

# Chemisches Central-Blatt.

1906 Band II.

Nr. 25.

19. Dezember.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

John Mc. Dowall, *Die Ursache des Schleierens der Platten im tropischen Klima.* Der Vf. hat beobachtet, daß seine photographischen Platten während seines Aufenthaltes in Oberägypten schleierten. Die nähere Unters. ergab, daß dessen Ursache in der Einw. von Dämpfen zu suchen ist, die bei der hohen Sommertemperatur, etwa  $40^{\circ}$ , durch das Holz der Kassetten hindurchdiffundieren. Ob diese Dämpfe aus  $H_2O$ , oder organischen Verbb. bestehen, bleibt dahingestellt. Durch Glas oder Papier kann man die Platten schützen; es ist daher beim Aufenthalt in den Tropen erforderlich, diese Vorsichtsmaßregeln innerhalb der Kassetten anzuwenden. (Chem. News 94. 209. 2/11.) SACKUR.

A. Battelli, A. Occhialini u. S. Chella, *Studien über die Radioaktivität.* Die Gase aus dem W. von S. Guiliano (Toskana) sind stark radioaktiv. Das W. ist heilkräftig und hat eine Temperatur von  $40^{\circ}$ . Die Zus. der aus dem W. durch Kochen erhaltenen Gase hat sich in 50 Jahren kaum geändert (ca.  $84,7CO_2$ ,  $3,1O_2$ ,  $12,2N_2$ ). Das an Ort und Stelle entwickelte Gas enthält ca.  $13CO_2$ ,  $4O_2$ ,  $83N_2$ . 500 ccm W. rufen in einem Elektroskop von der üblichen Form eine Zerstreuung von 55 Volt pro Stunde, 10 l Gas eine solche von 1200 Volt pro Stunde hervor. Die Aktivität des Gases fällt in 6 Tagen auf die Hälfte, die induzierte Aktivität in 37 Minuten. Beide Zahlen stimmen nicht auf das Radium. Verschiedene Verss. geben bis auf ca. 4% übereinstimmende Resultate; für Radium selbst erhalten die Vff. mit demselben App. n. Zahlen.

Größere Mengen von Gas werden gesammelt, das  $CO_2$  durch Verflüssigung entfernt. Beim Durchstreichen durch ein mittels fl. Luft gekühltes Gefäß wird die Emanation kondensiert und bringt einen Überzug von SIDOTscher Blende zum intensiven Leuchten. Die Emanation diffundiert schnell. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 262—71. 2/9.) W. A. ROTH-Greifswald.

Frederick Bates, *Spektrallinien als Lichtquellen in der Polarimetrie.* Polarimetrische Messungen verschiedener Beobachter können nur miteinander verglichen werden, wenn eine genau definierte und konstante Lichtquelle benutzt worden ist. Im Halbschattenapp. erhält man nur unter Verwendung monochromatischen Lichtes scharfe Einstellung. Gewöhnlich benutzt man die beiden gelben Natriumlinien als Lichtquelle, doch muß durch eine sorgfältige Unters. gezeigt werden, ob die Stellung der beiden Linien stets dieselbe ist. Der Vf. führt diese Unters. mittels eines Stufenspektroskops aus, u. zwar durch Verdampfung gegossener Sodastangen in verschiedenen Stellungen, sowie desgleichen für die grüne Hg-Linie von  $546,1 \mu\mu$  einer Quarz-Quecksilberlampe. Beide Lichtquellen sind zwar gut reproduzierbar, doch verdient das Quecksilberlicht den Vorzug, weil es lichtstärker ist u. weniger die Beaufsichtigung seitens des Beobachters beansprucht. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1906. 1047—56. Nov.) SACKUR.

**C. Zenghelis**, *Über die Verdampfung fester Körper bei gewöhnlicher Temperatur*. II. Vf. hat seine Verss. (Z. f. physik. Ch. 50. 219; C. 1905. I. 202) fortgesetzt, indem er Ag-Folie in einem Exsikkator über feste Körper hängt, die in der Regel als nichtflüchtig betrachtet werden. Dadurch, daß die Ag-Blättchen nach längerer Zeit einen Angriff zeigen, der offenbar von den Dämpfen herrührt, beweist Vf., daß diese Körper auch bei gewöhnlicher Temperatur einen gewissen Dampfdruck besitzen. P, S, Se, Te zeigen nach einigen Tagen Angriff des darüber befindlichen Ag; Cu, Pb, Zn, As, Sb erst nach Monaten. Für Sn und Fe wird, da die Ag-Blättchen nicht angegriffen werden, der Dampfdruck durch Reagenslsgg., die in ein über die Metalle gelegtes Uhrglas gebracht werden, nachgewiesen. Die Oxyde, sowie eine sehr große Reihe von untersuchten Hydroxyden und Salzen der Metalle zeigen meist nach wenigen Wochen Angriff des Silberblättchens. Dagegen werden mit CaO, AgJ und CaCO<sub>3</sub> nur negative Resultate erhalten.

Eine Reihe von besonderen Verss. bestätigt, daß Feuchtigkeit u. verminderter Druck die Erscheinung begünstigen. Die spezifische Eigenschaft des Ag, diese Dämpfe zu absorbieren, ist nach Ansicht des Vfs. auf die Widerstandsfähigkeit des Ag gegen die oxydierende Einw. der Luft und auf die relativ starke Reduktionsfähigkeit desselben zurückzuführen. Daß Ag als Reduktionsmittel wirken kann, geht daraus hervor, daß Blättchen von Ag-Folie in Lsgg. von KClO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, Quecksilberoxydsalzen oder Natriummolybdat unter Reduktion dieser Lsgg. geschwärzt, resp. gel. werden. — Vf. glaubt, daß die Dämpfe der festen Stoffe in dem sehr stark verd. Zustand dissociiert sind u. die Bestandteile große chemische Verwandtschaft zum Ag haben, und daß sich so der Angriff des Ag erklärt.

Die *Strahlungen radioaktiver Körper* gehen seiner Ansicht nach gleichfalls nicht von den festen Körpern aus, sondern von deren stark verd. u. daher dissociierten Dämpfen. Da Ra-haltiges BaCl<sub>2</sub> bei seinen Verss. das Ag stärker angreife als Ra-freies Salz, nimmt Vf. an, daß die Ra-Salze zu den verhältnismäßig leicht verdampfenden festen Körpern gehören, und setzt daher kein Vertrauen auf die Berechnungen über die Lebensdauer des Ra, die diese langsame Verdampfung nicht berücksichtigen. Vf. glaubt, daß das Ra erst dann von der Erde verschwinden wird, wenn alle anderen Körper verschwunden sind, die nach seinen Verss. langsamer verdampfen und, da wahrscheinlich alle Körper ähnliche Strahlungen aussenden, vielleicht gleichfalls nachher dissociieren. (Z. f. physik. Ch. 57. 90—109. 23/10.)

BRILL.

**Amedeo Herlitzka**, *Untersuchungen über katalytische Vorgänge*. Man hat bisher nicht untersucht, ob der Sauerstoff auf die katalytische Zers. des Wasserstoff-superoxydes einen Einfluß hat oder nicht. Vf. stellt sich den Katalysator aus Ochsenleber durch wiederholtes Fällen mit A. dar. Um das Gas unter genau definiertem Druck hindurchströmen zu lassen, konstruiert sich der Vf. einen empfindlichen Druckregulator, dessen Einrichtung im Original nachgesehen werden möge. Während SENTER für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. Hämasase eine Rk. erster Ordnung gefunden hat (Z. f. physik. Ch. 44. 257; C. 1903. II. 453), erhält Vf. keine Konstanten, weder in Sauerstoff- noch in Stickstoffatmosphäre. Aus den Zahlen geht hervor, daß die Natur des Gases ohne Einfluß ist, daß also die Konzentration des Zersetzungsproduktes gleichgültig ist und die Rk. nicht umkehrbar ist.

BERTRAND hat 1897 gezeigt (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 1032; C. 97. II. 47), daß alle Lakkasen Mn enthalten, und daß die Konzentration des Mn die Wirksamkeit des Enzyms bedingt. An schwache S. gebundenes Mn ist wirksamer als das Salz einer starken S., weil die Hydrolyse zur B. von Manganoxyd führt. Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> drängt die Hydrolyse zurück. Daher wird Guajakol durch Manganlaktat + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nicht oxydiert; fügt man aber einen Katalysator hinzu, der das

$H_2O_2$  zersetzt, so tritt die Oxydation des Guajakols sofort ein. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 333—41. 2/9.\*) W. A. ROTH-Greifswald.

## Anorganische Chemie.

**J. Olie jr.**, *Die Bereitung von metallischem Chrom im Kleinen als Demonstrationsversuch und für präparative Zwecke.* Man schmelze  $K_2Cr_2O_7$ , pulvere die Schmelze und vermische 18 g gut getrocknetes Al-Pulver mit je 50 g Chromat ( $1 K_2Cr_2O_7$  auf 4 Al). Dann vermische man 160 g trockenes Al-Pulver mit 450 g ausgeglühtem Chromoxyd ( $1 Cr_2O_3$  auf 2 Al) und vermische schliesslich 20 g des ersten Gemenges mit 100 g des zweiten. Die Ausbeuten an Chromat schwanken von 50 bis 75% und sind besser bei Verarbeitung gröfserer Mengen. Es genügt dann auch, von dem ersten Gemenge nur 10—15 g auf je 100 g des zweiten zuzusetzen. Die Entzündung geschieht in der gewöhnlichen Weise mit einer Mischung von  $BaO_2$  und Al-Pulver und einem brennenden Mg-Band. Die Rk. verläuft ruhig, aber unter starker Wärmeentw. (Chemisch Weekblad 3. 662—63. 27/10. [Okt.] Amsterdam.)

LEIMBACH.

**J. Olie jr.**, *Gleichgewichte und Umwandlungen der isomeren Chromchloridhydrate.*

I. Bereitung, Eigenschaften und Analyse des grünen und des violetten Chromchloridhydrats. Das grüne Chlorid  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$  stellte Vf. dar nach WERNER u. GUBSER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1579; C. 1901. II. 168), das violette nach WERNER u. HIGLEY (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 613; C. 1904. II. 502). Nach der kristallographischen Unters. von F. M. Jaeger ist ersteres rhombisch (pseudohexagonale, stark doppelbrechende Täfelchen), letzteres monoklin (bläsviolette, sechsseitige Säulchen mit grüner Reflexion an der Oberfläche), eine B. von Mischkristallen daher nicht zu erwarten.

Zur Best. des Gesamtgehaltes an Chlorid und des Verhältnisses der beiden Chloride wurde die Methode von WERNER u. GUBSER benutzt. Nach Erscheinen der Unters. von WEINLAND u. KOCH (Z. f. anorg. Ch. 39. 298; C. 1904. II. 85) wurde bei der Best. des Verhältnisses der Chloride die zugesetzte Menge der Reagenzien so gewählt, dafs auf 1 Mol.  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ , 4 Mol.  $AgNO_3$  und 20 Mol.  $HNO_3$  kommen. Besondere Unterss. (im Original tabellarisch zusammengestellt) zeigten, dafs das Cl-Ion in Mischungen der Chloride mit der gleichen Genauigkeit (ca.  $\pm 5\%$ ) wie in der Lsg. eines derselben bestimmbar ist (das grüne Salz gab 14,03% Cl-Ion statt 13,30%). Wegen der unvermeidlichen Schwankungen in der Best. des Cl-Ions wurde keine besondere Korrektur für das zuviel gefällte Cl angebracht.

II. Umwandlung und Gleichgewichte in wässrigen Lösungen. Da die Umwandlung bei 25° noch mit mäfsiger Geschwindigkeit verläuft, wurde diese Temperatur gewählt. Die Resultate sind im Original in zahlreichen Tabellen und einer Kurvenzeichnung zusammengestellt. In verd. Lsgg. wird das Endgleichgewicht schneller (ca. 2 Wochen) erreicht als in konz. (3—4 Wochen). Die Anfangsgeschwindigkeit der Umwandlung grün in violett in der Lsg. war sehr grofs. Lsgg. des violetten Salzes führen zu den gleichen Endgleichgewichten wie die des grünen. Bei gröfserer Verdünnung schreitet dasselbe stark nach der Seite des violetten Chlorids fort, so dafs unterhalb 10% Gesamtchlorid fast nur violettes Salz in der Lösung vorhanden ist, während ca. 50% ig. Lsgg. etwa  $\frac{2}{3}$  als violettes Salz enthalten.

Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das Endgleichgewicht in der Lsg., wie ergänzende Verss. bei 84° u. 100° zeigten, von violetter nach grünem Chlorid; das Endgleichgewicht wurde oft schon in weniger als 48 Stdn. erreicht. Bei 25° ins Gleichgewicht gekommene Lsgg. (besonders deutlich bei 40—50% ig.) verfärbten sich



daber beim Erhitzen etwas nach grün, noch nicht ins Gleichgewicht gekommene Lsgg. des grünen Chlorids dagegen nach violett. Aus den Gleichgewichtskurven im Original folgt, daß sich die übersättigten Lsgg. von etwa 73% ab umgekehrt verhalten müssen. In der Tat enthielt geschmolzenes Chloridhydrat bei 100° 36,37%, bei 84° 35,92% violettes Salz; für 25° würden sich ca. 30% extrapolieren lassen.

Zusatz von HCl drückt die Umwandlungsgeschwindigkeit stark herab u. verschiebt das Gleichgewicht stark nach dem grünen Salz hin.

III. Schmelzerscheinungen und Beständigkeit der beiden isomeren Chromchloridhydrate. Die von BANCROFT (The Journ. of Physical Chem. 2. 143; C. 98. II. 165) u. BAKHUIS ROOZEBOOM (Z. f. physik. Ch. 28. 289; C. 99. I. 815; mit ATEN Z. f. physik. Ch. 53. 449; C. 1905. II. 1653) gegebenen allgemeinen Gesichtspunkte wurden zugrunde gelegt. Das grüne Salz besitzt einen konstanten, stabilen F. bei ca. 83°, der sich als sogenannter „natürlicher“ F. charakterisiert, bei welchem sich in der Schmelze violettes Salz (ca. 36%) im Gleichgewicht mit grünem befindet, während die feste Phase stets nur grünes Salz enthält. Der „wahre“ F., bei welchem die Schmelze ebenfalls nur grünes Salz enthält, konnte wegen der raschen Umwandlung in der Schmelze nicht bestimmt werden, liefs sich aber zu etwa 90° extrapolieren. Das violette Salz ist dagegen labil, gibt eine grüne Schmelze; der F. sinkt fortdauernd. Bei mehrmals wiederholtem Schmelzen u. Erstarren wird ein labiler eutektischer Punkt (F. ca. 73°) mit ca. 50% vioлетtem und 50% grünem Salz erreicht. Läßt man die Schmelze dann noch weiter bei 80° stehen, so kristallisiert schließlichs alles als grünes Salz (nach einem Tage). Der labile „wahre“ F. des violetten Salzes liegt jedenfalls nicht niedriger als 95°.

IV. Die Löslichkeit der Chromchloridhydrate in Wasser bei 25° als Funktion der inneren Zusammensetzung der gesättigten Lösung. Hierfür wurden die Salze unter Eiskühlung mit W. von 0° zu einem dünnen Brei zusammengerieben u. dann im Thermostaten bei 25° geschüttelt. Die Probenahme erfolgte, nachdem 1 Min. absetzen gelassen, mittels einer gewogenen Pipette mit Baumwollfilter. Das Gleichgewicht zwischen Kristall und Lsg. stellte sich viel schneller (innerhalb 10 Min.) ein als die Umlagerung in der Lsg. Die Ergebnisse sind im Original außer in Tabellen in einem gleichseitigen Dreieck, dessen Eckpunkte die einzelnen Komponenten W., grünes u. violettes Salz, dessen Fläche die Zus. der Lsg. in % darstellt, graphisch wiedergegeben. In dauerndem Gleichgewicht, befindet sich bei 25° nur eine Lsg.: Gehalt an gesamt Chlorid 68,5%, an vioлетtem ca. 43%, Bodenkörper grünes Salz. Letzteres Salz ist daher auch bei 25° die einzige stabile feste Phase. Anfängliche Löslichkeit des grünen (extrapoliert): ca. 56% Salz (frei von vioлетtem), des violetten (experimentell): ca. 52% Salz (frei von grünem). Mit fortschreitender Umwandlung nimmt die Löslichkeit zu, jedoch um weniger, als dem umgewandelten gelösten Teil entspricht. Bei dem violetten Salz wird schließlichs (nach etwa einer Woche) eine Maximallöslichkeit von 72% erreicht — bei einem anderen durch Zusatz von grünem Salz abgekürzten Verf. wurde merkwürdigerweise eine andere Isotherme mit etwas höheren Werten u. der Maximallöslichkeit 76,38% gefunden —. Dieser labile Punkt charakterisiert sich als Schnittpunkt der Löslichkeitsisotherme des violetten Salzes mit der Verlängerung der Lösungslinie des grünen. Hier scheidet sich grünes Salz aus, u. die Löslichkeit fällt in einer unregelmäßigen, nicht näher aufzuklärenden Weise, während alles noch ungelöste Salz in grünes übergeht, bis die einzige stabile Lsg. erreicht ist, welche dem Schnittpunkt der Löslichkeitsisotherme des grünen Salzes mit der Isotherme des inneren Gleichgewichtes entspricht.

Ergänzende Vers. mit Aceton zeigten, daß grünes Salz nur wl. (schwarzbraune Lsg.), violettes fast unl. (pfirsichfarbene) ist. Wasserzusatz steigert die Löslichkeit,

Da das grüne Salz stabil, und seine Löslichkeit hier trotzdem größer ist, so müssen die beiden Salze im Verhältnis der Isomerie, nicht Polymerie zueinander stehen.

Noch deutlicher läßt sich dies am absol. A. zeigen. Das grüne Salz ist II. (mit grüner Farbe), das violette fast unl., bildet aber nach einiger Zeit infolge Umwandlung schieflich ebenfalls konz. grüne Lsgg.

V. Gesamtüberblick und räumliche Darstellung des ternären Systems: grünes Chromchloridhydrat, violettes Chromchloridhydrat, Wasser. Bezüglich der räumlichen Darstellung mufs auf das Original verwiesen werden.

Das grüne Chlorid ist von 0° bis zum F. die einzige stabile feste Phase. Die bisherigen Methoden der Darst. von violettem Salz gründen sich daher nicht auf eine Umkehrung in der Beständigkeit der beiden Isomeren, sondern darauf, daß man eine Lsg. bereitet, die soviel wie möglich violettes Chlorid enthält, u. die dasselbe rascher fällt, als es sich umwandeln kann. (Z. f. anorg. Ch. 51. 29—70. 18/10. [14/8.] Amsterdam. Anorg.-chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

**Gregory Paul Baxter u. Fletcher Barker Coffin**, *Revision des Atomgewichts von Kobalt*. 4. Mitteilung. Die Analyse von Kobaltchlorid. (Fortsetzung von Z. f. anorg. Ch. 22. 221; C. 99. II. 1045.) Bei früheren Verss. mit dem Kobaltchlorid erwies es sich als notwendig, wegen der Unmöglichkeit, das Salz rein zu erhalten, Korrekturen an den gefundenen Zahlen anzubringen. Es hat sich nun gezeigt, daß man das Salz mit Hilfe von Quarzapparaten in größerer Reinheit erhalten kann.

Reinigung der Materialien. Es wurde Purpureokobaltchlorid hergestellt, in frischem  $\text{NH}_3$  gel., in konz. HCl filtriert und das abgeschiedene Salz im Goochtiiegel gesammelt. Dann wurde dreimal mit  $\text{NH}_3$  in einer Pt-Schale gelöst u. durch einen solchen Trichter in eine Quarzschale mit HCl filtriert. Die dritte Fällung wurde zunächst auf dem Wasserbade getrocknet und dann durch vorsichtiges Erhitzen in einem Quarztiiegel bei 200° in  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  verwandelt. Letzteres wurde durch Erhitzen im HCl-Strom entfernt. Eine zweite Kobaltchloridprobe wurde in Sulfat verwandelt, in W. gel. mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  versetzt und in einer Pt-Schale als Kathode elektrolytisch abgeschieden. Der Nd. wurde durch HCl in Lsg. gebracht, nach dem Eindampfen als Chlorid umkristallisiert u. durch Centrifugieren getrocknet. Die letzten Feuchtigkeitsreste u. Kristallwasser wurden durch Trocknen über KOH und Erhitzen bis 50° beseitigt. In anderer Probe wurde ein trockener Strom von  $\text{N}_2$  u. HCl zuerst bei derselben Temperatur, später bei 400° angewendet. In einer dritten Probe wurde alles W. im Luftbade beseitigt. Das Silber wurde in der in dem Laboratorium üblichen Weise gereinigt. Bei der Analyse wurde das Verhältnis: I.  $\text{CoCl}_2 : 2\text{Ag}$  und II.  $\text{CoCl}_2 : 2\text{AgCl}$  bestimmt. Die D<sup>95</sup>. des  $\text{CoCl}_2$  bestimmte M. A. Hines zu 3,348.

Als Mittel von 8 Verss. nach I. ergab sich 58,997, nach II. bei 7 Verss. 58,997 (Ag = 107,930). Es kann daher 59,00 wie früher als At.-Gew. des Co angenommen werden. (Z. f. anorg. Ch. 51. 171—80. 18/10. [25/8.] Cambridge. Mass. Chem. Lab. of HARVARD College.) MEUSSER.

**M. Levin**, *Über einige radioaktive Eigenschaften des Uraniums*. Vf. versucht, ob aus Uran noch ein anderes radioaktives Produkt gewonnen werden kann als Radium: mit negativem Erfolg. Die Arbeiten erstrecken sich auf 6 Monate, so daß sehr langsame Umwandlungen nicht aufgefunden werden konnten. Ndd. von  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und  $\text{PbS}$  reifen aus Uransalzlsgg. nichts aktives mit. Beim Fällen mit Anilin und Toluidin, mit Hydroxyden, Carbonaten u. Phosphaten wird

nichts bemerkenswertes beobachtet. Elektrolyse mit verschiedenen Badspannungen und verschiedenen Elektroden führt ebenfalls zu keinem Resultat. Aus Lsgg. von Uransalz läßt sich Ra leicht durch Elektrolyse anreichern. In ein Loch der Anodenkoble eines Lichtbogens wird Uraniumoxyd gebracht; das auf der Kathode niedergeschlagen U zeigt eine konstante  $\alpha$ -Strahlenaktivität und eine zunehmende  $\beta$ -Aktivität, woraus folgt, daß das UX nicht in einem, dem Gleichgewicht entsprechenden Betrage niedergeschlagen wird. Die Aktivität des zurückbleibenden Uranoxyds ändert sich nicht.

Durch Kochen mit Ruß wird UX abgetrennt. Mit Tierkohle kann man bis 90% des vorhandenen UX niederschlagen. Nach dem Veraschen erhält man fast reines UX, während die sonst angewandten Methoden ein sehr unreines Material liefern. Das Ra wird durch Kochen mit Tierkohle nicht niedergeschlagen. Auch beim fraktionierten Kristallisieren wird kein neues Prod. abgetrennt. Die Aktivität der zurückbleibenden Kristalle ist mitunter anomal. (Physikalische Ztschr. 7. 692—96. 15/10. [7/9.] Göttingen-Montreal. MCGILL Univ.) W. A. BOTH-Greifswald.

Richard Lorenz und W. Bückstuhl, *Kaliumbleichloride*. Gelegentlich der Fortsetzung der Unterss. von Überföhrungszahlen in Gemischen geschmolzener Salze von LORENZ u. FAUSTI (Ztschr. f. Elektroch. 10. 630; C. 1904. II. 932) ergab sich die Notwendigkeit, die wasserfreien Verbb. an  $PbCl_2$  mit KCl festzustellen. Mittels der Methode der thermischen Analyse wurde dazu das Schmelzdiagramm aufgenommen und nach TAMMANN (Z. f. anorg. Ch. 37. 308; 45. 24; 47. 289; C. 1903. II. 1355; 1905. I. 1634; 1906. I. 79) diskutiert. (Tabellen und Diagramm siehe Original.)  $PbCl_2$ ; E. 493°, weiße, blätterige Kristalle oder glänzende, innen körnige M. von strahliger Struktur an der Oberfläche.  $2PbCl_2 \cdot KCl$ ; E. 430°, beinahe durchsichtige, glasige, scheinbar amorphe M. mit kristallinischer Struktur an der Oberfläche, bildet Mischkristalle mit  $PbCl_2$  (gesättigter Mischkristall mit 31,7 Mol.-% KCl, eutektischer Punkt mit  $PbCl_2$  bei 411° und 20 Mol.-% KCl), sowie mit  $PbCl_2 \cdot 2KCl$  (gesättigter Mischkristall mit 34,1% KCl, eutektischer Punkt mit  $PbCl_2 \cdot 2KCl$  bei 405° und 50 Mol.-% KCl).  $PbCl_2 \cdot 2KCl$ ; Kristalle [dem rhombischen Cerussit ( $PbCO_3$ ) ähnlich] zeigen Tendenz zu gedrehten Formen von prismatischem Charakter (Kombinationen vom seitlichen Pinakoid mit diversen Prismen), wahrscheinlich rhombisch (im polarisierten Licht immerwährende gerade Auslöschung). Umwandlungspunkt in  $PbCl_2 \cdot 4KCl$  und Schmelze bei 440°.  $PbCl_2 \cdot 4KCl$ ; rötlich-weiße M. mit körnigem Hsbitus, Umwandlungspunkt in KCl u. Schmelze bei 480°. KCl; E. 771°, bei rascher Abkühlung glasähnliche, kristallinische M. In der Schmelzkurve charakterisiert sich  $2PbCl_2 \cdot KCl$  durch ein sehr deutliches Maximum; für die beiden anderen Verbb. treten nur schwache Knicke auf. (Z. f. anorg. Ch. 51. 71 bis 80. 18/10. [August.] Zürich. Phys.-chem. u. elektrochem. Lab.) GROSCHUFF.

E. Weintraub, *Der Quecksilberbogen, seine Eigenschaften und technischen Anwendungen*. Der Vf. beobachtet lediglich den Lichtbogen des Hg-Dampfes im Vakuum bei Abwesenheit indifferenten Gase. Er besteht im wesentlichen aus 3 Teilen. Der erste beginnt an der Anode und reicht bis zu einer gewissen Entfernung von der Kathode. Dann kommt ein dunkler Raum und schließlich der sogen. Kathodenfleck. Der dunkle Raum ist um so größer, je geringer die Stromdichte ist. Bei hohen Hg-Drucken verdichtet sich die positive Lichtsäule zu einer schmalen Linie, die von einem schwach leuchtenden Raum geringer Leitfähigkeit umgeben ist. Schwache Wechselströme können den Hg-Bogen nicht erhalten, doch kommt der Bogen zu Stande, wenn eine der Elektroden als Kathode eines konstanten Hilfsstromes gehalten wird; denn die Kathode ist die Stelle, an welcher die Leitfähigkeit des Gasvolumens erzeugt wird.

