

Apparate.

H. Morstatt, *Ein neuer Perkolator*. Vf. beschreibt einen Perkolator, der den Vorzug hat, das Abnehmen des Flüssigkeitsbehälters und die dadurch bedingte erneute Einstellung der Glasröhre auf die richtige Länge beim Nachfüllen von Lösungsmitteln zu vermeiden. Das gelingt auf die Weise, daß der Flüssigkeitsbehälter oben eine mit Glasstopfen verschließbare Öffnung, am unteren Hals einen Glashahn trägt. — Der Flüssigkeitsbehälter allein kann als Scheidetrichter, sowie zum Filtrieren leicht flüchtiger Fl. Verwendung finden, man legt dazu auf den Trichter einen durchbohrten Deckel auf, durch dessen Öffnung die Glasröhre die Fl. zuzießeln läßt. — DRGM. (Apoth.-Ztg. 21. 206. 14/3.) BLOCH.

P. H. Eykman, *Schutzvorrichtung für die Kauffmannsche Luftpumpe*. Für Luftpumpen, die vor plötzlichem Lufteintritt geschützt werden müssen, konstruiert Vf. eine einfache Schutzvorrichtung (zu beziehen von FRANZ MÜLLER, Bonn). Ein Glasrohr verengt sich konisch; in die Verengung ist ein konisches Glasventil, das ca. 1 mm Beweglichkeit hat (von der Form eines Kiebitzeies) eingeschliffen. Es ruht, wenn es nicht vom Luftstrom an den Schliß gepreßt wird, auf einem in das Rohr eingeschmolzenen kleinen Cylinder, der ein kleines Loch trägt, durch das die beiden Teile der Leitung kommunizieren. So ist der Weg für einen schwachen Luftstrom frei, ein starker hebt das Ventil und schließt den Weg fast vollständig ab. Ist der Druckausgleich erfolgt, so fällt das Ventil zurück. (Ann. der Physik [4] 19. 645—46. 2/3. [Jan.] Scheveningen.) W. A. ROTH-Berlin.

E. Küster, *Eine neue Saugvorrichtung für Pipetten zur genauen Abmessung kleinster Flüssigkeitsmengen*. Das Ansaugen von giftigen, infektiösen u. dgl. Fl. mit dem Munde oder durch Gummiballons in Kapillarpipetten bietet gewisse Gefahren, bezw. Nachteile. Vf. sucht diese zu umgehen, indem er einen Pipettenaufsatz konstruiert hat, der in einem Messingcylinder besteht, an dessen unterem Ende die Kapillarpipette mit einer Gummidichtung und Verschraubung luftdicht befestigt ist. In dem Cylinder bewegt sich ein eingeschliffener Metallkolben, dessen Kolbenführungsstange durch eine Schraube und zwischengelegten Federring mit einer Metallhülse verbunden ist, die in einem steilen Schraubengewinde auf und nieder bewegt werden kann. Letzteres ist auf der Außenseite des Messingcylinders angebracht und gestattet eine große Hubböhe. Durch mehr oder minder starkes Anziehen der Schraube kann der Gang des Kolbens geregelt werden. Wird die Schraube nur wenig gelockert, so läßt die Kompression der Gummiringdichtung nach, u. die Pipette kann durch eine neue ersetzt werden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 40. I. Abt. 270—71. Freiburg i. Br. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Edward French, *Vorrichtung zum Bürettenfüllen* (Fig. 34). Die Vorrichtung, mit welcher gewöhnliche Büretten sich selbst füllen, enthält ein T-Rohr, das mittels X. 1.

Stopfens in die Bürette eingesetzt ist. Durch das T-Rohr geht eine engere Röhre *A*, die aus einem weiteren Rohre ausgezogen und bei *B* mit dem T-Rohre verschmolzen ist; das enge Rohr *A* ist unten gebogen und so abgeschnitten, daß das Ende gerade die Wand der Bürette berührt. Durch Kautschukschlauch *C* ist Verbindung mit dem Ausflußrohr der Vorratsflasche hergestellt. Wird Quetschhahn *C* geöffnet, so fließt Normallsg. in die Bürette, mitgerissene Luft entweicht durch den Seitenansatz des T-Rohres. Dieser wird bei Nichtgebrauch mit Gummischlauch u. Glasstab oder Stopfen verschlossen. — Zu beziehen von BAIRD & TATLOCK, Glasgow. (Chem. News 93. 71—72. 16/2. Paisley. Chem. Lab. of the Techn. Coll.) BLOCH.

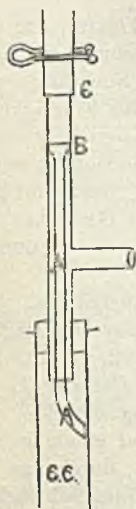


Fig. 34.

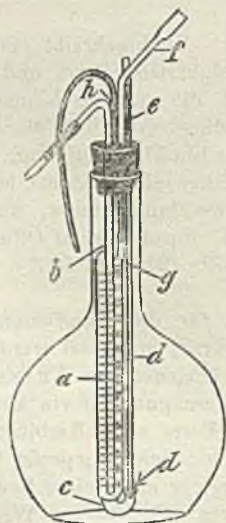


Fig. 35.

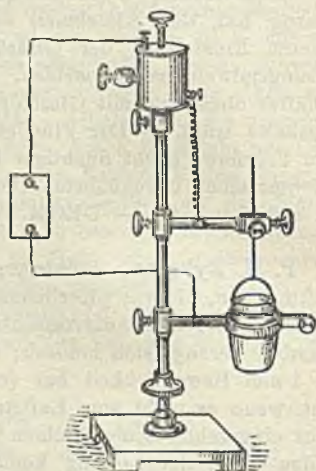


Fig. 36.

J. W. Hogarth, *Notiz über eine kombinierte Waschflasche und Pipette* (Fig. 35). Dient zum Messen eines zum Auswaschen, bzw. Lösen eines Nd. bestimmten Volumens Fl. *a* aus dünnem Glas ist 13,3 cm lang, 1,4 cm weit und ist geteilt; *b* hat 5 mm Durchmesser, mißt 13,3 mm von der oberen Vereinigungsstelle mit *a* zum Boden, wo sie in *c* übergeht; *g* ist an *a* angeschmolzen und durch harten Gummischlauch mit dem unteren Ende von *f* verbunden. Zum Gebrauch wird Stab *d* wenig gehoben, der wasserdichte Abschluss bei *d'* dadurch aufgehoben, u. Luft wird dann durch *h* eingeblasen, bis die Fl. in *a* den gewünschten Stand hat, dann wird *d* niedergelassen (automatisch durch *e*). Diese Fl. fließt durch Einblasen bei *f* heraus; fällt sie in *a* bis zur gebogenen Röhre *c*, so ist ihre Menge zu gering, um über *b* gedrückt zu werden. — Der App., von 15 ccm Kapazität, liefert innerhalb dieser Grenze jedes gewünschte Volumen bis auf $\pm \frac{1}{10}$ ccm genau. (Journ. and Proc. of the Roy. Soc. of N. S. Wales 38. 418; Chem. News 93. 71. 16/2.) BLOCH.

G. Pascalis, *Ein neues System eines Rheostaten für Elektroanalysen*. Die neue Einrichtung (Fig. 36), in Gemeinschaft mit Grésy konstruiert, zeigt in mehrfacher Hinsicht Vorzüge gegenüber den Metalldrahtwiderständen. Ihr Volumen ist ihnen gegenüber stark reduziert; sie besteht aus einem Cylinder von 50—60 mm Durchmesser u. 80—100 mm Höhe, ist gegenüber den in der Atmosphäre sich findenden

Dämpfen durch eine Hülle geschützt und bietet ihnen nur eine äußere Oberfläche aus Holz oder Metalloxyd u. zweier Klemmschrauben dar. Die Regelung der Stromstärke (von 0—1 Amp. zu $\frac{1}{10}$ A.) unter einer Spannung von 4—6 Volt erfolgt durch Drehung einer Ebonitschraube. Der Widerstand kann an der Spitze eines Elektrolysiergestelles angebracht werden. (Mon. scient. [4] 20. I. 168. März.) BLOCH.

H. Sieveking, *Über einen neuen Apparat zur Bestimmung der Radioaktivität von Thermalquellen*. Berichtigung eines in der Physikalischen Ztschr. 6. 700 stehen gebliebenen Druckfehlers, der die Dimensionen und damit die Kapazität des App. fälschte. (Cf. Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 20. 159; C. 1905. II. 942.) (Physikalische Ztschr. 7. 208. 15/3. [14/2.] Karlsruhe.) W. A. ROTH-Berlin.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Zd. H. Skrapu, *Konstitution und Synthese chemischer Verbindungen*. (Vortrag vor dem österr. Ingenieur- und Architektenverein.) Die wichtigsten theoretischen Fortschritte in der Chemie in den letzten Jahren sind auf chemisch-physikalischem Gebiet gemacht worden. Die Zusammenfassung vieler u. weit auseinander liegender Einzelheiten in wenigen Formeln ist ein außerordentlich großer Gewinn, aber völlige Erkenntnis eines Vorganges kann doch erst dann erreicht werden, wenn eine Erklärung für die stoffliche Verschiedenheit, eine *Konstitutionslehre*, gefunden ist. Eine solche mußte, damit die physikalisch-chemische Forschung ihre heutige Höhe erreichte, notwendigerweise der letzteren vorausgehen oder mußte durch sie begründet werden. Redner bespricht die chemische *Formel*, welche nur als erledigt angesehen wird, wenn eine Synthese sie bestätigt. Die Synthese ist manchmal sehr kompliziert, deshalb dürfte kaum durch eine grundlegende Theorie jemals eine wesentliche Vereinfachung der Formeln erzielt werden können. Selbst wenn noch mehr Elemente in andere umwandelbar wären, wie Radium in Helium, würden unsere Ansichten über die Konstitution nur erweitert und vertieft, nicht geändert werden, da jedes Element unter bestimmten Bedingungen sich so verhält, als wenn es nicht umwandelbar wäre. Die Atomtheorie dürfte zur Erklärung mancher Tatsachen kaum durch eine andere ersetzt werden können. Redner bespricht dann die Aufstellung von bestimmten Typen, die Erforschung der räumlichen Anordnung, den Valenzwechsel, die Tautomerie, die Methodik der organischen Synthese, das Problem der Erforschung des Eiweißes und bezeichnet als die wichtigste Synthese der nahen Zukunft die Gewinnung von verwertbarem Stickstoff aus Luft. Die physikalische Chemie dürfte mit der älteren Lehre wohl mehr und mehr zusammenfließen, so daß später Gleichgewichtsbest. und Geschwindigkeitsmessungen nicht seltener vorkommen werden als Konstitutionsbest. (Österr. Chem. Ztg. [2] 9. 32—34. 1/2. [15/1.* Wien.] Graz.) BLOCH.

H. Landolt, *Untersuchungen über die fraglichen Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper*. Zweite Mitteilung. Die früheren Verss. des Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 1820; Z. f. physik. Ch. 12. 1; C. 93. II. 315) sowie die Verss. anderer Forscher werden rekapituliert und diskutiert. Vf. und HEYDWEILLER fanden vorwiegend Gewichtsverminderungen. Eine Veränderung der Masse könnte durch Teilnahme des Äthers an der Rk., durch Auftreten oder Verschwinden von Elektronen oder durch Disgregation von Atomen infolge der Heftigkeit der Rk. verursacht werden. Vf. arbeitet mit einer neuen Wage. Als größter Fehler, der dem ganzen Verf. einschließlic der Wägung anhaftet, errechnet sich weniger als 0,03 mg. Vf. verwendet Gefäße der alten Form und solche, die zwei

Becher ineinander enthalten und von einem DEWARschen Mantel umgeben sind, sowie Quarzgefäße von der alten Π -Form. Die Volumina je zweier Gefäße werden bis auf ca. 0,04 ccm gleich gemacht. Die neue RUEPPRECHTSche Wage wird beschrieben. Die Rkk. werden langsam in Gang gesetzt, so daß keine erhebliche Wärmetönung auftreten konnte. Durch besondere Verss. wird gezeigt, daß selbst stärkere Erwärmungen ohne Einfluß auf die Gewichtskonstanz sind. Auch die bei den Rkk. auftretenden Druckänderungen bleiben, wie gezeigt wird, ohne Einfluß. Blinde Verss. (Gefäße mit nicht reagierenden Füllungen ebenso behandelt, wie die späteren) zeigen, daß die Versuchsfehler höchstens $\pm 0,03$ mg betragen. Folgende Rkk. werden untersucht: 1. Umsetzung von Silbersulfat u. Ferrosulfat (meist Gewichtsabnahmen, die die Versuchsfehler übersteigen, im Mittel 0,3 mg pro 100 g Ag). 2. $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{FeSO}_4$. In neutraler und alkal. Lsg. keine sichere Veränderung. 3. Gold- + Eisenchlorid. Keine Änderung. 4. Jodsäure u. Jodwasserstoff. Stets Gewichtsverminderung, fast immer die Versuchsfehler überschreitend. 5. Jod und Natriumsulfit. Sehr kleine Gewichtsabnahme, obwohl hier im Gegensatz zur vorigen Reaktion Ionen entstehen. 6. Uranylнитrat und KOH, Konstanz. 7. Elektrolyse von CdJ_2 -Lsgg. mit Wechselstrom von 3 Amp. 40 Stunden hindurch. Konstanz. 8. Auflösung von NH_4Cl , KBr, Uranylнитrat, Chloralhydrat in Wasser. Konstanz. 9. Ausfällung von CuSO_4 aus seiner wss. Lsg. durch A. Konstanz.

Von insgesamt 75 Verss. tritt bei 61 Gewichtsabnahme auf, am stärksten bei Rk. 1. u. 2. Etwa gefundene Gewichtszunahmen blieben stets innerhalb der Versuchsfehler. Das Verschwinden oder Auftreten von Elektronen ist ohne Einfluß auf das Gewicht. Als einzig mögliche Erklärung für die wägbaren Abnahmen bleibt das Abbröckeln von Massenteilchen aus den Atomen infolge einer heftigen chemischen Rk. Elektronen scheinen bei chemischen Rkk. nicht frei zu werden. Auffällig bleibt die Gewichtskonstanz bei der Wechselstromanalyse der CdJ_2 -Lsg., während deren ca. 570 g Jod abwechselnd ionisiert und wieder entladen wurden. Die bei den Rkk. abgespaltenen Teilchen müssen durch die Glaswand ausgetreten sein, was bei der Kleinheit und Beweglichkeit der in Frage kommenden Teilchen nicht unmöglich ist. Überzieht man das Gefäß, in dem Silber u. Ferrosalze miteinander reagieren, inwendig mit Paraffin, so bleibt das Gewicht konstant. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1906. 266—98. 22/2. 1906. [28/3. 11/12. 1902. 3/12. 1903. 24/11. 1904. 21/12. 1905*.])

W. A. ROTH-Berlin.

J. J. Van Laar, *Über das anomale Verhalten von Löslichkeitskurven in Bezug auf Hydratbildung in der flüssigen Lösung*. BAKHUIS ROOZEBOOM und ATEN (Z. f. physik. Ch. 53. 449; C. 1905. II. 1653) sind in Zweifel, ob die Anomalien der Lösungskurven auf die Hydratation des Salzes oder der Ionen geschoben werden müssen. Vf. zeigt, daß jedenfalls in verd. gesättigten Lsgg. hauptsächlich die Ionen dissociiert sind. Auf die mathematische Behandlung des Themas kann nicht eingegangen werden. Weder eine Hydratation des Salzes, noch der Ionen kann das sog. RUDOLPHI-VAN'T HOFFSche Verdünnungsgesetz erklären. Man erhält stets das einfache OSTWALDSche Gesetz. Die Abweichungen vom OSTWALDSchen Gesetz erklären

sich dadurch, daß $\alpha = \frac{A}{A_\infty}$ nicht streng gilt, die VAN'T HOFFSchen Grenzesetze ebenfalls nicht. Ferner ist bei starken Elektrolyten die Konzentration des nicht dissociierten Salzes zu ungenau bekannt. (Z. f. physik. Ch. 54. 750—58. 13/3. 1906. [Nov. 1905.] Hilversum.)

W. A. ROTH-Berlin.

Will Spens, *Die Beziehung zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck in einer konzentrierten Lösung*. Man berechnet gewöhnlich den osmotischen Druck einer Lsg. aus dem Gewicht einer Dampfsäule, welche gleich der Steighöhe der

Lsg. im PFEFFERSchen Vers. ist. Für konz. Lsgg. führt jedoch diese Methode zu einem unrichtigen Resultat, weil, wie auch BERKELEY und HARTLEY (cf. S. 888) gezeigt haben, der durch die Gravitation bedingte Konzentrationsunterschied in den verschiedenen Schichten der hohen Flüssigkeitssäule nicht zu vernachlässigen ist. Daher berechnet Vf. die Beziehung zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck für konz. Lsgg. mit Hilfe eines Kreisprozesses, gelangt jedoch nicht zu derselben Gleichung wie BERKELEY und HARTLEY, da diese Autoren die bei einer Verdünnung eintretende Kontraktion oder Dilatation vernachlässigen. Für Rohrzuckerlsg. ist diese Vernachlässigung bis zu ziemlich hohen Konzentrationen hinaus berechtigt, in Natronlauge dagegen z. B. nicht. Nur im ersteren Falle wird daher die Gleichung von BERKELEY u. HARTLEY richtig sein. (Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 234—40. 6/3. [25/1*.] SACKUR.

