ag}_2\text{S}$  in NaCl-Lsg. steigt die Ag-Ausbeute mit dem Zn-Gehalt, da mit zunehmender Zinkkonzentration die Tendenz des Hg, in einzelne Kügelchen zu zerfallen, abnimmt. Auch die Vermehrung der Hg-Menge wirkt in gleichem Sinne durch Vergrößerung der Berührungsfläche.

Bei der Entsilberung des  $\text{Ag}_2\text{S}$  durch Fe in KCN-Lsg. ist die Ag-Ausbeute der Konzentration des KCN proportional. Die geringe Spannung zwischen Fe u.  $\text{Ag}_2\text{S}$  in 0,2%ig. KCN-Lsg. spielt wahrscheinlich keine wesentliche Rolle; die Wirkung des Metallbleches ist in erster Linie auf die mechanische Durchmischung der Komponenten beim Schütteln zurückzuführen, da man bei Ersatz des Fe durch ein gleichgroßes Glasblättchen fast dieselben Resultate erzielt.

Die Ergebnisse der Unterss. sind also folgende: Die aus  $\text{Ag}_2\text{S}$  durch Hg bei Ggw. von NaCl-Lsg. abgeschiedene Ag-Menge ist der Konzentration des NaCl und der Temperatur proportional und wächst mit der Hg-Menge; Zn-Zusatz verbessert die Ausbeute, Fe ist in NaCl-Lsg. unwirksam; in KCN-Lsg. ist das Umgekehrte der Fall. Die Oberflächenspannung spielt neben der chemischen und galvanischen Einw. eine wichtige Rolle. (Festschrift zum 70. Geburtstag v. ADOLF WÜLLNER. S. 214—26. 13/6. Aachen. Techn. Hochschule.) BLOCH.

**A. Gröger**, *Technische Neuerungen auf dem Gebiete der Zuckerindustrie*, enthaltend Fortschritte in den Verff. und App. der Saftgewinnung, Saftreinigung, Verdampfung u. Verkochung, Verarbeitung der Füllmasse, in der Kenntnis der Nachprodd., in der Darst. von Konsumzucker, im Kesselhausbetrieb, in der Abwasserreinigung und in diversen für den äußeren Betrieb wichtigen Einrichtungen. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 30. 36—52. Oktober. Prerau.) BLOCH.

**Otto Bismar**, *Über die Einwirkung oxydierender Agenzien auf Zuckerlösungen und Zuckersäfte mit Hinsicht auf praktische Gesichtspunkte*. In einer Reihe von Verss. stellte Vf. fest, daß eine Anzahl Oxydationsmittel für die Reinigung von Fabrikzuckersäften von großem Werte sein können, indem sie sowohl die organisch-sauren Nichtzuckerstoffe als auch die färbenden Melassebildner abbauen oder zerstören, ohne daß eine Inversion oder Zers. des Zuckers eintritt. *Unterechlorige Säure* übt eine nachweisbar oxydierende Wrkg. auf reine Zuckerlsgg. wie auf Zuckersäfte, Sirupe aus. Die 1. Doppelverbh. des Kaliumsaccharates und des organisch-sauren (oxals., weins., apfels., bernsteins., ameisens.) Kaliums gaben nach Behandlung mit