Die *Quecksilberlampe* kann nur mit gewissen Verbesserungen als praktische Lichtquelle benutzt werden. Erstens kann man sie mit einer Anzahl von gewöhnlichen Glühlampen in Serie schalten u. zusammen in Holo-phanglas einschließen. Zweitens kann man an Stelle des Hg Amalgame mit den Alkali- und Erdalkalimetallen benutzen. Doch ist hierbei ein Angriff des Glases zu befürchten. Drittens könnte man fluoreszierende Stoffe zur Umwandlung des violetten und grünen in langwelligeres Licht verwenden, doch ist die Herst. geeigneter Stoffe noch nicht gelungen. Viertens sind aussichtsvolle Verss. in Angriff genommen, durch eine physikalische Veränderung des Entladungsvorganges die Farbe des Hg-Dampfes zu modifizieren.

Der Hg-Bogen stellt das beste Hilfsmittel dar, den Wechselstrom in Gleichstrom umzuwandeln. Der maximalen Belastung eines solchen Gleichrichters wird nur durch die starke Wärmeentwicklung eine obere Grenze gesetzt; jedenfalls ist er dem elektrolytischen Gleichrichter weit überlegen.

Der Mechanismus der Leitfähigkeit des Hg-Bogens kann durch die Annahme erklärt werden, daß von der Kathode eine Art Kathodenstrahlen ausgesendet werden. (Journ. Franklin Inst. 162. 241—68. Okt. General Electric Company, Schenectady, N.-Y.)  
SACKUR.

William Edward Barlow, *Die Löslichkeit von Silberchlorid in Salzsäure und in Natriumchloridlösungen*. DUDLEY (Amer. Chem. J. 28. 59; C. 1902. II. 686) hat gezeigt, daß beim Schmelzen von  $\text{Na}_2\text{O}_3$  im Silbertiegel das Metall schnell unter B. eines komplexen Oxydes angegriffen wird. Vf. hatte gleichzeitig mit DUDLEY die gleiche Beobachtung gemacht (Dissertation, Göttingen 1903) und gezeigt, daß beim Eindampfen oder Erhitzen der Schmelze mit HCl (wie es bei der Methode zur Best. von S durch Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{O}_3$  geschieht), das angegriffene Ag in das Chlorid umgewandelt wird, das sich in Mengen, die mit Temperatur und Konzentration wechseln, von der konz. Salzlsg. aufgenommen wird. Die  $\text{BaSO}_4$ -Ndd. enthalten in solchen Fällen fast mit Sicherheit Ag. In der vorliegenden Abhandlung berichtet Vf. über Verss. zur volumetrischen Best. der von NaCl- und HCl-Lsgg. verschiedener Konzentration aufgenommenen AgCl-Mengen. Die Verss. zeigen, daß die Löslichkeit von AgCl in NaCl-Lsgg. in allmählich sich verringern-dem Grade mit der Konzentration abnimmt. Die von HCl aufgenommene Menge AgCl ist dem zugesetzten Volumen der S. (von bestimmter Konzentration) direkt proportional.

Es führt deshalb zu Komplikationen, wenn bei der Best. von S durch Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{O}_3$  Silberschalen verwendet werden. Solche Komplikationen werden bei Anwendung von Nickeltieglern vermieden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1446—49. Oktober. Virginia. Polytechnic Inst. Metallurgical Lab.)  
ALEXANDER.

Paul Lebeau, *Untersuchung eines Cuprosiliciums*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 790—93. 5/10. — C. 1906. I. 129.)  
DÜSTERBEHN.

Paul Lebeau, *Über das Kupfersilicid und über eine neue Bildungsweise des in Fluorwasserstoffsäure löslichen Siliciums von Moissan und Siemens*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 793—96. 5/10. — C. 1906. I. 531.)  
DÜSTERBEHN.

Lothar Wöhler, *Feste Lösungen bei der Dissociation von Palladiumoxydul und Kupferoxyd*. Bei Best. des Zersetzungsdruckes von PdO hatte Vf. (Ztschr. f. Elektroph. 11. 836; C. 1906. I. 126) beobachtet, daß bei höherer Temperatur die Spannungskurven verschiedener Verss. voneinander abwichen. Neue Verss. (Tabellen u. Diagramme siehe Original) zeigten, daß fein verteiltes gefälltes PdO sogar noch

höhere Dissociationsdrucke (z. B. 575 mm bei 850°) zeigen kann als das durch Glühen von Pd dargestellte, der Drucke aber alsbald freiwillig sogar unter den früher für n. gehaltenen Druck des gefällten PdO hinuntergeht, daß die Zeitdauer des Erhitzens von Einfluß ist, und zwar sowohl nach einer vorherigen Temperaturänderung als auch nach Evakuieren. Vf. gibt deshalb seine frühere Annahme — Sintern des PdO unter B. allotroper Modifikationen — auf und nimmt nun feste Lsg. von entstandenem Pd in PdO an.

Noch besser läßt sich am ungeschmolzenen CuO (F. 1064° im O<sub>2</sub>-Strom, O<sub>2</sub>-Tension des CuO 56 mm bei 963°, kleiner als 1/2 Atmosphäre bei 1064°) die B. fester Lsgg. konstatieren. Der Zersetzungsdruck wurde gemeinsam mit A. Foss in ähnlicher Weise wie bei PdO bestimmt. Er stellte sich bei ungeschmolzenem oder pulverisiertem Material schon in 10—15 Min. ein, bei geschmolzenem unvergleichlich langsamer (in einem Fall in 6 Stunden). Bei langsam zunehmender Zers. des CuO durch Evakuieren wächst deutlich der Gehalt der festen Lsg. an Cu<sub>2</sub>O, und verringert sich der O<sub>2</sub>-Druck. Wechselweises Zersetzen u. Wiederbilden von CuO ist auf das Gleichgewicht ohne Einfluß. Ist die von THOMSON gefundene Wärmetönung (33,5 Kal.) unabhängig von der Temperatur, so läßt sich mittels der VANT HOFFschen Gleichung die Dissociationskurve berechnen. Berechnet man aus den Druckmessungen bei 1050° den Mittelwert der Dissociationswärme für konstanten Druck zu 30,9 Kal., so muß sich Cu<sub>2</sub>O bei 1050° unter Entw. von ca. 2 1/2 Kal. für ein g-At. O lösen. (Ztschr. f. Elektroch. 12. 781—86. 26/10. [27/9.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Marcel Delépine, Komplexe Salze. I. Einwirkung von Schwefelsäure in der Hitze auf die Platin- und Iridiums Salze in Gegenwart von Ammoniumsulfat. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 796—801. 5/10. — C. 1906. I. 1324; II. 413.) DÜSTERB.

## Organische Chemie.

H. Rivier, Über die Phenylchlorthiocarbonate. Phenylchlorthiocarbonat, ClCSOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, durch tropfenweisen Zusatz einer Lsg. von 1 Mol. Phenol in der entsprechenden Menge 5% ig. Natronlauge zu einer Lsg. von 1 Mol. Thiophosgen in dem 4—5-fachen Volumen Chlf., hellgelbe Fl. von stechendem Geruch, Kp<sub>10</sub>. 91°, Kp<sub>15</sub>. 100°, erstarrt in einer Kältemischung zu hellgelben Kristallen vom F. —0,5°, D<sup>15</sup><sub>4</sub>. 1,283, unl. in W., l. in den organischen Lösungsmitteln in allen Verhältnissen. — Phenyläthylthiocarbonat, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCSOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, aus dem Phenylchlorthiocarbonat u. A., farblose, angenehm äth. riechende Fl., Kp<sub>13</sub>. 124°, Kp<sub>17</sub>. 130°, D<sup>15</sup><sub>4</sub>. 1,135, erstarrt bei —17° noch nicht. — Phenylthiocarbonat, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCSOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, aus Phenylchlorthiocarbonat u. Phenol, gel. in Natronlauge, F. 106°. — Phenylthionthiocarbonat, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCSSC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, aus Phenylchlorthiocarbonat und Thiophenolblei in Gg. von Bzl., goldgelbe Prismen aus A., F. 51°, ll. in h. A., zwl. in k. A.

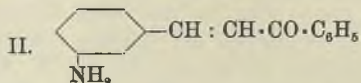
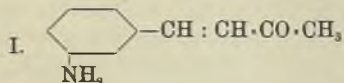
Phenylthiocarbamat, NH<sub>2</sub>CSOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, durch tropfenweisen Zusatz der berechneten Menge alkoh. NH<sub>3</sub> zu einer äth. Lsg. des Phenylchlorthiocarbonats, farblose, salpeterähnliche Nadeln aus A., F. 132—132,5°, ll. in h. A., wl. in k. A. u. sd. W., unl. in k. W., wird durch wss. u. alkoh. Alkalien u. NH<sub>3</sub> in Phenol u. Thiocyanat zers. — Phenylmethylthiocarbamat, CH<sub>3</sub>NHCSOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, aus Phenylchlorthiocarbonat u. Methylamin, gelbliches Öl, sd. selbst im Vekuum nicht unzers., liefert beim Erhitzen kein Methylsenföl. — Phenylthiophenylcarbamat, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHCSOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, aus Phenylchlorthiocarbonat u. 2 Mol. Anilin in alkoh. Lsg., farblose Nadeln aus A., ll. in h. A., wl. in k. A., zeigt keinen scharfen F., da es sich in der Hitze u. unter dem Einfluß von Alkalien sehr leicht in Phenylsenföl und Phenol zers., so in 7 Tagen bei 50°, in



3 Tagen bei 60°, in 24 Stdn. bei 63° etc. Die von DIXON, SNAPE, ECKENROTH u. KOCK als Phenylthiophenylcarbammat angesprochenen Körper sind wahrscheinlich Thiocarbanilid, bezw. ein Gemisch von Thiocarbanilid mit Phenylthiocarbonat gewesen. — *Phenyl-dimethylthiocarbamat*,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCSOC}_6\text{H}_5$ , aus 2 Mol. Dimethylamin in alkoh. Lsg. und 1 Mol. Phenylchlorthiocarbonat in äth. Lsg., farblose Prismen aus Ä., F. 30–30,4°, ll. in A. u. Ä., wl. in PAe. und sd. W., unl. in k. W. — *Methylphenylthiophenylcarbammat*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_3\text{CSOC}_6\text{H}_5$ , erhalten wie die vorhergehende Verb., farblose Kristalle aus A., F. 104°, ll. in h. A., wl. in k. A., beständig wie die vorhergehende u. nachfolgende Verb. gegen kurzes Kochen mit wss. oder alkoh. Alkalien. — *Äthylphenylthiophenylcarbammat*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}_2\text{H}_5\text{CSOC}_6\text{H}_5$ , aus Äthylanilin u. Phenylchlorthiocarbonat, farblose Prismen, F. 69,2°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 837 bis 843. 5/10. Neuchâtel. Lab. d. Fakult. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

H. Rupe u. A. Porai-Koschitz, *Zur Kenntnis der Methinammoniumverbindungen.*

4. Mitteilung (cf. RUPE u. SIEBEL, S. 1324). Nimmt man an, daß die Farbstoffbildung aus p-Aminobenzalacetone etc. auf dem Übergang in eine chinoiden Form beruht, so darf die entsprechende m-Verb. (I.) auch in Form ihrer Salze keine



färbenden Eigenschaften zeigen. Da diese Verb. sehr schwierig zu erhalten ist, studierten die Vff. das analog konstituierte m-Aminobenzalacetophenon (II.), das in der Tat sehr wenig gefärbt ist und auch farblose Salze gibt. Die entsprechende p-Verb. und Dimethyl-p-aminobenzalacetophenon sind stark gefärbt und bilden die Textilfasern anfärbende Salze. — Die Hydrochloride treten in zwei Formen auf, einer stark gefärbten, färbenden, und einer schwach gefärbten oder farblosen. Wahrscheinlich entsprechen die gefärbten Salze der chinoiden Form, die ungefärbten der gewöhnlichen Aminform.

Bei der Darst. des *m-Nitrobenzylidenacetophenons* nach der Vorschrift von SORGE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 1068; C. 1902. I. 929) ersetzt man vorteilhaft den A. durch  $\text{CH}_3\text{OH}$  und gibt nur ganz wenig NaOH zur Lsg. der Komponenten. Durch Eintragen in eine h. Lsg. von  $\text{SnCl}_2$  in rauch. HCl und Eg. entsteht das Zinndoppelsalz des *m-Aminobenzylidenacetophenons*, das beim Erhitzen mit  $\text{NH}_3$  und Aceton die freie Base  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON} = \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  gibt; hellgelblichgrünliche, rhombische Blättchen (aus A. oder Bzl.), F. 159°; wl. in W., Ä., Bzl. und Lg., besser in A., ll. in Aceton; farblos l. in verd. HCl —  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON} \cdot \text{HCl}$ , weiß, glänzende Nadeln, wird durch h. W. hydrolysiert. Das Sulfat ist swl. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und zers. sich ebenfalls mit W. — *Acetylverb.*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ , schwach gelbliche, prismatische Nadeln (aus Eg.), F. 104°; wl. in W., ll. in A. u. Eg.

*p-Nitrobenzylidenacetophenon* und *p-Aminobenzylidenacetophenon*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON} = \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , werden wie die entsprechenden m-Verbb. erhalten. Letzteres bildet goldfarbige Blättchen (aus A.), F. 151°; wl. in W., Ä. u. Bzl., all. in A. u. Aceton; l. in Eg. mit roter Farbe. Die Base färbt *Holzfaser* nach einiger Zeit intensiv braunrot und kann als Reagens darauf dienen. —  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON} \cdot \text{HCl}$ : Aus verd., neutraler Lsg. erhält man tiefrote Kristalle, aus konz., viel überschüssige S. enthaltender Lsg. ein helles, fleischfarbiges Salz von der gleichen Zus. Die tiefrote Form wird durch Umkristallisieren aus W., auch bei Ggw. von Tierkohle, nicht heller; die rote Lsg. entfärbt sich dagegen mit konz. HCl. Das helle Salz wird beim Liegen dunkler. Das Chlorid färbt in neutraler Lsg. Wolle orangegelb, tannierte Baumwolle schmutzig braunorange. — Aus der Lsg. der Base in Eg. erhält man dunkelrote, luftbeständige Blättchen, wahrscheinlich das Acetat; wird

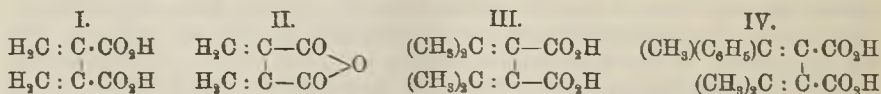
über 100° gelb, F. 151°; beim Verdünnen der essigsäuren Lsg. mit W. entsteht die Base. — *Acetylverb.*,  $C_{17}H_{15}O_3N$ , hellgrüne, silberglänzende Blättchen, F. 179°. — Mit Hydroxylamin gibt die Base bei Ggw. von NaOH das Oxim, bei Ggw. von  $Na_2CO_3$  ein Oximidoxim. *Oxim*,  $C_{15}H_{14}ON_2$ , weisse Blättchen (u. Mk. prismatische Nadeln), F. 139°; wl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln; wl. in verd. HCl. — *Oximidoxim*,  $C_{15}H_{17}O_3N_2 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NHOH) \cdot CH_2 \cdot C : (NOH) \cdot C_6H_5$ ; weisse, prismatische Nadeln (aus Pyridin-A.), F. 178,5—179°; fast unl. in W., A., Bzl., Toluol, Aceton, ll. in Pyridin; gibt mit HCl ein weisses, in W. zwl. Chlorid.

Hydrochloride des *p*-Dimethylaminobenzalacetophenons: Mit sehr wenig rauch. HCl gibt die Base (Darst. SACHS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 3576; C. 1902. II. 1383) ein blaugraues Chlorid, das sich in sd. konz. HCl mit bläulicher Farbe löst und beim Erkalten wieder ausscheidet. Ein weisses Chlorid,  $C_{17}H_{17}ON \cdot HCl$ , entsteht aus dem blaugrünen Salz mit wenig W. oder durch Abkühlen der tiefroten Lsg. der Base in sd. verd. HCl; Nadeln, wird durch W. schon in der Kälte völlig zers. Die rote Lsg. in HCl färbt Wolle orange, tannierte Baumwolle braunorange. — Leitet man über die Base HCl-Gas, so entsteht ein schmutziggelbes Harz (vielleicht zum Teil Dichlorid), das beim Überleiten von nicht getrockneter Luft erst in das blaue, dann in das weisse Chlorid übergeht. — Die Lsg. der Base in konz.  $H_2SO_4$  ist farblos mit violetter Fluoreszenz; beim Verdünnen mit wenig W. fällt das farblose Sulfat aus, mit viel W. die freie Base. — *Phenylhydrazon*,  $C_{23}H_{23}N_3$ , schwach hellgrüne Nadeln (aus A. oder Bzl.), F. 127—128°; fast unl. in W., ll. in A., Bzl. und Aceton. Farblos l. in HCl; mit konz.  $H_2SO_4$  entsteht eine tief grüne, beim Verdünnen mit W. rot, dann orange werdende Lsg. — Sowohl *m*- als *p*-Aminobenzalacetophenon lassen sich gut diazotieren und zu wl., Baumwolle direkt nur wenig anfärbenden Farbstoffen kuppeln. (Ztschr. f. Farbenindustrie 5. 317—21. 1/9. Basel. Chem. Univ.-Lab. II. Abt.)

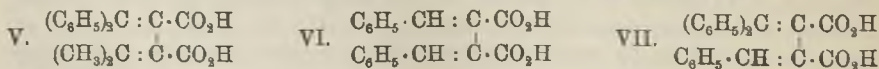
BLOCH.

**Hans Stobbe, Die Farbe der Fulgide und anderer ungesättigter Verbindungen.**

In zahlreichen früheren Abhandlungen des Vfs. ist eine große Reihe von *Fulgensäuren* und *Fulgiden*, d. h. Alkyl- u. Arylderivaten der Butadiëdicarbonsäure (I.) und ihres Anhydrids (II.) beschrieben worden. Diese Verb. sind teils farblos, teils gefärbt, und es sind z. B. die folgenden Körperfarbten beobachtet worden: Tetramethylfulgensäure (III.): Säure farblos, Fulgid farblos; Trimethylphenylfulgensäure (IV.): Säure farblos, Fulgid schwefelgelb;  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\delta, \delta$ -diphenylfulgensäure



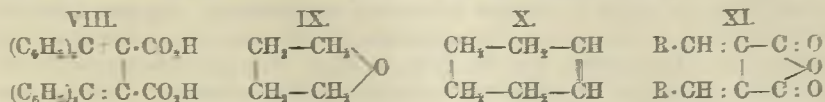
V.): Säure farblos, Fulgid citronengelb;  $\alpha, \delta$ -Diphenylfulgensäure (VI.): Säure farblos, Fulgid citronengelb;  $\alpha, \delta, \delta$ -Triphenylfulgensäure (VII.): Säure gelb, Fulgid orangerot; Tetraphenylfulgensäure (VIII.): Säure orange, Fulgid blutrot.



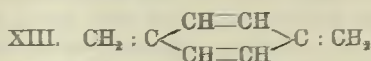
Die Farbe der Fulgensäuren ist durch die chromophore Natur der Phenylgruppen, der Carboxylgruppen und der konjugierten Doppelbindungen des Butadiëns zu erklären. Der Vf. zeigt dies an einem umfangreichen Beweismaterial aus der Literatur, welches hier nicht angeführt werden kann.

Die Farbvertiefung, welche beim Übergang einer Fulgensäure in das Fulgid zu beobachten ist, kann nicht etwa durch die Entstehung eines neuen Atomrings erklärt werden; denn, wie ebenfalls aus der vorhandenen Literatur gezeigt wird,

tritt bei C-, H- und O-haltigen Verb. nur dann Farbvertiefung durch Ringschlufe ein, wenn isocyclische Gruppierungen neu entstehen, bei Schaffung heterocyclischer Gruppierungen hingegen ist nicht nur nicht Farbvertiefung, sondern sogar häufig Verschwinden der Farbe zu konstatieren. Die Farbtiefe der Fulgide ist nach dem Vf. folgendermaßen zu erklären: Die Fulgide sind als Diketoderivate des Tetrahydrofurans aufzufassen. Wenn nun das Furan mit dem Benzol verglichen wird, so entspricht das Tetrahydrofuran (IX.) dem Tetrahydrobenzol (X.).



Durch Ersatz der acht H-Atome in den vier CH<sub>2</sub>-Gruppen durch O oder durch zweiwertige Kohlenwasserstoffreste entstehen in beiden Fällen Verb., die gleichzeitig p-Chinon und o-Chinon sind und infolgedessen farbig sein müssen. Die Fulgide sind demnach p-Chinone und o-Chinone des Tetrahydrofurans, also eine neue Klasse chinoider Verb. (vgl. Formel XI.). Der Träger der Fulgidfärbung ist also nicht der Tetrahydrofuranring als solcher, sondern die vier benachbarten, ringförmig angeordneten, ungesättigten Radikale. Von besonderer Bedeutung für die Tiefe der Farbe sind hierbei die zweiwertigen Kohlenwasserstoffreste. Durch diese werden die Fulgide mit den Derivaten des Fulvens (XII.) und des p-Xylylens (XIII.) in Analogie gebracht; diese Analogie tritt auch im physikalischen und chemischen Verhalten der Verb. deutlich hervor und wird vom Vf. in einer späteren Mitteilung behandelt werden.



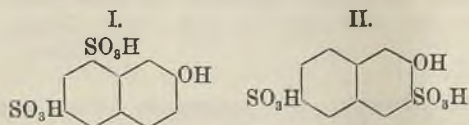
Der Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe der Fulgensäuren und Fulgide läßt sich außer an der Körperfarbe auch an dem Absorptionsspektrum der Legg. dieser Körper erkennen. Es wurden  $\frac{1}{100}$ -n. Chloroformlsgg. von acht Fulgidin im KUBSS'schen Spektralapparat untersucht, und die Spektre wurden auch in einem VOGEL'schen Spektrographen photographiert. Die Resultate sind in einer Tabelle u. zwei Tafeln zusammengestellt. Es ergab sich, daß sich die eben sichtbare Grenze der Absorptionsbande für jedes neu eintretende Phenyl um ca. 58  $\mu$  nach Rot verschiebt, und daß die Grenze der totalen Absorption für jedes Phenyl um ca. 50  $\mu$  fortschreitet. (LIEBIG'S Ann. 349. 333-71. 17/9. [20/7.] Leipzig. Univ.-Lab.) PRAGER.

J. Kondakow, *Über den Buccoblätterkampfer*. Die vorliegende Abhandlung macht vor allem die Prioritätsansprüche des Vfs. gegenüber einer kürzlich erschienenen Arbeit von SEMMLER u. MCKENZIE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1158; C. 1906. I. 1428) gehend. Vf. und dessen Schüler haben in einer Reihe von Arbeiten (vergl. J. f. pr. Chem. [2] 72. 186; C. 1905. II. 1252) die Zus. und Konstitution des *Buccoblätterkampfers* oder *Diosphenols* aufgeklärt, so daß die Arbeit SEMMLER'S im wesentlichen nur eine Wiederholung ihrer Vers. darstelle. Die einzige neue Tatsache sei die B. der *Methylisopropyladipinsäure* bei der Oxydation des Diosglykols und der daraus gefolgerte genetische Zusammenhang des Menthochinons mit dem Diosphenol, welches letztere infolge dessen nicht eine Aldehyd-, sondern eine Ketocarbonylgruppe enthalten muß. Im übrigen enthält die vorliegende Abhandlung eine historische Zusammenstellung der früheren Resultate, bringt aber kein neues experimentelles Material. (Chem.-Ztg. 30. 1090-91. und 1100-1. 3/11. und 7/11. Dorpat.) POSNER.

**J. Schindelmeiser, Über russisches Pfefferminzöl.** Das untersuchte Öl stammt aus dem tambowschen Gouvernement.  $D_{15}^{20}$  0,908.  $\alpha_D = -19^{\circ}48'$ ,  $[\alpha]_D = -21^{\circ}48'$ ,  $n_D = 1,46108$ . Kp. der Hauptmenge 200—255°, l. in 4 Tln. 70% ig. und  $\frac{1}{2}$  Teil 95% ig. A. Im Kältegemisch Kochsalz-Eis wird es erst nach längerem Stehen fest. Ein Teil der Terpenfraktion war schon vom Fabrikanten abgetrennt worden. Bei 115—120° ging die wss. Lsg. eines Aldehyds über, der durch Oxydation mit feuchtem AgO zu einer S. wurde, deren Ag-Salz 61% Ag enthielt. An Terpenen wurden inaktives Pinen und mehr l-, weniger d-Limonen nachgewiesen, dagegen nicht das Phellandren des amerikanischen Öles und nicht das Menthen, das ANDREJEFF und ANDRES (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 609; C. 92. I. 754) in vielleicht nicht einwandfreiem russischen Öl aufgefunden hatten. Mittels sirupöser Phosphorsäure wurde Cineol abgeschieden, außerdem wurde l-Menthon,  $[\alpha]_D = -23^{\circ}45'$  isoliert, das 16,36% des Öles ausmachte, und 51,22% eines Gemisches freien l- und d-Menthols, in dem ersteres vorherrschte, daneben aber, auf Essigsäureester berechnet, 4,8% Mentylester der Essigsäure und Baldriansäure. Ein Sesquiterpen konnte seiner geringen Menge wegen nicht näher charakterisiert werden. (Apoth.-Ztg. 21. 927—28. 31/10.)

LEIMBACH.

**Clarence Smith, Sterische Hinderung in der Naphtalinreihe.** Die Leichtigkeit, mit der 1,8-Naphtalinderivate Ringverbb. liefern, zeigt die große Ähnlichkeit der peri-Stellung mit der o-Stellung. Dies zeigt sich auch in dem Phänomen der sterischen Hinderung bei gewissen 1,2,8-substituierten Naphtalinderivaten. —  $\beta$ -Naphtylamin-8-sulfosäure reagiert mit diazotierter Sulfanilsäure und anderen Diazoniumsalzen unter B. eines Diazoamins. Wahrscheinlich entstehen daneben kleine Mengen Aminoazoverb., und zwar um so mehr, je kleiner das Mol. des Diazoniumsalzes ist. Offenbar behindert ein Substituent von großem Molekularvolumen in 8-Stellung die intramolekulare Umlagerung, indem der Diazokomplex nicht in die 1-Stellung eintreten kann. Dem entspricht die Tatsache, daß *Dimethyl- $\beta$ -naphtylamin-8-sulfosäure* garnicht mit Diazoniumsalzen reagiert. Das Molekularvolumen der Nitrogruppe ist viel kleiner als das der  $SO_3H$ -Gruppe. Entsprechend liefert *8-Nitro- $\beta$ -naphtylamin* Aminoazoverbb., doch verhindert die sterische Hinderung bei solchen Verbb. die B. von Acetylverbb. Auch die bekannte Schwierigkeit, aus dem „G“-Salz (I.) in verd. Lsg. Farbstoffe zu erhalten, beruht auf sterischer Hinderung. Dies zeigt sich in dem relativen Betrag, in dem sich „G“- und „R“-Salz



(II.) unter gleichen Verhältnissen mit Diazoniumverbb. verbinden. Ebenso reagiert *1-Brom- $\beta$ -naphtol-8-sulfosäure* nicht mit Diazoniumsalzen, während im *1-Brom- $\beta$ -naphtol-*

*6-sulfosäure* das Brom momentan durch Diazokomplexe ausgetauscht wird.