M. Centnerszwer und M. Zoppi, *Über kritische Temperaturen der Lösungen.*
 II. Die Regel von Straus und Pawlewski. Die Regel sagt aus, daß die kritischen Temperaturen der Gemische zweier flüchtiger Stoffe nach der Mischungsregel berechnet werden können. Die Vf. prüfen die Regel an Äther + Methylalkohol. NATTERERSche Röhren werden mit dem gleichen Gemisch bis zu verschiedenen Höhen luftfrei gefüllt; die mittleren D.D. und die Temperaturen, bei denen der Meniskus verschwindet und wieder erscheint, werden bestimmt. Die spezifischen Volumina von Ä.-Methylalkoholgemischen bei 25° werden bestimmt; beim Mischen findet Kontraktion statt, namentlich wenn wenig Methylalkohol zu viel Ä. gebracht wird. Ein geringer Luftgehalt ist in diesem Falle kaum von Einfluß auf die kritische Temperatur; sehr groß ist der Einfluß des Durchmischens. Die Vf. zeichnen für all ihre Gemische die „Dichtekurven“, d. h. die Kurve, welche die Abhängigkeit der D. der Fl. u. des gesättigten Dampfes (von gleicher Zus.) von der Temperatur zum Ausdruck bringt. Das Gesetz vom geraden Durchmesser (CAILLETET und MATHIAS) ist auch auf Gemische anwendbar. Die kritische Temperatur ist nicht der höchste Punkt der Kurve (retrograde Kondensation erster Art.) Der kritische Punkt bildet einen Wendepunkt der Dichtekurven. Zeichnet man die kritischen Temperaturen als Funktion der Zus., so verläuft die kritische Linie konvex gegen die Abszissenachse und weist ein flaches, aber deutliches Minimum auf. Die Regel von STRAUS u. PAWLEWSKI gilt nicht. Die Siedekurve der Gemische von Methylalkohol mit Ä. zeigt an der gleichen Stelle ein deutliches Minimum (starke Polymerisation des Methylalkohols, die auch im kritischen Punkt erhalten bleibt.) Die Vf. stellen die bisher studierten kritischen Temperaturen von Gemischen systematisch zusammen und finden bei der Umrechnung in Mol.-Prozz. viel deutlichere Abweichungen von der Regel von STRAUS u. PAWLEWSKI. Alle fünf von ROOZEBOOM charakterisierten Formen kommen vor, doch herrscht der geradlinige Typus vor, so daß die Regel von STRAUS und PAWLEWSKI doch ihre Berechtigung hat. (Z. f. physik. Ch. 54. 689—706. 13/6. 1906. [Nov. 1905.] Riga. Phys.-Chem. Lab. Polytechn.) W. A. ROTH-Berlin.

F. Krüger, *Batterie für elektrostatische Messungen.* Zur Aufladung von Elektrometernadeln u. zur Eichung von Elektroskopen sind die Spannungen von ZAMBONISchen Trockensäulen nicht zuverlässig, Hochspannungsbatterien von Akkumulatoren nicht bequem genug. Um eine konstante u. wohldefinierte Spannung zu erhalten, verwendet Vf. Westonelemente kleinsten Formats; in Röhren, die wenige cm hoch, $\frac{1}{2}$ cm weit sind, sind zwei Pt-Drähte eingeschmolzen, zwischen denen sich, von unten an gerechnet, übereinander Cd-Amalgam, CdSO₄, Watte mit gesättigter CdSO₄-Lsg., Hg₂SO₄-Paste und Hg befindet. Ca. 100 Stück sind in einem Kasten von 13 × 11 × 5 cm Größe auf Hartgummi montiert. (102 Volt), je 20 sind an

Klemmen abgezweigt. Der Widerstand ist ca. 10^5 Ohm. Die Elemente sind bei ihrer kleinen Oberfläche leicht polarisierbar. Für manche Zwecke wird man größere benutzen ($20 \times 20 \times 5$ cm), denen man dann 10^{-6} — 10^{-4} Amp. kürzere Zeit entziehen kann. (Bezugsquelle SPINDLER & HOYER, Göttingen). (Physikalische Ztschr 7. 182—83. 15/3. [20/2.] Göttingen. Inst. f. phys. Chem.) W. A. ROTH-Berlin.

P. G. Gundry, *Über die asymmetrische Wirkung von Wechselstrom auf eine polarisierbare Elektrode.* (Philos. Mag. [6] 11. 329—53. März. — C. 1905. II. 1147.) SACKUR.

M. Brillouin, *Theoretische Betrachtungen über die elektrolytische Dissociation. — Einfluss des Lösungsmittels auf die Stabilität der gelösten Molekeln.* Die NERNST-THOMSONSche Hypothese stellt die dissociierende Kraft eines Lösungsmittels in Parallele zu seiner Dielektrizitätskonstante, ohne Rücksicht auf den Einfluss der Molekeln des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes aufeinander zu nehmen. Vf. entwickelt die Gleichungen für das Verhalten einer neutralen Molekel, die 2 gleiche aber entgegengesetzt geladene Elektronen in einem gewissen, kleinen Abstände enthält, in einem elektrischen Felde, bei gleichzeitiger Beeinflussung durch benachbarte, neutrale Molekeln und Ionen. Die im wesentlichen mathematischen Einzelheiten der Beweisführung müssen im Original nachgelesen werden. Die Lösungsmittel mit großer Dielektrizitätskonstante sind solche, die vom chemischen Standpunkte als associiert angesehen werden. Wahrscheinlich enthält ein solcher Stoff normale Molekeln mit kleiner Dielektrizitätskonstante u. associierte mit hoher. Das Verhältnis beider Molekelarten müßte mit der Temperatur variieren. (Ann. Chim. Phys. [8] 7. 289—320. März.) SACKUR.

Philip Blackman, *Quantitative Beziehung zwischen molekularen Leitfähigkeiten.* Die B. eines Salzes MX aus der S. HX u. der Base MOH kann geschrieben werden: $H' + X' + M' + OH' = M' + X' + H_2O$. Dem zufolge sind die entsprechenden Molekularleitfähigkeiten:

$$\mu_{vHX} + \mu_{vM,OH} = \mu_{vM,X} + K \text{ u. } \mu_{vHX} + \mu_{vM,OH} = \mu_{vM,X} + K \text{ u. hieraus}$$

$$\mu_{vM,OH} - \mu_{vM,X} = \mu_{vM,OH} - \mu_{vM,X} \text{ etc.}$$

Diese Gleichung findet Vf. an den in der Literatur vorliegenden Leitfähigkeitsmessungen für starke Elektrolyte bestätigt. Eine weitere Konsequenz dieser Gleichung ist identisch mit dem „bisher unerklärt gebliebenen“ bekannten KOHL-RAUSCHSchen Gesetze. (Philos. Mag. [6] 11. 416—18. März. East London. Technical College.) SACKUR.

L. Bruner, *Über den Proportionalitätsfaktor zwischen den Beweglichkeiten und den absoluten Geschwindigkeiten der Ionen.* Die Umrechnung der Ionenbeweglichkeiten l_k und l_A in absolute Ionengeschwindigkeiten u und v geschieht gewöhnlich mit Hilfe eines komplizierten Denkprozesses. Einfacher ergibt sie sich durch Vergleichung der Dimensionen dieser Größen. Es ist nämlich: $[l_k] = \frac{\text{Äqu} \cdot \text{qcm}}{\text{Ohm}}$

und $[u] = \frac{\text{qcm}}{\text{sek. Volt}}$, also $\left[\frac{l_k}{u}\right] = \text{Äqu} \cdot \text{Coul.} = 96\,540 \text{ Coul.}$ Um also die Geschwindigkeiten der Ionen für Volt/cm Gefälle in cm/sek. zu erhalten, muß man die Beweglichkeiten durch 96 540 Coul. dividieren. (Z. f. Elektroch. 12. 188. 9/3. [17/2.] Krakau.) SACKUR.

Leo Löwenstein, *Eine neue Methode zur Untersuchung von Gasgleichgewichten bei hohen Temperaturen.* Die kaltwarme Röhre von DEVILLE versagt bei höheren

Temperaturen, weil die Reaktionsgeschwindigkeiten zu groß werden. Vf. analysiert bei hoher Temperatur, indem er semipermeable Gefäße von dem Gasgemisch umspülen läßt. Aus dem Druck im Gefäßinneren, d. h. dem Partialdruck des betreffenden Gases im äußeren Gefäß, läßt sich das Gleichgewicht leicht berechnen. Vf. verwendet eine glühende, evakuierte Birne aus Pt, in die der Wasserstoff hineindiffundiert. Die Birne ist ca. 8 cm lang und endet in eine 12 cm lange, 0,5 mm weite Kapillare, deren Ende an den einen Schenkel eines Öلمانometers gekittet ist, während im anderen Schenkel ein konstantes Vakuum erhalten wird. Die Birne liegt horizontal in einem elektrisch geheizten Pt-Ofen; in nächster Nähe der Birne befindet sich das Thermoelement.

Die Birnen sind — wohl infolge von Porosität — auch für andere Gase ein wenig durchlässig; der Fehler wird durch Einschalten eines Absorptionsrohres zwischen Birne u. Manometer eliminiert. Die Durchlässigkeit des Pt-Ofenrohres für H_2 wird durch Einschieben eines Porzellanrohres verhindert, das außen von dem zu untersuchenden Gase schnell umspült wird. Vf. findet, daß der Wasserdampf bei 1432° zu 0,102, bei 1510° zu 0,182, bei 1590° zu 0,354, bei 1695° zu 0,518% dissociiert ist. Die Zahlen differieren um 5—9% von den nach NERNST und v. WARTENBERG extrapolierten (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1905. 35; C. 1905. II. 290).

Mit HCl konnte Vf. nur eine Zahl erhalten: Dissociation bei 1537° 0,274%. — Die Methode eignet sich zur Best. des H_2 in Gasgemengen. Man kann 0,01% H_2O genau messen, 0,001% schätzen. (Z. f. physik. Ch. 54. 715—26. 13/3.) W. A. ROTH-Berlin.

Leo Löwenstein, *Dampfdichtebestimmungen nach der Victor Meyer-Nernstschen Methode* (cf. Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1903. 75; C. 1903. II. 231). Erhitzungsrohre, Falleimer u. Birne bestehen aus Pt. Die Fallvorrichtung besteht aus einem Stück weichen Eisens, auf dem der Eimer ruht. Das Fe ist von einem Elektromagneten umgeben, der bei einem kurzdauernden Stromschluß das Fe anzieht, so daß der Eimer fällt. Bei 1350° wird die DD. von CO_2 (aus Kalkspat entwickelt) im Mittel zu 43,8 gefunden, das des Hg zu 203—212, infolge von Kondensation ein wenig zu hoch. Vf. mißt die Dissociation der Kohlensäure nach folgender Methode. Der Ofen wird mit CO_2 gefüllt und, wenn der Quecksilbertropfen in der Kapillare zur Ruhe gekommen ist, ein Stück Al-Draht hineingeworfen, der das CO_2 zu CO reduziert. Ist die Kohlensäure nicht dissociiert, so darf kein Ausschlag eintreten. Ein Ausschlag zeigt Dissociation an. Vf. findet, daß bei 1550° 0,4% der CO_2 dissociiert sind; aus den Zahlen von NERNST u. v. WARTENBERG (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1905. 64; C. 1905. II. 314) folgt 0,56%. (Z. f. physik. Ch. 54. 707—14. 13/3.) W. A. ROTH-Berlin.

Stefan Meyer, *Radioaktive Forschung*. Vortrag vor der österr. chemisch-physikalischen Gesellschaft über die neueren Ergebnisse und die Methoden. (Österr. Chem. Ztg. [2] 9. 35—36. 1/2. [23/1.*] Wien.) BLOCH.

Hj. Sjögren, *Über A. E. Nordenskiölds Untersuchungen über Radioaktivität bei gewissen schwedischen und norwegischen Mineralien*. A. E. NORDENSKIÖLD hat sich gleichzeitig mit BECQUEREL, CROOKES und den CURIES mit der Wrkg. der uranhaltigen Mineralien auf die photographische Platte beschäftigt. Vf. bildet eine Tafel mit Radiogrammen ab, die NORDENSKIÖLD 1901 zur Publikation vorbereitet hatte. Uraniumnitrat aus Kolm wirkt stark auf die Platte, ebenso Thorrückstände, Cleveit von Arendal oder Moss, Blomstrandit von Nohl; weniger stark Euxenit und Xenotim von Hitterö; sehr schwach Monazit von Löneby und Ixiolit von Skogböle in Finnland. Ferner erwiesen sich stark aktiv Uranocker aus Arendal, Thorrückstände

aus dem Euxenit und andere. Brasilianischer Monazitend und Asche von Glühstrümpfen ist ebenfalls aktiv. Eine Reihe weiterer Mineralien wird nach der Stärke der Aktivität aufgezählt. Dabei reagiert Cleveit von Raade vor Uraninit von Johannegeorgenstadt. Photogramme zeigen die Einw. auf die Platte nach 24, 48 und 96 Stunden. (Arkiv för Kemi 2. I. Nr. 4. 1—5. 13/2. 1905. [17/12. 1904.]

W. A. ROTH-Berlin.

Hj. Sjögren, *Über Darstellung von Radium aus Kolm von Västergöland und Nerike und über Destillationsprodukte von bituminösen Alaunschiefern. Vorläufige Mitteilung.* Kolm wird in Form von ellipsoidalen Konglomeraten in Alaunschieferbrüchen gefunden; er enthält 1—3% Uranoxyd, brennbare Gase mit demselben Verhältnis von H:C wie Anthrazit, kleine Mengen von Ni, Zn, Cu, Mo, V und Spuren von Ce und Gd. Die Radioaktivität der Kolmasche war NORDENSKIÖLD schon bekannt (s. vorst. Ref.). HELLSING hat 1904 aus zwei Kolmvorkommnissen Ra-haltiges BaSO₄ dargestellt. Vf. findet im Kolm in kleinen Mengen noch TiO₂, Ba, Bi, Sb, Pb, Sn und Li. Namentlich das V. von Ba und Bi ist von Interesse. Vf. stellt ein Arbeitsprogramm für die vollständige Unters. des Kolms auf. (Arkiv för Kemi 2. I. Nr. 5. 1—6. 13/2. 1905. [17/12. 1904.]

W. A. ROTH-Berlin.

Walter Makower, *Über die Wirkung hoher Temperaturen auf Radiumemanation.* CURIE und DANNES haben gefunden, dass die Zerfallskonstante von Radium C mit der Temperatur bis 1100° steigt und dann wieder abnimmt (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 748; C. 1904. I. 1125). BRONSON dagegen konnte keinen Einfluss der Temperatur bis 1100° konstatieren (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 20. 60; C. 1905. II. 537). Zur Aufklärung dieses Widerspruches macht der Vf. Verss. mit Ra-Emanation, die sich in radioaktivem Gleichgewicht mit Radium A, B und C in einem zugeschmolzenen Quarzrohr befindet. Die Wände waren dick genug, um alle α -Strahlen zu absorbieren, ließen jedoch den größten Teil der β - u. γ -Strahlen hindurch. Da Radium C der einzige in der Röhre befindliche Stoff ist, der β - und γ -Strahlen abgibt, so wurde nur dessen Aktivität durch die angewendete elektrometrische Methode bestimmt. Das Quarzrohr wurde eine bestimmte Zeitlang in einem elektrischen Ofen auf die gewünschte Temperatur erhitzt und seine Aktivität möglichst rasch nach der Herausnahme aus dem Ofen gemessen. Durch die Erwärmung nahm die Aktivität stets um mehrere Prozente (im Maximum um 15,5%) ab, erholte sich jedoch nach etwa 1 Stunde bis etwa zum früheren Werte. Diese Abnahme wird bei 1000° merklich und wächst mit steigender Temperatur, ebenso mit der Dauer der Erhitzung, falls diese nicht länger als 1 Stunde andauert. Noch längeres Erhitzen scheint wirkungslos zu sein. Diese Ergebnisse beweisen die Richtigkeit der Beobachtung CURIES und DANNES', dass die Aktivität von Radium C bei hohen Temperaturen kleiner wird, jedoch konnte das Maximum bei 1100° nicht beobachtet werden.

Wurde das Quarzrohr in einem Kohlerohr erhitzt, so zeigte es starke Neigung, zu entglasen. Dies ist bei der Erhitzung in einem Porzellanrohr nicht bemerkbar. (Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 241—47. 6/3. [25/1.*] Manchester. Univ.)

SACKUR.