kleinen Mengen der reinen wss.  $\text{HOCl}$   $\text{CO}_2$ . Dafs die  $\text{CO}_2$ -Entw. nur von der Oxydation des organischsauren Kaliums herrührt, zeigen besondere Verss. an wss. Lsgg. von reiner *Weinsäure* u. *Äpfelsäure* und deren Kaliumsalze, deren optische Drehung vor und nach der Behandlung mit wss.  $\text{HOCl}$  polarimetrisch bestimmt wurde. Die im Verhältnis zur Polarisationsabnahme geringe  $\text{CO}_2$ -Entw. wie das Auftreten aldehydartigen Geruches weisen jedoch auf keinen glatten Verlauf bei dieser Oxydation hin. — Die anfängliche Rechtsdrehung der Lsg. von apfelsaurem Kalium ging bei Behandlung mit  $\text{HClO}$  bei einigen Verss. in eine Linksdrehung über. — Die bei der Oxydation der Zuckersäfte auftretende Entfärbung liefs sich auf eine Zerstörung der in den Säften vorhandenen stark gefärbten Substanzen kolloidalen Charakters, Karamel etc. zurückführen; die Entfärbung des kolloidalen Nichtzuckers trat sowohl in alkalischer, neutraler als saurer Lsg. ein. — Um den Reinigungseffekt und die Zerstörung der Melassebildner direkt an Zuckersäften zu prüfen, wurden bestimmt 1. die D. (pyknometrisch), 2. Polarisation, 3. Alkalität (gegen Phenolphthaleïn), 4. Wassergehalt, 5. Sulfatasche, 6. Kalkgehalt, 7. Farbe, mittels des STAMMERSCHEN Farbenmafses, 8. der organische Nichtzucker. Die in Tabellen niedergelegten Resultate zeigen eine deutliche Zunahme des Reinheitsquotienten, Abnahme des organischen Nichtzuckers und der Farbe der Säfte. Die mit  $\text{HClO}$  behandelten und gereinigten Säfte zeigen gegenüber dem ursprünglichen eine geringere Viskosität. — Geschah die Zugabe des  $\text{HClO}$  zu einer vorher alkal. gemachten Zuckerlsg. und wurde dann mit  $\text{CO}_2$  bis auf 0,005—0,003  $\text{CaO}$  aussaturiert, so konnte bei 30, 50 und 60° selbst nach mehrstündigem Stehenlassen keine Inversion konstatiert werden. — Die schwierige Beschaffung reiner wss.  $\text{HClO}$  weist auf die Anwendung ihrer Salze, speziell des Chlorkalks hin. — Vers. über Einw. kleiner Mengen *Chlorkalks* auf unreine, alkal. Zuckerlsgg. unter gleichzeitiger Saturation mit  $\text{CO}_2$  auf eine Alkalität von 0,005, ergaben ganz ähnliche Resultate wie bei der Anwendung von  $\text{HClO}$ . — Saturation mit  $\text{SO}_2$  gab meist noch günstigere Resultate. — Verss. über die Wrkg. eines Chlor- $\text{CO}_2$ -Stromes auf den alkal. Sirup sind noch nicht abgeschlossen. — Ähnlich wie  $\text{HClO}$  u. ihre Salze wirken die Salze der *Übernangansäure*. Vers. mit 2% Calciumpermanganatlsg. auf Zuckersäfte und darauffolgende Saturation mit  $\text{CO}_2$  ergaben bezüglich der scheinbaren Reinheitsquotienten und der Farbe sehr befriedigende Resultate, doch hindert möglicherweise das langsame Filtrieren des Manganhyperoxyds die praktische Durchführung. — Von anderen Oxydationsmitteln waren neben den Superoxyden, wie  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , die höheren O-Verbb. des Kohlenstoffs in Form des *Kaliumpercarbonats*,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ , von hohem Interesse. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. 34. 517—34. Brünn. Lab. f. chem. Technol. an d. techn. Hochschule.)

RONA.

Wenglein, *Gersten der Ernte 1905*. Im Anschluß an S. 1202 veröffentlicht Vf. Analysen von 22 süddeutschen Gersten. Der Wassergehalt ist 12,54—16,3, im Mittel 14,46%, hl-Gewicht 61,95—70,6, im Mittel 68 kg, das Tausendkörnergewicht 37,8—45,6, im Mittel 42,2 g, Eiweißgehalt 9,94—14,26, im Mittel 12,05%. Die Sortierung ist im allgemeinen mittelmäfsig. Der Prozentsatz an glasisgen Körnern ist, ausgenommen zwei Fälle, ein niedriger. Nach der Weiche und nach darauffolgendem Trocknen zeigt die Schnittprobe fast durchgehends eine sehr günstige Beschaffenheit des Kornes. Die Keimungsenergie ist günstig, Farbe und Aussehen ziemlich unregelmäfsig. Der Ausputz betrug im Mittel 4,2%. (Z. f. ges. Brauw. 28. 713—14. 27/10. München. Wissenschaftl. Station f. Brauerei.)

WOY.

J. Lahache, *Mitteilungen über die Marseiller Ölindustrie. Die Koprah und die gereinigte Kokosbutter*. Vf. macht einige Angaben über die Ausdehnung der Marseiller Ölindustrie, über ihre Entw., und geht dann speziell auf die Kokosnufs-

gewinnung und -verarbeitung ein. Die Kopräh ist eine der wertvollsten tropischen Pflanzen, da fast alle ihre Teile Verwertung finden. Neuerdings wendet man ihrer Kultur mehr Aufmerksamkeit zu und beginnt auch, rationeller als bisher die Frucht zur Verarbeitung, z. B. durch Trocknen in geeigneten Öfen, vorzubereiten. In Marseille ist in den letzten Jahren die Ölindustrie zurückgegangen; 1878 hatte sie ihren Höhepunkt erreicht; die Kopräheinfuhr betrug 1904 in Marseille 91 000 Tonnen. Hinsichtlich der Fabrikation, besonders hinsichtlich der Pressen — die Extraktionsmethode findet keine Anwendung — ist Marseille vielfach stehen geblieben. *Kopräh* von Cochinchina enthält nach Vf. 70, von Zanzibar 69, Ceylon 68 und Manila 66,25% Öl; im Großen werden 54—61% gewonnen. Reines *Kokosfett*, D<sup>100</sup>. 0,863, zeigt F. 26°, E. +25,5° und Jodzahl 8,7. *Koprähkuchen*, die besonders an Milchkuhe verfüttert werden, enthalten 8,5—9% Fett, 3% Gesamt-N u. 4,75% Asche, die im Mittel besteht aus 1,54 Si, 2,84 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,5 CaO, 1,66 MgO, 13,06 Cl, 21,4 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 8,6 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 46,4 KOH. (Revue générale de Chimie pure et appl. 9. 309—14. 29/10. [15/10.] Marseille.) ROTH-Breslau.