*p-Toluoldiazo- $\beta$ -aminonaphtalin-8-sulfosäure*,  $C_7H_7N_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . Das Na-Salz,  $C_{18}H_{14}O_3N_3SNa$ , entsteht aus 8,16 g  $\beta$ -naphtylamin 8-sulfosaurem Natrium in 500 cem W. mit überschüssigem Natriumacetat und Diazoniumlsg. aus 3,6 g p-Toluidin. Gelbbraune Nadeln. F. 219° unter Zers. — *Benzoldiazo- $\beta$ -aminonaphtalin-8-sulfosäure*,  $C_6H_5N_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . Das Na-Salz,  $C_{16}H_{12}O_3N_3SNa$ , entsteht analog mit Benzoldiazoniumchlorid. Hellgelbe Kristalle; wl. in A.; unl. in anderen organischen Lösungsmitteln. — *Dimethyl- $\beta$ -naphtylamino-8-sulfosäure*,  $(CH_3)_2N \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . Wenn man das Na-Salz der  $\beta$ -Naphtylamino-8-sulfosäure (20 g) mit NaOH (12 g) u. Dimethylsulfat (38 g) in wss. Lsg. bei 50—60° behandelt, ansäuert und eindampft, so erhält man zunächst eine weiße, kristallinische, in W. sl., sonst unl. Substanz, die wahrscheinlich ein Anhydrosalz darstellt und beim

Erwärmen mit KOH in das Kaliumsalz  $C_{12}H_{13}O_3NSK$  obiger S. übergeht. Weiße Kristalle; ll. in W. u. A. Die freie S.,  $C_{12}H_{13}O_3NS$ , bildet weiße Nadeln aus verd. HCl. F. 244°; wl. in k. W. und A. Die Lsg. fluoresziert blau. Reagiert kaum mit Diazoniumsalzen. — *p-Toluolazo-β-amino-8-nitronaphtalin*,  $C_7H_7N_2 \cdot C_{10}H_5(NH_2) \cdot NO_2$ . Die Diazoniumlsg. aus 1,6 g *p*-Toluidin wird zu einer Lsg. von 2,8 g 8-Nitro-β-naphtylamin in 700 ccm W. und wenig Eg. zugefügt. Rotbraune Nadeln mit grünem Reflex aus Benzoesäureäthylester. F. 253°. Gibt mit konz.  $H_2SO_4$  rotviolette Färbung. Liefert keine Acetylverb. 8-Nitro-β-naphtylamin, gibt mit salpetriger S. anscheinend eine Aminoazoverb., aber keine Diazoaminoverb. — *I-Brom-β-naphtol-8-sulfosäure* entsteht aus einer Lsg. von β-naphtol-8-sulfosaurem Natrium (25 g) mit Brom (16 g). Brauner Nd. Na-Salz,  $C_{10}H_6O_4BrSNa, 3H_2O$ . Farblose Blättchen aus W. Reagiert nicht mit *p*-Toluoldiazoniumchlorid. (Proceedings Chem. Soc. 22. 236—37. 26/10.; J. Chem. Soc. London 89. 1505—12. Oktober. East London College.) POSNER.

**Herbert Henstock**, *Einige Derivate des 2- und 3-Phenanthrols*. *2-Phenanthryläthyläther*,  $C_{16}H_{14}O$ . Aus 15 g 2-Phenanthrol in 250 ccm W. + 30 g KOH mit 20 g Diäthylsulfat beim Schütteln. Weiße Blättchen aus Eg. F. 112°; ll. in Ä., Bzl., PAe., Chlf., wl. in A. und Eg., unl. in W. Liefert bei der Nitrierung mit  $HNO_3$  in der 35-fachen Menge Eg.: *10-Nitro-2-phenanthryläthyläther*,  $NO_2 \cdot C_{14}H_8 \cdot OC_2H_5$ . Hellgelbe Nadeln aus Petroleum. F. 157—158°, ll. in Ä., Bzl. u. Chlf. — *10-Amino-2-phenanthryläthyläther*,  $NH_2 \cdot C_{14}H_8 \cdot OC_2H_5$ . Aus 10 g Nitroverb. mit 50 g Zinn u. 300 ccm starker HCl beim Erwärmen. Farblose Nadeln aus Petroleum. F. 127°. — *Natrium-2-äthoxy-10-diazophenanthrensulfat*,  $C_2H_5O \cdot C_{14}H_8 \cdot N_2SO_4Na, 6H_2O$ . Aus vorstehender Aminoverb. (1 g) in verd.  $H_2SO_4$  (100 ccm) mit Natriumnitrit bei ca. 7°. Gelber, flockiger Nd. Wird durch Lösen im W. und Aussalzen gereinigt; ll. in A. und W., wl. in Chlf., unl. in Ä. und Bzl. — Chloroplatinat,  $C_{23}H_{26}O_2N_4Cl_6Pt$ . Gelber Nd. Kristalle aus konz. HCl mit 6 Mol.  $H_2O$ , aus verd. HCl mit 12 Mol. W. Die Diazoverb. ergibt mit Phenol in alkal. Lsg. einen dunkelbraunen Nd. Bei der Reduktion entsteht wieder 2-Phenanthryläthyläther.

*3-Äthoxyphenanthrachinonmonooxim*,  $C_2H_5O \cdot C_{14}H_7 \cdot \begin{matrix} O \\ \llcorner \\ NOH \end{matrix}$ . Aus  $\frac{1}{2}$  g 3-Äthoxyphenanthrachinon beim Kochen mit 150 ccm A. und 0,2 g Hydroxylaminchlorhydrat. Hellgelblichgrüne Blättchen aus A. F. 174°; ll. in Chlf., zwl. in Ä. u. A. Daneben entstehen dunkelgrüne Blättchen vom gleichen F., die in A. weniger l. u. mit der hellgrünen Verb. vielleicht stereoisomer sind. — *2,7-Dibrom-10-nitro-3-phenanthryläthyläther*,  $C_{18}H_{11}O_3NBr_2$ . Aus 1 g Nitrophenanthryläthyläther mit 0,45 g Brom im Rohr bei 150°. Grünlichgelbe Nadeln aus Petroleum. F. 203°; ll. in Chlf., zll. in PAe. und A., unl. in W. — *10-Amino-3-phenanthryläthyläther*,  $C_{16}H_{15}ON$ , entsteht analog dem oben beschriebenen Amino-2-phenanthryläthyläther. Weiße Nadeln aus Petroleum. F. 94°. — *Natrium-3-äthoxy-10-diazophenanthrensulfat* (?) entsteht durch Diazotierung wie oben beschrieben. Das gesuchte 3-Äthoxy-10-phenanthrol konnte nicht daraus erhalten werden. (Proceedings Chem. Soc. 22. 235—36. 26/10.; J. Chem. Soc. London 89. 1527—32. Zürich. Univ.) POSNER.

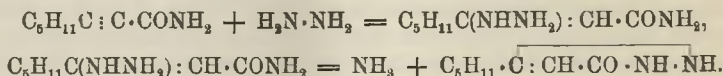
**J. Pollak**, *Über Elaterin*. (Vgl. BERG, S. 610.) *Elaterin* von E. MERCK bildet, aus sd. A. kristallisiert, farblose Kristalle vom F. 222—223°, ist mälsig schwer l. in w. A., Bzl. und Essigester, enthält nicht N u. Methoxyl, stimmt nach den Verbrennungen mit der Formel  $C_{20}H_{28}O_8$  von ZWENGER (LIEBIGS Ann. 43. 360) und der von BERG ( $C_{28}H_{36}O_7$ ), nach der Gefrierpunktserniedrigung in Phenol mit der von BERG, nach der Siedepunktserhöhung in Äthylbromid mit der von ZWENGER überein; es löst sich bei längerem Stehen oder Erwärmen mit alkoh.

KOH, der mit W. verd. Lsg. läßt sich mit Ä. ein amorphes Prod. entziehen; beim Ansäuern der Lsg. scheidet sich eine flockige Substanz aus, u. es bildet sich Essigsäure; auch bei längerer Einw. von  $H_2SO_4$  spaltet sich Essigsäure ab. Die Acetylbestst. lassen die ZWENGERSCHE Formel wahrscheinlicher erscheinen, stehen aber auch mit der THOMSSCHEN ( $C_{23}H_{30}O_8$ ) (Naturforschervers. 1906. Stuttgart) in guter Übereinstimmung. Die leichte Abspaltbarkeit des Acetyls spricht für eine Bindung an O. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3380—82. 20/11. [1/11.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.)  
BLOCH.

**P. Pfeiffer**, *Chemie der natürlichen Farbstoffe*. Bericht über Fortschritte vom 1. März 1904 bis 1. Juni 1906. (Chem. Ztschr. 5. 409—15. 20/9. Zürich.)  
BLOCH.

**C. Viola**, *Die kristallographischen Konstanten des 4-Chlorpyrazols*. Die langen, rhombischen Kristalle wurden von MAZARRA u. BORGO dargestellt, welche Autoren des Vfs. Messungen bereits veröffentlicht haben (S. 694). (Z. f. Kristall. 42. 384 bis 385. Parma.)  
ETZOLD.

**Charles Moureu** und **I. Lazennec**, *Untersuchungen über die Pyrazolone*. *Neue Methoden zur Synthese der Pyrazolone*. (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 434.) Nachzutragen ist folgendes. Der Mechanismus der Rk. zwischen den Hydrazinen u. den Acetylenamiden,  $R \cdot C \equiv C \cdot CONH_2$ , gleicht völlig demjenigen der B. der Pyrazolone aus Hydrazin und Acetylenester:



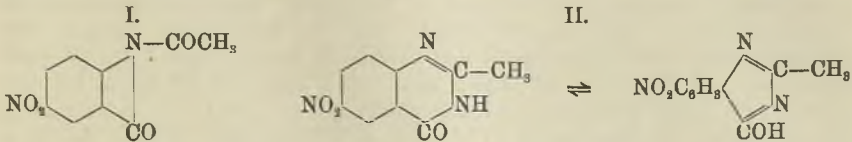
Bei der B. der Pyrazolone aus den Hydrazinen u.  $\beta$ -Ketonsäureestern reagieren letztere in der Enolform. — *5-Amyl-3-pyrazolon* fixiert in Chloroformlsg. direkt 2 At. Brom unter B. eines in Chlf. ll., langsam kristallinisch erstarrenden Dibromderivates. — *5-Phenyl-3-pyrazolon* bildet unter den gleichen Bedingungen ebenfalls ein Dibromid,  $C_9H_9ON_2Br_2$ , weiße Kristalle, F.  $202^\circ$  (korr.) unter Zers., wl. in Chlf. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 843—56. 5/10.)  
DÜSTERBEHN.

**Ch. Astre** u. **P. Aubouy**, *Pyramidonchlor- und -bromhydrat*. Pyramidonchlorhydrat,  $C_{13}H_{17}ON_3 \cdot HCl$ , aus äquimolekularen Mengen Pyramidon und HCl in äth. Lsg., mkr. prismatische Kristalle, F.  $143$ — $144^\circ$ , sl. in W. mit saurer Rk., zerfließt an der Luft rasch zu einer sirupösen Fl. — Pyramidonbromhydrat,  $C_{13}H_{17}ON_3 \cdot HBr$ , erhalten wie das Chlorhydrat, mkr., zerfließliche Blättchen, F.  $170$ — $171^\circ$ , sl. in W. mit saurer Rk. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 856—58. 5/10.)  
DÜSTERBEHN.

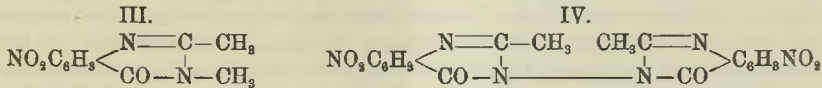
**Marston Taylor Bogert** und **Ellen Parmelee Cook**, *Untersuchungen über Chinazoline*. (16. Mitteilung.) *Synthese von 6-Nitro-2-methyl-4-ketodihydrochinazolinen aus 5-Nitroacetantranil und primären Aminen*. (Vgl. S. 687.) In den früheren Mitteilungen ist über 5- und 7-Nitro-4-ketodihydrochinazolinen berichtet worden. Die vorliegende Abhandlung betrifft die Synthese von Derivaten des 6-Nitroisomeren. Verb. dieser Art sind schon auf anderem Wege von DEHOFF (J. f. pr. Chem. [2] 42. 347; C. 90. II. 747), THIEME (J. f. pr. Chem. [2] 43. 473; C. 91. II. 27) und KRATZ (J. f. pr. Chem. [2] 53. 224; C. 96 I. 905) dargestellt und beschrieben worden. Die von den Vff. angewandten Methoden entsprechen den Methoden, die zur Darst. der 5- und 7-Nitroisomeren benutzt wurden. 5-Nitro-2-toluidin wurde acetyliert, das Acetylderivat zur 5-Nitroacetantranilsäure oxydiert

und diese in das 5-Nitroacetanthranil übergeführt. Letzteres gibt bei der Kondensation mit primären Aminen verschiedener Art die Nitrochinazoline.

Experimentelles. 5-Nitroacetanthranil,  $C_9H_9O_4N_2$  (I). B. 5-Nitroacetanthranilsäure (F. 221,5° korr.) wird 5 Minuten lang mit Essigsäureanhydrid gekocht. Beim Abkühlen kristallisieren große, farblose Nadeln aus, die durch Waschen mit trockenem Ä. und  $CCl_4$  von überschüssigem Anhydrid befreit werden. F. 161 bis 162° (korr.). Wird, wie die anderen Nitroacetanthranile, langsam an feuchter Luft,



schnell beim Kochen mit W. in die Nitroacetanthranilsäure zurückverwandelt. — 6-Nitro-2-methyl-4-ketodihydrochinazolin (6-Nitro-2-methyl-4-oxychinazolin (II.) (vgl. DEHOFF, THIEME l. c.), entsteht, wenn man 5-Nitroacetanthranil zuerst mit verd. wss.  $NH_3$  und dann (zur Umwandlung des als Zwischenprod. entstehenden Amids) mit verd. KOH erwärmt und durch die Lsg. einen  $CO_2$ -Strom leitet. Beginnt bei ca. 266° sich dunkel zu färben und schm. bei 278—281° (korr.). — Wird 5-Nitroacetanthranil einige Minuten lang mit Methylamin erwärmt, so entsteht 6-Nitro-2,3-dimethyl-4-ketodihydrochinazolin (III.) (vgl. DEHOFF, THIEME l. c.), F. 164—165° (korr.), unl. in Alkalien. Analog wurden die folgenden Verb. erhalten: 6-Nitro-2-methyl-3-äthyl-4-ketodihydrochinazolin,  $C_{11}H_{11}O_3N_3$ , Nadeln (aus A.), F. 166° (korr.).



6-Nitro-2-methyl-3-phenyl-4-ketodihydrochinazolin,  $C_{15}H_{11}O_3N_3$ , kleine, hellgelbe Kristalle (aus Eg.), F. 219—220° (korr.), wl. in A. — Wird das Nitroacetanthranil mit 50%ig. wss. Hydrazinhydratlsg. erhitzt, so entsteht eine dunkelrote, feste Substanz, die in h. W. l. ist. Aus der wss. Lsg. scheidet sich in farblosen Nadeln 6-Nitro-2-methyl-3-amino-4-ketodihydrochinazolin,  $C_9H_9O_3N_4$ , aus. F. 208—209° (korr.), ll. in verd. A., mit tieferer Farbe l. in kaustischen Alkalien. Kristallisiert aus Eg. mit Kristallessigsäure. — Wenn man 1 Mol. Hydrazin (als 50%ig. wss. Lsg. des Hydrats) 2 Mol. des Nitroacetanthranils zufügt, das Gemisch 30 Minuten lang im Ölbad auf 160—180° erhitzt und die gepulverte Schmelze durch Erhitzen mit A. von Aminochinazolin, unverändertem Anthranil und anderen Verunreinigungen befreit, so erhält man in schlechter Ausbeute als unl. Rückstand 6,6'-Dinitro-2,2'-dimethyl-4,4'-diketotetrahydrodichinazolyl,  $C_{18}H_{12}O_6N_6$  (IV.). Kleine, kompakte Kristalle (aus Eg. mit 1 Mol. Essigsäure, F. 281—286° (korr.)) unter Dunkelfärbung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1449—54. Okt. [11/5.\*] Columbia. Univ. HAVEMEYER Lab.)

ALEXANDER.

Ph. Barbier und P. Sisley, Über die symmetrischen und unsymmetrischen Phenosafranine. II. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 995 u. 1190; C. 1905. II. 1187; 1906. I. 60.) Die beiden isomeren Phenosafranine lassen sich wie folgt voneinander unterscheiden. Behandelt man je 250 ccm der Lsg. des Chlorhydrats mit 2 ccm 10%ig.  $NaNO_2$ -Lsg. und 1 ccm HCl pro 1 cg des Farbstoffs, so beobachtet man, daß sich die Lsg. des Indophenosafranins in einigen Sekunden blau färbt, während diejenige des Azophenosafranins rotviolett wird u. erst in mehr als einer halben Stunde die gleiche blaue Färbung annimmt. Schüttelt man nach einigen Minuten die beiden Lsgg. mit reinem Amylalkohol aus, so geht das unverändert

gebliebene Phenosafranin in diesen über; während das Indophenosafranin zu dieser Zeit in der Hauptsache bereits diazotiert ist, läßt sich das Azophenosafranin noch zum größten Teil durch Amylalkohol aus der Lsg. wieder herausziehen. Schüttelt man die 0,1%ig. wss. Lsgg. der beiden Chlorhydrate mit dem gleichen Volumen reinem Chlf., so färbt sich letzteres beim Azophenosafranin intensiv rot, während es beim Indophenosafranin farblos bleibt.

Aus einer h. bereiteten, wss., mindestens 2%ig. Lsg. der beiden Chlorhydrate kristallisieren dieselben beim Erkalten in braunroten, kompakten Kristallen mit 1,5 Mol. Kristallw.,  $C_{18}H_{14}N_4 \cdot HCl \cdot 1,5H_2O$ , aus. In wasserfreiem Zustande sind die beiden Salze sehr hygroskopisch und nehmen an der Luft ihre 1,5% W. rasch wieder auf. 1 l W. löst bei 22° 3,90 g Azo-, 5,42 g Indo-, 1 l 90%ig. A. bei 19,5° 19,60 g Azo-, 24,30 g Indophenosafraninchlorhydrat + 1,5 H<sub>2</sub>O. — Löst man je 10 g der beiden Chlorhydrate in 1 l sd. verd. HCl (7 cem HCl, D. 1,18, pro l), so scheiden sich beim Erkalten prächtige, permanganatähnliche Nadeln eines Hydrats mit 5 H<sub>2</sub>O,  $C_{18}H_{14}N_4 \cdot HCl \cdot 5H_2O$ , ab. Der Übergang des Chlorhydrats + 1,5 H<sub>2</sub>O in dasjenige mit 5 H<sub>2</sub>O geht beim Indophenosafranin schwerer von statten, als beim Azophenosafranin. 1 l W. löst bei 22° 6,58 g Azo-, 5,00 g Indo-, 1 l 90%ig. A. bei 19,5° 29,62 g Azo-, 22,10 g Indo-, 1 l 1%ig. NaCl-Lsg. bei 19° 0,174 g Azo-, 0,046 g Indo-, 1 l 0,5%ig. NaCl-Lsg. bei 19° 0,381 g Azo-, 0,120 g Indo-, 1 l 0,25%ig. HCl bei 19° 0,422 g Azo-, 0,170 g Indo-, 1 l n. HCl 0,080 g Azo-, 0,004 g Indophenosafraninchlorhydrat + 5 H<sub>2</sub>O. Kristallisiert man diese Hydrate aus NaCl-haltigem W. um, so verwandeln sie sich in die Hydrate mit 1,5 H<sub>2</sub>O. — Durch Umkristallisieren des Azophenosafraninchlorhydrats + 1,5 oder 5 H<sub>2</sub>O aus sd. verd. HCl (60 cem HCl, D. 1,18, pro l) erhält man kleine, dunkelgrüne, kaum metallisch glänzende Blättchen mit 3 H<sub>2</sub>O. Dieses Hydrat ist die gewöhnliche Form des Azophenosafraninchlorhydrats; unter den gleichen Bedingungen scheidet sich das Indophenosafraninchlorhydrat als Hydrat mit 1,5 H<sub>2</sub>O ab und ist auf diese Weise leicht vom ersteren zu trennen. — Löst man 20 g Indophenosafraninchlorhydrat in sd. verd. HCl (80 cem HCl, D. 1,18, pro l), so kristallisiert beim Erkalten ein Hydrat mit 4 H<sub>2</sub>O in stahlgrauen Blättchen aus. 1 l W. löst bei 23° 8,70 g, 1 l n. HCl 0,178 g dieses Chlorhydrats.

Das durch Auflösen des freien Azophenosafranins in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder durch 8-stündiges Erhitzen des Azophenosafraninchlorhydrats mit der 10-fachen Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 52° Bé. erhaltene Azophenosafraninsulfat kristallisiert aus 75%ig. A. in stahlgrauen Blättchen von der Zus.  $C_{18}H_{14}N_4 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$ , sll. in W., wird durch Umkristallisieren aus NaCl- oder HCl-haltigem W. in das weniger leicht l. Chlorhydrat verwandelt. In wasserfreiem Zustande ist das Sulfat nicht hygroskopisch. Das auf die gleiche Weise gewonnene Indophenosafraninsulfat kristallisiert aus W. oder A. in stahlgrauen Blättchen mit 2 H<sub>2</sub>O, die in wasserfreiem Zustande ebenfalls nicht hygroskopisch sind. 1 l W. löst bei 22° 22,40 g Azo-, 28,40 g Indo-, 1 l 90%ig. A. 7,30 g Azo-, 8,25 g Indo-, 1 l n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,63 g Azo-, 0,24 g Indophenosafraninsulfat.

Das aus HNO<sub>3</sub> u. der freien Base erhaltene Azophenosafraninnitrat kristallisiert aus W. in dunkelgrünen, wasserfreien, kaum hygroskopischen, beim Erhitzen beständigen Nadeln, während das Indophenosafraninnitrat kleine, bronzefarbene Kristalle bildet, die bei 120° unter Grünfärbung 0,5% W. verlieren, dieses W. u. die ursprüngliche Farbe an der Luft aber wieder annehmen. 1 l W. löst bei 23° 0,88 g Azo-, 0,65 g Indo-, 1 l 0,05%ig. HNO<sub>3</sub> bei 22° 0,183 g Azo-, 0,047 g Indophenosafraninnitrat.

Das aus verd. Oxalsäurelsg. und der freien Base gebildete Azophenosafraninoxalat,  $C_{18}H_{14}N_4 \cdot C_2H_2O_4$ , kristallisiert aus W. in dunkelgrünen, wasserfreien Nadeln, die sich bei 120—130° zers. Das auf analoge Weise erhaltene Indophenosafranin-



oxalat bildet braunrote, wasserfreie Kristalle von gleicher Zus. 1 l W. löst bei 22° 4,27 g Azo-, 3,90 g Indo-, 1 l n. Oxalsäurelsg. 0,51 g Azo-, 2,36 g Indophenosafraninoxalat. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 858—68. 5/10) DÜSTERBEHN.

**P. A. Levene** und **W. A. Beatty**, *Über die Spaltung der Gelatine mittels 25%iger Schwefelsäure*. Wurden 400 g Gelatine in 3 l 25%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgelöst und 12 Stdn. am Rückfluschkühler gekocht, so erwies sich, daß die Hydrolyse nicht vollständig war, und daß das Reaktionsprod. noch viel Gelatosen enthielt. Zwecks Analyse der entstandenen Aminosäuren wurden erst die basischen Bestandteile mittels 10%iger Phosphorwolframsäure entfernt. Das Filtrat des Nd. wurde wie üblich von der Säure befreit, auf ein kleines Volumen gebracht, und mittels konz. Phosphorwolframsäure fraktioniert, die Fraktionen auf Aminosäuren und auf Prolinglycylpiperacid (vgl. S. 263) untersucht. Es erwies sich, daß alle Fraktionen noch eiweißartige Substanzen enthielten. Wie aus den Vers. ersichtlich ist, kommen bei der unvollständigen Hydrolyse der Gelatine die Aminosäuren in derselben Ordnung vor, wie bei der wss., tryptischen Verdauung. Wie dort, erscheinen auch hier hauptsächlich Glykokoll, Leucin, Oxyprolin, Alanin. Das  $\alpha$ -Prolin kommt in beiden Fällen nicht vor, auch Prolinglycylpiperacid konnte nicht nachgewiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 247—51. 31/10. [3/9.] New-York. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) RONA.

**P. A. Levene** und **W. A. Beatty**, *Analyse der Spaltungsprodukte der Gelatine*. Der Gang der Analyse wurde gegründet auf die Eigenschaft der Aminosäuren mit Phosphorwolframsäure Verb. von verschiedener Beschaffenheit, auf die des Glykokolls, ein mäßig l. Pikrat zu bilden, und auf die Unterschiede der Löslichkeit der Kupfersalze der Aminosäuren. 400 g trockne Gelatine wurden in 2 l HCl (D. 1,20) 6 Stdn. gekocht, unter vermindertem Druck eingedampft, der Rückstand in 6000 ccm W. gel., die Lsg. mit 10% Phosphorwolframsäure (13 800 ccm) behandelt, der Nd. abgesaugt, mehrmals mit W. verrieben, filtriert, die vereinigten, von Phosphorwolframsäure befreiten Filtrate bis zu 1 l eingedampft, zum Sieden erhitzt und in die h. Lsg. 200 g Pikrinsäure eingetragen. Der Nd. bestand hauptsächlich aus Glykokoll, das Filtrat enthielt die anderen SS. Bezüglich der Einzelheiten der Methode muß auf das Original verwiesen werden. Es sei nur erwähnt, daß zur Gewinnung des Oxyprolins Vf. für vorteilhaft findet, die Aminosäuren in die Kupfersalze überzuführen, die in W. u. in verd. A. unl. Fraktionen zu entfernen, und die in verd. A. löslichen Teile zur Gewinnung des Oxyprolins zu verarbeiten. Aus den eingedampften Mutterlaugen von Oxyprolin kann durch Extraktion mit absol. A. das  $\alpha$ -Prolin gewonnen werden. — Die Ausbeute an verschiedenen Aminosäuren war in % des Gesamtgewichts: Glykokoll 19,25, Alanin 3,0, Leucin 6,75,  $\alpha$ -Prolin 6,25, Oxyprolin 6,4, Glutaminsäure 1,75. — Die Hälfte des N ging bei dem Verf. verloren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 252—61. 31/10. [3/9.] New-York. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research) RONA.

**P. A. Levene** und **J. A. Mandel**, *Darstellung und Analyse einiger Nucleinsäuren*. 9. Mitteilung. *Über die Nucleinkörper des Eies des Schellfisches (Gadus aeglefinus)*. Die Rogen wurden nach dem üblichen Verf. zur Darst. der Nucleinsäure verarbeitet. Auch nach wiederholtem Auflösen und Umfällen konnte die gewonnene Substanz nicht biuretfrei erhalten werden. Sie gab eine positive Orcinprobe, lieferte nach Erhitzen mit verd. Mineralsäuren Purinbasen (Guanin, Adenin). Von Pyrimidinbasen kommen nur Cytosin und Uracil darin vor. Zus. der kupferfreien Substanz: im Mittel N 14,24%, P 8,35%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 262

bis 265. 31/10. [3/9.] New-York. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research. Chem. Lab. der New-York Univ. und Bellevue-Hospital Medical College.) RONA.