E. Gehrcke, *Hypothese über die Entstehung von Kanalstrahlen großer Masse.* (Vgl. S. 812, STARK und HERMANN.) Die Kanalstrahlen enthalten positiv geladene Teilchen, deren M. gleich der eines Gasmoleküls und größer ist. Die Kanalstrahlenteilchen großer Masse können Zerstäubungsprodd. der Kathode sein; eine zerstäubende Kathode muß infolge des HALLWACHS Effektes positiv geladene Korpuskeln aussenden. Diese Hypothese erklärt viele Erscheinungen, wie die sehr hohen Mol.-Geww., das Auftreten eines magnetischen Spektrums auch bei einer Kathode von konstantem Potential, das Aufhören der Kanalstrahlenbildung im höchsten

Vakuum. Man hat berechnet, daß die in einem mittelgroßen Geißlerrohr transportierte Kanalstrahlenmasse nach kurzer Zeit größer als der gesamte Gasinhalt ist. Es sollten auch auf der der Anode zugewandten Seite der Kathode Kanalstrahlen auftreten; in der Tat hat GOLDSTEIN ähnliche Strahlen gefunden. Der Vorgang der Kathodenzerstäubung selbst bleibt zunächst noch unaufgeklärt. (Physikalische Ztschr. 7. 181—82. 15/3. [4/2.]) W. A. ROTH-Berlin.

Charles G. Barkla, *Polarisation in sekundärer Röntgenstrahlung*. In einer früheren Abhandlung (Proc. Royal Soc. London 74. 474; C. 1905. II. 10) war gezeigt worden, daß die X-Strahlen eine partielle Polarisation besitzen. Dieses Resultat ergab sich aus der Abhängigkeit der Intensität der Sekundärstrahlen von dem Winkel, den diese mit der Einfallrichtung der X-Strahlen bilden. Um eine Polarisation der Sekundärstrahlen nachzuweisen, müßte man die Intensität der Tertiärstrahlen messen können. Die in Gasen erzeugten Sekundärstrahlen sind für diese Verss. nicht kräftig genug, die von Metallen erzeugten nicht einheitlich. Man muß daher als Quelle der Sekundärstrahlen einen Stoff wählen, der ein kleines Absorptionsvermögen für primäre Strahlen und daher ein kleines Atomgewicht besitzt. Diesen Bedingungen genügt die Kohle. Auch zur Umwandlung der sekundären in die tertiären Strahlen wurde Kohle benutzt. Es ergab sich, daß die Intensität der Tertiärstrahlung ein Maximum war, wenn diese parallel zur Richtung der Primärstrahlung, ein Minimum, wenn sie rechtwinklig zu ihr war. Hieraus folgt, daß die Sekundärstrahlen senkrecht zur Einfallrichtung der Primärstrahlen polarisiert sind, und zwar erwies sich, daß diese Polarisation eine fast vollständige ist. Die Versuchsanordnung war der früher benutzten nachgebildet; ihre Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 247—55. 6/3. [8/2.*] Liverpool. Univ.) SACKUR.

Ivar Fredholm, *Über die Theorie der Spektren*. RITZ hat zuerst ein mechanisches System konstruiert, dessen Schwingungen denselben Gesetzen folgen wie die der Spektrallinien des Wasserstoffs und anderer Elemente. Der Vf. zeigt, daß es unendlich viele Systeme gibt, welche denselben Bedingungen genügen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 506—8. [26/2.*]) SACKUR.

H. Rubens, *Über die Temperatur des Auerstrumpfes*. Vf. hat (S. 6 und 309) Verss. über die Temperatur und das Emissionsvermögen des Auerbrenners angestellt. Gegen die Temperaturmessung haben LUMMER und PRINGSHEIM schwere Einwände erhoben (S. 731). Vf. entgegnet, daß die Temperaturschätzung nicht sehr falsch gewesen sein könnte, da bei der gewählten Temperatur die Emissionsvermögen in dem Gebiet von $0,45-18 \mu$ (5—6 Oktaven!) unter 1 bleiben. Die „Schwärze“ des Auerstrumpfes wird in der Weise geprüft, daß man einen Auerbrenner vier andere herumgestellt werden; dann steigt die „schwarze“ Temperatur im Rot, im Blau nicht. Also muß das Emissionsvermögen des Strumpfes im Blau nicht weit von 1 verschieden sein. Durch Umgeben des Auerbrenners mit einer innen versilberten Glasglocke strahlt der Brenner fast wie ein schwarzer Körper; auch bei dieser Anordnung steigt die rote Strahlung stark (auf über das Doppelte), die blaue wenig. Die „schwarze“ Temperatur im Blau steigt von 1557° nur um 19° . Die früher angegebene Temperatur ist also fast genau. Bringt man nur wenige Fädchen des Glühstrumpfes in den Saum der Bunsenflamme, so kann man Temperaturen bis 1800° beobachten. Auch beim Ceroxydstumpf ist die Wrkg. der versilberten Glocke so klein, daß es sich dabei vielleicht um eine faktische Temperaturerhöhung handelt. Da das Ceroxyd allein das Absorptionsvermögen des Strumpfes regelt, dasselbe aber beim Gebrauch teilweise verdampft, ändert sich das Emissions-

vermögten stark mit der Brenndauer, besonders im Roten. Ein neuer Strumpf leuchtet stets rötlicher als ein alter.

Vf. resumiert, daß die Angaben in den früheren Arbeiten im wesentlichen richtig sind. CH. ED. GUILLEAUME hat 1901 dieselbe Hypothese wie der Vf. über die Wrkg. des Ce im Auerstrumpf aufgestellt. (Physikalische Ztschr. 7. 186—88. 15/3. [15/2.]; Ber. Dtsch. phys. Ges. 4. 41—47. 28/2. [9/2.*]) W. A. ROTH-Berlin.

O. Lummer und E. Pringsheim, *Über die Temperatur des Auerstrumpfes. Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn Rubens* (s. vorst. Ref.). Da RUBENS sich vergewissert hat, daß das Absorptionsvermögen des Auerstrumpfes im Blau von 1 wenig verschieden ist, ist der Vorwurf des circulus vitiosus (S. 731) unberechtigt. Würde der Auerstrumpf in der spiegelnden Hülle zum vollkommenen schwarzen Körper, so müßte die „schwarze“ Temperatur im Rot und Blau gleich sein, was bei RUBENS nicht der Fall ist. Doch wird der Fehler im Blau gering sein. (Physikalische Ztschr. 7. 189—90. 15/3. [Febr.] Breslau. Physik. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Berlin.

A. Byk, *Die Zustandsgleichungen in ihren Beziehungen zur Thermodynamik*. Neben den beiden thermodynamischen Hauptsätzen wird stets die Existenz einer Zustandsgleichung postuliert. Vf. untersucht, ob die Zustandsgleichung nicht durch allgemeinere und einfachere Aussagen zu ersetzen ist, und betrachtet das einfachste chemische Medium, das existiert, das Vakuum, daraufhin. Die physikalisch-mathematischen Einzelheiten entziehen sich einer kurzen Wiedergabe. Es wird abgeleitet, daß die Temperatur einer homogenen Substanz durch Masse, Volumen u. Energie bestimmt ist. Dafür wird die Temperatur elektromagnetisch definiert, da in der thermodynamischen Definition die Annahme der Zustandsgleichung implizite enthalten ist. Wäre bei obigen gegebenen Größen die Temperatur noch frei, so ließe sich ein Kreisprozeß im strahlungserfüllten Vakuum ausdenken, der gegen den zweiten Hauptsatz verstieße. Die Konstanz von Energie, Masse und Volumen involviert noch nicht, daß der Prozeß ohne Änderung in der Umgebung vor sich geht. In ähnlicher Weise wird gezeigt, daß auch der Druck durch Masse, Energie und Volumen bestimmt ist u. aus beiden Beziehungen wird durch Elimination der Energie die Zustandsgleichung: $p = f(v, T)$ gewonnen. Die Form der Zustandsgleichung unter Berücksichtigung der chemischen Zus. der Substanz wird hergeleitet und gezeigt, daß die NERNSTSche und die PLANCKSche Form identisch ist. Die Bedeutung der Zustandsgleichung für Systeme, die sich nicht im Gleichgewicht befinden, wird erörtert. (Ann. der Physik [4] 19. 441—86. 2/3. 1906. [Nov. 1905.] Berlin.)

W. A. ROTH-Berlin.

Hans Euler, *Katalyse durch Fermente*. (Arkiv för Kemi 2. I. Nr. 8. 1—28. — C. 1905. II. 1572.)

W. A. ROTH-Berlin.

Anorganische Chemie.

F. Richarz, *Der Wert des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen für ein Gemisch zweier Gase, insbesondere für ozonhaltigen Sauerstoff*. Nach Verss. von A. Jacobs. Durch Anwendung der Mischungsregel auf ein Gemisch zweier nicht

miteinander reagierender, idealer Gase berechnet sich, daß $\frac{1}{\frac{c_p}{c_v} - 1}$ eine lineare

Funktion der D. des Gasgemisches ist. $\frac{c_p}{c_v}$ wird mit der KUNDTschen Methode

nacheinander für reinen und für ozonhaltigen Sauerstoff bestimmt. Der maximale Ozongehalt der untersuchten Gemische ist 8%. Ist $\frac{c_p}{c_e}$ für reinen Sauerstoff = 1,396, so folgt durch Extrapolation aus den Werten für die Gemische, daß $\frac{c_p}{c_e}$ für reines Ozon = 1,29 ist. (Ann. der Physik [4] 19. 639 - 42. 2/3. [Januar.] Marburg i/H. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Harold B. Dixon, *Die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff*. Vf. berichtet zusammenhängend über Unterss., die seit W. CRUICKSHANK 1801 die Vereinigung von Cl_2 und H_2 unter dem Einfluss von Licht zum Gegenstand gehabt haben, und kommt dabei auch auf einige seiner eigenen Resultate zu sprechen. Aus der Größe der Explosionswelle und ihrer Übereinstimmung mit gewissen Berechnungen schließt er, daß sich Cl_2 und H_2 bei der hohen Temperatur der Explosionswelle direkt vereinigen. Ausführlich werden die von DRAPER 1843 beobachteten Erscheinungen vom Vf. behandelt, daß ein großer Betrag strahlender Substanz absorbiert wird, bevor die Vereinigung langsam beginnend, dann bis zu einer gewissen Grenze rascher werdend erfolgt, daß das Maximum der Empfindlichkeit gegen Licht erreicht wird, wenn die Gase H_2 u. Cl_2 in genau gleichen Volumina ohne fremde Beimischungen vorhanden sind, vor allem auch, daß einmal dem direkten Sonnenlicht ausgesetztes Cl_2 mit H_2 gemischt auch im zerstreuten Tageslicht sofort explodiert, während es der Sonnenbestrahlung vorher nicht ausgesetzt unter sonst gleichen Bedingungen lange Zeit inaktiv bleibt. Nach DRAPER ist das besonnte Cl_2 eine für sich beständige allotrope Form des gewöhnlichen Cl_2 , entstanden durch Absorption von Licht. BUNSEN und ROSCOE dagegen konnten keinen Unterschied zwischen besonntem und unbesonntem Cl_2 beobachten. Die Erklärung für den Widerspruch gab BEVAN aus der verschiedenen Versuchsanordnung. BUNSEN und ROSCOE hatten das Cl_2 jeweils durch W. streichen lassen, wobei es offenbar seine Aktivität verloren hatte. BUNSEN und ROSCOE haben im Gegensatz zu DRAPER noch gefunden, daß die induzierte Empfindlichkeit des Gasgemisches nicht unbegrenzt lange erhalten blieb, sondern im Dunkeln allmählich verschwand. Wenn sie außerdem eine große Wrkg. feststellen konnten, die ein geringer Überschuss eines der Gase, H_2 oder Cl_2 auf die Vereinigung durch Licht ausübte, und noch mehr die Ggw. geringer Mengen O_2 , so ist damit gezeigt, daß diese Rk. nicht dem Massenwirkungsgesetz folgt.

DRAPER hat beobachtet, daß, wenn ein H_2 - u. Cl_2 -Gemisch in sensitivem Zustand einen Augenblick belichtet wird, es sich plötzlich ausdehnt u. sofort wieder kontrahiert. Die Erklärung von PRINGSHEIM hierfür, der die B. eines Zwischenprod. Cl_2O aus der Rk. von H_2O mit Cl_2 unter Wärmeentw. annimmt, kann nicht richtig sein, weil nach MELLOR der Zusatz des Unterchloroxyds oder der unterchlorigen S. keine Beschleunigung der Rk. herbeiführt. Die plötzliche Ausdehnung ist vielmehr immer begleitet von HCl-B. und verursacht von der dabei entstehenden Wärme. Um zu erklären, daß zur Einleitung der Rk. einige Zeit nötig ist, läßt sich die intermediäre B. einer lockeren Verb. von Cl_2 , W. und H_2 oder Cl_2 und W. annehmen.

Bis jetzt noch nicht veröffentlichte Arbeiten von D. L. Chapman und C. H. Burgess dienen zur weiteren Aufklärung all der von DRAPER und BUNSEN und ROSCOE beobachteten Erscheinungen und zeigen, daß die Ursache für die anfängliche Verzögerung der Rk. in Spuren von Verunreinigungen zu suchen ist. Es lassen sich Mischungen von ganz reinem H_2 u. Cl_2 herstellen, die ihre Lichtempfindlichkeit auf unbegrenzte Zeit behalten u. sich stets unmittelbar vereinigen. CHAPMAN u. BURGESS haben zeigen können, daß Lsgg. gewisser Salze, auch Lsgg. des Ammo-

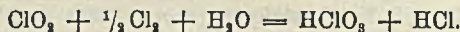
niaks die B. von HCl für viele Stunden hemmen können, daß aber, wenn erst einmal die Zeit zur Einleitung der Rk. vorüber ist, die Vereinigung selbst unter der Einw. des Lichtes sehr rasch verläuft. Auch diese Verss. lehrten, daß von einer intermediären Rk. nicht die Rede sein kann. Die Zeit zur Einleitung der Rk. ist proportional der Menge Ammoniak im W. Der Abfall der Aktivität des Gasgemisches, wenn es längere Zeit im Dunkeln aufbewahrt wird, rührt her von Oxydation einiger Spuren Albuminosen im W. unter B. von Ammoniak oder seinen Derivaten. W. oder Salzlsgg., die gut mit Cl₂ gekocht worden sind, bewirken keine Abnahme. Vf. selbst erklärt sich den Einfluß der Verunreinigungen auf die Rk. zwischen H₂ u. Cl₂ so, daß er annimmt, das System Cl₂, H₂O, H₂ wird durch das Licht allmählich in eine eigentümliche harmonische Vibration versetzt, die es zur chemischen Rk. befähigt. Ist nun ein Körper, und sei es auch in kleinen Mengen, zugegen, der unregelmäßig schwingt, so muß er die harmonischen Schwingungen der anderen Moleküle stören und damit die chemische Rk. hindern.

Zum Schluß beschreibt Vf. noch den App., den er und E. C. EDGAR zur Best. des Atomgewichts des Cl (Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 250; C. 1905. II. 380) durch direkte Vereinigung des Cl₂ mit H₂ benutzt haben. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 145—49. 28/2. [10/1.*] Manchester. Univ.)

LEIMBACH.

William Bray, Einige Reaktionen des Chlordioxyds und der chlorigen Säure. (Vgl. S. 895.) I. Analytische Methoden. Um die durch den großen Dampfdruck veranlaßten Fehler in einer ClO₂-Lsg. möglichst klein zu halten, benutzte Vf. JAKOWKINSche Pipetten mit einem Dreiweghahn. Über die Best. des ClO₂ u. Cl vgl. S. 895 unten. Zur Best. des ClO₂' diente die FeSO₄-Titration. Reine HClO₃-Lsgg. wurden mit überschüssigem FeSO₄ + H₂SO₄ einige Minuten bei 100° behandelt u. nach dem Abkühlen unter CO₂ wie üblich titriert. Die Differenz zwischen FeSO₄- und Jodtitration in saurer Lsg. ergab die HClO₃-Konzentration. War ClO₂ vorher durch einen Luftstrom entfernt, so ergab die Jodtitration direkt die Menge HClO₃.