Paul Lindner, *Technische Biologie*. Bericht über Forschungen des 2. Halbjahrs 1904. (Chem. Ztschr. 4. 367—72. 15/8.) Woy.

Werner Esch, *Bleiglätte und Vulkanisation*. Vf. wendet sich gegen die von C. O. WEBER aufgestellte Behauptung, daß die spezifische Wirkung der Bleiglätte bei der Vulkanisation nur dann eintrete, wenn vor der Vulkanisation die B. von Bleisulfid erfolge. Wird einer schwer vulkanisierbaren Mischung an Stelle von Bleiglätte, Bleisulfid zugesetzt, so tritt die der Bleiglätte eigentümliche Wirkung nicht ein. Unter Bedingungen, bei denen sonst nur bei Ggw. von Bleiglätte Vulkanisation erfolgt, unterbleibt die Vulkanisation auch bei Ggw. von PbS. PbS gibt auch nicht Spuren von S an Kautschuk ab. Vf. ist der Meinung, daß Bleiglätte nicht auf die Nebenbestandteile des Kautschuks, sondern auf den Kautschukkohlenwasserstoff selbst eine bestimmte Wirkung ausübt, und daß dieser Einw. die spezifische Wirkung der Bleiglätte zuzuschreiben sei. (Gummi-Ztg. Dresden. 19. 977—78. 11/8.) ALEXANDER.

H. B., *Almeidina*. Unter dem Namen *Almeidina* oder *Euphorbia* kommt seit ca. 23 Jahren ein Prod. in den Handel, das seit kürzerer Zeit in verstärktem Maße technische Verwendung findet. Das seiner chem. Natur nach noch nicht erforschte Prod. stammt von der in Angola heimischen Euphorbiacee *Euphorbia rhipsaloides* Welw. Vf. ist der Ansicht, daß das durch Erhitzen von niedrig sd. KW-stoffen befreite Prod. keine ungünstige Wirkung auf Gummimischungen ausübt, wohl aber das rohe Prod. (Gummi-Ztg. Dresden. 19. 957. 4/8.) ALEXANDER.

S. Axelrod, *Almeidina*. Das unter diesem Namen in den Handel kommende Prod. sieht äußerlich einer großen geschälten Kartoffel ähnlich und führt deshalb in England den Namen „Potatoes“. Es stammt nicht nur aus Angola (vgl. das vorst. Ref.), sondern wird auch in Ägypten, Arabien und auf den Kanarischen Inseln gewonnen. Stammpflanze ist nach BERG *Euphorbia resinifera* Berg. Nach Unters. des Vf. ist es identisch mit dem Prod., das unter dem Namen „Euphorbium“ medizinische Verwendung findet. Es enthält Kautschuk 18—25%, Harze 60 bis 70%, Asche 10—12%, Wasser 2—3%. (Gummi-Ztg. Dresden. 19. 1079.) ALEXANDER.

Chas. Lamb, *Das Färben von Chromleder und das Lagern in den „Crust“*. Chromleder ist nur schwierig zu färben. Es besitzt nur geringe Affinität zu Teerfarben und muß daher vor dem Färben mit Beizmitteln behandelt werden. Vf.

bespricht die in Betracht zu ziehenden Verff., doch muß wegen des rein technischen Inhalts der Arbeit auf das Original verwiesen werden. (Collegium 1905. 305—8. 23/9. u. 313—16. 30/9.)

ROTH-Breslau.

## Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 6b. Nr. 164796 vom 28/2. 1904. [7/11. 1905].

Frank Boulton Aspinall, Blackheath (Engl.), *Verfahren zur Herstellung aufgelöster Stärke für Brauerei-, Destillations- und andere Zwecke.* Zur Herst. l. Stärke für die genannten Zwecke werden die stärkehaltigen Getreidekörner, vorzüglich Gerste, aber auch Mais u. Reis, in ihrem natürlichen Zustande in dünnen Schichten (von etwa 25 mm Höhe) in einem Digestor der Einw. des W. unter Druck u. hoher Temperatur ausgesetzt, wobei die Stärke aus dem Korn herausgelöst wird, ohne daß man dabei versucht, die Stärke in das W. hineinzudrücken. Ist das W. mit Stärke gesättigt, so wird es so lange ersetzt, bis sich Stärke in nutzbarer Menge nicht mehr auflöst. Die aus dem Digestor in h. Zustande entleerte *aufgelöste Stärke* ist fl., wird aber beim Abkühlen fest und nimmt die Form einer Gallerte an, die z. B. sofort durch Diastase (Malz) in Bierwürze verwandelt werden kann.

Kl. 6b. Nr. 165148 vom 22/4. 1904. [10/11. 1905].