### Physiologische Chemie.

**O. Schumm**, *Chemische Untersuchung des Inhaltes einer Chyluscyste*. In 1000 Tln. der untersuchten, schwach alkal. reagierenden, rahmigen Chylusfl. (D. 0,988) waren enthalten: Trockensubstanz 397,62, W. 602,38, Rohfett 357,6, Fettsäuren 4,3, Eiweißstoffe 19,74, Asche 9,23, Calcium 1,51 Tle. Die Fl. enthielt ferner eine kleine Menge Albumosen. Leucin, Tyrosin, Traubenzucker ließen sich nicht auffinden. In der Asche wurde neben Ca, qualitativ Kalium, Phosphorsäure, sowie NaCl nachgewiesen. Ferner ist in der Fl. eine Superoxydase enthalten, wahrscheinlich auch ein fettspaltendes Ferment, hingegen kein proteolytisches. Mkr. war die Fl. gleichmäßig von aus dünnen sechsseitigen Tafeln bestehenden Kristallen durchsetzt. Sie wird unl. in W., A., Ä. (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 266—72. 31/10. [11/9.] Hamburg-Eppendorf. Chem. Lab. des allg. Krankenhauses.) RONA.

**Julius Wohlgemuth**, *Chemische Untersuchungen über menschliches Knochenmark bei verschiedenen pathologischen Affektionen*. Vf. konnte in einer Anzahl menschlicher Knochenmarke Albumosen (meistenteils Deuteroalbumosen) nachweisen. Außerdem konnte aus dem Knochenmark ein Nukleoprotein mit einem beträchtlichen Gehalt an Phosphor isoliert werden. Der wss. Extrakt von Knochenmark wurde mit Essigsäure schwach angeäuert, wobei ein Nd. auftritt, der abfiltriert, mit schwach essigsauerm W. gewaschen, in Natriumcarbonat gel. u. mit Essigsäure wieder gefällt wurde. Schneeweißes Pulver, das eine mäßig starke Orzinsalzsäurek. gibt. Zus. C 45,01%, H 5,91%, N 14,21%, P 1,78%, S 0,315%. (Arbeiten aus dem Patholog. Inst. zu Berlin. 1906. 7 S. Sep. v. Vf.) RONA.

**F. Rosenberger**, *Über eine Heptose im menschlichen Urin*. Vf. gelang es, aus dem Urin eines Patienten einen Zucker zu isolieren, der nach der Elementaranalyse, wie nach dem F. des Osazons als eine Heptose anzusehen ist. 4000 ccm Urin wurden mit 10% ig. neutraler Bleiacetatlg., nach der Entbleiung mit Phosphorwolframsäure gefällt, die überschüssige Phosphorwolframsäure mit Ba(OH)<sub>2</sub> entfernt, der durch Eindampfen im Vakuum erhaltene Trockenrückstand in Methylalkohol bei 0° mit methylalkoholischer Barytlg. ausgefällt, das Filtrat dieser Fällung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abgestumpft u. mit H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> von Baryt befreit, war eine braune, in alkal. Rk. Kupfer reduzierende Fl. Sie war optisch inaktiv. Die Osazone drehten in Pyridin gel. die Polarisationssebene nicht. Lieferte bei der Oxydation weder Schleim-, noch Zuckersäure. Die Gärprobe war negativ mit Saccharomyces cerevisiae, Bact. coli comm., Bact. acidi lact., Oidium lactis. Zus. des Osazons C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. F. 195—196°. Zu weiteren Unterss. wurden das Oson u. das Benzoylat hergestellt. Der aus dem Oson durch Reduktion mit Zinkstaub und Eg entstandene Zucker war nicht gärfähig, reduzierte Kupferhydroxyd, ohne es vorher zu lösen, war optisch inaktiv; lieferte dasselbe Osazon wie das aus dem Oson gebildete. (Näheres cf. Original). — Zum Schlufs weist Vf. auf die Ähnlichkeit seiner Heptose mit der „Laiose“ hin. (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 202—9. 31/10. [31/7.] Heidelberg. Physiol. Inst. der Univ.) RONA.

**Th. Madsen und H. Noguchi**, *Toxine und Antitoxine, Gifte und Gegengifte (Crotalus adamanteus, Naja tripudians, Ancistrodon piscivorus)*. (Vgl. auch Bull. de l'Acad. des Sc. et des Lettres de Danemark 1904. 447. 457; 1905. 1; C. 1905.

I. 1264. 1265.) Es läßt sich ein spezifisches Gegengift gegen das Crotalusgift durch Immunisierung von Ziegen erhalten, ebenso gegen das Gift von *Ancistrodon piscivorus*; im letzteren Falle muß man zur Immunisierung das durch HCl modifizierte Gift verwenden, da durch das unveränderte Gift die Immunisierung sehr schwer gelingt. — Das Gift von Crotalus wird durch Filtration mittels Chamberlandfilter um mehr als 50% geschwächt. Weiße Ratten sind gegen das Gift sehr widerstandsfähig. — Beim Cobragift findet keine Schwächung durch die Filtration durch Chamberlandkerzen statt. Lecithin vermag die Giftigkeit nicht zu erhöhen.

Die Kurven der Verbb. der drei hier in Rede stehenden Gifte mit ihren spezifischen Antitoxinen bieten Abweichungen von der geraden Linie dar, die aber mehr für den toxischen Teil der Gifte hervortritt. Die Kurve Crotalin-Anticrotalin (beim Meerschweinchen) kann durch die Gleichung: freies Toxin · freies Antitoxin = K. Toxin-Antitoxin wiedergegeben werden. Die Neutralisationskurven der Hämolyse für die drei Gifte sind deutlich verschieden von denen für die Gifte. (Bull. de l'Acad. des Sc. et des Lettres de Danemark 1906. 233—68. Kgl. Dän. Serotherapeut. Inst.)

PROSKAUER.

Hideyo Noguchi, *Toxine und Antitoxine. Therapeutische Versuche mit den Gegengiften (Crotalus adamanteus und Ancistrodon piscivorus)*. (Vgl. vorst. Referat.) Der Vf. behandelt die Fragen der Spezifität der Schlangengifte und des therapeutischen Wertes des Anticrotalus- u. Antimocasinserums. Die Wrkg. der verschiedenen Antitoxine ist in einem hohen Grade, aber nicht genau spezifisch den Giften, von denen sie abstammen; die Spezifität zeigt sich in vivo (Toxizität) und in vitro (Hämolyse). Das Anticrotalus- und Antimocasinserum besitzen einen hohen therapeutischen Wert. (Bull. de l'Acad. des Sc. et des Lettres de Danemark 1906. 269—80. Kgl. Dän. Serotherapeut. Inst.)

PROSKAUER.

Karl Mays, *Beiträge zur Kenntnis der Trypsinwirkung*. II. Mitteilung. *Die Frage nach dem Vorkommen von Erepsin im Pankreas*. (Vergl. Ztschr. f. physiol. Ch. 38. 428; C. 1903. II. 255.) Unter Hinweis auf das ausführliche Original sei hier nur hervorgehoben, daß in den Verss. des Vf. unter verschiedenen Bedingungen eine Verschiebung der tryptischen und der ereptischen Wrk. des Pankreas zu konstatieren war. Die Annahme zweier Enzyme im Pankreas kann also erst durch Trennung derselben sicher bewiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 124—87. 31/10. [30/7.] Heidelberg. Physiolog. Inst.)

RONA.

Karl Mays, *Beiträge zur Kenntnis der Trypsinwirkung*. III. Mitteilung. *Die Wirkung des frischen Hundepankreassaftes*. Hundepankreassaft, wie er aus der Kanüle der temporären Fistel fließt, ist häufig direkt (von sehr geringer) proteolytischer Wirksamkeit; aber auch bei solchen Säften gibt es schon ein gewisses Mehr oder Weniger dieser Wrkg. Die Behauptung von DÉLEZENNE u. FROUIN u. von BAYLISS u. STABLING, daß der Hundepankreassaft nie Trypsin enthalte, kann nicht zu Recht bestehen. Bei schwach eiweißlösenden Säften ein anderes Enzym als Trypsin anzunehmen, liegt kein Grund vor. In Anbetracht der Verschiedenheit der Wrkg. von Pankreasextrakt u. -saft auf gewisse Peptide (vide FISCHER u. ABDERHALDEN, Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 52; C. 1905. II. 1372; FISCHER und BERGELL Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3103; C. 1904. II. 1210) untersuchte Vf. den Pankreassaft in bezug auf seine ereptische Wrkg. In kürzerer Zeit war jedenfalls keine besonders große ereptische Wrk. weder bei nicht aktiviertem noch bei durch Darmextrakte aktiviertem Saft vorhanden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 189—201. 31/10. [30/7.]

RONA.

**H. Guillemard und R. Moog, Neue Beobachtungen angestellt auf dem Mont-Blanc über die Hyperglobulie in den Höhen.** (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 64; C. 1906. I. 380). Die an Kaninchen angestellten Beobachtungen zeigen, daß Vermehrung der Blutkörperchen regelmässig sowohl im peripheren wie im zentralen Gefäßgebiet vom zweiten Tag an sich nachweisen läßt. Die Menge des in 100 cem enthaltenen Hämoglobins war während des Aufenthaltes auf dem Mont-Blanc in allen Fällen, manchmal bis auf ein Drittel des auf der Ebene gefundenen Wertes vermindert. Die Tatsachen sprechen für eine Vermehrung des Blutvolumens, wohl infolge von Wasserretention im Organismus. Die auf ein Blutkörperchen fallende Hämoglobinmenge ist in allen Fällen vermindert; ein Ausdruck der Neubildung der Blutkörperchen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 651—653. [29/10.\*])

RONA.

**Ernst Frey, Der Mechanismus der Kaffeindiurese. Ein Beitrag zur Lehre von der osmotischen Arbeit der Niere.** Nach Kaffeingaben sinkt die Konzentration des Harns, bleibt aber hoch über der des Blutes; nach fortgesetzten Kaffeingaben tritt trotz hohen Blutdruckes eine Diurese nicht mehr ein. Nach fortgesetzten Gaben konzentrierter Kochsalz- oder Harnstofflg. erfolgt stets weitere Diurese. Die Diuretindiurese ist der Kaffeindiurese wesensgleich. Der Mechanismus der Kaffeindiurese ist der gleiche, wie der der Salzdiurese, beide werden durch eine Gefäßerweiterung bedingt; nur beruht diese bei der Kaffeindiurese auf einem andersartigen Reiz auf die Glomerulusgefäße wie bei der Salzdiurese. (Näheres vgl. Original.) (PFLÜGERS Arch. 115. 175—203. 22/10. Jena. Pharmakol. Inst. der Univ.)

RONA.

**Ernst Frey, Der Mechanismus der Phlorhizindiurese. Ein Beitrag zur Lehre von der osmotischen Arbeit der Niere.** Nach Phlorhizingaben tritt häufig eine geringe Diurese ein, gering im Vergleich zu den Harnmengen nach Injektionen von Diureticis. Der osmotische Druck des Harnes sinkt nach Phlorhizingaben in einzelnen Verss. stark, selbst unter den des Blutes; in anderen ist nur ein schwaches Absinken der Konzentration bemerkbar. Einfluß nervöser Art auf die Phlorhizindiurese hat sich nicht gezeigt. Die Phlorhizindiurese kann durch Gefäßerweiterung wie durch Behinderung der Wasseraufnahme in den Harnkanälchen zu Stande kommen. Näheres vgl. Original. (PFLÜGERS Arch. 115. 204—22. 22/10. Jena. Pharmakol. Inst. der Univ.)

RONA.

**Ernst Frey, Der Mechanismus der Quecksilberdiurese. Ein Beitrag zur Lehre von der osmotischen Arbeit der Niere.** Nach Gaben von verschiedenen Hg-Präparaten tritt häufig eine Vermehrung der Harnmenge auf; dabei sinkt der osmotische Druck des Harns wenig, bleibt aber stets noch hoch über dem des Blutes. Nach fortgesetzten Gaben von Hg versiegt die Harnlut. Die Quecksilberdiurese beruht auf einer Gefäßerweiterung im Glomerulusgebiet, verläuft also nach dem Typus der Salzdiurese. Der Angriffspunkt des Hg liegt in der Niere selbst. Näheres cf. Original. (PFLÜGERS Arch. 115. 223—47. 22/10. Jena. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

RONA.

**V. Henriques und C. Hansen. Weitere Untersuchungen über Eiweißsynthese im Tierkörper.** Durch weitere Versuche an Ratten (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 417; C. 1905. I. 549) wollten Vff. entscheiden, ob die Säurespaltprodd. der Albuminstoffe im Stande sind, eine Ersparnis am N-Verbrauch zu bewirken, und ob Protamine den N-Verlust des Organismus zu decken vermögen. Bei den Unterss. mit Säurespaltprodd. konnte in einem Vers. nur eine schwache, in einem zweiten eine sehr deutliche Stickstoff ersparende Wrkg. nachgewiesen werden. — Nach Zufuhr von Clupeinsulfat oder Clupeincarbonat liefs sich ebenfalls eine deutliche stickstoff-ersparende Wrkg. konstatieren, wenn auch diese die Albuminstoffe bei weitem nicht

völlig ersetzen können. Die sparende Wrkg. von Protamin + Leim war ebenfalls eine bedeutende, von einem N-Gleichgewicht war jedoch keine Rede. Bei einem Futter mit Clupeinsulfat + Säurespaltprodd. des Kaseins war der N-Verlust also gering, daß ein N-Gleichgewicht sich vielleicht erzielen läßt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 113—23. 31./10. [7/9.])

ROXA.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**M. Delbrück**, *Der physiologische Zustand der Zelle und seine Bedeutung für die Technologie der Gärungsgewerbe*. Der vor den Mitgliedern des „Institute of Brewing London Section“ gehaltene Vortrag, geht von den Arbeiten über die enzymatische Kraft und den Eiweißgehalt der Körnerfrüchte aus, von dem auch die sogen. „Hitzigkeit“, d. h. die in der Zeiteinheit von keimender Gerste entwickelte Wärmemenge abhängt; die 3 Faktoren dafür sind: 1. der Eiweißgehalt, 2. die Art des Eiweiß und 3. die Fähigkeit der Gerste, Enzyme hervorzubringen. Bedner bespricht dann die *Bückbildung von Stärke und Zucker beim Trocknen des Malzes*. Für die umkehrbare Wrkg. der Enzyme ergibt sich aus allen bisher vorliegenden Unterss. folgendes: In den Blättern sind aufbauende Enzyme tätig, denen sich die abbauende Wrkg. von Enzymen unmittelbar anschließt. Sie führen Zucker und Amide dem Korne zu. Im reifenden Korn überwiegt die aufbauende Tätigkeit, während des Mälzens tritt die abbauende in den Vordergrund; sie wird beim Trocknen wieder abgelöst durch die aufbauende. Das Trocknen ist mit dem Reifen auch deshalb vergleichbar, weil bei ersterem der Gehalt an Enzyme zurückgeht. Die Tendenz zum Auf- oder Abbau ist abhängig von Temperatur, Wassergehalt, Luftzutritt und vielen anderen Dingen. Vf. läßt sich darauf über die *Bewertung des Malzgetreides* aus u. widmet dabei eine eingehendere Betrachtung den *Kartoffeln* in Bezug auf die hier vor sich gehende enzymatische Tätigkeit, wie Fäulnis, Selbst-erhitzung.

Der *physiologische Zustand der Hefe* bildet den weiteren Inhalt des Vortrages, bei dem Vf. sich über Gärkraft u. Eiweißgehalt, bezw. Vermehrung, die *BUCHNER-*sche Zymase, Kalt- und Warmhefen ausläßt. — Ein übertriebenes Mälzen oder das sich an das Mälzen anschließende Maischen bringt die Selbstauflösung des Malzes zuwege. Eine unpassende Behandlung der Hefe bringt die Peptase zum Übergewicht, das Protoplasma verfällt der Selbstauflösung und das Enzym, welches für die Bereitung der Nährstoffe der Hefe u. den Eiweißaufbau unentbehrlich ist, wird unter diesen Umständen zum „Todesenzym“. Zu den notwendigen Bedingungen des Lebens gehört die Regelung der Enzymarbeit. Durch Reizwrkg. fördert man die B. der Zymase, wie die unter Leitung des Vf. von *H. LANGE* ausgeführten Unterss. dies besonders bewiesen haben. In der Gärkraft der Hefe steckt ihr größtes Verteidigungsmittel gegenüber Fremdorganismen. Dadurch wird die Zymase nicht nur zu einem Atmungs-, sondern auch zu einem „Kampfenzym“; die Reizwirkung, welche man auf die Hefe ausüben im Stande ist und die Hervorbringung der Zymase zur Folge hat, besitzt die Bedeutung, daß die Hefe sich in Verteidigungsstand setzt. Zur Kampforganisation der Hefe gehört ferner die Peptase und Koagulase.

Bei den Unterss. über diese Verhältnisse ist es *H. Lange* gelungen nachzuweisen, daß *Getreideschrot oder -mehl* in schlecht verzuckerten Maischen eine *direkte Giftwrkg. auf Hefe* ausüben vermag. Die obergärigen Brennereihefenrassen sind dagegen widerstandsfähig, schon weniger die obergärigen Brennereihefen und am empfindlichsten die Hefenrassen der untergärigen Brauereien. Verschiedene Beobachtungen haben zu der Annahme geführt, daß es bestimmte Eiweißformen sind,

die diese Wrkg. auslösen. So z. B. setzt albumosereiches Pepton, Hühnereiweiß als Zusatz zur Gärfl. die Triebkraft der Hefe bedeutend herab. Die Giftwrkg. von Getreideschrot oder -mehl wird durch Erhitzen aufgehoben. Mais und Hafer besitzen die Giftwrkg. nicht, stärker schon Weizen u. am stärksten Roggen u. Gerste. Durch das Mälzen wird die Giftwrkg. verringert oder aufgehoben. Es sind also die im Dauerzustand befindlichen, für ein Ausdauern eingerichteten Früchte, welche Kampfmittel besitzen. Daraus muß man schließen, daß „die pflanzlichen Organismen auch ihrerseits Waffen im Kampfe ums Dasein haben, die wir bisher vorzugsweise bei den Mikroorganismen u. der Tierwelt zu beobachten gewohnt waren“. Es sind daher Unterss. darüber notwendig, diese Selbstverteidigungskräfte in den Pflanzen aufzusuchen und zu stärken; die Forschung nach den Schutzstoffen haben sich vom Beginn der Keimung bis zur vollendeten Entw. der Pflanze u. für ihre Aufbewahrung zu erstrecken. (Wchschr. f. Brauerei 23. 513—16. 6/10. [31/7.\*] Berlin. Inst. f. Gärungsgewerbe.) PROSKAUER.

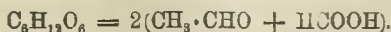
**H. Will u. M. Rigaud, Über den Nachweis von Sarcina. I. Nachweis nach den Angaben von Bettges und Heller von H. Will. — II. Nachweis mittels der sogenannten Forcierungsmethode von M. Rigaud. I.** Die Nährslg. von BETTGES u. HELLER (Wchschr. f. Brauerei 23. 69; C. 1906. I. 1039) zum Nachweis von Sarcina erscheint zu einer allgemeinen Anwendung geeignet, jedoch müssen über den Umfang des Kreises der Objekte noch weitere Erfahrungen gesammelt werden. Bei Verwendung der genannten Nährslg. in Einschlusspräparaten ist der Nachweis von Sarcina nicht nur frühzeitiger, sondern auch sicherer zu erbringen als mit Hefewasser. Einschlusspräparate sind der Einimpfung in FREUDENREICHsche Kölbchen vorzuziehen. Ein geringer Aciditätsgrad der Nährslg. schadet nach allen bisher vorliegenden Beobachtungen unter den gegebenen Verhältnissen der Entw. der Sarcina nicht, ebensowenig ein geringer Grad von Alkalinität.

II. Was den Nachweis einer geringen Sarcinainfektion in Jungbieren nach der sog. Forcierungsmethode anlangt, so ergab sich, daß dieses Verf. (SCHÖNFELD, Wchschr. f. Brauerei 15. 321; LUFF, Z. f. ges. Brauw. 25. 82) zu brauchbaren Resultaten führt. Jedoch hat es den einen Nachteil, daß es für die rasche Feststellung in Betriebslaboratorien nicht genügt, da es mit wenigen Ausnahmen erst nach Verlauf von 2—3 Wochen gelingt, endgültige Resultate zu erhalten. Die Forcierung führt man in der Weise aus, daß man das Jungbier zuerst bei Zimmertemperatur abgären läßt, bis es ganz klar ist. Das klare Bier wird mit der nötigen Vorsicht in sterile, mit einem Kork versehene Medizinfläschchen von ca. 200 ccm Inhalt gebracht; die Fläschchen müssen zur Entfernung der Luft möglichst voll sein. Der Kork wird festgebunden u. mit Paraffin gedichtet. Die Absatzhefe des abgegorenen Jungbieres wird stets auf Sarcina mkr. untersucht. Die Proben stehen am besten bei Zimmerwärme. Eine stärkere Vermehrung der Sarcina darin setzt durchschnittlich zwischen der 2. u. 3. Woche ein und erreicht in der 4—5. Woche ihren Höhepunkt. Die größere Widerstandsfähigkeit der stark gehopften hellen Biere gegen die Entw. der Sarcina kommt auch bei der Forcierung zum Ausdruck. (Z. f. ges. Brauw. 29. 577—82. 19/10. 599—601. 26/10. [Sept.] München. Wissensch. Stat. f. Brauerei.) PROSKAUER.

**H. Schade, Über die Vergärung des Zuckers ohne Enzyme.** Die Gelb- und Braunfärbung alkal. Zuckerlsgg. ist bedingt durch die Anwesenheit des regelmäßig als Zersetzungsprod. auftretenden *Acetaldehyds*. Der Vorgang selber besteht in einer Aldehydverharzung, einem Prozess, bei welchem wegen der eigenartig tiefen Braunfärbung, die von der des reinen Aldehydharzes etwas abweicht, eine Mitbeteiligung anderer in der Zuckerlsg. vorhandener Stoffe wahrscheinlich ist. Es

lassen sich Vorkehrungen treffen, diese Verharzung zu verhüten. Arbeitet man unter stark vermindertem Druck, so daß der Aldehyd aus der Lsg. entweicht, oder preßt man sehr energisch indifferente Gase wie Wasserstoff oder sauerstofffreie Stickstoff hindurch, die den Aldehyd mit sich wegführen, oder läßt man sauerstoffhaltige Luft hindurchgehen, die den Aldehyd oxydiert, oder aber setzt man Oxydationsmittel wie  $H_2O_2$  und Ozon hinzu, die den Aldehyd in Essigsäure verwandeln, oder Mittel wie  $NH_3$ , Natriumdisulfit und Cyankalium, die den Aldehyd in der Lsg. binden, so geht die Zers. des Zuckers unter dem Einfluß des Alkalis ohne jede B. von gefärbten Substanzen vor sich, und die Lsgg. bleiben dauernd absolut farblos und klar.

In Nachprüfung der Verss. von FRAMM (PFLÜGERS Arch. 64. 575) findet Vf., daß sich der Zerfall des Zuckers im Alkali fast ohne Nebenrk. sowohl bei Durchlüftung der Lösung, als auch bei Zusatz von  $H_2O_2$  (zu 2 g Fruktose in 200 cem 2%ig. Natronlauge bei 15—18° vor Sonnenlicht geschützt portionsweise immer bei beginnender Gelbfärbung insgesamt 50 cem 3%ig.  $H_2O_2$ -Lösung) nach folgender Gleichung vollzieht:



Für das Schlufsergebnis bleibt es ohne Einfluß, ob man Dextrose, Fruktose oder Mannose verwendet, die Geschwindigkeit der Rk. aber ist nach einem Vers. von FRAMM bei Dextrose sehr viel geringer als bei Fruktose.

Des weiteren gelang es, unter Zuhilfenahme von Rhodiummohr als Katalysator Ameisensäure in saurer Lsg., in  $CO_2$  und  $H_2$  zu spalten und mit dem so entwickelten Wasserstoff in ein und derselben Lsg. Acetaldehyd in einer Ausbeute von 60—70% zu Alkohol zu reduzieren. Damit war die Umwandlung des Zuckers in  $CO_2$  und  $CH_3 \cdot CH_2OH$  auf rein chemischem Weg vollzogen und die bisher als für die Tätigkeit der Enzyme spezifisch angesehene Gärung nachgeahmt: 7,2 g ameisen-saures Na wurden in 150 cem W. gelöst, mit ca. 0,2 g Rhodiummohr versetzt und mit einigen Tropfen verd. Essigsäure am Rückfluskkühler langsam auf 60° erwärmt. Mit dem Beginn des Erwärmens destillierte man allmählich 4 g Acetaldehyd hinzu und sorgte dafür, daß die Aldehyddämpfe tief unten in die katalysierte Fl. dicht über dem am Boden liegenden Rhodium eintraten. Nach 3 Stunden machte man alkal., kochte  $\frac{1}{2}$  Stunde zur Zers. eventuell gebildeter Ester und destillierte den Alkohol ab.

Bei der Spaltung des Zuckers in Aldehyd und Ameisensäure handelt es sich um eine typische Katalyse durch die Hydroxylionen; denn äquimolekulare Mengen KOH und NaOH bewirken in gleicher Zeit gleiche Umsetzungen, und mit wachsender Konzentration der  $OH^-$ -Ionen steigt proportional die Wrkg. Da auch der zweite Teilvorgang, die Rk. zwischen Ameisensäure und Aldehyd, ein spontan verlaufender, katalytisch beschleunigter Prozess ist, so ergibt sich, daß die Gesamtrk.: Zucker = Alkohol + Kohlensäure eine durch Katalyse merkbar gewordene freiwillige Zerfallsrk. des Zuckers darstellt.

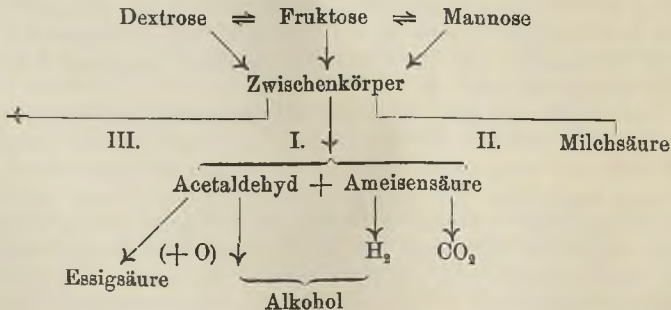
Ein Vers. zeigte, daß beim Erwärmen auf 63° von 20 g Glykoseanhydrid, mit 10 cem n. KOH zu 500 cem gel., die Drehung  $\alpha_D$  von  $+46^\circ$  auf nahezu  $0^\circ$  sinkt, ohne daß mehr als ein geringer Bruchteil des Alkalis an organische S. gebunden wäre. Daraus ergibt sich, daß auch bei dem betrachteten Zerfall des Zuckers als erstes ein Übergang der Dextrose in Fruktose angenommen werden muß.