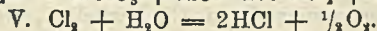
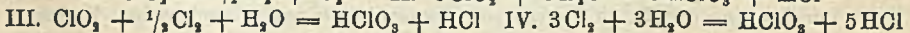
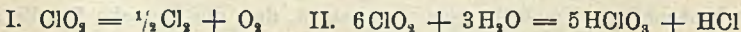
II. Die Zers. von ClO₂-Lsgg. ist gering und unregelmäßig, so daß mit Wahrscheinlichkeit mehrere Rkk. nebeneinander auftreten können. Durch Cl' wird die Zers. beschleunigt, ebenso durch Cl₂ nach dem Schema:



Platinirtes Pt wirkt wie Cl'. Die Zers.-Geschwindigkeit steigt ferner mit der Temperatur. Bei 60° wurde O₂ nicht beobachtet, wohl aber bei 100° im Dunkeln. Der Temperaturkoeffizient dieser Rk. ist sehr groß. Primär entstehen Cl₂ und O₂, sekundär HClO₃ und HCl. Die Verfolgung der Rk.:



lehrte, daß bei dem Verhältnis ClO₂ : Cl₂ = 1 : 3 u. 3 : 1 das Verhältnis HClO₃ : HCl sich nur von 0,9 : 1,1 ändert. Die Änderung der ClO₂-Konzentration ist von größerer Wrkg. als die der Cl₂-Konzentration. Nebenher gehen anscheinend noch 2 Rkk., etwa 6ClO₂ + 3H₂O = 5HClO₃ + HCl und 3Cl₂ + 3H₂O = HClO₃ + 5HCl. Eine Beeinflussung der Rkk. durch Sonnenlicht ist unwahrscheinlich mit Ausnahme der Rk. Cl₂ + H₂O = 2HCl + ½O₂. Bei der Zers. des ClO₂ sind nach der Unters. folgende Rkk. in Betracht zu ziehen:

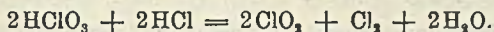


III. Die Rk. zwischen ClO₂ und OH-Ion gemäß 2ClO₂ + 2OH' =

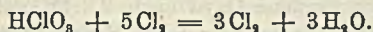
$\text{ClO}_2' + \text{ClO}_3' + \text{H}_2\text{O}$ führt zu Chloritlsgg. REYCHLER hatte schon gefunden, daß diese Rk. in KHCO_3 -Lsgg. nur sehr langsam verläuft. Das gleiche war für das entsprechende Na-Salz zu erwarten und wurde auch gefunden. Daraus kann die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der OH' -Konzentration gefolgert werden. Da eine ClO_2' -Lsg., wie bei Ggw. von NaHCO_3 gefunden wurde, beständig, eine solche von chloriger S. sehr unbeständig ist, so ist wahrscheinlich, daß in einer derartigen Lsg. ClO_2 nur als Ion vorhanden ist, u. chlorige S. eine stärkere S. ist als Bicarbonat- CO_3 -Lsg., wohl auch als CO_2 selbst. Weitere Unterss. über diese Rk. in Ggw. von NaOH zeitigten das Resultat, daß sie in erster Annäherung eine solche zweiter Ordnung ist, daß die Geschwindigkeit in Ggw. überschüssigen Alkalis proportional ist der ersten Potenz der OH' -Konzentration u. annähernd proportional der zweiten Potenz der ClO_2 -Konzentration. Der Temperaturkoeffizient für 10° ist etwas größer als 1,8.

IV. Die Zers. einer sauren Chlorat-Chloritlsg. Vf. diskutiert Gründe und Gegen Gründe für die Existenz des Gleichgewichts $2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO}_2 + \text{HClO}_3$ und kann positive dagegen sprechende nicht finden. Beim Ansäuern mit H_2SO_4 verschiebt sich das Gleichgewicht zu Gunsten der linken Seite, daneben entstehen, wie quantitative Unterss. ergaben, Cl_2 , HClO_3 und Cl' . Alle Rkk., die zur Erklärung der Cl_2 -B. herangezogen werden könnten, liefern zu viel Cl_2 . Es ist daher anzunehmen, daß neben den chlorliefernden Rkk. solche verlaufen, die nur ClO_2 geben.

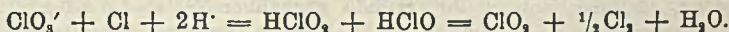
V. Rk. zwischen HClO_3 und HCl . SCHACHERL hat den Schluß gezogen, daß die Grenzk. in sehr verd. Lsg. ist:



Vf. bestätigt dieses Ergebnis durch eigne Messungen. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Rk. für molare Lsgg. von HCl u. KClO_3 in Ggw. von J' bei 30° ist ca. $18 \cdot 10^{-5}$. Vermutlich ist darin auch die Geschwindigkeit einer Zwischenrk., etwa $\text{ClO}_3' + \text{Cl}' + 2\text{H} = \text{HClO}_2 + \text{HClO}$ verborgen, weil keine Rk. mit Sicherheit bekannt ist, in der HClO_3 direkt zu ClO_2 reduziert, Cl' direkt zu $\frac{1}{2}\text{Cl}_2$ oxydiert wird. Mit konz. HCl bei 60° findet im wesentlichen folgende Rk. statt:



Nach der Zusammenfassung der Resultate ist vorläufig am wahrscheinlichsten, daß bei der Reduktion von Brom- und Chlorsäure bromige, resp. chlorige S. als primäre Zwischenstufe vielfach auftritt, daß die folgende tetramolekulare Rk. bei kleiner $\text{Cl}'(\text{J}')$ -Konzentration wahrscheinlich ist:

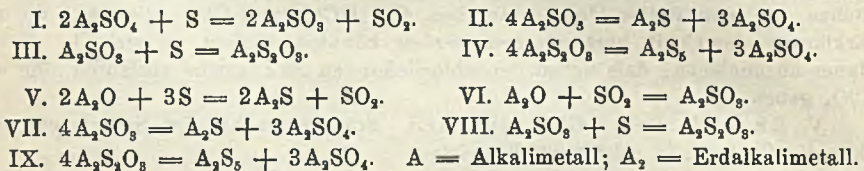


Das Resultat SANDS, nach dem eine pentamolekulare Rk. eintreten kann, scheint anfechtbar. (Z. f. anorg. Ch. 48. 217—50. 15/2. 1906. [19/12. 1905.] Leipzig. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

Oswald Silberrad und Bertram J. Smart, *Die Entfernung von salpetriger Säure aus konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure*. Die Unterss. sind unternommen worden, um festzustellen, bis zu welcher Ausdehnung die Rk. zwischen salpetriger S. und Aminen oder Amiden in konz. SS. erfolgt. In Betracht gezogen wurden Harnstoff, Bleisuperoxyd, Hydrazinsulfat, Oxamid, Methylaminnitrat, Aminoguanidinnitrat. Die Versuchsergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt und zeigen, daß mit Ausnahme des Hydrazinsulfats, das Explosionen hervorruft, die Reagenzien in Ggw. von konz. SS. sehr träge gegenüber HNO_2 wirken, obgleich sie in verd. Lsg. leicht reagieren. Man scheint es dabei also mit Ionenrkk. zu tun zu haben.

Der Harnstoff zerfällt bei der Rk. unter B. von CO_2 , N_2 und N_2O . (J. Soc. Chem. Ind. 25. 156—57. 28/2. [5/2.*] London.) LEIMBACH.

Kamillo Brückner, *Das System Schwefel, schwefelsaure Salze*. Nicht alle Sulfate verhalten sich bei Einw. von S gleich, selbst bei dem gleichen Sulfat kann sich je nach den Versuchsbedingungen ein verschiedener Reaktionsverlauf zeigen. Der Vf. vertrieb von SO_2 u. Feuchtigkeit befreiten u. bis zum Vers. im Exsikkator aufbewahrten Schwefel — wegen der teilweisen Verflüchtigung vor der Rk. in mehr als zureichender Menge angewandt — mit entwässertem Sulfat und erhitze das Gemisch teils im Porzellantiegel mit u. ohne Luftabschluss unter Verwendung eines Deckels, teils im schwer schmelzbaren Glasrohr (wenn die Rk. bei der Siedetemperatur des S noch nicht vor sich geht), teils im Porzellanrohr (zwecks stärkerer Erhitzung bei Alkali- u. Erdalkalisulfaten), teils an der Luft, teils in einem Strome von gereinigtem N. Die Resultate sind, daß der S die Sulfate bei entsprechenden Temperaturen in größerem oder geringerem Mafse umbildet, und daß es immer zur Sulfidbildung kommt. Auf Grund des Umstandes, daß bei den Alkalisulfaten Sulfid, Polysulfid u. Thiosulfat auftreten, kann die Rk. in folgender Weise verlaufen:



Die Wechselwirkung von einem *Alkalimetalloxyd* mit S führt aber zu ähnlichen Prodd.; nur fehlt SO_2 , daher ist auch die Annahme zulässig, bei der Rk. seien im Sulfat zwei Komponenten präexistent: Das Basenoxyd einerseits und SO_3 andererseits. — Die Erdalkalisulfate reagieren ähnlich, aber schwieriger wie die Alkalisulfate; auch *Kalk* wird von S bei heller Rotglut zu Sulfid, Polysulfid und Sulfat umgebildet. Es gelten hier also dieselben Gleichungen wie oben, für alle Fälle Gleichung I, dann kann aber die Rk. mit S sich hier zuvörderst auf das SO_3 und erst nachher auf das freigewordene Oxyd nach V. etc. erstrecken.

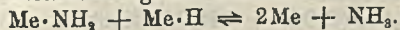
Bei den Schwermetallsulfaten, deren Basenoxyden ein hoher alkal. Wert abgeht, kann SO_2 nicht zurückgehalten werden, und das Metall hinterbleibt nur als Sulfid. (Me = Schwermetall.) $2\text{MeSO}_4 + 4\text{S} = 2\text{MeS} + 4\text{SO}_2$.

Wirkt aber das aus Sulfat (neben SO_2) gebildete Oxyd weiter auf das Sulfid ein, so entsteht das Metall; der Überführung in Sulfide widerstehen die Sulfate um so mehr, je unbeständiger ihre Sulfide gegenüber W. sind. Hingegen bilden sich die wasserbeständigen Sulfide aus folgenden Sulfaten sehr leicht: ZnSO_4 , MnSO_4 , CdSO_4 , HgSO_4 , Ag_2SO_4 , PbSO_4 , Ti_2SO_4 , NiSO_4 , CoSO_4 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 , $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Bi}(\text{SO}_4)_3$. Man kann die Wechselwirkung dieser Sulfate mit S einerseits zur *Darstellung von schwefliger Säure*, andererseits zur Darstellung der betreffenden *Metallsulfide* ausnutzen. — Zur *Darstellung von Metallen* eignen sich (siehe oben) die Sulfate von *Wismut*, *Blei* und *Antimon*; ein Teil des natürlichen Sulfids wird zu diesem Zweck geröstet und dann mit dem unoxydierten zusammengeschmolzen. — Aus Uranylsulfat resultiert ein Oxyduloxyd, indem ein Oxyd entsteht, dieses teilweise desoxydiert wird und das höhere und niederere Oxyd dann sich kombinieren. Ferroxyd zerfällt unter pyrogenen Verhältnissen in Fe_2O_3 , SO_2 und SO_3 , und darauf ist wohl die Identität der Reaktionsprodd. bei Ferro- und Ferrisulfat zurückzuführen. Aus Chromsulfat entsteht schwarzes Chromsulfid, aus Cerosulfat rotbraunes Cerosulfid. (Monatshefte f. Chemie 27. 49—58. 30/1. 1906. [14/12.* 1905.] Czernowitz. Chem. Univ.-Lab. v. RICH. PRIBRAM.) BLOCH.

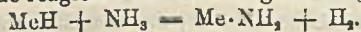
Otto Ruff u. Emil Geisel, *Über die Natur der sogenannten Metallammoniumverbindungen*. Die Frage, ob die bei der Einw. von Ammoniak auf die Alkali- u. Erdalkalimetalle entstehenden Prodd. als chemische Verb. oder als Lsgg. von Metall in NH_3 aufzufassen sind, ist seit Jahren, besonders seitens JOANNIS, zum Gegenstand von Unterss. gemacht und ist von genanntem Forscher bejät worden. Im ersten Teile ihrer Abhandlung zeigen die Vff. nun, daß die kupferroten Massen, welche beim Eindampfen ammoniakalischer Alkalimetalllsgg. erhalten werden, die sogenannten *Ammoniumverbindungen der Alkalimetalle*, keinesfalls chemische Verb. darstellen und keineswegs einheitliche feste Substanzen sind, vielmehr aus Metall und anhaftender flüssiger, gesättigter Lösung bestehen. Es gelang nämlich den Vff., unter Einhaltung der nötigen tiefen Temperaturen die „Metallammoniumverb.“ in Leinwandtüchern abzupressen, und dabei ging denn eine gesättigte Lsg. des Metalls in Ammoniak durch das Filter, während das Metall darin zurückblieb. In dieser Weise wurden Na-, K-, Li- und Rb-Ammonium behandelt. Der Rückstand im Innern des Tuches bestand bei Na und K aus einem kompakten Stück Metall, das nur oberflächlich noch von anhaftender Lsg. rötlich gefärbt war und beim Schneiden silberfarbene Schnittfläche zeigte. Bei Li war der Rückstand feinpulveriges, oberflächlich blau gefärbtes Metall. (Rb und Cä ließen sich nicht der Pressapparat entnehmen, ohne sofort samt dem Tuche anzubrennen.) Es wurden alsdann die durch das Filter geprefsten Lsgg. von Na, K und Li analysiert u. hierbei Zahlen erhalten, welche mit denen gesättigter Lsgg. genügende Übereinstimmung zeigten.

Wenn hiernach auch die Metallammoniumverb. von JOANNIS als Gemische von Metall und gesättigter ammoniakalischer Metalllsg. erkannt sind, so war damit die B. chemischer Verb. als Ursache der Löslichkeit der Metalle doch noch nicht ausgeschlossen. Um die Zahl der Möglichkeiten weiter einzuschränken, bestimmten die Vff. die Löslichkeit von K, Na, Li in verflüssigtem NH_3 innerhalb eines möglichst weiten Temperaturbereiches u. unter sorgfältiger Beobachtung des jeweiligen Bodenkörpers. Es trat jedoch bei keiner Temperatur an Stelle des metallischen Bodenkörpers eine neue Phase auf, die auf die B. einer neuen Verb. hätte schließen lassen, und auch die ermittelten Löslichkeitskurven wiesen nirgends auf das Auftreten einer solchen hin. Die Analyse der gesättigten Lsgg. gab folgende Werte: 1 Grammatom Kalium löst sich bei 0° in 4,74, bei -50° in 4,79, bei -100° in 4,82 Mol. NH_3 . 1 Grammatom Natrium löst sich bei $+22^\circ$ in 6,14, bei 0° in 5,87, bei -30° in 5,52, bei -50° in 5,39, bei -70° in 5,20, bei -105° in 4,98 Mol. NH_3 . 1 Grammatom Lithium löst sich bei 0 bis -80° in 3,93 Mol. NH_3 .

Im dritten Teile der Abhandlung erörtern die Vff. die Möglichkeit, ob sich bei der Auflösung der Alkalimetalle in fl. NH_3 etwa (in analoger Weise wie beim Schwefel) umkehrbare Rkk. abspielen, indem sich gleichzeitig eine Metall-Stickstoff-Verb. und eine Metall-Wasserstoff-Verb. bilden, welche beim Entfernen des NH_3 unter Rückbildung des Metalles reagieren könnten:



Jedoch gelang es auf keine Weise, für einen solchen Vorgang Anhaltspunkte zu gewinnen. Hinsichtlich der Beständigkeit der Metallammoniaklsgg. und der Metallhydride gegen verflüssigtes NH_3 ermittelten die Vff. folgendes: 1. Die Lsgg. aller Alkalimetalle in fl. NH_3 zers. sich beim Stehen bei Zimmertemperatur im Rohre mehr oder minder langsam unter Entw. von H und B. von Metallamid nach der Gleichung: $\text{MeNH}_3 = \text{MeNH}_2 + \text{H}$. Durch Temperaturerniedrigung wird der Vorgang stark verlangsamt, aber nicht aufgehoben, wie man durch Zusatz eines spezifischen Wasserstoffkatalysators, z. B. Platinasbest, erkennbar machen kann. 2. Alle Alkalimetallhydride reagieren mit verflüssigtem NH_3 im Sinne der Gleichung:



Die Hydride des Cs, Rb, K zers. sich schon beim F. des NH_3 (-78°), NaH erst gegen -40° , LiH bedarf selbst bei gewöhnlicher Temperatur mehrerer Tage, ehe es völlig in Amid verwandelt ist. Von den Amiden selbst sind diejenigen des Cs, Rb, K reichlich l., die des Na und Li swl. in NH_3 .

Nachdem die Vf. die Lsgg. der Alkalimetalle in fl. NH_3 als wirkliche Lsgg. erkannt haben, können sie aus dem von JOANNIS mit seinen „Kalium- u. Natrium-Ammonium-Verbb.“ in ammoniakalischer Lsg. ausgeführten Molekulargewichtsbest. den Schlufs ziehen, dafs die Lsgg. die Molekeln Na_2 u. K_2 zu nicht merklich dissoziiertem Betrage enthalten; somit ist die übliche Annahme von der Einatomigkeit der Alkalimetalle, wie sie aus ihren Atomwärmern erschlossen wurde, für deren Lsgg. nicht gültig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 828—43. 10/3. [20/2.] Danzig. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Otto Buff u. Otto Johannsen, *Über die Gewinnung von metallischem Lithium*. Die elektrolytische Gewinnung gröfserer Mengen metallischen Lithiums ist nicht leicht, sie gelingt gut nach der folgenden Methode: Als Zersetzungszelle dient ein Kupfergefäfs nach MUTHMANN, in welchem das Li-Salz durch den Lichtbogen eingeschmolzen wird. Die Anode besteht aus Retortengraphit, die Kathode aus zwei 4 mm starken Eisendrähnen. Wenn bei 10 Volt Spannung und 100 Amp. Stromstärke elektrolysiert wird, so kann das an der Kathode sich abscheidende Metall von Zeit zu Zeit mit flachen Eisenlöffeln herausgehoben und von der rasch erstarrenden Schmelze abgegossen werden. Als Elektrolyten verwendet man zweckmäfsig Lithiumbromid mit einem Zusatz von 10—15% Lithiumchlorid. Dann beträgt die Stromausbeute 80% der Theorie. Die Reinigung des Metalls geschieht nach dem von BORCHERS („Elektrometallurgie“, S. 26) angegebenen Verf. Als Verunreinigung wurde nur 0,17% Na gefunden. Der F. wurde in Übereinstimmung mit BUNSEN zu 180° gefunden. (Z. f. Elektrochemie 12. 186—88. 9/3. [12/2.] Danzig. Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule.) SACKUR.