Otto Pampe, Halle (Saale), *Kombinationsverfahren zur Abscheidung des Vor- und Nachlaufes bei der periodischen und kontinuierlichen Destillation u. Rektifikation von Spiritus.* Zur Abscheidung des *Fuselöles* (Nachlaufs) bei der Rektifikation von Spiritus wird in den Dampfraum der Destillations- und Rektifikationskolonne an derjenigen Stelle, an der sich die Nachlaufprodd. (Fuselöl) im fl., unaufgelösten Zustande niederschlagen u. anzusammeln beginnen (d. i. an der Grenzschicht der Löslichkeit und Unlöslichkeit des Fuselöles) *Wasserdampf* eingeführt, während an, bezw. unmittelbar über dieser Stelle die von den Wasserdämpfen aufgenommenen Nachlaufprodd. aus der Kolonne ab- und in die Heizkammer des zum Austreiben des Vorlaufes aus dem Kondensat der Spiritusdämpfe dienenden Verdampfers eingeleitet werden; in dieser Heizkammer werden die Dämpfe in eine an Nachlauf arme Fl. u. in an Nachlauf reiche Dämpfe zerlegt, worauf aus letzteren das Fuselöl in konz. Zustande in bekannter Weise gewonnen werden kann. Bei dem bisher bekannten Vers., bei welchem ebenfalls Wasserdampf zur Abscheidung der Fuselöle in die Kolonne eingeleitet wird, geschieht dies aber in der Weise, daß die Fuselöle sich wie Vorlauf verhalten und verdampfen und erst in einem oberen Teile der Kolonne wieder niedergeschlagen werden.

Kl. 8m. Nr. 164504 vom 5/6. 1904. [9/11. 1905].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zum Färben von Leder.* Die Diphenylaminderivate (*Aminodiphenylaminsulfosäuren*) welche durch Kondensation von *p-Nitrochlorbenzolsulfosäure* ( $\text{NO}_2 : \text{SO}_3\text{H} : \text{Cl} = 1 : 3 : 4$ ) mit *m-Phenylendiamin*, *m-Toluylendiamin* oder *Chlor-m-phenylendiamin* u. darauffolgende Reduktion des entstehenden Nitrokörpers erhalten werden, sind infolge ihrer leichten Oxydierbarkeit zum *Färben von Leder*, besonders von *Chromleder* sehr geeignet; sie erzeugen bei Ggw. von Oxydationsmitteln graublau bis blauschwarze Töne, wobei ein vollständiges Durchfärben des Leders erzielt wird.

Kl. 8m. Nr. 164880 vom 13/2. 1904. [10/11. 1905].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verbesserung in der Führung von Hydrosulfitküpen*. Die gemäß Pat. 162875 (vergl. S. 1206) erhaltenen *Hydrosulfit-Keton-Kondensationsprodukte* zeigen zur schwefligen S. eine größere Verwandtschaft als zur hydroschwefligen S. und lassen sich daher in der *Küpenfärberei* verwenden, wenn die in ihnen enthaltene *hydroschweflige Säure* durch Behandeln mit Bisulfiten, Sulfiten oder schwefliger S. frei und wirksam gemacht wird.

Kl. 12h. Nr. 162361 vom 23/4. 1903. [11/11. 1905].

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren der Elektrolyse in mit Diaphragmen ausgerüsteten Zellen*. Um bei der Elektrolyse, namentlich der *Chloralkalielektrolyse*, die Vermischung der Kathoden- und Anodenprodd. durch das Diaphragma hindurch zu vermeiden, hat man letzteres hohl gestaltet und entweder den Elektrolyten von diesem Mittelraum aus durch das poröse Diaphragma hindurch in den Anoden- und den Kathodenraum gedrückt oder aber durch den Raum eine sogenannte Spüfl. hindurchgedrückt, welche die durch das Diaphragma von den beiden Elektrolysierräumen in den Zwischenraum hindurch diffundierenden Substanzen forführten. Letzteres bedeutet einen Substanzverlust; bei ersterem Verf. hat die Anwendung von Druck, mit welchem der Elektrolyt durch die Diaphragmenwände von innen nach außen gedrückt wird, wie leicht ersichtlich ist, Schwierigkeiten im Gefolge. Nach dem neuen Verf. sucht man die Vorteile beider Verff. unter Vermeidung von deren Nachteilen auszunutzen und dabei zu hohen Konzentrationen der Kathodenlauge zu gelangen, indem man frischen Elektrolyten vom Anodenraum her oder von einem ihm benachbarten Teile des Diaphragmas nach der anderen treiben kann. Dieser Strom wird daher im stande sein, alle Prodd. der Diffusion und der Ionenwanderung, die er auf seinem Wege antrifft, mitzunehmen, und man wird so im stande sein, den Übertritt gewisser Bestandteile aus dem einen Raum des elektrolytischen Bades in den anderen zu verhindern. Zwischen den Größen: Zirkulationsgeschwindigkeit, Diaphragmendicke, Kanalbreite und Winkeln zwischen Kanälen und Diaphragmenebene besteht hierbei im allgemeinen die Beziehung, daß die Strömungsgeschwindigkeit desto größer sein muß, je größer die Diffusions- und Ionengeschwindigkeit, desto kleiner, je dicker das Diaphragma, je spitzer die Winkel und je breiter die Kanäle sind. Am besten werden spitze Winkel, enge Kanäle und große Zirkulationsgeschwindigkeiten angewandt. Dabei wendet man entweder mit geeigneten Kanälen durchbohrte Diaphragmen an, oder man setzt es aus einzelnen, z. B. prismatischen (keilförmigen) oder parallelepipedischen Stücken, im letzteren Falle nach Art eines Ziegelmauerwerks gegeneinander versetzt, zusammen und bildet die Kanäle aus den dabei entstehenden Fugen. Sollen die Kanäle durch Ausbohrung hergestellt werden, so bohrt man zunächst eine Anzahl von parallelen Löchern, die in einer zur Diaphragmenoberfläche parallelen Ebene liegen. Diese Löcher werden da, wo sie am Rande des Diaphragmas austreten, untereinander so verbunden, daß sie in ihrer Gesamtheit einen Zickzackweg bilden. Auf diese erste Schicht von Kanälen folgt eine zweite, eventuell dritte etc., und immer wird das Ende der ersten Schicht mit der