Welche Rolle die Milchsäure bei der Zers. alkal. Zuckersgg. spielt, konnte nicht mit voller Bestimmtheit ermittelt werden. Es existiert für den Übergang von Zucker in Acetaldehyd + Ameisensäure ein Zwischenkörper. Er zeigt auch ähnliche Rkk. wie Milchsäure, und es ist erwiesen, daß eine Zers. der Milchsäure in alkal. Lsg. an sich möglich ist, und daß die Geschwindigkeit dieser Rk. unter

Umständen sogar eine erhebliche GröÙe annehmen kann. Gleichwohl glaubt Vf., den Zusammenhang der Milchsäure mit den Vorgängen der Zuckerzers. auf einem anderen Wege suchen zu sollen. Es ist eine längst bekannte Tatsache, daß eine hohe Konzentration der OH'-Ionen die B. der Milchsäure aus Zucker begünstigt, und Vf. sieht hierin ein Analogon zur „Säurespaltung“ des Acetessigesters, während der von ihm beobachtete Zerfall des Zuckers in Acetaldehyd und Ameisensäure der sogenannten „Aldehydspaltung“ entspräche und in hohem Grade bevorzugt erscheint. Erst wenn dieser letztere Weg, etwa durch Anhäufung der Endprodd., nicht frei gangbar ist, treten andere Rkk. in merklichem Grade auf, bis bei hoher Hydroxylionenkonzentration die Säurespaltung (Milchsäurebildung) die führende Rolle übernimmt. Den intermediären Prodd. müÙte eine groÙe chemische Labilität zugeschrieben werden, so daß sie als gemeinsame Vorstufe für beide Wege der Spaltung Geltung haben könnten.

Eine Kontrolle seiner Befunde sieht Verfasser in den Ergebnissen der Untersuchungen von DUCLAUX (C. r. d. l'Acad. des sciences 113. 881), der neben CO<sub>2</sub>, Oxalsäure, Ameisensäure (bis 10%), Essigsäure und Äthylalkohol (3–5%) bei der Einw. von Alkalien auf Dextrose bei Sonnenlicht und Zimmertemperatur bekommen hat. CO<sub>2</sub>, Ameisensäure, Essigsäure und Äthylalkohol konnten wie oben entstanden sein, die Oxalsäure war aber als Zwischenstufe bei der Oxydation von Ameisensäure in CO<sub>2</sub> zu betrachten. Auffallend sprach dann noch für die Ansicht des Vfs. eine Arbeit von TARUGI und NICCHIOTTI, die bei Verwendung von lauter Normalglg. als Endprodd. der Zers. einer alkal. (KOH) Dextroselsg. bei Ggw. von Ferricyankalium nur Essigsäure und CO<sub>2</sub> fanden, während das Ferricyankalium in die Oxydulstufe übergegangen war.

Aus der Literatur vergleicht Vf. schließl. noch eine Reihe von Beispielen enzymatischer Gärung mit enzymfreien Spaltungen und kommt zu dem Ergebnis, daß sämtliche Gärungsarten, die Alkoholgärung, die Milchsäuregärung, die Essigsäuregärung und die Ameisensäuregärung (sowie die hypothetische „Aldehydgärung“), hinsichtlich der Hauptprodd. ihrer Endstufen durch rein chemische Maßnahmen reproduzierbar sind. Sie erweisen sich in der Form, in welcher sie chemisch reproduziert werden konnten, als Abarten eines und desselben Gesamtvorganges, als Spezialfälle der in nachfolgendem Schema skizzierten Zuckerzers. Was insbesondere die vom Vf. durchgeführte Zuckerzers. anlangt, so bedarf es nur noch eines die Spaltung der Ameisensäure in CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> auch in alkal. Lsg. beeinflussenden Katalysators, um die Enzymwrkg. mittels eines rein chemischen Agens genau zu wiederholen. Ein Zusatz dieses Katalysators zu einer alkal. Zuckerlsg. muß, ohne daß eine Zwischenrk. in die Erscheinung tritt, zur quantitativen B. von CO<sub>2</sub> und A. führen.





W. Henneberg, *Einfluss von zwölf Säurearten, von Alkohol, Formaldehyd und Natronlauge auf infizierte Brenneri- und Presshefe (Waschen und Reinigungsgärung der Brenneri- und Presshefe)*. Beim Waschen der infizierten Hefe zeigte es sich, dass sich die Giftigkeit der angewandten Stoffe in folgende Reihenfolge bringen lässt: *Abtötung erfolgt bei Kulturhefe* durch 0,023—0,04% Flußsäure, 0,15% Formaldehyd, 0,25% NaOH, 0,34% Ameisensäure, 0,5—2,2% Oxalsäure, über 0,72% HCl, 0,8% HNO<sub>3</sub>, über 1,3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, über 2% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 3—4% Essigsäure u. Buttersäure, über 3% Milchsäure, über 5% Weinsäure u. Citronensäure, 25% A. — Die Reihenfolge nach der Giftigkeit für die Milchsäurebakterien ist folgende: HF (0,04%), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,15%), HNO<sub>3</sub> (0,16%), Oxalsäure (0,21%), CH<sub>2</sub>O (0,25%), NaOH (0,25 bis 0,3%), HCl (0,27—0,36%), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0,3%), CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (über 1%), Milchsäure (1,3%), Weinsäure und Citronensäure (2,5%), Buttersäure (2,5—4%), Essigsäure (über 4%), A. (25%). — Für die Essigsäurebakterien ergibt sich folgende Skala: CH<sub>2</sub>O (0,1%), CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,1—0,2%), HF (0,1%), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,15%), HNO<sub>3</sub> (0,16%), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0,2—1,5%), NaOH (0,08—0,3%), HCl (0,36%), Oxalsäure (0,5%), Buttersäure (1—2%), Milchsäure (2%), Essigsäure (2%), Citronensäure u. Weinsäure (2,5%), A. (25%). — Zur *Reinigung der Kulturhefe von Kahmhefe* kommen nur in Betracht: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 2% (1 Stde. 23 Min.), CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,2% (1 Stde. 33 Min.), Buttersäure 2% (50 Min.), A. 30% (11 Min.). Die Beseitigung von Oidium könnte geschehen durch HF 0,01% in 2 Stdn. 3 Min., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,15% in 2 Stdn., 3% Essigsäure in 35 Min., 30% A. in 11 Min. und 0,1% CH<sub>2</sub>O in 23 Min. — Zur Beseitigung von Milchsäurebakterien sind am meisten geeignet H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub> und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, mäßig gut Milchsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure, ungeeignet dagegen HF, CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, Buttersäure, CH<sub>2</sub>O, NaOH und A.

Unter „Reinigungsgärung“ versteht man den Zusatz eines für die Bakterien giftigen Stoffes zu der Gärslg., so dass die Hefe sich gut vermehren kann, während die Bakterien gänzlich an der Vermehrung gehindert werden. Hierfür sind gut geeignet H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>, Milchsäure, Weinsäure und Citronensäure, mäßig brauchbar H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, unbrauchbar HF, CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, Buttersäure, Ölsäure, CH<sub>2</sub>O, NaOH und A. Diese Angaben beziehen sich zunächst nur auf die untersuchten Verhältnisse; an Gifte gewöhnte Hefen wurden nicht geprüft. (Wchschr. f. Brauerei 23. 527—30. 6/10. 546—49. 13/10. 568—71. 20/10. 580—84. 27/10. 597—602. 3/11. Berlin. Techn.-wissensch. Lab. d. Inst. f. Gärungsgew.) PROSKAUER.

## Agrikulturchemie.

A. Cserhádi, *Über die Eigenschaften, welche die Qualität des Weizens bestimmen*. Die Unters. sehr zahlreicher Weizenmuster auf Hektoliter- und absolutes (1000 Korn-) Gewicht, Mehligkeit, Protein- und Klebergehalt hat ergeben, dass die Qualität nach keiner dieser Eigenschaften festzustellen ist. Ein sicheres Urteil lässt sich erst aus den Mahlprodd. gewinnen. Die Mehligkeit steht insofern im Zusammenhange mit der Qualität, als mehlig (weiche) Weizen von minderer Güte sind als die glasigen, doch ist diese Eigenschaft als Wertmesser nicht brauchbar. Mit zunehmender Mehligkeit pflegen Protein- und Klebergehalt abzunehmen. Proteinreiche Weizen gehören gewöhnlich zu den besseren Qualitäten und sind auch meistens reich an Kleber. Für die Güte eines Weizens ist nicht die Menge, sondern nur die Qualität des Klebers ausschlaggebend. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 9. 899—972. Okt.) MACH.

Renato Perotti, *Bakterielle Zersetzung von „Sulfoeyanür“*. (Vgl. S. 1282.) Da dieses Düngemittel günstige Erfolge versprach, hat Vf. noch weitere Verss. über seine Wrkg. im Erdboden angestellt. Zu diesem Zweck wurden Lsgg. des Sulfo-

cyanürs mit oder ohne Zusatz von anderen Nährstoffen wie  $K_2HPO_4$  oder Glucose 24 Stdn. in W. stehen gelassen, dann zweimal an zwei aufeinander folgenden Tagen je 10 Min. im Autoklaven bei  $120^\circ$  sterilisiert, filtriert und noch einmal sterilisiert. Durch die Sterilisation hatte sich die Zus. des Sulfoeyanürs nicht verändert. Nach dem Impfen mit aktivem Bakterienmaterial trat, aber nur bei Zusatz von Glucose und  $K_2HPO_4$ , eine völlige Zers. des  $CSN \cdot NH_4$  und B. von  $NH_3$  aus dem Rhodan-salze ein. Auch das Rhodanammionium entgeht also nicht dem natürlichen mikro-biochemischen Prozefs der Ammoniakalisierung der N-Substanz, der im Erdboden vor sich geht. (Staz. sperim. agrar. ital. 39. 406—12. [April.] Rom. Pflanzenpatholog. Station.)  
ROTH-Cöthen.

**Julius Stoklasa**, *Treten Stickstoffverluste im Boden ein bei Dringung mit Chile-salpeter?* Mit Hilfe der GILTAY-ABERSONSchen Nährlsg. (mit  $Na_2CO_3$  alkal. gemachte Lsg. von  $5\%$  Citronensäure,  $2\%$   $NaNO_3$ ,  $2\%$   $MgSO_4$ ,  $2\%$   $K_2HPO_4$ ,  $0,2\%$   $CaCl_2$ ,  $2\%$  Glucose u. etwas  $Fe_2Cl_6$ ) konnte Vf. denitrifizierende Bakterien in allen böhmischen Rübengebieten feststellen. Diese Bakterien finden die zu ihrer Entw. notwendige C-Nährquelle in den im Boden vorkommenden organischen Stoffen nicht vor, so daß selbst bei Ggw. von  $7-15\%$  Humus im Boden Denitrifikationsprozesse in nennenswertem Maße nicht zu beobachten waren; es können deshalb auch in den Böden keine N-Verluste durch das Wirken der Denitrifikationsbakterien entstehen. Beim Denitrifikationsprozefs tritt  $N_2O_3$  als intermediäres Prod. während der Reduktion der  $N_2O_5$  zu elementarem N auf. Diese Reduktion der  $N_2O_5$  zu  $N_2O_3$  bewirkt der H in statu nascendi, welcher zugleich mit der  $CO_2$  durch enzymatische Spaltung der Kohlehydrate oder organischen SS. entstanden ist.

Bei starkem Luftzutritt, wie ein solcher bei ordentlicher mechanischer Bearbeitung des Bodens stattfindet, oder bei Böden mit genügender Luftkapazität können Verluste an elementarem N durch Denitrifikation nicht entstehen, wohl aber aus den Nitraten Nitrite. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 17. 27—33. 8/9. Prag. Chem.-physiol. Vers.-Stat.)  
PROSKAUER.

## Analytische Chemie.

**Casimir Strzyzowski**, *Über ein einfaches Veraschungsverfahren zur raschen Ermittlung von Arsen in Lebensmitteln und Tierobjekten.* Da verschiedentlich festgestellt war, daß As im Ascherückstand von im Krematorium verbrannten Tieren (MAI und HURT, Z. f. angew. Ch. 17. 1601; C. 1904. II. 1556) oder von Brot nachweisbar ist, veraschte Vf. Lebensmittel und Tierobjekte bei Ggw. von As-freiem  $MgO$  und untersuchte den das Mg als  $Mg_3As_2O_8$  enthaltenden Glührückstand in dem von ihm (Österr. Chem. Ztg. 7. 77; C. 1904. I. 1228) angegebenen MARSHSchen App.

In einen 20—25 cem fassenden Porzellantiegel gibt er 1 g  $MgO$  und 10 cem des fl. Untersuchungsobjektes (von halbfesten Substanzen werden 5—10 g von festen 1 g zerkleinert mit 10 cem W. angerührt verwendet) und 0,5—1 cem konz.  $HNO_3$ . Nach Eintrocknen der M. auf dem Wasserbade oder auf der Asbestplatte wird der Tiegel allmählich mit freier Flamme stärker erhitzt, bis der Rückstand nach eventuellem Zerkleinern rein weiß geworden ist. Nach Aufnahme des Rückstandes mit 10 cem W. und Zusatz von 5,5 cem  $50\%$ ig. reiner  $H_2SO_4$  wird von  $CaSO_4$  und eventuell Kohle abfiltriert, das Filtrat durch Nachwaschen mit  $12,5\%$ ig.  $H_2SO_4$  auf 20—25 cem gebracht und letzteres untersucht. Belegproben ergaben sehr gute Resultate. (Pharm. Post 39. 677—78. Lausanne. Physiolog.-chem. Lab. der med. Univ.-Klinik. 28/10. [1/9.])  
DITTRICH.

**H. Yockey**, *Antimon in Babbitt- und ähnlichen Metallen*. Vf. hat die von ANDREWS (Amer. Chem. J. 17. 869; C. 96. I. 69) angegebene, von WALTERS und APFELDER (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 632; C. 1903. II. 525) modifizierte Methode zur *Best. von Antimon* in der folgenden Weise abgeändert. Nach den Angaben des Vfs. kann Antimon in Legierungen bestimmt werden, welche neben Sb Sn; Pb; Pb u. Sn; Sn u. Cu; Pb, Sn u. Cu; Pb u. Cu enthalten. Der Cu-Gehalt der untersuchten Legierungen betrug nicht über 7%.

1 g Feilspäne werden mit 1 g KJ, 40 ccm W. u. 40 ccm konz. HCl (D. 1, 2.) 1 Stde. lang gelinde gekocht. Dann wird durch einen GOOCHEschen Tiegel filtriert u. 5–6 mal mit h. verd. HCl (1:10) gewaschen. Der Nd. wird zusammen mit dem zur Beschickung des Tiegels benutzten Asbests mit Hilfe von wenig W. in ein 150 ccm-Becherglas gespült, 20–25 ccm konz. HCl und einige Kristalle  $KClO_3$  zugefügt und unter gelegentlichem Umrühren das mit einem Uhrglase bedeckte Becherglas erwärmt. Wenn das Sb in Lsg. gegangen ist, wird der Asbest abfiltriert und säurefrei gewaschen. Die Lsg. wird nun, um alles freie Chlor zu entfernen, 5 Min. lang zu lebhaftem Sieden erhitzt, auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen und nach Zusatz von 1 g KJ das in Freiheit gesetzte Jod mit eingestellter Thiosulfatlsg. titriert.

Vf. hat die Methode an selbst dargestellten Legierungen erprobt und erhielt mit den angewandten Mengen Sb gut übereinstimmende Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1435–37. Oktober. Cincinnati Branch, National Lead Co.)

ALEXANDER.

**A. N. Finn**, *Bestimmung von Uran und Vanadin*. Die von BÉLOHOUBEK (J. f. pr. Chem. 99. 231) angegebene Methode zur *Best. von Uran* durch Reduktion der Uranylsg. mit Zn u.  $H_2SO_4$  u. Titration mit  $KMnO_4$  gibt bei Uranylulfatlsgg. sehr befriedigende Resultate. Bei der *Best. von Uran* in komplexen Gemischen oder in Erzen ist es aber sehr schwierig, das Uran in einer für die Titration genügend reinen Form zu erhalten, u. zwar besonders bei Ggw. von Vanadin. Uran und Vanadin werden gewöhnlich in der Weise von einander u. von verschiedenen anderen Elementen getrennt, daß man eine saure Lsg. des Erzes zuerst mit überschüssiger Sodalsg. behandelt u. aus dem wieder angesäuerten u. von  $CO_2$  befreiten Uran und Vanadin enthaltenden Filtrate das Uran durch Alkali als Uranat fällt. Da das Uranat dabei als gelatinöser, nicht allzuschwer l. Nd. erhalten wird, ist es unmöglich, ihn vollkommen von Vanadin zu befreien. Vf. fand, daß eine *Trennung von Uran und Vanadin* leicht bewirkt werden kann, wenn Uran aus alkal. Lsg. als Phosphat gefällt wird.

Eine Probe des Erzes, die nicht mehr als 0,25 g  $U_3O_8$  enthält (Vf. führte seine Verss. mit Carnotit, einem Kaliumuranylvanadat, aus), wird in  $H_2SO_4$  (1:5) gelöst u. eingedampft, bis Säuredämpfe auftreten. Die abgekühlte und verd. Lsg. wird mit überschüssiger Sodalsg. gekocht, bis sich der Nd. gut absetzt. Dann wird filtriert, ausgewaschen, der Nd. in möglichst wenig  $H_2SO_4$  gelöst, die Lsg. verd. und durch Kochen mit überschüssiger Sodalsg. von neuem gefällt. Die vereinigten Filtrate und Waschwässer werden mit  $H_2SO_4$  angesäuert, Ammoniumphosphat zugesetzt (gewöhnlich genügen 0,5 g), zum Sieden erhitzt, mit  $NH_3$  alkal. gemacht, einige Minuten lang gekocht, filtriert u. mit h., etwas Ammoniumsulfat enthaltendem W. gewaschen. Das das Vanadin enthaltende Filtrat wird mit  $H_2SO_4$  angesäuert,  $SO_2$  eingeleitet, bis die Lsg. blau geworden ist, das überschüssige  $SO_2$  durch Kochen entfernt u. noch h. mit  $KMnO_4$  titriert. Der Fe-Faktor, multipliziert mit 1,631, gibt den  $V_2O_5$ -Faktor, multipliziert mit 0,9159, den Vanadinfaktor.

Der Uran als Ammoniumuranylphosphat enthaltende Nd. wird in  $H_2SO_4$  gelöst, etwas granuliertes Zn zugesetzt und dieses wenigstens 30 Minuten lang lebhaft einwirken gelassen. Das ungelöste Zn wird durch Asbest mittels der Saugpumpe

abfiltriert und das Filtrat bei ca. 60° mit  $\text{KMnO}_4$  ( $\frac{1}{20}$ -n.) titriert. Der Fe-Faktor der Permanganatlsg. multipliziert mit 2,5167 gibt den  $\text{U}_2\text{O}_5$ -Faktor, multipliziert mit 2,133 den Uranfaktor. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1443—46. Okt. Univ. of Denver, Chem. Lab.)

ALEXANDER.

**Dioscoride Vitali, Ferro- und Ferricyankalium als Reaktive zum Nachweis und zur Unterscheidung einiger Metalle in ihren ammoniakalischen Lösungen.** Bisher ist das Verhalten von Ferro- und Ferricyankalium gegen Metalle nur in neutraler oder schwach saurer Lsg. untersucht worden. In ammoniakal. Lsg. zeigen sie folgendes Verhalten:

Ammoniakal. Lsgg. von	gegen Ferrocyankalium	gegen Ferricyankalium
Cu . . . . .	} grüne Färbung pfirsichfarbene Färbung und Nd. grüner Nd. weißer Nd. weißer Nd. weißer Nd.	grüne Färbung
Bi . . . . .		rotbraune Färbung
Co . . . . .		brauner Nd.
Ag . . . . .		roter Nd.
Zn . . . . .		kein Nd.
Cd . . . . .	weißer Nd.	kein Nd.
Pt . . . . .	} rote Färbung und gelber Nd. ( $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ )	grüne Färbung und gelber Nd. ( $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ )

Diese Rkk. bieten neue Handhaben zur Unterscheidung besonders der Ni- von Cu-, bezw. Ni- von Co-Salzen. Zu bemerken ist allerdings, daß verd. ammoniakal. Ni-Salzlsgg. mit  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$  nur einen weißlichen Nd., und verd. Cu-Salze nur eine schwach grüne Färbung geben. Ziemlich empfindlich ist die Rk. der ammoniakal.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. gegen  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ . (Boll. Chim. Farm. 45. 665—66. Sept.) ROTH-Cöthen.

**James Renwick Withrow, Die elektrolytische Fällung von Gold unter Anwendung einer rotierenden Anode.** Vf. berichtet über Verss. zur elektrolytischen Fällung von Gold aus Goldchloridlsgg. bei Ggw. von KCN u. von  $\text{Na}_2\text{S}$  als Elektrolyten. Besonders wurde die Geschwindigkeit der Fällung des Metalles studiert. Der angewendete App. entsprach dem von INGHAM (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 1256; C. 1904. 1758) beschriebenen. Es zeigte sich, daß KCN ein besserer Elektrolyt ist, als  $\text{Na}_2\text{S}$ . 0,2754 g Gold wurden aus 80 ccm Lsg. bei Ggw. von 2,5 g KCN durch einen Strom von 5 Amp. und 8—7 Volt in 8 Minuten vollkommen gefällt.

Im Anschluß daran berichtet Vf. über die elektrolytische Bestimmung von Alkalihaloiden unter Anwendung einer rotierenden Quecksilberkathode (300—500 Umdrehungen in der Minute) und einer silberplattierten Schale als Anode (vgl. SMITH Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 890; C. 1903. II. 1207). Sowohl bei KJ, als auch bei KCl wurde das Halogen als gut haftender Nd. erhalten. Verwendet wurden 0,0400 g KJ bezw. KCl in 70 ccm Lsg., Zeitdauer der Elektrolyse 15 Minuten bei 0,055—0,07 Amp. Stromstärke u. 3,9—3,8 Volt Spannung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1350—57. Oktober. Univ. of Pennsylvania.)

ALEXANDER.

**E. Grandmougin, Über Ligninreaktionen.** Tabellarische Zusammenstellung der Ligninrkk. von Amininen (Anilin, Toluidin, Phenylendiamine, Aminodiphenylamin, Naphtylamine, Chinolin, Dimethyl-p-phenylendiamin; deren Salzen, Nitroderivaten etc.) und Phenolen (Phenol, Kresolen, Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Naphtolen, Nitro- und Aminophenolen). Die Aminrkk. treten sofort oder nach kurzer Zeit in voller Intensität ein, während es bei den

Phenolen hierzu meist der Belichtung bedarf. *p*-Nitroanilin färbt tieforange, *m*-*n*. *p*-Nitroanilin gelb wie Anilin. Diazotieren verhindert die Färbung, ebenso Methylierung; *Methylanilin* färbt schwach, *Dimethylanilin* gar nicht. Eine ähnliche Veränderung bewirkt die Abnahme der Basizität. (Z. f. Farben- u. Textilchemie 5. 321—23. 1/9. Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytechn.) BLOCH.

**H. Kober**, *Über die Beurteilung von Himbeermarmeladen*. Vf. untersuchte Himbeeren der 1906er Ernte und daraus unter seiner Aufsicht hergestellte Marmeladen. Er schloß sich dabei den Untersuchungsmethoden von JUCKENACK und PRAUSE (Z. f. Unters. Nabr.-Genufsm. 8. 26; C. 1904. II. 735) an; nur bei der Best. des Unl. kochte er 25 g der Marmelade oder 10 g des Beerenbreies mit 200 ccm W. auf, füllte nach dem Abkühlen auf 250 ccm auf und bestimmte in einem aliquoten Teile des Filtrats Zucker, l. Extrakt, Asche und deren Alkalität; den Rückstand wusch er auf einem größeren glatten Filter (nicht auf einem Wattlebenschale) vollständig mit h. W. aus, spülte ihn in eine tarierte Platinschale und trocknete ihn im Wassertrockenschrank oder bei 100—105°. — In 7 Proben Beeren schwankte W. (berechnet) zwischen 81,71—89,66%, in W. unl. 7,43—11,01%, in W. l. Extrakt 2,25—8,24%, Gesamt-S. (als Äpfelsäure berechnet) 0,7705—2,077%, Mineralbestandteile im Rohsaft bestimmt 0,423—0,565%, Alkalität in ccm n. S. 5,17—7,23, Alkalitätszahl 10,1—12,9.

Die Zus. von 3 Marmeladen, von denen die erste aus 40 Tln. Beeren und 30 kg Zucker mit 31,5% Einkochung, die anderen aus gleichen Teilen Beeren und Zucker mit 27, bzw. 23% Einkochung hergestellt wurden, war: W. 21,15—16,88—20,85%, in W. unl. Bestandteile 9,00 (ber. 9,69)—7,76 (ber. 7,54)—7,57 (ber. 6,73)%, in W. l. Extrakt 69,85—75,40—71,58%, Invertzucker 52,98—68,47—58,84%, Rohrzucker 15,38—2,91—9,96%, Gesamtsäure als Äpfelsäure berechnet 1,232—1,081—1,045%, Mineralbestandteile im l. Extrakt 0,402—0,384—0,363%, Alkalität 5,63—5,22—4,19 ccm n. S., Alkalitätszahl 14,0—13,6—11,5. Daraus geht hervor, daß die von BEYTHIEN (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 6. 1095; C. 1904. I. 473) und LÜHRIG (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 10. 714; C. 1906. I. 502) berechnete Grenzzahl von 6,14, resp. 6,5% Unl. nur bei Verwendung gleicher Teile Beeren und Zucker und nur bei 7—8% Einkochung zutreffend ist, und daß bei Beurteilung die Einkochung, sowie das Beeren-Zuckerverhältnis bekannt sein muß. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 393—98. 30/10. [4/10.] Chemnitz. Lab. von Dr. C. HUGGENBERG.) DITTRICH.

**Remo Corradi**, *Über die konservierende Wirkung und über den Nachweis von Formaldehyd in der Milch*. Formaldehyd kann nach den Erfahrungen des Vfs. die Veränderung der Milch 1—2 Tage aufhalten, doch hängt seine konservierende Wrkg. natürlich sehr von den äußeren Bedingungen ab. Hinsichtlich des Nachweises von Formaldehyd in Milch hat man vor allem zu berücksichtigen, daß derselbe sich leicht polymerisiert und schließlich zers. Kälte verzögert diese Umwandlung. Bei einer Prüfung der verschiedenen Methoden zum Nachweis von Formaldehyd — geprüft wurden die Verf. des Board of health (FeCl<sub>3</sub>-Rk.), von MANGET u. MANRIEN (C. r. d. l'Acad. des sciences 135. 584; C. 1902. II. 1276), B. H. SMITH (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 1036; C. 1903. II. 1397), THOMSON (Chem. News 71. 247; C. 95. II. 65), DENIGÈS (J. Pharm. Chim. [6] 4. 193; C. 96. II. 808), LEBBIN (Pharm. Ztg. 41. 681; C. 96. II. 930), ROMIJN (Nederl. Tijdschr. Pharm. 7. 169; C. 95. II. 257), VITALI (Boll. Chim. Farm. 37. 321; C. 98. II. 135), RIMINI (Ann. di Farmacol. 1898. 97; C. 98. I. 1152) und JORISSEN (Rev. intern. falsific. 11. 12; C. 98. I. 637) — kam Vf. zu dem Schluß, zum direkten Nachweis von Formaldehyd in der Milch die Rk. von DENIGÈS zu empfehlen. Dieselbe ist jedoch nur als Vorprüfung anzusehen und nur dann auszuführen, wenn die Milch

nicht koaguliert ist. Andernfalls geht man direkt zur Dest. über, indem man 200 cem Milch in einem 2 l-Kolben mit Porzellankügelchen und 1 cem  $H_2SO_4$  (1:3) durchschüttelt, ganz vorsichtig destilliert und 40 cem auffängt. In je 10 cem des Destillats prüft man nach den zwei Rkk. von RIMINI, sowie nach denen von JOBISSEN und DENIGÈS. Die letztgenannte Rk. hat nur Wert als Ergänzung der anderen; falls sie positiv ausgefallen, und die anderen nicht, muß man eine neue Menge Milch destillieren. Trifft die (empfindlichere) Rk. von RIMINI (Phenylhydr-azinchlorhydrat +  $FeCl_3$ ) und die von JOBISSEN ein, so ist die Ggw. von Formaldehyd erwiesen. Kann man die Analyse einer Milch nicht alsbald ausführen, so muß man sie auf Eis aufbewahren, um Veränderungen des Formaldehyds zu vermeiden. (Ball. Chim. Farm. 45. 737—44. Oktober. [Septbr.] Palermo. Chem. Inst. Militärhospital.) ROTH-Cöthen.