C. N. Pahl, *Neue Untersuchungen über Barium-, Strontium- und Bleipyrophosphat*. Vf. stellt folgende Salze dar: 1. $\text{Ba}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ (amorph, schmilzt nicht beim Glühen). 2. $\text{Ba}_2\text{H}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_8 + 9\text{H}_2\text{O}$ (wie oben). 3. $\text{Ba}_7\text{H}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ (wie oben; steht Salz 2. mit $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lsg. oder wird damit gekocht, so erhält man Salz 3., aber kristallinisch). 4. $\text{Ba}_5\text{H}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_8 + 5\text{H}_2\text{O}$ (körnig-kristallinisch, schmilzt nicht beim Glühen). 5. $\text{Ba}_{11}\text{H}_8(\text{P}_2\text{O}_7)_8 + 12\text{H}_2\text{O}$ (warzenförmig, anscheinend regulär; schmilzt nicht beim Glühen). — 1. $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (anfänglich gelatinös, dann unter Volumenverminderung körnig, schmilzt nicht beim Glühen). 2. $\text{Sr}_{18}\text{H}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_{10} + 5\text{H}_2\text{O}$ (auch mit 20 u. mit 18 H_2O erhalten, wie oben). 3. $\text{Sr}_7\text{H}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_8 + 12\text{H}_2\text{O}$ (auch mit 8 u. 3 H_2O erhalten). [Mit 12 H_2O mkr. Kristalle (regulär?), mit 8 H_2O amorph, mit 3 H_2O körnig]. — 1. $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$ (amorph, später kristallinisch; schmilzt leicht und erstarrt kristallinisch). 2. $\text{Na}_3\text{Pb}(\text{P}_2\text{O}_7)_8 + 5\text{H}_2\text{O}$ (feine, mkr. Nadeln, sonst wie oben). 3. $\text{K}_6\text{Pb}_{11}(\text{P}_2\text{O}_7)_7 + 8\text{H}_2\text{O}$ (wie oben). 4. $\text{K}_2\text{Pb}_{18}(\text{P}_2\text{O}_7)_7 + 3\text{H}_2\text{O}$ (vierseitige Tafeln, sonst wie oben). 5. $\text{Na}_5\text{Pb}_{13}(\text{P}_2\text{O}_7)_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ (wie oben). 6. $\text{Pb}(\text{OH})_2 + 3\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ (schmilzt leicht u. erstarrt kristallinisch). (Arkiv för Kemi 2. I. Nr. 6. 1—8. 31/3. [8/2.] 1905.) W. A. ROTH-Berlin.

Arthur Morley u. G. A. Tomlinson, *Überbelastung durch Dehnung und Erholung von Aluminium, Kupfer und Aluminiumbronze*. Belastet man einen Metalldraht bis zu einem bestimmten Gewicht, so tritt eine Streckung ein, die nach Aufheben der Belastung rasch verschwindet. Oberhalb eines Grenzwertes der Dehnung jedoch tritt erst eine langsame u. allmähliche Wiederherstellung des ursprünglichen Zustandes ein. Diese „elastische Grenze“, d. h. das Maximalgewicht, bis zu welchem

die Streckung reversibel verläuft, ist bei den meisten harten Metallen beträchtlich groß, bei Kupfer und Aluminium jedoch nicht. Die Vff. untersuchen den Betrag der zurückbleibenden Dehnung bei Al, Cu und Al-Bronze u. die Geschwindigkeit, mit der sie wieder verschwindet unter Variation der Belastung, der Zeit, während welcher diese einwirkt, und der Temperatur. (Philos. Mag. [6] 11. 380—92. März.)

SACKUR.

Paul Speier, *Über die Selbstentzündung von Zinkstaub (Poussière)*. Selbstentzündung von Zinkstaub kann dann eintreten, wenn feuchtes Material mit Luft in Berührung kommt. Bei gehöriger Verpackung in starke Fässer ist Selbstentzündung ausgeschlossen; auch beim Eintreten von W. ist ohne Luftzutritt eine Gefahr unmöglich. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 53. 39—41. 20/1. Breslau.)

BLOCH.

I. Bellucci und E. Clavari, *Über das höhere Oxyd des Nickels*. (Kurzes Ref. nach Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 234; C. 1905. II. 1156. Vergl. auch BAUBIGNY, S. 325 u. 644.) Das aus den Nickelolsgg. mit den verschiedenen Oxydationsmitteln erhaltene *Nickelhydroxyd* besitzt einen je nach der Natur der verwandten Oxydationsmittel verschiedenen Oxydationsgrad. In der folgenden Tabelle sind die Grenzwerte angegeben, innerhalb deren die Zahlen für O bei Anwendung der verschiedenen Oxydationsmittel schwanken, Ni = 10 gesetzt:

Oxydationsmittel	in der Wärme	bei gewöhnlicher Temperatur	bei 0°
Kaliumpersulfat	14,6—14,8	13,6 —16,42	16,4 —16,45
Kaliumhypochlorit	14,8—15,8	15,6 —15,7	17,56—17,91
Brom	15,4—17,09	16,38—17,46	18,28—19,07
Kaliumhypobromit	14,7—17,0	16,4 —16,8	—
Elektrolytisches Chlor	—	15,2 —15,6	—

Man erreicht einen weit höheren Oxydationswert, wenn man die Nickelolsg. mit Carbonat alkal. macht statt mit KOH, u. wenn man die Ndd. statt mit W. mit K_2CO_3 wäscht. Vff. verweisen noch auf neuere, während des Druckes ihrer Arbeit erschienene Unterss. von ZEDNER (S. 17) hin, die im Widerspruch zu ihren eigenen Verss. stehen, nach denen die Existenz eines Oxyds, Ni_2O_3 , in keiner Weise bewiesen erscheint. (Gaz. chim. ital. 36. I. 58—106. 28/2. 1906. [26/6. 1905.] Rom. Allgem. chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Breslau.

John Landin, *Radium in Schweden*. (Arkiv för Kemi 2. I. Nr. 2. 1—7. — C. 1905. II. 1661.)

W. A. ROTH-Berlin.

A. Chilesotti, *Über die elektrolytische Reduktion der Molybdänsäure in saurer Lösung. II. Über das elektromotorische Verhalten der Molybdänlösungen bei verschiedenen Reduktionsstufen*. (cf. S. 1084.) Das Auftreten einer neuen, tieferen Reduktionsstufe des Molybdäns muß sich durch eine sprunghafte Änderung des Potentials an der Kathode der elektrolytisch reduzierten Molybdänsäurelösung kenntlich machen. Als Kathode diente Pt, dessen Potentialdifferenz gegen die n. Kalomel-elektrode nach dem Kompensationsverf. gemessen wurde. Die Lsg. wurde während der ganzen Dauer der Elektrolyse an H_2 gesättigt gehalten. Trägt man die zur Titration verbrauchte Menge $KMnO_4$ als Abszisse, die EMK. der Kathode in absoluter Zählung als Ordinate auf, so verläuft die Kurve in 3,5%ig. MO_3 -Lsg. in 9-n. HCl kontinuierlich von -1,025 Volt -0,8, springt aber dann plötzlich auf -0,49 Volt, bei einer Zus., welche der Reduktion der MO_3 zu einer fünfwertigen Verb. entspricht. Diese scheint also das erste Reduktionsprod. der Molybdänsäure

zu sein. Dann bleibt das Potential während der weiteren Reduktion fast konstant, bis es kurz vor Beendigung derselben plötzlich von $-0,45$ auf $0,40$ Volt springt. Für das Auftreten vierwertigen Molybdäns liegen demnach keine Anzeichen vor. In 4-n. HCl ist das Potential durchweg nach der positiven Seite verschoben, d. h. die Lsgg. haben stärkere Reduktionskraft. Der erste Sprung liegt wieder bei der Zus. der fünfwertigen Verb., der zweite jedoch schon bei einer 3,5-wertigen. Es ist jedoch nicht notwendig, das Auftreten einer Verb. M_2O_7 anzunehmen, da in noch verdünnterer (2,7-n.) HCl der zweite Knickpunkt verwischt ist, u. die Kurve stetig ansteigt. Offenbar wird die Diskussion dieser Kurven durch die verschieden starke Ionenbildung der einzelnen Wertigkeitsstufen und ihre ungleiche Komplexbildungstendenz erschwert. Auch die Farbdifferenzen in der konz. und verd. Salzsäure deuten auf solche Unterschiede hin. Möglicherweise gibt es beim Molybdän ebenso wie beim Chrom zwei verschiedene isomere Trichloride, deren Lsgg. purpurrot und grün sind. Ob auch Verbb. des zweiwertigen Molybdäns während der Reduktion entstehen, ist noch nicht als sichergestellt zu bezeichnen. (Z. f. Elektrochemie 12. 173—83. 9/3. Elektrochem. Lab. des Ro. Museo Industriale Italiano di Torino.)

SACKUR.

W. Nernst und H. v. Wartenberg, *Über den Schmelzpunkt des Platins und Palladiums*. Luftthermometrisch (in einer N_2 -Atmosphäre) läßt sich der F. von Pt u. Pd messen, wenn man in einem Ir-App. arbeitet; doch stehen der Ausführung der Verss. praktische Schwierigkeiten entgegen. Die Vff. arbeiten mit dem WANNERschen Pyrometer. Als schwarzer Körper dient ein mit Eisenoxyd geschwärztes Magnesiaplättchen, das den Querschnitt eines Ir- (oder Platiniridium-)Ofens ausfüllt. Hinter dem Plättchen befindet sich der Pt-Draht, von zwei Ir-Drähten gehalten u. durch ein Zirkonröhrchen gegen Zerstäuben des Ir geschützt. Es wird das Mittel genommen zwischen den Pyrometertemperaturen, bei denen der betreffende Metalldraht einen sehr schwachen Strom gerade noch leitet, und bei denen er durchgeschmolzen ist. Im Mittel finden die Vff. den F. des Au bei 25,9, den des Pt bei 42,4 Wannergraden (letzteren mit einer eingeschalteten Rauchglasplatte gemessen). Aus der Eichung mit Au ergibt sich als F. des Pt 1777° . Die Einstellungen des Wannerpyrometers sind sehr genau. Das Instrument wird sorgfältig durchgeprüft, indem die Lichtintensitäten durch rotierende Sektoren melsbar geschwächt werden. Es ergibt sich, daß die Intensität bei dem benutzten Instrument proportional $Ag^2 0,995\alpha$ ist; ebenso wird die Schwächung durch das Rauchglas bestimmt. Aus dem WIEN-PLANCKschen Gesetz folgt, daß nach den Messungen der F. des Pt 1744° ist ($F_{Au} = 1064^\circ$). Nach einer zweiten Versuchsreihe, bei der Au, Pt, Pd, Au hintereinander geschmolzen werden, entsprechen die FF. folgenden Wannergraden: Au = 26,5 (1064°), Pt = 43,2 (1745°), Pd = 25,2 (1541°). Die Unsicherheit beträgt bei Pt ca. 5° , beim Pd ca. 3° , wobei angenommen ist, daß die Strahlungskonstante ($14\ 600$) auf $\frac{1}{3}\%$ sicher bekannt ist. Die Angaben anderer Forscher bezüglich des F. von Pd stimmen mit den Angaben der Vff. ziemlich gut überein (1535 — 1549°), während für das Pt bisher stets kleinere Zahlen (1710 — 1729°) angegeben wurden. — Zum Schluss geben die Vff. einige Winke für die Benutzung des Wannerpyrometers. (Ber. Dtsch. phys. Ges. 4. 48—58. 28/2. [29/2*.] Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Berlin.

Richard Möhlau, *Notiz über Doppelsalze des Palladichlorids mit cyclischen Nitrilen*. Beim allmählichen Vermischen der Lsg. des Nitrils in der zehnfachen Gewichtsmenge konz. HCl u. einer mit Cl_2 gesättigten 10% ig. wss. Lsg. von $PdCl_2$ im Verhältnis von 2 Mol. einsäuriger Base zu 1 Mol. $PdCl_2$ entstehen rote bis gelbe Ndd. von Doppelsalzen. *Palladichloridpyridinchlorhydrat*, $PdCl_4 \cdot 2C_5H_5N \cdot HCl$,

zinnoberröte Prismen. — *Palladichlorid-o-phenylpyridinchlorhydrat*, $\text{PdCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{HCl}$, goldgelbe Blättchen. — *Palladichloridchinolinchlorhydrat*, $\text{PdCl}_4 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$, meunigrote Prismen. — *Palladichlorid- α -methylchinolinchlorhydrat*, $\text{PdCl}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N} \cdot \text{HCl}$, zinnoberröte Prismen. — *Palladichlorid-o-phenylchinolinchlorhydrat*, $\text{PdCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{HCl}$, orange Prismen. — *Palladichloridbenzothiazolchlorhydrat*, $\text{PdCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{CH} \cdot \text{HCl}$, orangeröte Prismen oder Blättchen. Die tertiären Alkaloidbasen, *Chinin*, *Morphin*, *Atropin*, bilden unter denselben Bedingungen gelbe Ndd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 861—63. 10/3. [26/2.] Dresden.)

MEUSSER.

Andrew Gray, *Über Heusters magnetische Legierungen von Mangan, Aluminium und Kupfer*. Von einer von HEUSLER erhaltenen Probe einer Legierung von 16% Mn, 8% Al, wenig Pb und dem Rest Cu wurden nach einer geeigneten mechanischen Vorbehandlung nach der magnetometrischen Methode Magnetisierungskurven aufgenommen. Die Legierung zeigte sich zunächst fast gar nicht magnetisch. Nach dem Erhitzen auf 400° und langsamer Abkühlung wurden sie jedoch magnetisch; es ergab sich, daß eine Erhitzung auf 340° den stärksten Magnetismus hervorruft. Die Magnetisierungskurve zeigt starke Hysterese an. Abkühlung auf die Temperatur der fl. Luft zeigt nur geringe Wrkg., vielleicht im Sinne einer Vergrößerung der magnetischen Suszeptibilität. Starkes Klopfen bei gewöhnlicher Temperatur vermindert den Magnetismus nicht, doch tritt eine solche beim Abschrecken der auf 400° erhitzten Legierung durch kaltes W. ein. Gleichzeitig weist die Oberfläche Sprünge und Risse auf. Wird diese abgeschreckte und nicht magnetische Probe in fl. Luft gebracht, so wird sie bei der tiefen Temperatur magnetischer, als sie es vorher war, zeigt jedoch nur eine geringe Hysterese. Bei der Erwärmung auf Zimmertemperatur kehren die ursprünglichen magnetischen Eigenschaften wieder. Die Mikrostruktur dieser Legierungen läßt sich durch Ätzen mit Ammoniak gut erkennen. Die Unters. wird fortgesetzt. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie A. 256—59. 6/3. [25/1.*] Glasgow. Phys. Inst. d. Univ.) SACKUR.

K. Friedrich, *Blei und Arsen*. IV. (Vgl. S. 1086.) Vf. arbeitete für Legierungen aus chemisch reinem Pb u. aus As (Glührückstand 0,23%) mit einem Gehalt von 0—34,4% As das Schmelzdiagramm aus. Da während des Abkühlens schon im fl. Zustande Entmischung eintritt, so ist es unmöglich, für das Schmelzdiagramm in allen seinen Teilen den wahren Verlauf anzugeben. Es ist aber mit Sicherheit anzunehmen, daß das Diagramm in seiner wahren Gestalt aus einer eutektischen Geraden und zwei auf ihr sich schneidenden Kurvenstücken bestehen wird. Die eutektische Gerade liegt bei 292°, es muß dahingestellt bleiben, ob sie lückenlos verläuft. Das eine kürzere Kurvenstück setzt beim Erstarrungspunkt des reinen Bleies ein. Durch Zusatz von As wird der Beginn der Kristallisation des Pb zunächst herabgedrückt, um später bei höheren As-Gehalten wieder anzusteigen. Der eutektische Punkt dürfte bei einer Konzentration von etwa 2,5—3% As zu suchen sein. Da ein Abfallen oder Horizontalwerden des nach der Arsenreihe gerichteten Kurvenstückes nicht beobachtet und nur eine eutektische Gerade nachgewiesen werden konnte, so können sich keinesfalls die Verb. Pb_2As , Pb_3As_2 , Pb_4As_3 , PbAs oder Pb_2As_3 aus der Schmelze ausscheiden. Ebensowenig können, wie besondere Verss. zeigten, bei der Schmelzung unter einer Boraxdecke die Verb. Pb_3As_4 , Pb_4As_5 oder Pb_5As vorgelegen haben (DESCAMPS, C. r. d. l'Acad. des sciences **86**. 1065). Wo die Kurve ihr Maximum erreicht, resp. welche Zus. dem auf der Arsenseite sich ausscheidenden Körper zuzusprechen ist, war nicht zu ermitteln. Die Zahlen von HEXCOCK u. NEVILLE (J. Chem. Soc. London **61**. 1892) zeigen mit

den hier gefundenen gute Übereinstimmung. Die mikroskopische Unters. bestätigte die auf theoretischem Wege gezogenen Schlusfolgerungen.