zweiten etc. verbunden, so daß der Elektrolyt eine Schicht nach der anderen durchströmen kann. Indem die Kanäle der einen Schicht gegen die Kanäle der folgenden Schicht versetzt werden, bewirkt man leicht, daß sämtliche Strom- und Diffusionslinien von dem bewegten Elektrolyten geschnitten werden.

**Kl. 121. Nr. 163835** vom 11/10. 1903. [4/11. 1905].

**Hermann Hilbert und Bayerische Aktien-Gesellschaft für chemische und landwirtschaftlich-chemische Fabrikate**, Heufeld (Oberbayern), *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure, bezw. Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren unter Benutzung von frisch abgerösteten und mit Ferrisulfat beladenen Kiesabbränden*. Das Verf. zur Darst. von Schwefelsäure, bezw. Schwefelsäureanhydrid, bei welchem in bekannter Weise frisch abgeröstete und zur Steigerung der katalytischen Wrkg. zuvor mit Ferrisulfat beladene Kiesabbrände einerseits und die h. Röstgase des Pyritofens andererseits einander zweckmäßig in einem Schacht entgegengeführt werden, wird nun in der Weise ausgeführt, daß dieses Beladen durch Benetzen der frisch abgerösteten Kiesabbrände mit Schwefelsäure geschieht, wodurch auf der Oberfläche der Eisenoxydstücke schwefelsaures Eisenoxyd gebildet wird. In dem Maße, wie aus dem Schacht am unteren Ende Abbrände, die den Schacht bereits durchwandert haben, herausgezogen werden, was jedesmal geschehen muß, wenn eine neue Charge in den Kontaktraum aufgegeben worden ist, gelangt die Kontaktmasse in immer heißere Zonen des Kontaktschachtes. Die M. findet dabei schliesslich eine Temperatur, bei welcher das schwefelsaure Eisenoxyd in Schwefelsäureanhydrid und Eisenoxyd zerlegt wird. Das Eisenoxyd, welches sich in dieser Weise namentlich auf der Oberfläche der Stücke durch diesen Zersetzungsprozess bildet und sich naturgemäß in chemisch feinsten Verteilung befindet, ist natürlich viel wirksamer als das durch das bloße Abbrennen entstandene derbe Eisenoxyd.

**Kl. 121. Nr. 164721** vom 18/9. 1902. [3/11. 1905].

**Herbert Samuel Elworthy und Ernest Henry Williamson**, London, *Ofen zur Darstellung von Wasserstoff*. Bei diesem Ofen zur Darst. von Wasserstoff durch Einwirkenlassen von Dampf auf Eisen ist innerhalb des Ofengehäuses eine große Anzahl einzelner feuerfester Tröge, welche das Eisen in flacher Schicht enthalten, als feuerfeste Füllung derart übereinander angeordnet, daß sie das Ofeninnere in eine Anzahl getrennter enger Züge oder Kanäle teilen, welche den Dampf oder die behufs Reduktion des gebildeten Eisenoxyds eingeführten Gase veranlassen, über die flache Eisen- bezw. Eisenoxydschicht hinweg zuströmen.