Utz. Über die Untersuchung von Wollfett. Die vom Vf. bei 4 Proben gereinigten und 1 Probe rohem Wollfett gefundenen Konstanten sind in der folgenden Tabelle vereinigt:

	Gereinigtes Wollfett	Rohes Wollfett
D <sup>15</sup> . . . . .	0,9322—0,9442	—
F. . . . .	35,5 —37,1°	38,5°
E. . . . .	37,5 —40,0°	—
W. . . . .	0,32—0,51%	0,56%
Asche . . . . .	0—0	0,30%
Säurezahl . . . . .	0,28—0,7	10,65
Verseifungszahl . . . . .	84,24—98,28	146,02
Gesamtsäurezahl . . . . .	72,88—76,38	105,58
Jodzahl nach HÜBL-WALLER . . . . .	15,32—17,61	23,69
REICHERT-MEISSLACHE Zahl . . . . .	4,68—6,88	5,91
Glycerin . . . . .	0—0	0,00
Refraktion 40° . . . . .	1,4781—1,4822	1,4786

In der Praxis wird man bei der Unters. von Wollfett den Hauptwert auf die Best. von W., Asche, freier S., VZ., Gesamtsäurezahl, Glycerin, Refraktion und auch von unverseifbaren Anteilen legen müssen. Zur Best. von W. empfiehlt sich der GERBERSche App., wie er zur Best. des W. in der Butter verwendet wird, wobei man 5 g Lanolin und verd.  $H_2SO_4$  (1:1) benutzt. Bei der schweren Verseifbarkeit des Wollfetts ist der Best. der Verseifungszahl die der Gesamtsäurezahl nach BENEDIKT u. MANGOLD vorzuziehen. Durch Zusatz von Ölen, wie Ölsäureöl, Sesamöl und dergl., wird die Gesamtsäurezahl erhöht, während sie durch den Zusatz von Vaseline erniedrigt wird. Ebenso erniedrigen fette Öle die Refraktion des Wollfetts, ohne daß diese jedoch allein schon zum Nachweis eines Zusatzes von Öl zum Wollfett genügen kann. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13. 249—50. Okt. und 275—76. Novbr. Würzburg. Hygien.-chem. Unters.-Station.) ROTH-Cöthen.

Dioscoride Vitali, Über den Nachweis von Salicylsäure im Wein und in Nahrungsmitteln. Die zur Extraktion der Salicylsäure aus Wein bisher benutzten Lösungsmittel lösen auch andere Substanzen, die dann die  $FeCl_3$ -Rk. der Salicylsäure stören können. Vf. empfiehlt nun Toluol als Lösungsmittel, das aus wss. u. alkoh. Legg. Salicylsäure, u. zwar ausschließlich, ohne andere SS. zu lösen, extrahiert. 1 cem einer 1%<sub>100</sub> ig. Salicylsäurelegg. wurde mit 10 cem Toluol versetzt, der Verdunstungsrückstand mit W. aufgenommen und mit  $FeCl_3$  geprüft. Bei Wein werden 10 cem desselben, enthaltend etwa 0,0001 g Salicylsäure, mit etwa 40 cem Toluol geschüttelt, nach dem Absetzen filtriert u. mit 1 cem sehr verd.  $FeCl_3$ -Legg. versetzt. Der Nachweis

von Salicylsäure gelingt auf diese Weise auch bei Ggw. geringerer Mengen Salicylsäure, sowie bei Ggw. von *Gerb-, Citronen-, Milch u. Weinsäure*. Zweckmäßig dampft man den Wein erst auf etwa die Hälfte seines Volumens ein, um so den A. zu verjagen. — Toluol ist auch zum Nachweis von Salicylsäure in Tomatenkonserven und in anderen Nahrungsmitteln zu empfehlen. Man säuert dieselben mit einigen Tropfen HCl an, verdampft, wenn sie fl. zur Trockne oder Sirupkonsistenz, zieht den Rückstand mit wasserfreiem A. aus, nimmt den A.-Rückstand mit wenig W. auf, schüttelt das Filtrat mit Toluol und die Toluollsg. mit einigen cem der sehr verd. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. — Schliesslich gibt Vf. noch folgende *Reaktion für Salicylsäure* an. Fügt man zur Lsg. dieser S. einen Tropfen einer so verd. CuSO<sub>4</sub>-Lsg., daß sie farblos ist, und verdampft zur Trockne, so färbt sich der Rückstand grün, was bei Abwesenheit von Salicylsäure nicht der Fall ist. (Vortrag auf dem VI. Internat. Kongress f. angew. Chemie in Rom 1906; Boll. Chim. Farm. 45. 701—8. Oktober.)  
ROTH-Cöthen.

**Alb. Reichard und Georg Purucker**, *Extraktbestimmungen in Gersten des Jahrganges 1905*. (cf. Z. f. ges. Brauw. 28. 677; C. 1905. II. 1558.) Die Vf. berichten über die nach ihrem Verf. (Z. f. ges. Brauw. 28. 37; C. 1905. I. 904) erhaltenen Resultate und versehen dieselben mit Bemerkungen und Erläuterungen, welche die Verwertbarkeit der Gerstenextraktzahlen für die Praxis zeigen und auftretende Differenzen zwischen Gersten- und Malzextrakt so weit wie möglich aufklären. (Z. f. ges. Brauw. 29. 582—88. 19/10. 592—98. 26/10. München. Betriebslab. d. Spatenbrauerei.)  
FRANZ.

**G. Gulinow**, *Studien über Reaktionen zur Erkennung und Unterscheidung von künstlichen organischen Farbstoffen*. Prüfung der vorgeschlagenen Rkk. u. Methoden (Tanninfällung, Reduktion mit SnCl<sub>2</sub>, mit Zn-Staub in saurer u. alkal. Lsg., Wiederoxydation der reduzierten Lsgg., Verhalten der Lsgg. zu Ä. etc.) Vf. gibt den Gang einer Unters., ferner Rkk. von Lsgg. mit Ä. in Tabellen wieder, die im Original nachzusehen sind. (Z. f. Farben- u. Textilchemie 5. 337—43. 15/9. Charkow.)  
BLOCH.

**M. Nierenstein**, *Über das Färbevermögen der Gerbstoffe* (vgl. S. 1221). Infolge einer kürzlich erschienenen Arbeit von PÄSSLER (S. 1023) berichtet Vf. über einige frühere Beobachtungen, wonach Gerbstoffauszüge auf Aluminium, Chrom u. Eisen zuerst rötlich, bei Zusatz von A. jedoch flavonartig gelb färben. Bei einigen Gerbstoffen läßt sich nun dieses Gelb eliminieren, u. Vf. ist aus diesen u. anderen Gründen der Meinung, daß man bei den „eigentlichen“ Gerbstoffen, den Tannoxycarbonsäuren, von einem wirklichen Färbevermögen nicht sprechen kann. Die PÄSSLERSche Bestimmungsmethode von Gerbstoffen nach ihrem Färbevermögen ist mit daher einer gewissen Zurückhaltung zu gebrauchen. Die von DEKKER (S. 678) vorgeschlagene Konstitutionsformel des *Tannins* hält Vf. für weniger wahrscheinlich als die Formel einer Digallussäure. (Chem.-Ztg. 30. 1101—2. 7/11.)  
POSNER.

**Domenico Ganassini**, *Fehlerquellen beim toxiologischen Nachweis von Blausäure*. Die Annahme, daß durch Zers. der im Tierorganismus so verbreiteten *Sulfo-cyanverbb.* Cyansäure entstehen kann, ist hinfällig, da bei der Dest. wss., verd. Lsg. von Rhodankalium, auch bei Ggw. von SS. oder tierischer Bestandteile, sich höchstens etwas *Sulfo-cyansäure* bilden kann. Diese S. zers. sich aber in NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub>. Jedoch kann Blausäure auf andere Weise beim Erhitzen von *Blut* oder Organen gesunder Tiere in W. bei Ggw. von Weinsäure entstehen, wenn nämlich, was kaum zu vermeiden, ein Teil der N-haltigen Substanz mit dem erhitzten Glas in Berührung kommt und so der Einw. der trockenen Wärme, wenn vielleicht auch nur kurze Zeit, ausgesetzt ist. Denn Eiweißstoffe u. ihre Derivate, z. B. *Xanthin-*

*Körper*, geben bei direkter Einw. hoher Temperatur unter verschiedenen anderen Prodd. Blausäure. Für *Hämatin* z. B. genügt schon eine Temperatur von 200° behufs B. von HCN. Wenn eine solche HCN-Bildung eintritt, beobachtet man wohl das V. kleiner, brauner Pünktchen. Um jedoch derartige Fehlerquellen von HCN zu vermeiden, wird man zweckmäßig die zu untersuchende M. mit Wasserdampf destillieren, den man in einem zweiten Kolben entwickelt. Der Wasserdampf hält die M. dann in fortwährender Bewegung. Man fängt 50 ccm des Destillats (nicht mehr) auf u. prüft darin auf HCN in gewöhnlicher Weise. (Boll. Chim. Farm. 45. 745—48. Okt. [15/8.] Pavia. Chem.-pharm. u. toxikolog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

**C. Schwalbe**, *Unterscheidung von Sulfit- und Natronzellstoff*. Die großen Unterschiede im Harzgehalt zwischen Sulfitzellstoff (0,06 bzw. 0,07 bei gebleichtem und ungebleichtem) u. Natronzellstoff (0,39—0,65 bei gebleichtem u. ungebleichtem) lassen sich durch Ausführung der *Cholesterinrkk. des Harzes* zur Unterscheidung der Zellstoffe verwenden. Man übergießt Proben von ca. 0,5 g mit ca. je 1—2 ccm  $\text{CCl}_4$ , erwärmt zum Sieden (bei sehr stark gepressten Zellstoffpappen läßt man den  $\text{CCl}_4$   $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Std. unter wiederholtem Erwärmen einwirken) gießt ab, fügt  $\frac{1}{2}$  ccm Essigsäureanhydrid zu u. tropft 6—10 ccm konz. reine  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein. Bei Sulfitzellstoff entsteht zunächst rein rosarote Färbung, die bei weiterem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Zusatz in Grün übergeht; bei Natronzellstoff tritt entweder keine oder nur eine schmutzig gelbe Färbung auf. Der Sulfitzellstoffextrakt ist auch schon dadurch erkennbar, daß er sich beim Aufgießen auf Uhrgläser und Verdunstenlassen rasch milchig trübt und Harzspuren hinterläßt, während bei Natronzellstoff die Trübung erst spät oder gar nicht auftritt. Ferner läßt sich Chlorjodzinklg. zur Unterscheidung verwenden. Bringt man auf die Zellstoffpappen die gleiche Anzahl von Tropfen der Lsg., entfernt nach 3—5 Min. den Überschuf der Lsg. u. bringt die Proben in W., so verbleicht beim Natronzellstoff der schwarzblaue Fleck, während bei Sulfitzellstoff noch lange eine blaßblaue Färbung bestehen bleibt. (Wochenblatt für Papierfabrikation 37. 25/8. [Aug.] Sep. vom Vf. Darmstadt. Organ.-chem. Inst. d. techn. Hochschule.) BLOCH.

**Oswald Silberrad, Henry Ablett Philipps u. Henry John Merriman**, *Die direkte Bestimmung des Nitroglycerins im Cordit*. (Z. f. angew. Ch. 19. 1601—4. — C. 1906. II. 1023.) BLOCH.

## Technische Chemie.

**Konrad W. Jurisch**, *Aus der Praxis der Ammoniakindustrie*. (Vgl. S. 1739.) VII. 10. Carbonatation (richtigere Benennung als Carbonisation). Vf. schildert im Original die mechanischen, physikalischen und chemischen Regeln, deren genaueste Einhaltung zum Gelingen des Prozesses unbedingt nötig ist. Er kritisiert die theoretischen Spekulationen von FEDOTIEFF (Z. f. angew. Ch. 17. 1644; C. 1904. II. 1484) u. von MEYERHOFFER (C. 1905. II. 1292), die für die Praxis wertlos sind, da sie eine Temperatur von 15° zu Grunde legen, welche nur bei schweren Betriebsstörungen (Ausscheidung von NaCl und kohlen-saurem  $\text{NH}_4$  in den Röhren) vorkommt. Zu studieren wäre der Vorgang bei 28—30°. Bei der Carbonatation sind außer den Salzen noch flüchtige und l. KW-stoffe, Teer, Amine, vielleicht auch Cyanide und Cyanate, Rhodanate und Formiate anwesend. Die beste Temperatur ist 30° (Schwankungen von 29—31° sind ohne wesentlichen Einfluß auf die Beschaffenheit des Bicarbonats). Bei über 32° wird der Prozess umgekehrt, es tritt Rückbildung von NaCl u.  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  ein; letzteres wird vom Gasstrom mitgerissen und in den oberen kühleren Schichten kondensiert; die Ausbeute wird gering, das



Bicarbonat schleimig. Bei einer Carbonatation unter 28° wird das Bicarbonat schlammig, es enthält auch  $\text{NH}_4$ -Salze und W. — Vf. gibt auch den Einfluss des Druckes an.

**Chemische Vorgänge.** Im oberen Teil der Türme findet Absorption oder Resorption des aus den unteren Teilen durch den Gasstrom mitgerissenen  $\text{NH}_3$  und teilweise B. von kohlensaurem Ammonium statt; die frei werdende Wärme wird durch Wasserkühlung gemässigt; auf der Oberfläche der Fl. schwimmt ein grauer Schlamm, aus Ton u. Teer mit einem gewissen Fe-Gehalt bestehend; an der Decke sind gelbe Kristallkrusten von doppelkohlen-saurem Ammonium. Im mittleren Teil wird das  $\text{NH}_3$  vollständig mit  $\text{CO}_2$  zu normalem Salz gesättigt (starke äufsere Kühlung notwendig). In diesem Teile soll normalerweise noch keine Bicarbonatbildung stattfinden. Im untersten Teile findet bei einer Temperatur von ca. 30° die Bicarbonatbildung statt, am besten wohl unter Anwendung von innerer Kühlung. — Während der Carbonatation wird der grösste Teil des in der ammoniakal. Sole enthaltenen Eisens durch das  $\text{CO}_2$ -Gas u. O in Lsg. gebracht, u. nur ein kleiner Teil fällt mit dem Bicarbonat aus. Vf. bespricht eine Anzahl von Betriebsbeobachtungen. (Chem.-Ztg. **30.** 904—7. 19/9.) BLOCH.

**B. Neumann, Metallurgie und Hüttenkunde.** Bericht über Fortschritte im 1. Quartal 1906 (Fe, Zn, Pb, Ag, Hg, Sn, Au, Cu). (Chem. Ztschr. **5.** 385—89. 5/9. 421—22. 20/9. 464—67. 15/10. Darmstadt.) BLOCH.

**W. Herzberg, Harzgehalt von Zellstoffen.** Während nach den früheren Unters. (Mitt. a. d. Kgl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde West **22.** 180 u. **23.** 306; C. **1905.** I. 1287 u. **1906.** I. 1382) der Harzgehalt von *Sulfitzellstoffen* rund 0,5% beträgt, konnte Vf. in einem Falle, in welchem sich beim Verarbeiten des Zellstoffes in einer Papierfabrik durch starke Harzabscheidung Schwierigkeiten ergaben, einen solchen von 1,08% feststellen. Vf. bittet, dem Materialprüfungsamt weiteres derartiges Material zur Unters. einzusenden, um festzustellen, von welchem Harzgehalt ab sich durchschnittlich störende Harzabsonderungen zeigen. (Mitt. a. d. Kgl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde West **24.** 174—75. Nov. Abt. f. papier- u. textiltechn. Prüfungen.) HAHN.

**H. Hanow, Spiritus- und Prefshefefabrikation.** Bericht über Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. **30.** 1067—71. 31/10.) BLOCH.

**L. Meunier, Schnelle Vergärung von Apfelmösten.** Vf. empfiehlt zur Bewältigung sehr reichlicher Apfelernten die Herst. von Aquaviten. Zu diesem Zweck muß die gewöhnlich sehr langsam verlaufende Gärung des Apfelmösten dadurch beschleunigt werden, daß man für eine kräftige Anstellhefe sorgt, dem Most auf 1 hl 10—15 g Ammoniumphosphat zusetzt und ihn bei 20—25° vergären läßt. Hierdurch läßt sich die Vergärung auf 4 Tage abkürzen. Das Verf. hat sich in der Praxis bewährt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24.** 320—21.) MACH.

**Syndicat international des producteurs de glycérine, Extraktion des Glycerins bei der Fabrikation von Alizarinöl.** Bei der Fabrikation von *Türkisrot*-, Alizarin- oder Tournantöl tritt starke Temperaturerhöhung ein, u. unter Umständen kann das dabei freiwerdende Glycerin verbrannt werden. Es empfiehlt sich daher, das Ricinusöl in einem Bleigefäß mit doppeltem Mantel u. mit einer Bleischlange, durch die k. W. zirkuliert, vorsichtig durch einen Hahn mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu behandeln und jede Temperaturerhöhung über 35° zu vermeiden. Nachher wird das Öl in einem zweiten größeren Bleibehälter mit W. unter starkem Rühren gewaschen und

nach dem Absetzen das glycerinhaltinge W. gereinigt und konzentriert. (Les Corps Gras industriels 33. 114. 1/11.) ROTH-Cöthen.

**Fr. Koerner**, *Chlormagnesium als Appreturmittel*. Vf. berichtet von einem Fall, in welchem zur Appretur eines Stoffes neben Stärke u. Fett 18% MgCl<sub>2</sub> (auf das Trockengewicht des Stoffes berechnet) verwendet worden waren. Der so appretierte Stoff nahm in sehr feuchter Luft (90—95% relativ. Luftfeuchtigkeit) ca. 50% Wasser auf, woraus es sich erklärt, daß die aus ihm gefertigte Ware durch das Lagern in einer holländischen Hafenstadt unverkäuflich wurde. (Mitt. a. d. Kgl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde West 24. 175—76. Nov.) HAHN.

**Frédéric Reverdin**, *Übersicht der neuen Farbstoffe mit Bezug auf ihre Anwendung in der Färberei*. Fortsetzung von C. 1906. I. 1768. (Mon. scient. [4] 20. II. 718—25. Oktober.) PRAGER.

**E. Grandmougin**, *Über das Verhalten einiger künstlicher organischer Farbstoffe gegen flüssige schweflige Säure*. Es hat sich gezeigt, daß flüssige schweflige Säure auf in ihr gelöste Farbstoffe weder als Reduktionsmittel, noch als Säure, sondern lediglich als Lösungsmittel wirkt. Beim Verdampfen der SO<sub>2</sub> werden die Farbstoffe unverändert wiedergewonnen. In einer Tabelle stellt Vf. die Farben der Lsgg. einiger Azofarbstoffe in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in Eg. und in fl. SO<sub>2</sub> zusammen; es geht daraus die Analogie der fl. SO<sub>2</sub> mit Eg. hervor. (Ztschr. f. Farbenindustrie 5. 383—85. 15/10. Zürich. Chem.-techn. Lab. des Polytechnikums.) PRAGER.

**S. W. Parr**, *Die Klassifikation von Kohlen*. Für die Klassifikation von Kohlen empfiehlt Vf. das folgende Schema. Es beruht auf der Ermittlung des Verhältnisses  $vc \times \frac{100}{C}$ , bei dem „vc“ den flüchtigen, nicht mit H vereinigten Kohlenstoff, und „C“ den durch die Analyse ermittelten Gesamt-Kohlenstoff bedeutet. Die alte Nomenklatur ist beibehalten:

Kohlen	Anthracite	wirkliche Anthracite	{ $vc \times 100/C$ unter 4%	
		Halb-Anthracite	{ $vc \times 100/C$ zwischen 4 u. 8%	
		halb-bituminöse Anthracite	{ $vc \times 100/C$ 10—15%	
	Bitumina	wirkliche Bitumina	A	{ $vc \times 100/C$ 20—32%
			B	{ unverändert flüchtige Subst. 5—10%
			C	{ $vc \times 100/C$ 20—27%
			D	{ unverändert flüchtige Subst. 10—15%
			schwarze Lignite	{ $vc \times 100/C$ 32—44%
			braune Lignite	{ unverändert flüchtige Subst. 5—10%
			schwarze Lignite	{ $vc \times 100/C$ über 27%
		braune Lignite	{ unverändert flüchtige Subst. 16—20%	
		schwarze Lignite	{ $vc \times 100/C$ über 27%	
		braune Lignite	{ unverändert flüchtige Subst. 20—30%	

(Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1425—32. Oktober. Urbana. Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

Paul Kauschke, *Neue Erfahrungen in der Lederfärberei*. Die Verwendung der  $H_2SO_4$  zur Aufhellung des gegerbten Leders ist wegen der schädlichen Wrkg. derselben zu vermeiden. Muß aber beim Färben des Leders mit Säurefarbstoffen  $H_2SO_4$  verwendet werden, so kann, wenn nur ein geringer Überschufs zum Bade gegeben wird, jede Schädigung vermieden werden. Auf jeden Fall ist  $\frac{1}{4}$  der Farbstoffmenge eine völlig ausreichende Säurequantität. In dieser Weise gefärbtes Leder verliert weder seine Dehnbarkeit noch Reifsfestigkeit. Wenn nicht im Bade gefärbt wird, sondern der Farbstoff aufgebürstet wird, dann ist besser Ameisensäure, welche allerdings auch nicht unschädlich ist, anzuwenden. — Ungleichheiten in der Färbung lassen sich durch vorherige Behandlung mit Formaldehyd u. wenig Ameisensäure beseitigen. Die Wrkg. des Formaldehyds dürfte auf Kondensation mit dem Gerbstoff beruhen. Denn STIASNY (Der Gerber 1905. 186. 202) hatte gezeigt, daß Protokatechugerbstoffe mit Formaldehyd durch HCl kondensiert werden; dessen gleichzeitig ausgesprochene Ansicht, daß die Pyrogallolgerbstoffe diese Kondensationsfähigkeit nicht besäßen, teilt der Vf. nicht, nur die Löslichkeit der Prodd. sei verschieden, wie das schon von MÖHLAU und KAHL bei der Gallussäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 259; C. 98. I. 715) festgestellt wurde. Die Salzsäure kann durch Ameisensäure ersetzt werden, nur verlaufen dann die Rkk. langsamer (Collegium 1906. 355—58. 13/10. 361—63. 20/10. [17/9.\*]) FRANZ.

## Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

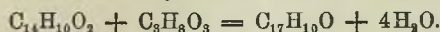
Kl. 12o. Nr. 176018 vom 29/6. 1904. [19/10. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 171939 vom 26/3. 1904; vgl. C. 1906. II. 573.)

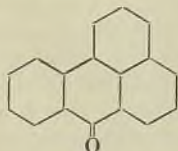
**Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Benzanthron und dessen Derivaten.** Gemäß dem Hauptpatente werden gewisse Aminoanthrachinone mit Glycerin kondensiert. Hierbei entstehen neue Derivate dadurch, daß aufser der normalen B. des Chinolinringes noch ein zweites Molekül Glycerin an der Rk. teilnimmt und dabei das eine der beiden Ketonsauerstoffatome zur Rk. gelangt, entsprechend z. B. der Gleichung:



Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß auch stickstofffreie Anthrachinonderivate, wie z. B. *Anthrachinon*, *Anthrachinonsulfosäure* und insbesondere deren Hydroderivate, wie *Anthranol*, *Oxanthranol* etc., sich mit Glycerin unter B. neuer, bisher nicht bekannter Körper kondensieren lassen. So verläuft z. B. die Kondensation von Oxyanthranol und Glycerin anscheinend folgendermaßen:



Es wird also der Chinon-, bezw. Hydroxylsauerstoff der Meso-Gruppe mit herangezogen, und es liegt daher die Annahme nahe, daß der einfachsten, aus Anthrachinon oder Oxyanthranol etc. entstehenden Verb.  $C_{17}H_{10}O$  die nebenstehende Strukturformel zukommt. Die Verb.  $C_{17}H_{10}O$  erscheint hiernach als das einfache *Benzanthron*; das gemäß Patent 171 939 erhältliche Kondensationsprod. aus  $\beta$ -Aminoanthrachinon und Glycerin als *Benzanthronchinolin*, das ist als ein Benzanthron, welches noch weiter den dem Anthrachinolin eigentümlichen Pyridinring enthält. Dieser Auffassung entsprechend, entsteht es auch aus dem GRÄBE-



schen Anthrachinonchinolin durch Kondensation mit Glycerin. Auch hier sind die entstehenden rohen Kondensationsprodd. zunächst nicht ganz einheitlich, indes zeigen schon die Rohprodd. sämtlich die Eigenschaft, beim Verschmelzen mit kaustischen Alkalien ausgezeichnete *Küpenfarbstoffe* zu liefern. Die Kondensation der Anthrachinonderivate mit Glycerin wird zweckmäßig in schwefelsaurer Lsg. ausgeführt, doch können auch andere Kondensationsmittel zur Verwendung gelangen; die entstandenen Kondensationsprodd. scheiden sich beim Eingießen der Schmelze in W. aus, bzw. sie müssen, wenn sie infolge Vorhandenseins einer Sulfogruppe l. sind, durch Kochsalz etc. gefällt werden.

Die Patentschrift enthält mehrere ausführliche Beispiele für die Darst. von *Benzanthron*,  $C_{17}H_{10}O$ , aus Anthranol u. aus Anthrachinon; die Verb. kristallisiert aus A. in feinen, hellgelben Nadeln, F.  $170^{\circ}$ ; Lsg. in konz. Schwefelsäure leuchtend orangerot mit ebensolcher Fluoreszenz. Beim Verschmelzen mit Alkalien entsteht ein wasserunl. Farbstoff, der die pflanzliche Faser aus der KÙpe violett anfärbt. Die *Benzanthron-sulfosäure* aus Anthrachinon- $\beta$ -monosulfosäure oder der entsprechenden *Anthranol-sulfosäure* durch Kondensation mit Glycerin, ist in W. zll. mit fahler, olivbrauner Farbe. Die orangebraune Lsg. in konz. Schwefelsäure zeigt moosgrüne Fluoreszenz. Beim Verschmelzen mit Alkalien entsteht ein violetter Küpenfarbstoff.

**Kl. 12o. Nr. 176019** vom 21/8. 1904. [19/10. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 171939 vom 26/3. 1904; früheres Zus.-Pat. Nr. 176018; s. vorstehend.)