Zur notwendigen Best. der Zeitintervalle bei sehr rascher Abkühlung der Schmelzen bediente sich Vf. eines wie die ganze Anordnung im Original beschriebenen *Chronographen* von RICHARD FRÈRES in Paris. Unmöglich erwies es sich, durch die Analyse auch nur einen annähernd richtigen Wert für den Durchschnittsgehalt der Legierungen zu ermitteln; dieser wurde nach einem im Original angegebenen Verf. für die einzelnen Schmelzen berechnet. — Aus dem Schmelzdiagramm ist auch zu sehen, daß Pb u. As durch einen Ausschmelzprozess niemals vollständig voneinander getrennt werden können. Die Grenze, wo eine Trennung überhaupt erst möglich wird, liegt bei 2,5–3,0% Arsen; die Trennung des Pb von der eutektischen Legierung ist wegen der Nähe der FF. sehr schwer durchführbar. — Der größte Teil (ca. 75%) des im Werkblei vorhandenen As geht ins Saigerblei über. Der Rest bleibt in Form schwerfl. Verbb. mit Co, Ni u. Cu in den Saigerdörnern zurück. (Metallurgie 3. 41–52. Freiburg i/S. Metallograph. Lab. d. Bergakad.) BLOCH.

Rudolf Vogel, Über Gold-Zink-Legierungen. Weil das Zn sich sehr leicht bei den anzuwendenden Temperaturen oxydierte, u. bei stärkerem Erhitzen von Metallmengen, deren Au-Gehalt 30% überschritt, eine sehr heftige Rk. auftrat, so wurde zunächst in einem kleinen englischen Tiegel das Zn mit dem Gebläse erhitzt, wobei ein CO₂-Strom eingeleitet wurde. Sobald das Zn anfang zu schmelzen, wurde die Luftzufuhr des Gebläses vermindert und die abgewogene Menge Au als 1 mm starker Draht unter Umrühren eingetragen. Hierbei stieg die Temperatur beträchtlich. Nun wurde das Thermoelement eingeführt, der CO₂-Strom abgestellt und die Schmelze mit fein gepulverter Holzkohle bedeckt.

I. Zustandsdiagramm. In einer Tabelle des Originals sind die nach der Methode TAMMANNs verwerteten, ermittelten Resultate zusammengestellt. Die Schmelzkurve setzt sich nach dem Diagramm aus den Ästen vom F. des Au *A B*, *B C*, *C D*, *D E*, *E F*, *F G* zusammen mit den charakteristischen Punkten *B* bei 14% Zn, dem Maximum *C* bei 25%, sowie 3 Knicken, *D*, *E*, *F*, bei 35, 77, 88,5% Zn. Zu *B*, *D*, *E*, *F* gehören eutektische Horizontale. Dem Maximum *C* auf der Schmelzkurve entspricht die Verb. AuZn. Die Legierungen mit 0–25% Zn bilden zwei durch eine Lücke (von 12,5–16%) getrennte Reihen von Mischkristallen. Innerhalb dieser Lücke zerfällt die Schmelze bei 670° in ein eutektisches Gemenge der beiden gesättigten Mischkristalle. Die Legierungen zwischen 25–31% enthalten Mischkristalle mit 31% Zn. Dem Punkt *D* entspricht die Verb. Au₃Zn₅ mit 35,59% Zn. Bei der Temperatur der zu *E* gehörenden eutektischen Horizontalen bildet sich eine dritte Verb., AuZn₃ (ca. 486°). Längs des Kurvenastes *E F* scheidet sich die Verb. primär aus der Lsg. ab. Wenn die Temperatur auf 438° gesunken ist, wird das Gleichgewicht wieder nonvariant, indem ein gesättigter Mischkristall *F*, 81% Zn entsprechend, gebildet wird.

II. Die Struktur der Legierungen entspricht nach den mkr. Unterss. dem aus dem Diagramm gezogenen Folgerungen. Die Schlißflächen mußten mit Königswasser oder mit HNO₃ angeätzt werden. Vgl. die Abbildungen im Original. Die goldreichen, gelbgrünen Legierungen (0–12% Zn) sind etwa so hart wie reines Au, nicht spröde. Zwischen 16 und 31% Zn zeigen die Legierungen körnigen bis glasigen Bruch von rötlicher Färbung. Legierungen mit über 31% Zn sind infolge Anwesenheit der Kristalle Au₃Zn₅ hart und spröde, ritzen Gußstahl. Die Sprödigkeit scheint in den Verbb. zwischen 35 und 61% Zn noch erhöht zu sein. Diese Legierungen besitzen glänzende, glasige Bruchflächen von silberweißer Farbe und

großer Polierbarkeit. Mit wachsendem Zn-Gehalt nimmt die Sprödigkeit wieder ab. (Z. f. anorg. Ch. 48. 319—32. 3/3. [11/1.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem.)
MEUSSER.

Rudolf Vogel, Über Gold-Kadmium-Legierungen. Im Anschluss an vorstehende Arbeit wurden die Legierungen des Au mit Cd untersucht (vgl. auch Z. f. anorg. Ch. 45. 11; C. 1905. I. 1633 und Z. f. anorg. Ch. 46. 60; C. 1905. II. 746). Die F.-Kurve der Au-Cd-Legierungen sinkt von reinem Au geradlinig bis zu einem Knickpunkt *B* bei 623° (30% Cd). Ein zweiter Knickpunkt *C* liegt bei 493° (63% Cd). Die Kurve fällt dann steiler zu dem eutektischen Punkt *D* bei 303° (87% Cd) und steigt dann wenig zu dem höher liegenden F. des reinen Cd. Die Schmelzen von 0—18% Cd scheiden kein reines Au, sondern Mischkristalle ab, deren Endglied 18% Cd entspricht. Bei wachsendem Gehalt an Cd kristallisiert aus der Schmelze eine Verb. der Zus. Au_2Cd_3 mit 30,07% Cd. Von dort ab kristallisieren bei Vergrößerung des Cd bis 51% Mischkristalle. Von 51—63% Cd bildet der gesättigte Mischkristall (51% Cd) das primäre Ausscheidungsprod., während sich sekundär aus der restierenden Leg. bei 492° eine zweite Verb. AuCd_3 , welche von MYLUS und FROMM schon auf anderem Wege erhalten wurde, abscheidet. Diese bildet mit den Cd-reicheren Schmelzen keine Mischkristalle, aber bei 303° in der Zus. des Punktes *D* mit reinem Cd ein Eutektikum. Da die Konzentrationen der Verb. Au_2Cd_3 und AuCd_3 nahezu mit den Schnittpunkten der Kurvenäste *A B*, *b B C*, bzw. *B C* und *c C D* (vgl. Original) zusammenfallen, so werden die 3 theoretisch möglichen Fälle für diese Erscheinung diskutiert und nachgewiesen, dass es sich sehr wahrscheinlich um ein nonvariantes Gleichgewicht mit nur einer Kristallart handelt, wobei die Verb. gerade mit dem Punkt *b* zusammenfällt.

Die Struktur der Legierungen war Gegenstand einer mkr. Unters. u. bestätigte die Resultate der thermischen Analyse. Die Schlißflächen wurden, je nach dem Cd-Gehalt, mit Königswasser oder HNO_3 behandelt. Die Härte der Legierungen ist am größten bei einem Gehalt von 18—30 u. 51—63% Cd. Die Sprödigkeit scheint am größten bei Legierungen mit 51—63% Cd. (Z. f. anorg. Ch. 48. 333—46. 3/3. [11/1.]
MEUSSER.

Organische Chemie.

Ernst Hartmann, Über Ozonide. Sammelreferat der Arbeiten über die Wirkung des Ozons auf organische Verb. (Naturw. Rundsch. 21. 93—94. 22/2.) BLOCH.

L. Rosenthaler, Notiz über die beim Mischen von Chloroform und Äther eintretende Temperaturerhöhung. Beim Zusammenmischen von absol. CH_2Cl_2 und absol. Ä. von gleicher Temperatur (15°) stieg letztere um 12—15°, beim nochmaligen Zusatz einer der beiden Fl. zu dem wieder abgekühlten Gemisch um 2—6°. Auch Bromoform und Ä. gaben eine kleine Temperaturerhöhung. Letztere wird wahrscheinlich dadurch verursacht, dass sich durch Addition Verb. bilden, welche vierwertigen O enthalten, wie z. B. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CCl}_2)\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{H})$. (Arch. der Pharm. 244. 24—25. 13/3. [15/1.] Straßburg i/E. Pharmaz. Inst. der Univ.)
HAHN.

Louis Henry, Über die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Isobutylenoxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O} \cdot \text{CH}_2$. Das Isobutylenoxyd, Kp. 51—52°, entsteht durch Einw. von pulverisiertem KOH auf α -Isobutylenchlorhydrin, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, dieses wiederum durch Einw. von CH_3MgBr auf Monochloraceton oder Monochloressigester. — Dieses Isobutylenoxyd verbindet sich unter starker Wärmeerw. mit HCl (Gas oder konz.

wss. Lsg.) zum β -Isobutylchlorhydrin, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$. Beide Chlorhydrine bilden farblose, etwas dickliche Fl. von angenehmem Geruch, die sich in physikalischer u. chemischer Beziehung deutlich voneinander unterscheiden. Das β -Chlorhydrin sd. bei 132 — 133° , das α -Chlorhydrin bei 126 — 128° , die korrespondierenden Chloracetine bei 160 — 161° , bezw. 153 — 154° . Das α -Chlorhydrin schm. bei -20° , das β -Chlorhydrin erstarrt dagegen in einer Kältemischung aus CO_2 und Ä. nicht. Beide Chlorhydrine sind in k. rauchender HCl l.; bei 60° scheidet die Lsg. des α -Chlorhydrins Isobutylchlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, Kp. 108 — 109° , ab, während das β -Chlorhydrin bei dieser Temperatur abgesehen von einer kleinen Menge Äther, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CCl}(\text{CH}_3)_2$, die sich gebildet hat, unverändert bleibt. In einem Gemisch aus 1 Vol. konz. HNO_3 und 2 Vol. H_2SO_4 löst sich das α -Chlorhydrin einfach auf, während das β -Chlorhydrin unter diesen Bedingungen in den Salpetersäureester, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{NO}_2$, übergeht. Durch ein Gemisch aus gleichen Vol. gewöhnlicher und rauchender HNO_3 wird das α -Chlorhydrin gel., in der Kälte aber kaum angegriffen, das β -Chlorhydrin dagegen bereits in der Kälte unter Entw. nitrosor Dämpfe oxydiert, vermutlich zu Chlorisobuttersäure. NaNO_2 verwandelt das β -Chlorhydrin in Ggw. verd. H_2SO_4 in den nicht destillierbaren Salpetersäureester, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{NO}$, was beim α -Chlorhydrin nicht der Fall ist. Das α -Chlorhydrin sd. endlich unter n. Druck unzers., während das β -Chlorhydrin bei der Dest. einen geringen HCl -Verlust erleidet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 493—97. [26/2.*]) DÜSTERBEHN.

E. Jungfleisch u. M. Godchot, Über die l-Milchsäure. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 56. 203; 140. 719; C. 1904. II. 586. 641; 1905. I. 1138.) Zur Darst. der l-Milchsäure verwandelt man zunächst das reine Chininsalz, wie dies beim d-Laktat (l. c.) angegeben ist, in das Zn-Salz, hält aber während der ganzen Operation die Fl. auf etwa 0° u. vermeidet peinlich jeden Überschuss an $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und scheidet alsdann aus dem Zn-Salz die freie S. ab. Trotz dieser Vorsichtsmaßregeln enthalten die ersten Kristalle des Zn-Salzes stets eine gewisse Menge des rac. Laktats; die beiden Formen werden durch fraktionierte Kristallisation getrennt. Das reine Zn-Salz der l-Milchsäure gleicht in Aussehen u. Löslichkeit sehr dem Zn-Salz der d-Säure. Das $[\alpha]_D$ der wss. Lsg. des l-Zinklaktats nimmt mit der Verdünnung stark zu; 5, 2,5, 1,25 u. 0,512% ig. Lsgg. zeigten $[\alpha]_D^{19}$ von $+5^\circ 66'$, $+8^\circ 00'$, $+10^\circ 00'$ u. $+12^\circ 5'$. — Um die l-Milchsäure in kristallinischer Form zu erhalten, dunstet man die wss. Lsg. im Vakuum bei 30° bis zur Gewichtskonstanz ein, schmilzt den Sirup sofort in eine Röhre ein und kühlt ihn mehrere Tage auf -10° ab. Die sich abscheidenden prismatischen Blättchen sind äußerst hygroskopisch und schm. bei etwa 26 — 27° . Die wss. Lsg. der l-Milchsäure dreht nach links, u. zwar nimmt das Drehungsvermögen mit steigender Verdünnung ab; Lsgg. von 4,856, bezw. 2,428 g sehr reiner, sirupöser l-Milchsäure in 100 ccm W. zeigten das $[\alpha]_D^{12}$ $-2^\circ 90'$, bezw. $2^\circ 25'$, eine Lsg. von 1,2371 g kristallisierter l-Milchsäure in 100 ccm k. W. unmittelbar nach der Auflösung das $[\alpha]_D$ $-2^\circ 26'$. Der letztere, anscheinend zu hohe Wert findet darin seine Erklärung, daß die sirupöse l-Milchsäure eine geringe Menge der stark nach rechts drehenden l-Laktylmilchsäure enthalten hat. Wie die d- und rac.-Milchsäure kondensiert sich auch die l-Milchsäure in konz. wss. Lsg. zu Laktylmilchsäure, welche durch h. W. zum großen Teil wieder zerlegt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 515—18. [26/2.*]) DÜSTERBEHN.

M. Z. Jowitschitsch, Zu den Synthesen der Acetessigesterderivate. Die Verluste bei der Darst. des Chloroximidoessigesters (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 151; C. 1902. II. 411) aus NaNO_2 , HCl und Isonitrosoacetessigester in HNO_3 -Lsg. führte der Vf. auf die Einw. des bei der Rk. sich bildenden Chlors auf die Isonitroso-

verb. und die Unlagerung der intermediär entstehenden Essigesternitrolsäure in das Hyperoxyd des Diisonitrosobernsteinsäureesters zurück. Der Vf. hat jetzt ein Verf. gefunden, nach welchem die Nitrolsäure frei von dem öligen Hyperoxyd fast quantitativ gewonnen wird. — Läßt man auf 1 Mol.-Gew. des aus NaNO_2 und Acetessigester in HNO_3 -Lsg. dargestellten *Isonitrosoacetessigesters*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, 1 Mol.-Gew. HNO_3 (D. 1,15) einwirken, so erhält man, ohne daß sich Stickstoffoxyd entwickelt, unter Selbsterwärmung eine farblose Lsg., aus der sich nach dem Verdünnen mit W. die *Essigesternitrolsäure*, $\text{C}(\text{NO}_2)(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, durch Ä. ausschütteln läßt. — Fügt man zu der in der eben hinreichenden Menge Ä. gelösten Nitrolsäure überschüssige HCl (D. 1,2; verdünntere beeinträchtigt die Ausbeute) und extrahiert die mit W. verd. Lsg. mit Ä., so hinterbleibt beim Verdunsten desselben der *Chloroximidoessigester*, $\text{CCl}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, in quantitativer Ausbeute.

Nach dem bisherigen Darstellungsverf. des Chloroximidoessigesters wurde ein öliges Nebenprod. erhalten, das wohl größtenteils aus dem oben erwähnten Hyperoxyd bestand, nach dem Waschen mit W. aber stets die Halogenrk. zeigte. Da diese durch Halogensubstitutionsprodd. der Nitrolsäure und des Chloroximidoessigesters (Cl in der NOH-Gruppe) veranlaßt sein konnte, hat der Vf. Chlorgas auf diese Körper in wss. und äth. Lsg. einwirken lassen. Die Nitrolsäure gab unter diesen Bedingungen den Chloroximidoester neben dem erwähnten Hyperoxyd und nicht näher untersuchten Prodd. Der Chloroximidoester wurde bei der genannten Rk. größtenteils zerstört, wodurch die schlechten Ausbeuten der bisherigen Verff. an Chloresther erklärt sind. — Bei 15-stünd. Stehen seiner äth. Lsg. der Essigesternitrolsäure mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Br, entstand neben einem die Augen sehr heftig reizenden Öl der *Bromoximidoessigester*, $\text{CBr}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, der auch aus dem Chloresther in äth. Lsg. durch Brom erhalten wurde. Er kristallisierte aus Ä. oder Gasolin in kleinen, bei $85-86^\circ$ schm. Nadeln von äußerst brennendem Geschmack, war ll. in Ä. und Bzl., schwerer in W. und Gasolin, fast unl. in CS_2 . Mit AgNO_3 liefs sich aus ihm bei Ggw. von konz. HNO_3 alles Brom ausfällen. Mit Anilin gab er den *Phenylisonitrosoglykokollester*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Beim Kochen mit verd. HCl schied er Hydroxylamin ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 784—88. 10/3. 1906. [30/12. 1905.] Belgrad.) SCHMIDT.