**Kl. 121. Nr. 165097** vom 12/11. 1902. [7/11. 1905].

**La société H. Gouthière & Cie.**, Kom.-Ges. a. Akt., Paris, *Verfahren zur Darstellung einer säure- und erdalkalifreien Wasserstoffsuperoxydlösung*. Gibt man in der üblichen Weise zwecks Darst. von Wasserstoffsuperoxydlagg. zu mit Salzsäure angesäuertem W. Bariumsuperoxyd hinzu, so findet bei der B. des *Wasserstoffsuperoxyds* u. ebenso bei dem darauf folgenden Fällen des Bariums mittels einer S., wie Schwefelsäure, infolge Temperatursteigerung eine teilweise Zersetzung des gebildeten Wasserstoffsuperoxyds statt, falls von einer besonderen inneren oder äußeren Kühlung des Reaktionsgemisches abgesehen wird. Um nun reines, d. h. säure- und erdalkalifreies Wasserstoffsuperoxyd aus Erdalkalisuperoxyd und einer verdünnten S. ohne besondere Kühlung zu gewinnen, mischt man das Erdalkalisuperoxyd zunächst mit kristallisiertem *Natriumsulfat* und trägt dann das Gemisch in die verdünnte S. ein. Das Natriumsulfat löst sich unter Wärmeaufnahme im W. auf u. bewirkt so, daß die Temperatur der Reaktionsmischung annähernd konstant

bleibt. Die Salzsäure und das Bariumsuperoxyd setzen sich zu Bariumchlorid und Wasserstoffsuperoxyd um, aber gleichzeitig wird das Bariumchlorid in unlösliches Bariumsulfat verwandelt. Die Endtemperatur des bei Lufttemperatur angesetzten Reaktionsgemisches soll dabei nicht über 25° steigen.

Kl. 12k. Nr. 164723 vom 8/3. 1904. [4/11. 1905].

Gustav Hartmann, Kreuznach, *Pumpe zum gleichzeitigen Fördern und Rühren von Kalkmilch für Ammoniakdestillationsapparate*. Der Kalk wird diesen App. bekanntlich in Form von Kalkmilch zugeführt, die einem Vorratsbehälter durch eine Pumpe entnommen wird. Da die in der Kalkmilch suspendierten Kalkteilchen sich allmählich zu Boden setzen, so würde die Kalkmilch nach und nach dünner und somit die von der Pumpe bei jedem Hube entnommene und den App. zugeführte Kalkmenge geringer werden, wenn nicht für ein stetes Umrühren der Kalkmilch gesorgt würde. Die neue Pumpe bewirkt nun zugleich die Förderung und ermöglicht das Umrühren der Kalkmilch und somit die dauernde Zuführung stets gleichgroßer Kalkmengen zu der Verwendungsstelle. Zu diesem Zwecke wird die Pumpe aus zwei Einzelpumpen gebildet, die mit einer gemeinsamen Antriebsvorrichtung versehen sind. Die eine dieser beiden Einzelpumpen ist mit ihrer Saug- und mit ihrer Druckseite an den Kalkmilchbehälter angeschlossen, so daß sie beim Betriebe einen Kreislauf der Kalkmilch zwischen Behälter und Pumpe erzeugt und hierdurch die Kalkmilch kräftig umrührt. Die andere Einzelpumpe ist einerseits ebenfalls mit dem Kalkmilchbehälter, andererseits mit einer Rohrleitung verbunden, die nach der Verwendungsstelle der zu fördernden Flüssigkeit, also nach dem Abtreibeapparat bezw. dem Kohlensäurewascher führt. Da letztere Pumpe bei jedem Hube eine bestimmte Menge Kalkmilch fördert, so wird sie infolge des durch die vorerwähnte Einzelpumpe bewirkten Umrührens der Kalkmilch bei jedem Hube den Apparaten stets gleiche Mengen Kalk zuführen, wodurch die Anordnung eines besonderen Rührwerks in dem Kalkmilchbehälter mit dazugehöriger Antriebsvorrichtung vermieden wird.

Kl. 12k. Nr. 164724 vom 17/3. 1904. [4/11. 1905].

Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Roeflsler, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Cyanamid aus Natriumcyanamidlösungen*. Zur Gewinnung von Cyanamid aus Natriumcyanamidlsgg., z. B. aus einer wss. Lsg. von Dinatriumcyanamid bringt man die wss. Lsgg. dieses Salzes mit Schwefelsäure bis zur Neutralisation oder ganz schwach sauren Rk. unter Verwendung solcher Konzentrationen der Lsg. und der S. zusammen, daß die gesamte angewendete Menge W. höchstens so groß ist, als das entstehende schwefelsaure Natrium unter B. von Glaubersalz zu bilden vermag, worauf man den so erhaltenen Kuchen von Glaubersalz und Cyanamid mit absolutem A. auslaugt u. die Cyanamidlsg. bis zur Kristallisation eindampft. Beim Verdampfen des A. am besten bei Temperaturen, die unterhalb des Schmelzpunktes des Cyanamids liegen, gewinnt man das *Cyanamid*. Etwa gebildetes *Dicyandiamid* scheidet sich leicht in derben Kristallen ab, da es viel wl. in A. ist, als Cyanamid. Man erhält so schliesslich eine sirupöse Lsg., die mit einem Male kristallinisch erstarrt. Man kann so bei systematischem Auslaugen des Glaubersalzes mit absolutem A. bis zu 70% der Theorie und darüber an Cyanamid erhalten. Der A. kann, wenn auch weniger gut, durch Ä. ersetzt werden. Bei Verwendung von *Mononatriumcyanamid* nimmt man dem Natriumgehalt entsprechend weniger W. Man erhält dabei natürlich nur die Hälfte Glaubersalz wie beim Dinatriumcyanamid. Verwendet man Erdalkalicyanamid, so scheidet man unter Verwendung von möglichst wenig W. mit Soda die Erdalkalien als