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Benzanthronen*. Es wurde die weitere Beobachtung gemacht, dafs für die Benzanthronsynthese die Ggw. eines  $\beta$ -Aminoanthrachinon- oder Anthrachinonrestes nicht erforderlich ist, dafs vielmehr auch das sauerstofffreie Anthracen selbst sich mit *Glycerin* zu Benzanthronen kondensieren läfst. Die aus *Anthracen* durch Erhitzen mit Glycerin u. Schwefelsäure  $62^{\circ}$  Bé. auf  $100$ – $110^{\circ}$  erhältliche Schmelze gibt nach dem Eingießen in W. auf Zusatz von Kochsalz ein graugrünes pulveriges Prod., das neben einem in W. l. hauptsächlich einen unl. Körper enthält, der aus A. in feinen, gelben Nadeln, F.  $170^{\circ}$ , kristallisiert und in seinen Rkk. mit dem gemäfs Pat. 176 018 erhältlichen *Benzanthron* übereinstimmt. Seine Lsg. in konz. Schwefelsäure ist leuchtend orangerot mit ebensolcher Fluoreszenz; beim Verschmelzen mit kaustischem Kali erhält man einen wasserunl. Farbstoff, welcher die pflanzliche Faser aus der KÙpe violett anfärbt. Der wasserl. Teil des Rohprod. löst sich in rohem Zustand in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe und ebensolcher Fluoreszenz; auch dieses Prod. liefert beim Verschmelzen mit kaustischen Alkalien einen violetten Küpenfarbstoff.

**Kl. 12o. Nr. 176046** vom 15/11. 1904. [27/10. 1906].

**Leopold Cassella & Co.**, G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von p-Nitroso-p-acetylamino-diphenylamin und dessen o-Sulfosäure*. Wird das *p-Amino-diphenylamin* oder dessen o-Sulfosäure mit Eg. erhitzt, so erhält man die Monoacetylverb. Diese liefern bei der Behandlung mit salpetriger S. in Ggw. starker Mineralsäuren, am besten in alkoh. Lsg., für die Darst. von Farbstoffen der Azin-, Safranin-, Methylenblaureihe u. s. w. wertvolle p-Nitrosoverb. der Konstitution  $NO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ , bzw.  $NO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot (SO_3H)(NH \cdot CO \cdot CH_3)$ . *p-Nitroso-p-acetylamino-diphenylamin* wird als brauner Nd. gewonnen, l. in A. mit rotbrauner Farbe, l. in verd. Alkalien, durch SS. wieder fällbar; schm. nicht ohne Zers. — *p-Nitroso-p-acetylamino-diphenylaminsulfosäure* bildet ein braunes, kristallinisches Pulver, wl. in W. oder verd. SS. mit gelber Farbe, l. in A. Die Alkali-

salze lassen sich aus konz. Lsg. in Form brauner Kristalle erhalten, ll. in W. und in A.

**Kl. 12<sup>o</sup>. Nr. 176068** vom 29/5. 1904. [27/10. 1906].

**Oskar Liebreich**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von trockenen Präparaten für Chloroformzerzeugung*. Die Erfindung beruht darauf, daß bei Vermischung von *Chloralhydrat* mit wasserfreien kohlen-sauren Alkalien oder mit alkal. Erden, einschließlich *Magnesia* (im Gegensatz zu trockenem *Natriumhydroxyd*), eine Zerlegung des *Chloralhydrats* unter B. von *Chlf.* nicht stattfindet. Zur Herst. von trockenen Präparaten für *Chloroformzerzeugung* verfährt man zweckmäßig so, daß man *Chloralhydrat* mit den obengenannten Substanzen mischt und behufs Verlangsamung der Gasentbindung u. bequemerer Verwahrung in Stücke preßt. Bei der Verwendung bedarf es nur der Zugabe von W. oder einer wss. Lsg.

**Kl. 12<sup>o</sup>. Nr. 177053** vom 13/7. 1905. [15/11. 1906].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Entwicklung von gasförmigem Formaldehyd aus polymerisiertem Formaldehyd*. Das Verf. zur Entw. von gasförmigem *Formaldehyd* aus polymerisiertem *Formaldehyd* durch Einw. alkal. reagierender Substanzen in Ggw. von W. ist dadurch gekennzeichnet, daß als alkal. reagierende Substanzen *Metallsuperoxyde* verwendet werden. Die Rk. tritt beim *Natriumsuperoxyd* so intensiv ein, daß ein Gemisch der beiden Komponenten bereits durch Einw. der Luftfeuchtigkeit sich bald unter explosionsartigen Erscheinungen und lebhafter *Formaldehydgasentw.* entzündet. Mildert man jedoch die Einw. des *Natriumsuperoxyds* durch zweckentsprechende Verdünnung, beispielsweise durch Mischen mit *Pottasche* oder *Soda* in Pulverform, so verläuft die Rk. bedeutend langsamer und tritt überhaupt erst bei Anwesenheit einer genügenden Wassermenge ein. Noch besser haben sich zu diesem Zweck minder reaktionsfähige *Superoxyde*, namentlich das *Bariumsuperoxyd*, bewährt, mit Hilfe dessen sich ein Gemisch darstellen läßt, welches je nach der Menge der anwesenden Feuchtigkeit geringe oder größere Mengen *Formaldehyd* abspaltet. Die besten Resultate hat bisher eine Mischung ergeben, welche auf 2 $\frac{1}{2}$  Tln. *Bariumsuperoxyd* 1 Tl. *Paraform* enthält. Versetzt man 25 g dieser Mischung mit 15–20 cem W., so tritt nach einigen Augenblicken eine *Gasentw.* ein, welche unter stärkerer *Wärmeentw.* sich steigert, und nach kurzer Zeit entweichen dem Gemische unter heftigem Aufbrausen Ströme von *Formaldehyd* und *Wasserdampf*, welche sich vortrefflich zu einer *Desinfektion* geschlossener Räume eignen. Aus einem Gemisch von 3 Tln. *Strontiumsuperoxyd*, 1 Tl. *Paraform* und 20 Tln. W. kann eine regelmäßige, andauernde Entw. von *Formaldehyd* erhalten werden, wobei nur eine geringe Erwärmung der Fl. zu beobachten ist. An Stelle von *Paraform* können auch die anderen polymerisierten *Formaldehyde*, wie z. B. *Trioxymethylen* u. s. w. Anwendung finden. Das gasförmige Prod. enthält wahrscheinlich geringe Mengen *Wasserstoffsuperoxyd*, denn nach dem Waschen mit W. hinterbleibt reiner *Sauerstoff*.

**Kl. 12<sup>o</sup>. Nr. 177054** vom 12/8. 1905. [30/10. 1906].

**Kalle & Co.**, Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Acetylsalicylamid aus Salicylamid durch Acetylieren*. Läßt man auf *Salicylamid* *Essigsäureanhydrid* einwirken, so erhält man ein komplexes Reaktionsgemisch, in welchem neben undefinierbaren Prodd. auch *Salicylide* u. nur wenig *Acetylsalicylamid* enthalten ist. Ebenso ungünstig verläuft die Rk., wenn man das *Essigsäureanhydrid* auf *Salicylamid* in wss. Suspension einwirken läßt. Auch wenn man *Acetylchlorid* als *Acetylierungsmittel* benutzt, wird kein einheitlicher Reaktionsverlauf erzielt. Ein durch Einw. von *Acetylchlorid* auf *Salicylamid* dargestelltes *Acetylsalicylamid*

wird in der Literatur als eine bei 135° schm. Verb. beschrieben, während die reine Verb. bei 143—144° schm. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 36. 457). Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß eine ausgezeichnete Ausbeute an *Acetylsalicylamid* erhalten wird, wenn man auf das *Salicylamid* in essigsaurer Lsg., bezw. Suspension Essigsäureanhydrid einwirken läßt. Das *Acetylsalicylamid* ist in Essigsäure, A., Bzl. II., in Ä. etwas wl.; es soll als therapeutisches Mittel Verwendung finden.

**Kl. 12o. Nr. 177173** vom 17/1. 1905. [17/11. 1906].

**The California Products Company**, New-York, V. St. A., *Verfahren zur Darstellung von Weinstein aus calciumtartrathaltigem Material*. Das Verf. zur Darst. von *Weinstein* aus calciumtartrathaltigem Material ist dadurch gekennzeichnet, daß man das calciumtartrathaltige Material mit einer h. sauren Lsg. von Oxalsäure oder Oxalaten in Ggw. von Kaliumsalzen behandelt.

**Kl. 12o. Nr. 177174** vom 1/4. 1905. [17/11. 1906].

**Felix Ehrlich**, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Fuselöl und dessen Bestandteilen*. Zu dem Referat aus der Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. im C. 1905. II. 156 ist nachzutragen, daß man zwecks Gewinnung von *Fuselöl* u. dessen Bestandteilen zweckmäßig als kohlehydrathaltige Medien *Maischen* (wie Melasse, Kartoffelmaische u. s. w.) verwendet, denen das hydrolysierte oder verdaute *Eiweiß*, bezw. die Eiweißspaltungsprodd. bei der Gärung zugesetzt werden.

**Kl. 12o. Nr. 177290** vom 21/5. 1904. [12/10. 1906.]

**C. F. Boehringer & Söhne**, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Kampfer durch Oxydation von Isoborneol*. Es wurde gefunden, daß die Oxydation von *Isoborneol* zu *Kampfer* sich sehr leicht und rasch mit einer wss. Chlorlsg. vollzieht. Bei gutem Durchmischen der Fl. wirkt das Chlor, so lange noch *Isoborneol* vorhanden ist, nicht auf den bereits gebildeten *Kampfer*. Vermeidet man also einen Überschufs von Chlor, so wird der *Kampfer* rein ohne Beimengung von Nebenprodd. erhalten. Das *Isoborneol* kann entweder in fein gepulvertem Zustande oder in Form einer Lsg., z. B. in Bzl., zur Verwendung kommen.

**Kl. 12o. Nr. 177291** vom 28/5. 1904. [12/10. 1906.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 177290 vom 21/5. 1904; s. vorstehend.)

**C. F. Boehringer & Söhne**, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Kampfer durch Oxydation von Isoborneol*. Schon beim Überleiten von Chlorgas über fein gepulvertes *Isoborneol* erfolgt Einw., indem sich die M. erwärmt und Salzsäuregas entweicht. Zur Mäsigung der Rk. verwendet man zweckmäßig mit einem indifferenten Gas verd. Chlor und sorgt durch äussere Kühlung und gutes Mischen der M. für einen gleichmäßigen Verlauf der Rk. Das *Isoborneol* kann auch hier in einem geeigneten Mittel (z. B. Bzl., Chlf.) gelöst zur Verwendung kommen.

**Kl. 12o. Nr. 177490** vom 18/11. 1904. [17/11. 1906.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 166181 vom 16/7. 1904; vgl. C. 1906. I. 615.)

**Carl Mettler**, München, *Verfahren zur Darstellung aromatischer Alkohole durch elektrolytische Reduktion aromatischer Säuren*. Zu dem Referat aus Ber. Dtsch. chem. Ges. im C. 1905. I. 1637 ist nachzutragen, daß die *p-Oxybenzoesäure* bei elektrolytischer Reduktion in saurer Lsg. unter Anwendung von Kathoden mit hoher Überspannung den *p-Oxybenzylalcohol*, F. 110°, liefert. Ebenso erhält man aus *3,5-Dichlorsalicylsäure* das *3,5-Dichlorsaligenin*, F. 80°.

**Kl. 12<sup>o</sup>. Nr. 177 614** vom 30/3. 1904. [17/11. 1906.]

(Für die diesem Patent zu Grunde liegende Anmeldung ist die Priorität der französischen Anmeldung vom 6/1. 1904 anerkannt.)

**Auguste Béhal** und **Marcel Sommelet**, Paris, *Verfahren zur Darstellung von fetten, aromatischen und hydroaromatischen Aldehyden*. Nach C. r. d. l'Acad. des sciences u. Bull. Soc. Chim. Paris wurde bereits C. 1904. I. 504 u. 1133 referiert, das die *Alkoxyglykole*,  $R_2C(OH) \cdot CH_2(OH)$ , beim Erhitzen mit Oxalsäure die entsprechenden *Aldehyde*,  $R_2 \cdot CH \cdot CHO$ , geben. Nachzutragen ist folgendes. An Stelle von Oxalsäure können auch andere SS., z. B. 20%ige Schwefelsäure verwendet werden. — *Methyl-2-oktanal-1*,  $CH_3(CH_2)_6 \cdot CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CHO \end{matrix}$ ,  $D^o$ . 0,08411;  $n_D^{14} =$

1,423 55. — *Methyl-2-nonanal*,  $CH_3(CH_2)_7 \cdot CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CHO \end{matrix}$ ;  $D^o$ . 0,844;  $n_D^{14} = 1,427 05$ . —

*Phenylmethylacetaldehyd (Hydratropaaldehyd)*,  $(C_6H_5)(CH_3)CH \cdot CHO$ ,  $Kp_{10}$ . 90—93°. — *Benzylmethylacetaldehyd*,  $(C_6H_5 \cdot CH_2)(CH_3)CH \cdot CHO$ ,  $Kp$ . 227—228°. — *Cyklohexylmethylacetaldehyd*,  $(C_6H_{11})(CH_3)CH \cdot CHO$ ,  $Kp_{20}$ . 75—78°.

**Kl. 12<sup>o</sup>. Nr. 177 615** vom 30/3. 1904. [16/11. 1906.]

(Für die diesem Patent zu Grunde liegende Anmeldung ist die Priorität der französischen Anmeldung vom 6/1. 1904 anerkannt.)

**Auguste Béhal** und **Marcel Sommelet**, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Alkoxyglykolen*. Zu den Referaten C. 1904. I. 504 und 1133 aus C. r. d. l'Acad. des sciences u. Bull. Soc. Chim. Paris ist nachzutragen, das die *Alkoxyglykole* nicht nur aus den *Alkoxyketonen*, sondern auch aus den *Alkoxyessigestern* durch Einw. von *Organomagnesiumverb.* dargestellt werden können.

**Kl. 12<sup>p</sup>. Nr. 176 617** vom 21/9. 1905. [26/10. 1906.]

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Halogenindigweiss und dessen Homologen*. Es wurde gefunden, das man mit außerordentlicher Leichtigkeit sämtliche *Halogenindigo*, sowie deren Homologe mittels einer Lsg. von *Indigweiss* oder den Homologen desselben in Natronlauge reduzieren kann. Bei dieser Operation geht Halogenindigo in Lsg., während Indigo ausfällt. Die Operation verläuft nahezu quantitativ. Ein Verlust an Brom, bezw. Chlor ist bei diesem Verf. ausgeschlossen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Reduktion von *Bromindigo* mit Indigweisslg. und von *Chlor-o-tolylindigo* mit o-Tolylindigweiss.

**Kl. 12<sup>p</sup>. Nr. 176 945** vom 14/1. 1905. [26/10. 1906.]

**J. D. Riedel, Aktiengesellschaft**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von in Pepsinsalzsäure unlöslichen Verbindungen der Gallensäuren mit Eiweisskörpern*. Um Gemische der Verb. von *Glykochol- und Taurocholsäure* mit *Eiweisskörpern* darzustellen, fällt man schwach angesäuerte Eiweisslg. mit schwach angesäuertes frischer, tierischer Galle. Am besten eignet sich Rindergalle und Hammelgalle.

**Kl. 12<sup>p</sup>. Nr. 177 109** vom 1/11. 1905. [26/10. 1906.]

**Albert Busch**, Braunschweig, *Verfahren zur Herstellung eines im Magensaft schwer löslichen Jodwismuteiweisspräparates*. Das Verf. zur Herst. eines im Magensaft wl. Jodwismuteiweisspräparates besteht darin, das man den in bekannter Weise durch Fällung von *Eiweisskörpern* mit *Wismutjodidjodkaliumlg.* erhältlichen Nd. für sich oder in Ggw. von indifferenten Fll., wie Toluol, Xylol oder dergl., auf Temperaturen von 100—130° erhitzt. Die Präparate sollen medizinische Anwendung finden, insbesondere zwecks lang andauernder Zuführung geringer Jodmengen.

Kl. 12 p. Nr. 177694 vom 20/10. 1904. [1/11. 1906].

**E. Merck**, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von C-C-Dialkylbarbitursäuren*. Durch Pat. 162220 (C. 1905. II. 798) ist ein Verf. zur Darst. von Diäthylbarbitursäure geschützt, welches darin besteht, daß man Diäthylmalonylchlorid mit Biuret erhitzt, wobei im Laufe der Rk. der Rest  $\text{CONH}_2$  abgespalten wird. Es wurde nun gefunden, daß bei der Einw. von *Dialkylmalonylchloriden* eine ganz analoge Rk. wie beim Biuret auch beim *Allophansäureester* vor sich geht, indem die Gruppe  $\text{CO}_2\text{R}$  abgespalten wird. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *Diäthylbarbitursäure* aus *Allophansäureäthylester* und *Diäthylmalonylchlorid* durch Erhitzen auf 115–120°.

Kl. 12 p. Nr. 177768 vom 30/7. 1905. [30/10. 1906].

**Max Conrad**, Aschaffenburg, *Verfahren zur Darstellung von 1-Alkyl-3-methyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidinen*. Durch Einw. von Alkylhaloiden oder Dialkylsulfaten auf die wss. Lsg. barbitursaurer Salze am Kernstickstoff substituierte Barbitursäuren darzustellen, ist bisher nicht gelungen. Es wurde nun gefunden, daß bei dem *3-Methyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidin* die Alkylierung in dem angegebenen Sinne möglich ist. Man gewinnt so *1,3-Dimethyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidin*, F. 285°, und *1-Äthyl-3-methyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidin*, lange, glänzende Nadeln (aus h. W.) mit 1 Mol. Kristallwasser. F. der kristallwasserfreien Verb. 208°; die wss. Lsg. gibt mit Natriumnitrit und Essigsäure die *Violursäure*rk.

Kl. 12 p. Nr. 178172 vom 9/3. 1905. [8/11. 1906].

**Vereinigte Chininfabriken, Zimmer & Co.**, G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Chininoxymagnesiumhaloiden*. Das Verf. zur Herst. von *Chininoxymagnesiumhaloiden* besteht darin, daß man auf *GRIGNARDSche* Verb., d. h. in Ä. gelöste oder suspendierte Alkyl, bezw. Aryl- oder Aralkylmagnesiumhaloide, gleichmolekulare Mengen von wasserfreiem *Chinin* bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur einwirken läßt. Neben den *Chininoxymagnesiumhaloiden* entsteht hierbei der den verwendeten *magnesiumorganischen* Verb. entsprechende KW-stoff. Die *Chininoxymagnesiumhaloide*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Hal}$ , sind in Bzl. und Toluol l., in Ä. unl.; sie sind sehr reaktionsfähig.

Kl. 12 p. Nr. 178173 vom 9/3. 1905. [10/11. 1906].

**Vereinigte Chininfabriken, Zimmer & Co.**, G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Chininestern*. Die gemäß Pat. 178172 (s. vorstehend) erhältlichen *Chininoxymagnesiumhaloide* können zum Aufbau anderer Chininverb., die am Hydroxyl substituiert sind, z. B. von *Chininestern*, dienen. Zu diesem Zwecke läßt man organische Säurechloride oder Anhydride auf sie einwirken. Hierbei ist es nicht notwendig, die *Magnesiumchininverb.* als solche zu isolieren, man kann vielmehr das Rk.-Prod., wie es durch Einw. von *Chinin* auf *GRIGNARDsches* Reagens unmittelbar erhalten wird, der Einw. von organischen Säurechloriden oder Anhydriden unterwerfen.

Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Acetylchinin*, *Chininäthylcarbonat* u. von *Benzoylchinin*.

Kl. 22 a. Nr. 177178 vom 24/10. 1905. [3/11. 1906].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Disazofarbstoffen*. An Stelle der aus 1 Mol. der Tetrazoverb. des p-Diamino-p-diphenyläthyläther u. 2 Mol. eines Amins oder Phenols, deren Sulfo- oder Carbonsäuren nach Pat. 47301 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. B. 370) gewonnenen wertlosen Baumwollfarbstoffe werden nun sehr wert-



volle Farbstoffe gewonnen, wenn man an Stelle der dort verwendeten Komponenten die *2-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure*, bezw. die *2-Amino-5-naphtol-1,7-disulfosäure* verwendet. Die so erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch ihre vorzügliche Affinität zur Baumwollfaser, ihre lebhafte rote Nuance und gute Säureechtheit aus. Die guten Eigenschaften der Farbstoffe bleiben auch erhalten, wenn man in diesem Verf. 1 Mol. der genannten Aminonaphtolsulfosäuren durch 1 Mol. einer der übrigen für die Darst. von Azofarben gebräuchlichen Komponenten ersetzt. Auch kann man an Stelle der Aminonaphtolsulfosäuren selbst ihre Substitutionsprodd., wie *Acetyl- oder Phenyl-2-amino-5-naphtol-7-sulfosäure* etc., verwenden.

**Kl. 22a. Nr. 177622** vom 20/10. 1903. [2/11. 1906].

**Leopold Cassella & Co.**, G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von nachchromisierbaren o-Oxymonoazofarbstoffen*. Auf der Faser mit Chromsalzen behandelt, ebenso echte Lacke ergebende o-Oxymonoazofarbstoffe wie nach Pat. 167257 (vgl. C. 1906. I. 1123) werden nun erhalten, wenn man die einseitig *benzoylierte o,o-Diamino-p-phenolsulfosäure*,  $C_6H_4(OH)(NH_2)^2(NHC_6H_5CO)^2(SO_3H)^2$ , diazotiert u. mit den verschiedenartigsten Komponenten kuppelt. Ebenso wie die aus Acetyldiaminophenolsulfosäure (Pat. 167257) zeichnen sich die neuen Monoazofarbstoffe aus Benzoyldiaminophenolsulfosäure vorteilhaft aus durch vorzügliche Egalisierungsfähigkeit beim Färben.

**Kl. 22a. Nr. 177623** vom 4/8. 1905. [1/11. 1906].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen*. Wolle in saurem Bade in sehr reinen u. kräftigen gelben bis orangefarbenen Nuancen färbende Azofarbstoffe, welche im Vergleich zu den bekannten Kombinationen aus m-Phenylendiamin und 4-Chlor-1,3-phenylendiamin sich durch gute Säure- und Lichtechtheit auszeichnen und ein sehr gutes Egalisierungsvermögen besitzen, werden nun erhalten, wenn das *1,4-Dichlor-2,6-phenylen-diamin* (J. Chem. Soc. London 81. 176) mit Diazoverbb. von Sulfosäuren der Benzol- und Naphtalinreihe Monoazofarbstoffe kuppelt.

**Kl. 22a. Nr. 177624** vom 14/1. 1906. [1/11. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 174905 vom 6/9. 1905; vgl. S. 1540.)

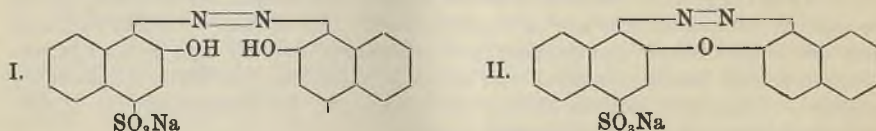
**Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen*. Das Verf. des Hauptpat. kann nun mit gleichgutem Erfolg ausgeführt werden, wenn man die Kombination in Ggw. von *Barythydrat*, *Strontiumoxydhydrat*, *Zinkoxydhydrat* ausführt. Die so erhältlichen Farbstoffe sind identisch mit denen des Hauptpatentes.

**Kl. 22a. Nr. 177925** vom 23/1. 1906. [3/11. 1906].

**Anilinfarben- u. Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy**, Basel, *Verfahren zur Darstellung der freien 2-Oxynaphtalin-1-azo-2-naphtol-4-sulfosäure*. Nach dem franz. Pat. 350055 wird die *2-Oxynaphtalin-1-azo-2-naphtol-4-sulfosäure* in Form eines in W. ll., tiefblauen Dinatriumsalzes gewonnen, welches der Haltbarkeit ermangelt. Das daraus durch genaues Neutralisieren mit Essigsäure gewonnene Mononatriumsalz scheidet sich aber beim Aufwärmen der angesäuerten Lsg. auf ca. 60—70° plötzlich, sehr wahrscheinlich unter Wasserabspaltung zwischen zwei Hydroxylgruppen, in kupferfarbenen, swl. Kriställchen ab, die sich ohne jede Zers. trocknen lassen. Leider zeigt der Farbstoff in dieser Form eine so geringe Löslichkeit, daß seiner Verwendung in der Apparatenfärberei, sofern er nicht als Paste, sondern als trockenes Pulver verlangt wird, große Schwierigkeiten entgegenstehen. — Es ist nun gelungen, dem Farbstoff das Natrium ganz zu entziehen

d. h. ihn in die freie, in W. ll. Farbstoffsulfoäure überzuführen, trotzdem diese, in ihrem Bestreben, in die wl. Salze wieder überzugehen, im Stande ist, selbst aus Chlornatrium u. sogar Natriumsulfat Salzsäure, bezw. Schwefelsäure in Freiheit zu setzen. Die freie Farbstoffsulfoäure des genannten Farbstoffs wird nämlich aus verd. Lsgg. ihrer Salze, selbst bei Siedehitze, durch Salzsäure vollständig als ein in der verd. S. unl., braunschwarzes Salzsäureadditionsprodukt gefällt, das nach Abfiltrieren und Auswaschen beim Trocknen unter Abgabe der gebundenen Salzsäure die reine, schon in k. W. l. 2-Oxynaphthalin-1-azo-2-naphtol-4-monosulfoäure liefert. Diese bildet gemahlen ein grünlichschwarzes, schwach bronzeglänzendes Pulver, das sich in W., besonders leicht aber in w. W., mit kirschroter Farbe löst. Diese Lsg. kann für sich ohne Veränderung bis zum Kochen erhitzt werden, sobald aber Kochsalz oder Natriumsulfat zugefügt wird, scheidet sich schon bei 60—70° der Farbstoff plötzlich in Form des sehr schwer l. Natriumsalzes wieder aus, indem zugleich die entsprechende Menge Salz- oder Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird, wie die Rk. auf Kongopapier zeigt. Wird jedoch die freie S. mit der nur zur Neutralisierung der Sulfo-Gruppe nötigen Menge Natronlauge versetzt, so geht sie in ein in W. sl. Natriumsalz über, dessen rote Lsg. ebenfalls ohne Änderung erwärmt werden kann, aber auf Zusatz von wenig Kochsalz sofort in der Wärme ebenfalls allen Farbstoff in wl. Form abscheidet.

In gleicher Weise läßt sich auch eine ll. und eine wl. Form des *Monokalium- und Ammoniumsalzes* herstellen. Den Übergang aus der ll. in die wl. Form der Salze infolge Wasserabspaltung zwischen den beiden Hydroxylgruppen veranschaulichen die Formeln I. und II. Wird der Farbstoff in verd. Natronlauge gelöst, so



scheidet sich beim Ansäuern in der Kälte der Farbstoff stets zuerst in der ll. Form aus, die aber in technisch befriedigender Weise nicht isoliert werden kann, da es nicht gelingt, die anhaftenden Salze so zu entfernen, daß beim Trocknen keine Umwandlung in den wl. Farbstoff mehr eintritt.

**Kl. 22a. Nr. 178304** vom 10/12. 1905. [10/11. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 175827 vom 11/7. 1905; vgl. S. 1542.)

**Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonazofarbstoffen.** Die auffallende Wirkungsweise des Kalkhydrats bei dem Verf. des Hauptpat. nämlich die Herbeiführung eines glatten Reaktionsverlaufes im Gegensatz zu den üblichen Azokombinationsbedingungen läßt sich nun auch durch andere *Erdalkalihydroxyde*, auch durch *Magnesium-* u. *Zinkhydroxyd* erzielen. Bei Verwendung der beiden letzteren ist es angezeigt, die Temperatur bei etwa 30—40° zu halten, da sonst die Umsetzung zu langsam erfolgt.

**Kl. 22b. Nr. 175626** vom 14/6. 1905. [10/10. 1906].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von blauen bis blaugrünen Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe.** Bei der reinen Kalischmelze von  $\alpha$ -Aminoanthrachinonen (1,5- und 1,8-Diaminoanthrachinonen) gelangt man nach Pat. 157685 (vgl. C. 1905. I. 483) ebenso beim  $\alpha$ -Monoaminoanthrachinon zu blaugrauen bis rotgrauen, bezw. grauen Küpenfarbstoffen; blaue bis blaugrüne Küpenfarbstoffe werden nun erhalten, wenn man das  $\alpha$ -Mono-

*aminoanthrachinon*, bezw. das 1,4-, das 1,5- und das 1,8- *Diaminoanthrachinon* mit *Alkaliphenolaten*, wie z. B. *Phenolkalium*, bezw. mit *Alkalien unter Zusatz eines Phenols*, wie *Phenol*, *Kresol*,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -*Naphtol* etc., erhitzt, wobei es prinzipiell unwesentlich ist, ob das Phenol oder das Alkali im Überschuss ist. Man kann der Schmelze auch zweckmäßig ein Oxydationsmittel, wie Salpeter, chloresaurer Kalium etc. zusetzen. Die Reinigung der direkt aus der Phenolalkalischmelze resultierenden Prodd. geschieht durch Auskochen mit organischen Solvenzien, wie Pyridin, Nitrobenzol etc., oder durch Umkrystallisieren aus wasserhaltiger Schwefelsäure. In der Schmelze sind, namentlich wenn diese ohne Zusatz eines Oxydationsmittels ausgeführt wird, die Farbstoffe teilweise als Leukoverbindungen (Hydroverbindungen) enthalten, deren alkal. Lsgg. an der Luft unter Abscheidung des Farbstoffes oxydiert werden. Der Farbstoff aus  $\alpha$ -*Monoaminoanthrachinon* ist wahrscheinlich identisch mit dem des Pat. 158287 (vgl. C. 1905. I. 843). Der Farbstoff aus 1,5-*Diaminoanthrachinon* bildet im gereinigten Zustande ein grünlichschwarzes, kristallinisches Pulver, welches in hochsiedenden Lösungsmitteln (Chinolin, Methyl-diphenylamin etc.) mit grüner Farbe swl. ist. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist olive, beim Eingießen in W. scheiden sich dunkelgrüne Flocken ab. Aus seiner oliveblauen Küpe färbt der Farbstoff ungebeizte Baumwolle in blaugrünen Nuancen von hervorragender Echtheit. Ein sehr ähnlicher Farbton ist der aus 1,8-*Diaminoanthrachinon*. Derselbe löst sich in konz. Schwefelsäure grün, in hochsiedenden organischen Solvenzien sehr schwer mit grüner Farbe. Es bildet mit Reduktionsmitteln eine Küpe, aus welcher Baumwolle in sehr echten blaugrünen Tönen angefärbt wird. Der in analoger Weise aus 1,4-*Diaminoanthrachinon* erhaltliche Küpenfarbstoff löst sich ebenfalls grün in konz. Schwefelsäure, ist wl. in organischen Solvenzien mit grüner Farbe. Ungebeizte Baumwolle wird in der Küpe in echten grünen Tönen angefärbt.

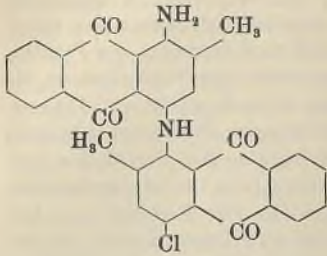
**Kl. 22b. Nr. 176955** vom 16/2. 1905. [26/10. 1906].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung eines blauroten Farbstoffes der Anthracenreihe.** Ein blauroter Farbstoff der Anthracenreihe, dessen Konstitution nicht bestimmt ist, wird erhalten, wenn man Salze der *Dinitroanthrarufindisulfosäure* in neutraler oder saurer Lsg. mit *Schwefelwasserstoff* behandelt. Offenbar handelt es sich nicht etwa um ein partielles Reduktionsprodukt der *Dinitroanthrarufindisulfosäure*, da es bisher noch nicht gelungen ist, das neue Prod. durch Reduktion in *Diaminoanthrarufindisulfosäure* (*Alizarinsaphirol B*) überzuführen. Beim Erwärmen mit Schwefelnatrium geht es glatt in den grünen Farbstoff des Pat. 172575 (vgl. S. 645) über. Die so erhaltene neue Verb. ist in W. mit himbeerroter Farbe l., welche durch Natronlauge in ein stumpfes Violett übergeht. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist blaurot u. wird durch Borsäure grün. Letztere Lsg. zeigt im Spektrum eine Auslöschung des äußersten Rot. Auf ungebeizter Wolle gibt der Körper in saurem Bade blaurote Färbungen, welche durch Zusatz von Zinnchlorür zum Färbebade schön blau werden. Die nähere Unters. hat jedoch ergeben, das hierbei kein Alizarinsaphirol B entstanden ist. Die saure Rk. während der  $H_2S$ -Behandlung kann durch Essigsäure, Ameisensäure, Weinsäure, Oxalsäure, Benzoesäure etc. oder durch Borsäure, Phosphorsäure erzielt werden.

**Kl. 22b. Nr. 176956** vom 4/4. 1905. [26/10. 1906].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe.** Neue, wertvolle Anthracenderivate, welche sich sulfieren lassen u. dann ungebeizte Wolle aus saurem Bade in blauen Tönen von ausgezeichneter Licht-, Wasch-, Walk-, Schwefel-, Carbonisier- und

Dekaturechtheit anfärben, werden erhalten, wenn man 4-Halogen-1-aminoanthrachinone, welche in Orthostellung zur Aminogruppe substituiert sind, mit Salpeterschwefelsäure und darauf mit Phenolen oder Aminen, bezw. deren Derivaten behandelt. So entsteht aus dem



4-Chlor-1-amino-2-methylanthrachinon eine Verb.  $C_{20}H_{19}O_4N_2Cl$  von wahrscheinlich nebenstehender Konstruktion. Es wären danach also 2 Mol. des Chloraminomethylantrachinons unter Abspaltung von 1 Mol. Salzsäure zu einem Diantrachinonylaminderivat zusammengetreten. Analog verläuft die Rk. bei Verwendung anderer Halogenaminoanthrachinone der eingangs gekennzeichneten Art, z. B. beim 4,2-Dihalogen-1-aminoanthrachinon, auch bei solchen Verb., welche zweimal eine Halogen- und eine Aminogruppe zueinander in der Stellung 1,4 enthalten, z. B. beim 1,5-Diamino-

2,4,6,8-Tetrahalogenanthrachinon. Vermutlich entsteht zunächst bei der Einw. der Salpeterschwefelsäure ein Nitramin, in welchem infolge der Anwesenheit der Nitrogruppe im Aminorest letzterer gegen eine komplizierte Rk. geschützt ist. Bei der nachfolgenden Behandlung mit Phenolen oder Aminen findet dann vermutlich eine Abspaltung nicht nur von Halogen, sondern zugleich der Nitrogruppe aus dem Nitramin statt; dafs jene Körper nicht an dem Aufbau des Moleküls teilnehmen, ergibt sich daraus, dafs aus dem gleichen Ausgangsmaterial bei Anwendung von verschiedenen Phenolen u. ebenso bei Verwendung eines Amins statt eines Phenols stets dasselbe Endprod. entsteht. Der aus 4-Chlor-1-amino-2-methylantrachinon unter Verwendung von Phenol erhaltene neue Körper stellt, aus Naphtalin umkristallisiert, dunkelblaue Kristallfitter dar, welche unl. in Alkali, wl. in Xylol mit violetter Farbe, etwas leichter l. in Nitrobenzol und Anilin mit blauer Farbe sind. Die Farbe der Lsgg. in konz. Schwefelsäure u. Monohydrat ist rotviolett, die der Lsgg. in Oleum von 23—70% ist grün. An Stelle von Phenol lassen sich auch andere Phenole oder Phenolderivate, wie Resorcin, Pyrogallol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol, Gallussäure etc., oder auch Aminoverbindungen, z. B. Anilin,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphtylamin, 1,5-Naphtyldiamin, Anthranilsäure oder dergl. verwenden.

Kl. 22b. Nr. 177574 vom 10/10. 1905. [1/11. 1906].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe. Durch Halogenisierung der durch Behandlung von Benzantrachinolinolen oder Benzanthronen mit Alkali entstehenden Farbstoffen (vgl. französisches Pat. 349531 u. dessen Zusätze vom 14/6. u. 22/6. 1905) werden neue Halogenderivate erhalten, welche wertvolle Küpenfarbstoffe darstellen. Dieselben unterscheiden sich sowohl in tinktorieller Beziehung als auch in ihren Rkk. von den nicht halogenisierten Prodd. und sind im allgemeinen durch eine leichtere Kuppbarkeit vor diesen ausgezeichnet; in W. und Alkalien sind sie unl. Die Patentschrift beschreibt die Darst. des Bromcyananthrens, des Chlorcyananthrens, des Bromviolanthrens u. des Chlorviolanthrens aus den entsprechenden Farbstoffen, Cyananthren und Violanthren, gemäß dem 6. Zusatz zu obigem französischen Pat. 349531.

Kl. 22c. Nr. 175627 vom 12/2. 1905. [8/10. 1906].

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Basel u. Hünigen i/Els. Verfahren zur Darstellung von blauen bis grünlichblauen Farbstoffen der Gallocyaminreihe. Durch Kondensation der bekanntesten Gallocyaminfarbstoffe mit den Salzen der Sulfosäuren aromatischer Amine in wss. Lsg. oder Suspension bei starkem Rühren u.

bei 50—110° Wärme ohne Luftabschluss werden neue Gallocyanine erhalten, welche auf Chrombeize durchweg in blauerer, bezw. grüneren Nuancen färben als die Ausgangseyanine. Als kondensierbare, aminosulfosaure Salze können z. B. erwähnt werden: die Alkalisalze der *o*-, *m*- u. *p*-Aminobenzolmonosulfosäuren, der *p*-Chloraminobenzol-*m*-sulfosäure, der Aminobenzoldisulfosäure-1:3:5, der Naphthionsäure, der  $\alpha$ -Naphthylaminsulfosäure-1:5, der  $\beta$ -Naphthylaminsulfosäuren, der  $\beta$ -Naphthylamindisulfosäure-2:4:8 und der 2:2'-Benzidindisulfosäure. Doch reagieren die Salze der in Orthostellung zur Aminogruppe mit sauren Resten substituierten Amininen bei dieser Kondensation weniger leicht; es verläuft z. B. die Rk. mit Aminobenzolorthosulfonat schon schwerer und mit Aminobenzoldisulfonat-1:2:5, *o*-Nitroaminobenzolparasulfonat u. *p*-Nitraminobenzolorthosulfonat noch schwieriger. Von den als Ausgangsmaterialien verwendeten sodaunl. Farbstoffen unterscheiden sich die neuen noch dadurch, daß sie in Soda ll. sind. Ferner hat das neue Verf. noch den Vorteil, daß solche Farbstoffe (wie z. B. jene aus Gallamid und Nitrosodiäthylanilin, bezw. aus Gallussäuremethylester und Nitrosodimethylanilin), die auf chromierter und ausgeätzter Baumwolle violetter Färbungen erzeugen mit schwach angefärbten Ätzstellen, in Farbstoffe übergehen, die blauere, bezw. grünere Färbungen liefern, deren Ätzstellen weiß bleiben.

**Kl. 22a. Nr. 175 628** vom 1/12. 1905. [6/10. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 175 627 vom 12/2. 1905; vgl. vorstehend.)

**Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co.,** Basel u. Hünigen i/Els., *Verfahren zur Darstellung von blauen bis grünlichblauen Farbstoffen der Gallocyaninreihe.* Bei der vorstehend beschriebenen Kondensation der Gallocyaninfarbstoffe mit Salzen der Sulfosäuren aromatischer Amine wird, wie sich ergeben hat, ein Teil des als Ausgangsmaterial verwendeten Farbstoffs zu dem entsprechenden Leukoderivat reduziert und ist als solches mit dem Salz der Sulfosäure des Amins nicht mehr kondensierbar. Um diesen Verlust zu vermeiden, werden nun diese Leukoderivate entweder als solche abgeschieden oder durch geeignete Oxydation für die erwähnten Kondensationen wieder verwendbar gemacht. Die Oxydation kann nach der Kondensation bewirkt und das Prod. dann nochmals der Kondensation unterworfen werden, oder sie kann durch geeignete Zusätze schon während der Kondensation vorgenommen werden; in manchen Fällen genügt schon ein andauerndes Umrühren des Reaktionsgemisches durch einen Luftstrom.

**Kl. 22a. Nr. 175 629** vom 21/11. 1905. [4/10. 1906].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.,** Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines gelben schwefelhaltigen Farbstoffs der Anthracenreihe.* Ein gelber Küpenfarbstoff wird in guter Ausbeute erhalten, wenn man  $\beta$ -Methylantrachinon mit Schwefel bei höherer Temperatur verschmilzt. Über die chemische Natur desselben können zurzeit keine bestimmten Angaben gemacht werden. Es steht aber fest, daß es kein Schwefelfarbstoff im gewöhnlichen Sinne des Wortes ist, da er sich in Schwefelalkalien nicht löst. Der neue Farbstoff bildet ein dunkelgelbes, kristallinisches Pulver, unl. in verd. SS. und Alkalien, fast unl. in Eg., Pyridin, etwas leichter l. in sd. Nitrobenzol. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist violett gefärbt. Mit alkal. Hydrosulfitlg. gibt der Farbstoff eine bräunlich orange Küpe, aus welcher Baumwolle mit gleicher Farbe angefärbt wird; diese geht beim Waschen an der Luft in ein sehr reines Gelb von großer Echtheit über.

**Kl. 22a. Nr. 175 829** vom 22/2. 1905. [12/10. 1906].

**D. Maron,** Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von gelben bis grünen substantiven Schwefelfarbstoffen.* Wertvolle Farbstoffe von bemerkenswerten klaren

und leuchtenden Nuancen werden erhalten, wenn man Anhydroverb. aus  $o_1-p_1$ -Aminonitro- $p$ -oxydiphenylamin und organischen SS. mit Benzidin und Schwefel auf 220—240° erhitzt. Die betreffenden Anhydroverb. gewinnt man in üblicher Weise, indem man *organische SS.*, deren Anhydride oder Chloride auf  $o_1-p_1$ -Aminonitro- $p$ -oxydiphenylamin einwirken läßt. So erhält man z. B. die *Methenylverb.* durch 5—6-stdg. Kochen von 5 Gewichtsteilen  $o_1-p_1$ -Aminonitro- $p$ -oxydiphenylamin mit 10 Gewichtsteilen 25%ig. Ameisensäure unter Rückfluß. Die Verb. schmilzt, aus A. umkristallisiert, bei 267—268°, ist wl. in A. und in Bzl.; in konz. Schwefelsäure löst sie sich mit braunvioletter Farbe und fällt auf Zusatz von viel W. nicht wieder aus. Von 40%ig. Natronlauge wird sie in der Kälte nicht angegriffen, löst sich aber beim Erwärmen. In verd. Salzsäure ist sie nicht ll. Die *Äthenylverb.* erhält man durch 4—5-stdg. Kochen von gleichen Gewichtsteilen der Aminonitroverb. und *Essigsäureanhydrid.* Aus A. umkristallisiert, schm. sie bei 187—188°. Sie löst sich leicht in w. Bzl., etwas schwerer in A. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit Resedafarbe auf, durch viel W. wird sie nicht gefällt. In k. Natronlauge ist sie unl., beim Erwärmen unter teilweiser Zers. tritt Lsg. ein; diese nimmt die rote Farbe der Aminonitroverb. in Natronlauge an. Die *Benzenylverb.* entsteht, wenn man 5 Gewichtsteile Aminonitroverb. und 5 Gewichtsteile *Benzoylchlorid* in wenig Xylol suspendiert und bei 120—130° einige Stunden erhitzt, bis die Entw. von Salzsäuredämpfen aufgehört hat, worauf das Xylol durch Wasserdampf verjagt wird. Der entstandene Körper wird durch wiederholtes Auswaschen mit h. W. von Benzoesäure befreit. Aus A. umkristallisiert, schm. der Körper bei 259—260°. In w. A. ist er l., schwer in kaltem. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit olivgrüner Farbe, in 40%ig. Natronlauge ist er wl. mit schwach gelber Farbe.

**Kl. 22a. Nr. 177493** vom 17/3. 1905. [1/11. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 168516 vom 9/6. 1904; vgl. C. 1905. I. 1811.)

**Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung eines violetten Schwefelfarbstoffs.* Das Schwefelungsprod. des Hauptpat., welches, in Schwefelnatriumlg. oder in geschmolzenem Schwefelnatrium gelöst, Baumwolle in rötlichvioletten Tönen anfärbt, geht nun beim weiteren Verschmelzen mit Alkalipolysulfid bei Temperaturen von etwa 130—140° in einen wesentlich blauer violetten und dabei noch echteren Farbstoff über. Da die Verschmelzung einerseits bis zur vollkommenen Umwandlung ziemlich viel Zeit erfordert, andererseits nur in sehr dickfl. Zustände und bei höherer Temperatur glatt erfolgt, ist es zweckmäßig, durch Rückflußkühler einer zu weit gehenden Verdunstung und damit einem Festwerden der Schmelze vorzubeugen. Da die Phenosafraninonschwefelschmelze des Hauptpat. 168516 noch große Mengen unbrauchten Schwefels enthält, kann die hier beschriebene Alkalipolysulfidschmelze auch mittels Schwefelnatrium allein oder unter Zusatz von verhältnismäßig wenig Schwefel vorgenommen werden.

**Kl. 22a. Nr. 177709** vom 24/5. 1905. [3/11. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 171177 vom 15/3. 1905; vgl. S. 648.)

**Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von rötlichen bis violetten Schwefelfarbstoffen.* Die bei dem Verf. des Hauptpat. eintretende eigentümliche Wrkg. des Kupfers wird nun auch erzielt, wenn man an Stelle der dort benutzten Oxyazine hier die nicht hydroxylierten *arylierten Azine*, z. B. *Phenosafranin* der Kupferalkalipolysulfidwrkg. bei Temperaturen von 120—160° aussetzt. — An Stelle des beispielsweise genannten Phenosafranins kann man auch dessen mittels Chlorierung oder Bromierung in konz. Salzsäure erhältliche Halogenisierungsprod. mit gleichem Effekt verwenden, d. h. man erhält

Farbstoffe von vollständig gleichen Eigenschaften. Ebenso lassen sich auch dessen Homologe verwenden, wobei diejenigen, welche den Azinrest des Phenoafranins in unsubstituierter Form enthalten, also z. B. das *Tolusafranin* aus *p*-Toluidin oder *o*-Toluidin, als Schlusfmolekül besser reagieren als die im Azinrest substituierten.

**Kl. 22 a. Nr. 178 088** vom 20/2. 1904. [5/11. 1906].

**Badische Anilin- u. Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung blauer substantiver Baumwollfarbstoffe*. Erhitzt man *p*-Arylamino-*p*<sub>1</sub>-oxydi-phenylamine mit Schwefel allein, so entstehen Farbstoffe, welche sich nach den vorhandenen Angaben (franz. Pat. 332560, Certificat d'addition du 26. Septembre 1903) in der Kälte in W. bei Ggw. von Schwefelalkali leicht mit reinblauer Farbe auflösen. Sie färben Baumwolle in der Hitze nicht oder kaum stärker wie in der Kälte an u. haben demnach in der Wärme keine größere Affinität zur Faser als in der Kälte; zudem sind dieselben verhältnismäßig farbschwach u. besitzen eine wenig leuchtende Nuance. Dagegen lassen sich nun aus dem *p*-Arylamino-*p*<sub>1</sub>-oxydiarylamine besonders wertvolle blaue Farbstoffe darstellen, wenn man an Stelle der freien *p*-Arylamino-*p*<sub>1</sub>-oxydiarylamine deren Alkalisalze mit Schwefel allein behandelt u. dadurch nur soviel Alkali der Schmelze zufügt, als zur Entstehung eines Alkalisalzes der Leukoverb. des Schwefelfarbstoffes erforderlich ist. Man erhält in diesem Falle Prodd., welche in chemischer und färberischer Beziehung gänzlich andere Eigenschaften aufweisen. Dieselben sind nämlich in k. Schwefelalkali wl., auf alle Fälle aber ohne B. blau gefärbter Lsgg. und besitzen in der Wärme eine wesentlich größere Affinität zur Baumwollfaser als in der Kälte, indem sie aus h. Flotte ganz hervorragend intensive, aus k. Flotte aber nur schwache Färbungen liefern.

**Kl. 22 a. Nr. 178 089** vom 20/2. 1904. [8/11. 1906].

**Badische Anilin- u. Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von blauen Schwefelfarbstoffen*. Die bisherigen Schwefelungsverfahren des *p*-Amino-*p*<sub>1</sub>-oxydiphenylamins führen zu Schwefelfarbstoffen, welche sich in der Kälte in verd. wss. Schwefelalkalienen mit blauer Farbe l. u. daher aus k. Bade anfärben. Zu Farbstoffen von wesentlich anderem Charakter und von ganz hervorragenden färberischen Eigenschaften gelangt man nun, wenn man die Alkalisalze von *p*-Amino-*p*<sub>1</sub>-oxydiarylaminen oder deren Homologen mit Schwefel allein behandelt. Die auf diese Weise erhaltenen Farbstoffe lösen sich nämlich in wss. Schwefelalkali in der Kälte nicht oder doch nur wenig, jedenfalls aber ohne Farbe auf; in der Wärme werden sie von Schwefelalkali aufgenommen, indem sich farblose, bezw. schwach gelblich bis gelblichgrün gefärbte Lsgg. bilden, aus welchen sich der Farbstoff durch Zutritt von Luft außerordentlich leicht u. schnell in glänzenden Häutchen wieder abscheidet. Diese Farbstoffe besitzen zur Baumwolle eine ganz hervorragende Affinität u. färben dieselbe aus schwefelalkalischem Bade in blauen Tönen an; jedoch liefert das k. Bad nur sehr schwache Färbungen und die in der Hitze erzeugten Färbungen besitzen eine ganz wesentlich stärkere Intensität.

**Kl. 22 e. Nr. 177 295** vom 19/11. 1905. [26/10. 1906].

**Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Farbstoffe der Indigoreihe*. Vermischt man die alkal. Lsgg. äquimolekularer Mengen von *Indoxyl*, dessen Homologen oder im Indoring karboxylierter *Indoxyle* mit *Oxyhydrochinon*, so findet eine Anlagerung oder Kondensation der beiden Komponenten statt, es resultiert die mehr oder minder blaugrün gefärbte Lsg. eines Leukokörper, aus der sich beim Oxydieren kein Indigo mehr abscheidet. Dieser Leukokörper ist sehr oxydabel; schon durch den

Sauerstoff der Luft nimmt die Farbe der Lsg. an Intensität zu u. verwandelt sich bei genügend lang durchgeführter Oxydation von blaugrün über moosgrün zu braun. Die aus der mehr oder minder weit oxydierten Lsg. mittels SS. abgeschiedenen Farbstoffe färben Wolle aus saurem Bade an u. geben beim Nachbehandeln mit Beizen Lacke; ebenso ziehen sie auch auf vorgebeizte Wolle. Besonders die Chromlacke zeichnen sich durch ihre große Echtheit aus. Der so aus Indoxyl und Oxyhydrochinon erhaltene Farbstoff bildet nach dem Trocknen ein dunkelrotes bis schwarzes Pulver, äußerst wl. auch in h. W., l. mit blauer Farbe beim Erwärmen mit sehr schwach alkal. Mitteln, wie kohlessaurem Alkali oder Erdalkali, Borax, Natriumphosphat oder Natriumacetatlsg. Die alkal. Lsg. des Farbstoffes verändert sich beim Stehen an der Luft durch weitere Sauerstoffaufnahme, indem die blaue, bezw. grüne Farbe in braun übergeht. Der Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bade mit blauschwarzen Tönen an, die beim Nachbehandeln mit Fluorchrom in grün-schwarz, mit Bichromat in braun umschlagen. Beim Auffärben auf vorchromierte Wolle werden direkt die grünschwarzen Farbtöne erhalten. Die homologen Farbstoffe sind dem vorstehenden sehr ähnlich. Die Oxydation der zunächst entstehenden Leukokörper, kann auch auf elektrolytischem Wege oder unter Luftabschluss durch Zusatz von Oxydationsmitteln geschehen.

Kl. 22. Nr. 177296 vom 8/12. 1905. [26/10. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a/M., Darstellung beizenfärbender Farbstoffe der Indigoreihe. Zu den gleichen u. analogen Farbstoffen wie nach Pat. 177295 (vgl. vorstehend) gelangt man, wenn man Oxyhydrochinon oder dessen Homologe in Ggw. von Alkalien auf *o*-Nitrophenylmilchsäuremethylketon oder dessen Homologe und Substitutionsprodd. einwirken läßt. An Stelle dieser Milchsäureketone kann man sich auch der Gemenge der zugehörigen *o*-Nitrobenzaldehyde u. Aceton, welche unter dem Einfluß alkal. Kondensationsmittel die Milchsäureketone liefern, bedienen. Als Homologe des *o*-Nitrophenylmilchsäuremethylketon kommen in Frage: *o*-Nitropiperonylmilchsäuremethylketon, *o*-Nitro-p-tolylmilchsäuremethylketon etc., oder Substitutionsprodd., wie *o*-Nitro-p-bromphenylmilchsäuremethylketon etc. An Stelle des Oxyhydrochinons kommen seine Homologen Trioxytoluol, Trioxyxytol etc. in Frage.

### Bibliographie.

- Annalen des Gewerbeförderungsdienstes des K. K. Handelsministeriums, redigiert von W. Exner und A. Vetter. 1. Jahrgang, 1. Heft (Wien 1906). Jährlich 6 Hefte. Abonnementspreis pro Jahr Mark 9.
- Erdmann-König, Grundriß der allgemeinen Warenkunde unter Berücksichtigung der Mikroskopie u. Technologie. 14., vollständig neubearbeitete Auflage von E. Hanausek. Leipzig 1906. gr. 8. XVI und 930 SS. mit 416 Figuren. Mark 13,50.
- Jahrbuch, Technisch-chemisches, 1904. Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie. Herausgegeben von B. Biedermann. Jahrgang 27. Braunschweig 1906. 8. XII und 698 SS. mit 50 Figuren. Leinenband. Mark 15.
- Jones, H. C., Electric Nature of Matter and Radioactivity. New-York 1906. 8. IX and 212 pg. cloth. Mark 10.

Schluss der Redaktion: den 3. Dezember 1906.