C. Paal u. Erich Weidenkaff, *Über die Anwendung der Grignardschen Reaktion auf Aminosäureester*. Nachdem die Vf. bereits (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1686; C. 1905. I. 1534) über die Gewinnung von Diphenylöxyäthylamin, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{OH}$, aus Glykokollester u. Phenylmagnesiumbromid berichtet haben, wird jetzt die Rk. zwischen *Diäthylaminoessigester* u. *Äthylmagnesiumjodid*, bezw. *Phenylmagnesiumbromid* beschrieben. Die Rk. verläuft der früher beschriebenen analog. Der *Diäthylaminoessigester* wurde aus Bromessigester und Diäthylamin in äth. Lsg. erhalten; Kp_{40} $72-74^\circ$. — *Diäthylöxyäthyläthylamin*, *Diäthylaminomethyläthylcarbinol*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{OH}$, ist ein farbloses Öl, Kp . ca. 190° , Kp_{35} 80 bis 85° , mischbar mit A., Ä., Essigester, Bzl., wl. in W. Saures Sulfat, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, Nadeln (aus Alkohol + Ä.), F. ca. $74-76^\circ$. Pt-Salz, $(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{ON} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$, rotbraune, säulenförmige Kristalle, F. $130-132^\circ$. Au-Salz, gelbe Nadeln (aus A. + Ä.), F. $112-114^\circ$, scheint die Zus. $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N} \cdot \text{HAuCl}_4$ zu haben, also einer durch Abspaltung von W. entstandenen Base zu entsprechen.

Diphenylöxyäthyläthylamin, *Diäthylaminomethyläthylcarbinol*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{OH}$, Kristallmasse, F. $47-49^\circ$, Kp_{40} 197° , wl. in Wasser, PAe., sonst ll. Chlorhydrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ON} \cdot \text{HCl}$, Blättchen (aus A. + Ä.), F. $166-167^\circ$, sl. in A., Ä. Pt-Salz, $(\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ON} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$, gelbrote Tafeln, F. $185-186^\circ$, ll. in h. W. und A.

Au-Salz, $C_{18}H_{23}ON \cdot HAuCl_4$, F. 125—126°, H. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 810 bis 813. 10/3. [16/2.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. der Univ.) PRAGER.

C. Hugh Neilson, *Inversion von Stärke durch Platinschwarz*. Stärke wurde, um sie zu sterilisieren, gekocht, dann gekochtes destilliertes W. zugefügt, um die Konzentration der Lsg. in einer bestimmten GröÙe konstant zu erhalten. Die Flasche, in der die Stärkelsg. und das Platinschwarz zusammen gekocht wurden, war ebenfalls sterilisiert. Das Gemisch wurde unter Verschluss bei 40° aufbewahrt. Zu gleicher Zeit wurde ein Kontrollversuch ohne Platinschwarz ausgeführt. Ab und zu wurden die Flaschen geschüttelt, um das Platinschwarz zu verteilen. Der gebildete Zucker wurde qualitativ und quantitativ nach der HAINESschen Methode (Modifikation der von PAVY angegebenen) bestimmt. Umgekehrt wurde die unveränderte Stärke mit LUGOLScher Lsg. nachgewiesen. Aus den Verss. des Vfs. geht hervor, daÙ Platinschwarz Stärke spaltet und wahrscheinlich Maltose liefert. Die Prodd. der Hydrolyse hemmen den weiteren Abbau. Je höher die Konzentration der Stärke war, um so langsamer wirkte das Platin. (Amer. Journ. of Physiology 15. 412—15. Physiol. Depart. of St. Louis Univ.) ABDERHALDEN.

Nora Renouf, *Die Konstitution von Dihydro-laurolen und Dihydroisolaurolen; zwei Kohlenwasserstoffe abzuleiten von gewissen Kampferderivaten*. (Pharmaceutical Journal [4] 22. 157—61. 17/2. 252—54. 3/3. [13/2.*] London. — C. 1906. I. 332 und 907.) LEIMBACH.

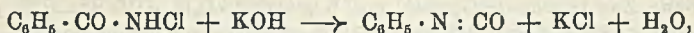
M. B. Thomas und H. O. Jones, *Eine Reihe optisch-aktiver Stickstoffverbindungen, welche die Allylgruppe enthalten*. In Fortsetzung ihrer früheren Verss. (Proc. of the Cambridge Philos. Soc. 13. 33; C. 1905. I. 926) über Zusammenhang von Konstitution und optischer Aktivität untersuchen die Vff. folgende Salze einer zusammenhängenden Serie optisch-aktiver Stickstoffderivate zum Vergleich der optischen Aktivität des basischen Ions. Die Auflösung der Verbb. in ihre optisch-aktiven Komponenten geschah nach der Methode von POPE und PEACHEY. Die Werte beziehen sich auf verd. wss. Lsg. bei 15°. Die Werte für die Ionen nehmen mit steigender Temperatur etwas ab:

Base	F. des Jodids	Salz	F. des Salzes	Lösungsmittel	$[M]_D$ für das Salz	$[M]_D$ für das basische Ion
Phenylmethylallyl-äthylammonium	—	d-Bromkampfer-sulfonat	138—139°	Aceton	+291°	+14°
Phenylmethylallyl-propylammonium	110°	„	169—170°	„	+381,5°	+104,5°
Phenylmethylallyl-isopropylammonium	172°	d-Kampfer-sulfonat	167—168°	Aceton + Toluol	—49,3°	—102°
Phenylmethylallyl-isobutylammonium	143°	„	173°	Aceton	—6,26°	—58°
Phenylmethylallyl-isoamylammonium	135°	„	155°	Methylal	+33,5°	—18,2°

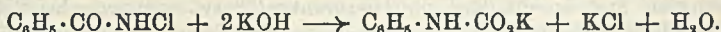
(Proc. of the Cambridge Philos. Soc. 13. 190—91. 27/11. 1905.)

POSNER.

E. Mohr, *Dritte Mitteilung über die Hofmannsche Reaktion.* (Vergl. S. 1091.) Nachdem Vf. durch die vorausgegangene Unters. erkannt hatte, unter welchen Bedingungen *phenylcarbaminsaures Barium* aus wss. Lsg. ausfällt, gelang es jetzt leicht, nachzuweisen, daß bei der Umwandlung von *Benzoylchloramid* in Anilin mittels überschüssigen Alkalis *Phenylcarbaminat* als Zwischenprod. auftritt. Die Frage nach den bei der *Hofmannschen Reaktion* auftretenden Zwischenprodd. ist jetzt dahin zu beantworten: aus *Benzoylchloramid* und einem Äquivalent Alkali entsteht *Phenylisocyanat*:



bei Anwendung von zwei oder mehr Äquivalenten Alkali entsteht jedoch nicht Isocyanat, sondern Carbaminat:



Hypothetisch bleibt jetzt für den Mechanismus der HOFMANNschen Rk. nur noch das Zwischenprod. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{OK})\text{Cl}$.

Für die Darst. von *Benzoylchloramid* nach dem Verf. von GRÄBE u. ROSTOZEW, (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2750; C. 1902 II. 639) enthält das Original genaue Ausführungsvorschrift. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 228—38. 24/2. [8/1.] Heidelberg. Univ.-Lab.) PRAGER.

C. Graebe u. Hermann Kraft, *Über Oxydationsschmelzen.* Die ersten Angaben über oxydierende Wrkgg. des schm. Alkalis rühren von DUMAS u. STAS her, die 1840 zeigten, daß man auf diesem Wege Alkohole u. Äther in SS. überführen kann. Technische Bedeutung erlangte die Rk. bei der Alizarindarst.; hierbei machte die Industrie gleichzeitig die wichtige Beobachtung, daß bei der Umwandlung der Anthrachinonsulfosäure in 1,2-Dioxyanthrachinon ein Zusatz von Oxydationsmitteln (KNO_3 oder KClO_3) sehr vorteilhaft ist. — Als GRAEBE u. HÖNIGSBERGER (LIEBIGS Ann. 311. 269; C. 1900. II. 378) dann nach dem gleichen Prinzip die Chrysensäure aus Chrysochinon darstellten, bewährte sich das *Bleisuperoxyd* als geeignetstes Oxydationsmittel, das auch bei den folgenden Oxydationsschmelzen angewendet wurde, falls es nicht durch das milder wirkende *Bleioxyd* zu ersetzen war. — Vf. führten die Schmelzen in einem Nickeltiegel aus, der im Ölbad erhitzt wurde; eine gute Durchmischung der Schmelze mit dem allmählich zugefügten Oxydationsmittel liefs sich am besten durch stetiges Umrühren mittels eines Eisenspatels erreichen, der mit einer Turbine verbunden war. — Es genügte meist, die Temperatur auf 200—220° zu halten, nur selten waren 250—260° erforderlich. — Für Operationen im kleineren Maßstabe wirkt KOH besser als NaOH, da die M. leichter flüssig bleibt, und die Temperatur nicht so hoch gesteigert werden muß. — Ein Vergleich der Oxydationsschmelzen mit den gewöhnlichen Alkalischmelzen ergab durchweg, daß die Rk. bei wesentlich niedrigerer Temperatur vor sich geht, bessere Ausbeuten und reinere Prodd. liefert. — Bei o- u. p-Verbb. tritt die Oxydation meist gleich leicht ein, gibt aber bei den p-Derivaten häufig bessere Ausbeuten; die m-Verbb. erfordern stärkere Wärmegrade und längeres Schmelzen. — Im allgemeinen wurden bei Verss. in etwas größerem Maßstabe (20 g) bessere Ausbeuten erzielt, als beim Verschmelzen relativ kleiner Quantitäten (5 g), da hier die Alkalimenge nicht so groß zu sein braucht. — Ob die gemachten Erfahrungen eine industrielle Verwertung — z. B. für die Darst. von Salicylsäure — zulassen, steht noch nicht fest; für präparative Arbeiten — speziell für die Darst. der Oxyisophtalsäuren — haben sie sich als sehr nützlich erwiesen.

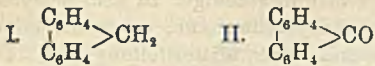
Die Einw. des schm. KOH auf die Kresole beginnt bei 210—220°, liefert aber

nur wenig S.; erst nach Zusatz von PbO_2 wird auch bei dieser niedrigen Temperatur die Ausbeute eine reichliche. — 5 g *o*-Kresol wurden mit 50 g Ätzkali von 88–90% und 10 g W. unter langsamem Eintragen von 34 g Bleisuperoxyd 1 Stde. auf 210–220° (Badetemperatur) erhitzt; das durch Reduktion entstandene PbO hatte sich dann größtenteils kristallinisch abgeschieden u. wurde nach dem Neutralisieren der Hauptmenge des Alkalis mit H_2SO_4 abfiltriert. Dem angesäuerten Filtrat liessen sich mittels Ä. 4,2 g *Salicylsäure* entziehen. — Bei Verwendung von 20 g *o*-Kresol, von welchen 4 g zurückerhalten wurden, stieg die Ausbeute auf 86% der Theorie, während ohne Zusatz von PbO_2 sich aus 5 g $\text{o-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$ nur 0,25 g *Salicylsäure* bildeten. — 5 g *p*-Kresol lieferten bei 200–220° 4,8 g *p*-Oxybenzoesäure, während aus 5 g *m*-Kresol nach 2 $\frac{1}{2}$ -stündigem Verschmelzen mit $\text{KOH} + \text{PbO}_2$ bei 260° nur 3,9 g *m*-Oxybenzoesäure erzielt wurden. — *Thymol* blieb in der 210–220° h. Oxydationsschmelze fast unverändert und verbrannte, bezw. verharzte bei 250–260°; *Eugenol* wurde im wesentlichen zu *Isoeugenol* umgelagert. — 1,3,4-Xylenol wurde bei 1-stünd. Erhitzen mit KOH auf 220° kaum angegriffen; unter Zusatz von PbO_2 konnten aber reichliche Mengen *Oxy-4-isophthalsäure*, $(\text{HO})^2\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2^{1,3}$, gewonnen werden, die bei 310° (korr.) schm. und sich mit FeCl_3 intensiv rot färbte. — Am besten war die Ausbeute, wenn man mit 6 Mol. PbO_2 oxydierte; bei Verwendung von nur 3 Mol. Superoxyd blieb die Hälfte des Xylenols unverändert. In beiden Fällen entstand jedoch nur wenig in Chlf. l., durch die violette FeCl_3 -Rk. charakterisierte *m*-Homosalicylsäure, $(\text{CH}_3)^1\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})^4\cdot(\text{COOH})^3$.

Die Toluylsäuren lassen sich durch die Oxydationsschmelze leicht in Phtalsäuren überführen. Aus 5 g der *p*-Säure, 40 g KOH , 8 g W. und 30 g PbO_2 wurde bereits nach $\frac{1}{2}$ -stünd. Erhitzen auf 220–230° nahezu die theoretische Menge *Terephtalsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2^{1,4}$, gewonnen; für die Oxydation der *m*-Toluylsäure werden zweckmäÙig etwas mehr KOH und W. verwendet: 5 g liefern dann 4,2 g *Isophthalsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2^{1,3}$. — 10 g *o*-Säure ergaben 7 g (roher) *Phtalsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2^{1,2}$, und kleine Quantitäten einer braunen, in W. unl., bei 270 bis 280° schm. S., die sich ebenfalls bildete, als *Phtalsäureanhydrid* mit KOH und PbO_2 bei 220° verschmolzen wurde. Die Ausbeute an der durch eine schwach grüne Fluoreszenz der alkal. Lsgg. leicht kenntlichen S. war jedoch auch hier gering, da sich vorwiegend Phtalsäure bildete. — Die bisher nur sehr schwer zugängliche 2-Oxyisophthalsäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})^2(\text{COOH})_2^{1,3}$, läÙt sich bequem durch 1-stünd. Verschmelzen von 20 g technischer *o*-Kresotinsäure mit 120 g KOH , 95 g PbO_2 und 24 g W. zu 87% der Theorie gewinnen. Da in der Oxyisophthalsäure ähnlich wie im Pyrogalloldimethyläther u. 2-Oxy-*m*-xylol das Hydroxyl zwischen 2 anderen Gruppen (hier COOH) steht, so hoffen Vff., durch Behandeln der S. oder ihres Methylesters mit N_2O_5 , FeCl_3 oder CrO_3 zu einem Zweikernchinon zu gelangen; die Verss. schlugen jedoch fehl — ein Zeichen, dass die Chinonbildung beim Ersatz von Methoxyl oder Methyl durch 2 Carboxyle zum mindesten sehr erschwert wird. — 2-Oxyisophthalsäuredimethylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Wurde durch direkte Methylierung der S. mit $\text{CH}_3\cdot\text{OH} + \text{HCl}$ zu 93% der Theorie gewonnen; F. 72°; ll. in A., Ä., Bzl. — Beim Behandeln einer alkal. Lsg. der S. mit Dimethylsulfat entstand die von SCHALL schon auf anderem Wege dargestellte, bei 216–218° schm. 2-Methoxyisophthalsäure, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5$.