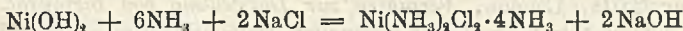
Carbonate ab, filtriert und behandelt die nun so erhaltene Lsg. von Alkalicyanamid wie oben beschrieben.

**Kl. 12k. Nr. 165098** vom 28/8. 1904. [10/11. 1905].

**Carl Menzel Söhne, Elberfeld, Vorrichtung zum Mischen und selbsttätigen Verteilen von Kalkmilch oder dergleichen auf mehrere Apparate, z. B. Ammoniakdestillationsapparate.** Die Vorrichtung besteht aus einem Rührwerk, einer Pumpe und einem Verteilungsapparat, welche Apparateile derart vereinigt und betätigt werden, daß die Kalkmilch in beliebigen Zeitabschnitten und in regelbarer Menge der Verwendungsstelle zugeführt wird. Infolge dessen wird die in dem Rührwerk in bekannter Weise hergestellte Kalkmilch durch Pumpen in den mit dem Rührwerk fest verbundenen, aus Kammern bestehenden Verteilungsapparat gedrückt, ihre Verteilung auf die einzelnen Kammern durch einen von der Rührwerkswelle mittels eines Getriebes gesteuerten Hahn bewirkt und ihre Menge durch einen in dem Hahn angeordneten, von Hand verstellbaren zweiten Hahn geregelt, während die überschüssige Kalkmilch durch ein Überlaufventil und eine Rohrleitung dem Rührwerk wieder zufießt.

**Kl. 12i. Nr. 164725** vom 24/9. 1901. [4/11. 1905].

**Hans Albert Frasch, Hamilton, Verfahren zur Darstellung von Ätz- u. kohlen-sauren Alkalien aus Alkalichloriden mittels Metalloxyden, bezw. -carbonaten.** Der Prozeß, gemäß welchem (Pat. 161119, vgl. S. 91) aus einer Auflösung von Nickeloxydulhydrat in überschüssigem Ammoniak durch Versetzen mit Alkalichlorid das Chlornickelammoniakdoppelsalz,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ , neben Ätzalkali gebildet wird, läßt sich wie aus der Gleichung:



leicht ersichtlich ist, ohne weiteres zur Darst. von *Ätzalkalien* oder gemäß der Gleichung:  $\text{NiCO}_3 + 6\text{NH}_3 + 2\text{NaCl} = \text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  zur Darst. von *Alkalicarbonaten* verwenden. Das Verf. kann in verschiedener Weise ausgeführt werden. Es kann z. B. das Nickeloxydulhydrat, bezw. Nickeloxydul der ammoniakhaltigen Salzlsg. zugesetzt oder das Ammoniak in die das Nickeloxydulhydrat enthaltende Salzlsg. eingeleitet oder die Lsg. von Nickeloxydulhydrat in Ammoniakflüssigkeit mit Kochsalzlsg. versetzt werden. Auch kann eine Mischung von Kochsalz und Nickeloxydulhydrat mit Ammoniak behandelt und die Mischung mit ammoniakhaltigem W. oder Salzsole ausgelaugt werden. Das in der gebildeten Ätznatronlauge etwa verbleibende Kochsalz kann durch Eindampfen und Auskristallisieren, das Ammoniak durch Dest. entfernt werden, welche Arbeitsweisen gegebenenfalls auch gleichzeitig ausgeführt werden können. Das in jedem Fall abgeschiedene *Chlornickelammoniak* wird durch Calciumhydrat, zweckmäßig mit Kalkmilch behandelt, wodurch wieder zu verwendendes Nickeloxydulhydrat u. Ammoniak, das aus der rückständigen Lauge abdestilliert werden kann, gewonnen wird. An Stelle des Nickeloxydulhydrats, bezw. Nickeloxyduls können die entsprechenden Kobaltverbb. Verwendung finden, die sich in völlig gleicher Weise verhalten. Die Dest. der Alkalicarbonate ist der vorstehenden von Ätzalkali völlig analog.

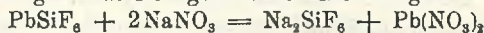
**Kl. 12i. Nr. 165099** vom 10/5. 1904. [9/11. 1905].

**K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik, Offenbach a/M., Muffelofen für die Darstellung von Sulfat und Salzsäure.** Der Ofen ist insbesondere dem Verf. nach Pat. 136998 (vgl. C. 1902. II. 1350) angepaßt und soll das Eindringen von die Kondensation der Salzsäure sehr erschwerender Luft in die Kondensationsapparatur, das Austreten von Säuredunst aus der Muffel und aus dem herausge-

zogenen h. Sulfat verhüten und eine Entsäuerung des abgesogenen Säuredunstes bis zur Unschädlichkeit ( $2\frac{1}{2}$  g Azidität im cbm) vor seinem Austritt ins Freie, indem die dabei niedergeschlagene Salzsäure verwertet wird, bewirken. Der Ofen hat zu dem Zweck die folgende Einrichtung: In der Muffeldecke oberhalb der Arbeitstüren sind Öffnungen vorgesehen, die durch dicht abschließbare Tonrohrleitungen in Verb. stehen mit einer besonderen „Nebenkondensationsapparatur“, die wesentlich aus einem Apparat zum Sättigen des dunsthaltigen Gases mit Feuchtigkeit, einem kräftig saugenden Exhaustor u. einem zweckentsprechend konstruierten Gasfilter besteht. Der Exhaustor bewirkt, daß durch die geöffneten Arbeitstüren ein Strom von Luft eingesaugt wird, der, ohne die Muffel selbst wesentlich abzukühlen und von dem noch darin befindlichen Chlorwasserstoff zu entleeren, das Austreten von Säuredämpfen in den Arbeitsraum zuverlässig verhindert. Um ferner auch das in der Muffel auskalinzierte, noch h. und daher dunstende Sulfat ohne Belästigung entfernen zu können, ist unterhalb der Arbeitstüren ein Kanal vorgesehen, in welchem sich eine geeignete Transportvorrichtung befindet, z. B. ein eisenes Becherwerk. Dieses tritt beim Entleeren der Muffel in Funktion, indem es das Sulfat, das durch Öffnungen im Boden der Muffel vor den Arbeitstüren in den Kanal hinuntergestoßen wird, erfasset und in einen geschlossenen Abkühlbehälter transportiert, aus dem es nach dem Erkalten dunstfrei in Wagen oder dergleichen entleert werden kann. Während der Entleerung steht also das dunstende Sulfat in Verb. mit der Nebenkondensation, späterhin aber herrscht in dem Sulfatbehälter infolge des Erkaltes Unterdruck, der selbst bei vorhandenen Undichtigkeiten etwaigem Austritt von Dunst entgegenwirkt.

Kl. 12 n. Nr. 164609 vom 15/3. 1904. [30/10. 1905].

Walter Mills, London, *Verfahren zur Darstellung von Bleinitrat*. Das für die Darst. anderer Nitrate, z. B. des wertvollen Ammoniumnitrats, von Salpetersäure unter Nebengewinnung von als Anstrichfarbe wertvollem Bleisulfat, wichtige *Bleinitrat* wird nun erhalten, wenn man *Natriumnitrat* mit *Bleisilikofluorid*, welches z. B. durch Eintragen von Bleiglätte in h. wss. Kieselflußsäure gewonnen werden kann, in Lsg. zusammenbringt. Das sich gemäß der Gleichung:



bildende Alkalisilikofluorid scheidet sich als Nd. ab, der durch Absetzen und Filtrieren von der Lsg. des Bleinitrats getrennt wird. Das so als Nebenprod. erhaltene Alkalisilikofluorid kann vorteilhaft weiter verarbeitet werden. Bei einer Temperatur unterhalb Rotglut zersetzt es sich nämlich unter B. von Fluorsilicium ( $\text{SiF}_4$ ), und wenn man dieses Gas mit W. in Berührung bringt, so bildet sich sofort *Kieselfluorwasserstoffsäure*. In dem App., in welchem das Alkalisilikofluorid erhitzt wird, bleibt Fluornatrium zurück, aus welchem auf einfache Weise *Natriumoxyd* durch Behandlung mit gelöchtem Kalk nach bekanntem Verf. gewonnen werden kann. Wird das Fluornatrium mit gelöchtem Kalk gemischt, auf  $100^\circ$  erhitzt u. mit W. von  $100^\circ$  befeuchtet, so entsteht sofort *Natronlauge*. Wenn das Natriumsilikofluorid mit Kieselsäure gemischt und erhitzt wird, so wird die Gesamtmenge an Fluor als *Fluorsilicium* ausgetrieben und *Natriumsilikat* gebildet.

Kl. 39 b. Nr. 163818 vom 1/7. 1902. [12/10. 1905].

Franz Thomas, Köln, *Verfahren zur Herstellung hornartiger Massen aus Kasein*. Um wasserbeständige *Folien oder Überzüge aus Kasein* herzustellen, löst man *Kasein* in verd. Säure und trocknet die Lsg. nach Zusatz von *Formaldehyd* ein, oder man trocknet die Kaseinlösung für sich ein und setzt sie dann der Formaldehydwirkung aus.