Da die Toluolsulfosäuren beim Verschmelzen mit Alkali allein in Kresole übergehen, war es von Interesse festzustellen, ob sie in der Oxydationsschmelze zuerst Benzoesulfosäure oder direkt Benzoesäure geben würden; als *p*-Toluolsulfosäurechlorid, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{Cl}$, mit KOH und 3 oder 4 Mol. PbO_2 verschmolzen wurde, entstand *Benzoesäure* neben nur kleinen Quantitäten in Chlf. unl. *p*-Oxybenzoesäure; der größte Teil der S. war also oxydiert und gleichzeitig der SO_2H -Rest durch H ersetzt worden. — Wenn das gleiche Chlorid mit KOH allein erhitzt

wurde, bildete sich bei 210—220° weder Benzoesäure, noch Kresol. — Phenol liefert beim Verschmelzen mit KOH nach BARTH neben Salicylsäure und *m*-Oxybenzoesäure hauptsächlich Diphenole; setzt man PbO₂ hinzu, so bleibt selbst bei 250° noch viel



Phenol unverändert, und die Ausbeute an *Salicylsäure* ist relativ klein, an Diphenolen aber = 0. Vermutlich sind letztere als Vorstufen der ersteren aufzufassen. — Aus Fluoren (I.) + KOH haben WEGER u. DOERING (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 878; C. 1903. I. 972) höchstens 9% *o*-Phenylbenzoesäure, C₆H₅·C₆H₄·COOH, erhalten; auch durch Eintragen von PbO₂ läßt sich die Ausbeute nur auf etwa 28% steigern; es ist daher zweckmäßiger, das Fluoren zunächst zu *Fluorenon* (II.) zu oxydieren und dann letzteres zu verschmelzen; man erhält so aus 50 g Fluoren 40 g *o*-Phenylbenzoesäure. — *Chinasäure*, (OH)₂C₆H₇(COOH), liefert beim Schmelzen mit KOH allein nur ca. 12% *Protokatechusäure*, (OH)₃·C₆H₃·COOH; fügt man PbO₂ oder noch besser PbO hinzu, so tritt bereits bei 140—150° die Oxydation ein, und man erzielt 43,6, bezw. 65% der Theorie an Protokatechusäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 794—802. 10/3. [12/2.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

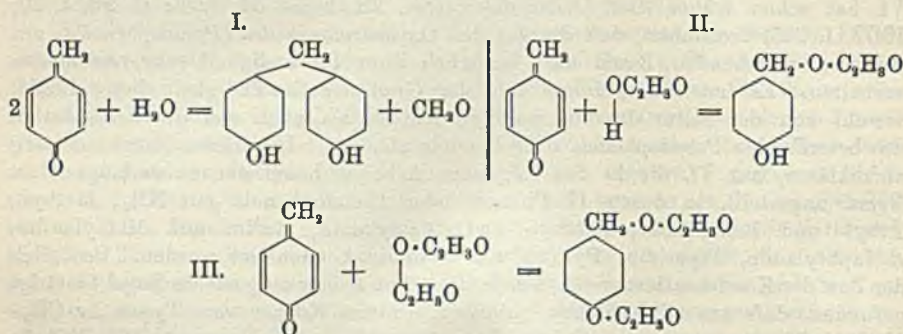
K. Auwers, I. Über Beziehungen zwischen Konstitution und Beständigkeit bei den Kondensationsprodukten organischer Basen mit substituierten Oxybenzylbromiden. Vf. hat schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2888; 34. 4256; C. 96. I. 30; 1902. I. 305) beobachtet, daß die aus den *Oxybenzylbromiden* (*Pseudophenolen*) mit Aminen entstehenden Basen sich bezüglich ihrer Beständigkeit sehr verschieden verhalten. Es hat sich gezeigt, daß der Grad der Beständigkeit dieser Prodd. sowohl von der Natur des angewandten Amins, als auch von der Konstitution des betreffenden Pseudophenols oder Phenols abhängt. Um diesen Zusammenhang aufzuklären, hat Vf. die in den folgenden Arbeiten beschriebenen umfangreichen Verss. angestellt, in denen 17 Phenole oder Pseudophenole mit NH₃, Methyl-, Äthyl- und Benzylamin, Diäthyl- und Diamylamin, Anilin und Methylanilin, β-Naphtylamin, Piperidin, Pyridin und Chinolin kondensiert wurden. Bezüglich der Zus. der Kondensationsprodd. wurde die schon früher aufgestellte Regel bestätigt gefunden, daß aus aliphatischen, primären Aminen Körper vom Typus Ar·CH₂·N(Alph)·CH₂·Ar, aus aromatischen dagegen solche vom Typus Ar·CH₂·NH·Ar entstehen. Eine besondere Regelmäßigkeit zeigten die *Benzylaminderivate*. Hier entstanden aus den drei *Pseudocumenoltribromiden* stets die tertiären Basen, C₆H₅·CH₂·N(CH₂·Ar)₃, während die anderen Pseudophenole sekundäre Basen, C₆H₅·CH₂·NHCH₂·Ar, lieferten. Während hier die Konstitution des Bromids den Verlauf der Rk. besonders beeinflusst, kann auch die einwirkende Base einen bestimmenden Einfluss ausüben, so nimmt das *m*-Xylidin eine charakteristische Sonderstellung ein. Die Beständigkeit der Kondensationsprodd. wurde gegen k. und h. verd. Natronlauge, 100%igen Eg. gegen kochendes Essigsäureanhydrid und beim längeren Erhitzen auf dem Wasserbad geprüft. Die für die Aufarbeitung der erhaltenen Prodd. benutzten Methoden werden genau beschrieben und die Resultate in umfangreichen Tabellen zusammengestellt, bezüglich derer auf das Original verwiesen werden muß.

Für die Abhängigkeit der Beständigkeit von der Natur des Aminrestes haben sich bestimmte Gesetzmäßigkeiten nicht ergeben, wohl aber eine Anzahl empirischer Regeln. Am beständigsten waren die Derivate des β-Naphtylamins, während diejenigen des α-Naphtylamins besonders empfindlich zu sein scheinen. An das β-Naphtylamin reiht sich das Anilin an. Außer diesen beiden Kategorien sind nur noch die Abkömmlinge des Benzylamins von der Form R·CH₂·NH·C₇H₇, sekundäre Amine, und ihre Beständigkeit ist wesentlich geringer. Von den tertiären Aminen, die im allgemeinen bedeutend zersetzlicher sind, dürften am widerstands-

fähigsten die Derivate des Ammoniaks sein. Ihnen folgen die Prodd. aus Methylamin, während die analogen Äthylaminkörper viel unbeständiger zu sein scheinen. Sehr zersetzlich sind die Diamylamin- und Diäthylaminprodd., sowie diejenigen des Methylanilins. Die Piperidinderivate nehmen eine Mittelstellung ein. Die quaternären Ammoniumsalze aus Pyridin, Chinolin und anderen tertiären Basen sind gegen Erhitzen beständig, werden aber von verschiedenen Agenzien leicht zers.

Viel deutlicher zeigt sich der gesetzmäßige Zusammenhang zwischen dem Verhalten der Prodd. u. der Konstitution des phenolischen Restes. Namentlich spielt die Stellung der Seitenkette zum Hydroxyl eine maßgebende Rolle. So zeichnen sich die Verbb. der m-Reihe durch höchste Beständigkeit aus. Von den übrigen sind die o-Verbb. im allgemeinen beständiger als die p-Verbb. Außerdem üben Art und Zahl der Substituenten im Phenolrest einen deutlichen Einfluss aus. Gering ist die Wrkg. von Bromatomen, mit deren Zahl die Zersetzlichkeit unbedeutend zunimmt. Aldehyd- und Nitrogruppe scheinen die Beständigkeit der Basen zu erhöhen. Dagegen sind die Verbb. um so zersetzlicher, je mehr Methylene das Molekül enthält.

Bei den verschiedenen Umwandlungen der Kondensationsprodd. tritt offenbar zuerst Abspaltung des Amins und B. eines Methylenchinons ein. Aus letzterem entstehen dann je nach den Versuchsbedingungen Diphenylmethanderivate oder die Acetylverbb. der zugehörigen Phenolalkohole.



Der stärkste Grund für die Richtigkeit dieser Auffassung liegt in der Tatsache, daß jede Zers. unterbleibt, sobald der Hydroxylwasserstoff durch Alkyl oder Acyl ersetzt ist. Auch die Anlagerung eines Säurerestes an den Stickstoff eines Kondensationsprod. hebt die Zersetzlichkeit der Verbb. auf. Auffallend ist bei den Prodd. des Tribrommesitols die B. von Diacetaten bei der Behandlung mit Eg., während alle anderen Verbb., soweit sie überhaupt angegriffen werden, Diphenylmethanderivate oder Monacetate der Phenolalkohole liefern. Eine Ausnahme der vorher erwähnten Regel bildet noch die relativ geringe Beständigkeit der Derivate des *Tribrom-m-oxy-p-xylylbromids* im Gegensatz zu den anderen m-Verbb. (LIEBIGS Ann. 344. 93—141. 14/2. 1906. [11/11. 1905.] Greifswald. Chem. Inst. der Univ.) POSNER.

K. Auwers und O. Schröter, II. Über Kondensationsprodukte von organischen Basen mit Phenolen und Pseudophenolen der Kresolreihe. 1. Derivate des *Dibrom-o-oxybenzylbromids* (I). Das Pseudophenol selbst läßt sich bequemer als bisher gewinnen, wenn man o-Kresol mit 2 Mol. Brom allmählich versetzt, bis 120° erhitzt und noch 1 Mol. Brom (+10% Überschuß) zutropfen läßt. — *Piperidinderivat*, C₆H₂Br₂(OH)CH₂·NC₂H₅ (AUWERS, BÜTTNER, LIEBIGS Ann. 302. 146; C. 98. II. 1092). Beständig gegen k. und h. 5%ige Natronlauge, Eg. und einfaches Erhitzen

auf dem Wasserbade. Mit sd. Essigsäureanhydrid entsteht *Dibromsaligenindiacetat*. — *Methylaminderivat*, $[C_6H_2Br_2(OH) \cdot CH_2]_2NCH_3$. F. und andere Eigenschaften verschiedener Präparate wichen voneinander ab. Beständigkeit wie beim Piperidinderivat, jedoch auch gegen sd. Essigsäureanhydrid fast beständig. — *Benzylaminderivat*, $C_6H_2Br_2(OH)CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Entsteht aus dem Pseudophenol mit 2 Mol. Benzylamin in Bzl. Nadeln aus Methylalkohol. F. 129—130°; ll. in Bzl., Chlf.; zwl. in A. und Lg. Beständig auf dem Wasserbad und gegen k. und h. Natronlauge und k. Eg. Von sd. Eg. teilweise, von sd. Essigsäureanhydrid völlig zers. — *Diamylaminderivat*, $C_6H_2Br_2(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_2$, konnte nicht rein gewonnen werden. Chlorhydrat, $C_{17}H_{37}ONBr_2$, HCl. Weisse M. aus äth. Lsg. Beständig gegen k. Eg. von Natronlauge teilweise zers. Von sd. Eg. stark zers. unter B. von *Dibrom-o-oxybenzylacetat*. (Dies Acetat ist kein Pseudophenol, sondern ein echtes Phenol.) Mit sd. Essigsäureanhydrid entsteht anscheinend *Dibromsaligenindiacetat*.

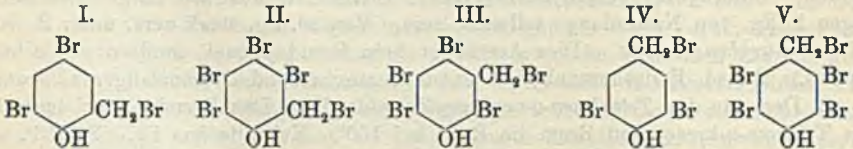
2. Derivate des *Tetrabrom-o-oxybenzylbromids* (II.). Das Pseudophenol entsteht aus Tribrom-o-kresol und Brom im Rohr bei 100°. Kristalle aus Eg. F. 156°. — *Methylaminderivat*, $[C_6Br_4(OH) \cdot CH_2]_2NCH_3$. Löst sich nicht umkristallisieren; ll. in Eg., Bzl., Chlf.; wl. in A. F. 205—207°. Beständig gegen Natronlauge u. Eg. Mit sd. Essigsäureanhydrid entsteht die zugehörige *Diacetylverb.*, $[C_6Br_4(OC_2H_5O) \cdot CH_2]_2NCH_3$. Kristalle aus Eg. F. ca. 145—150°. — *Piperidinderivat*, $C_6Br_4(OH) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Gelbliches Pulver aus wenig Bzl. F. 106—108°; ll. in Eg., Chlf., Bzl.; zwl. in A. Beständig gegen NaOH und Eg. Mit sd. Essigsäureanhydrid entsteht *Tetrabromsaligenindiacetat*, $C_6Br_4(OC_2H_5O) \cdot CH_2OC_2H_5O$. F. 138—139°. — *Benzylaminderivat*, $C_6Br_4(OH)CH_2 \cdot NH \cdot C_7H_7$. Blättchen aus Bzl. oder Methylalkohol. F. 170—171°; ll. in Bzl. und Eg.; wl. in A., Lg., PAe. Von NaOH und k. Eg. wenig zers. Mit h. Eg. entsteht sofort *Tetrabrom-o-oxybenzylacetat*. Mit sd. Essigsäureanhydrid entsteht dagegen das zugehörige *Monacetat*, $C_6Br_4(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_7H_7)COCH_3$. Prismen aus Lg. F. 150°; ll. in Bzl. und Eg.; zll. in Ä.; zwl. in A. und Lg. — *Diamylaminderivat*, $C_6Br_4(OH)CH_2N(C_5H_{11})_2$. Konnte nur ölig erhalten werden. Von NaOH u. k. Eg. wenig zers. Mit h. Eg. entsteht *Tetrabrom-oxybenzylacetat*.

3. Derivate des *Tetrabrom-m-oxybenzylbromids* (III.). Das Pentabromid entsteht aus 20 g Tetrabrom-m-kresol mit 6 ccm Brom im Rohr bei 100°. Kristalle aus Lg. + Bzl. F. 134°. — *Piperidinderivat*, $C_6Br_4(OH)CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Nadeln aus Bzl. F. 193°; zll. in Eg. und Chlf.; zwl. in Bzl.; wl. in Lg. und A. Beständig gegen NaOH und Eg. Mit sd. Essigsäureanhydrid entsteht das zugehörige *Acetat*, $C_6Br_4(OC_2H_5O)CH_2NC_5H_{10}$. Kristalle aus A. F. 129—130°. — *Methylaminderivat*, $[C_6Br_4(OH)CH_2]_2NCH_3$. F. etc. unsicher. Verhält sich wie das Piperidinderivat. — *Benzylaminderivat*. Konnte nicht rein erhalten werden. — *Diamylaminderivat*, $C_6Br_4(OH)CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_2$. Nadelchen aus Bzl. F. 167—168°; zll. in Chlf.; zwl. in A. und Ä.; swl. in PAe. und Lg. Gegen NaOH und Eg. sehr beständig. Mit Essigsäureanhydrid entstand anscheinend das zugehörige Acetat, liefs sich aber nicht rein gewinnen.

4. Derivate des *Dibrom-p-oxybenzylbromids* (IV.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 1883; C. 1903. II. 290). *Methylaminderivat*, $[C_6H_2Br_2(OH) \cdot CH_2]_2NCH_3$. Kristallpulver aus Xylol. F. 180°; ll. in Eg.; wl. in A., Ä., Bzl.; unl. in Lg. Beständig gegen NaOH und k. Eg. Sd. Eg. spaltet rasch unter B. von *Dibrom-p-oxybenzylacetat*. Mit Essigsäureanhydrid entsteht das ebenfalls schon bekannte *Dibrom-p-acetoxybenzylacetat*. — *Piperidinderivat*, $C_6H_2Br_2(OH)CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Gelbes, mikrokristallinisches Pulver aus Methylalkohol. F. 183°; ll. in Eg. und Ä.; zwl. in Methylalkohol und Lg. Verhält sich wie das Methylaminderivat. — *Benzylaminderivat*, $C_6H_2Br_2(OH) \cdot CH_2NHCH_2 \cdot C_6H_5$. Konnte nur als Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}ON \cdot ClBr_2$, rein erhalten werden. Wird von k. NaOH gar nicht, von h. NaOH und k.

Eg. wenig angegriffen. Mit sd. Eg. tritt vollkommene Zers. ein unter B. des schon bekannten *Tetrabrom-p-dioxydiphenylmethans*, $[C_6H_2Br_4(OH)-]_2CH_2$. Mit sd. Essigsäureanhydrid tritt Acetylierung ohne Spaltung ein. — *Diamylaminderivat*, $C_6H_2 \cdot Br_2(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_2$. Erweicht bei 70°. F. bis 97°. Löst sich nicht umkristallisieren. Wird von k. NaOH u. Eg. gar nicht, von h. NaOH teilweise, von sd. Eg. fast vollkommen zers. unter B. von *Tetrabrom-p-dioxydiphenylmethan*. Sd. Essigsäureanhydrid zers. fast vollständig. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad wird allmählich Diamylamin abgespalten.

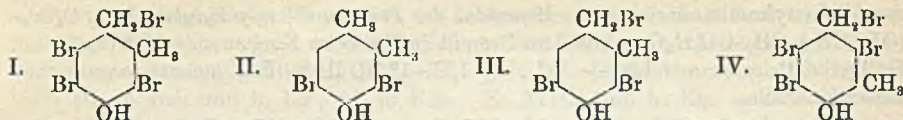
5. Derivate des *Tetrabrom-p-oxybenzylbromids* (V.) (ZINCKE und WIEDERHOLD,



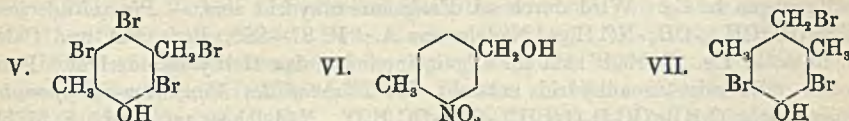
LIEBIGS Ann. 320. 212; C. 1902. I. 652). *Methylaminderivat*, $[C_6Br_4(OH) \cdot CH_2-]_2 \cdot NCH_3$. Nadelchen vom F. 215°; wl. in den meisten Lösungsmitteln. Beständig gegen NaOH u. k. Eg. Sd. Eg. liefert *Tetrabrom-p-oxybenzylacetat*, sd. Essigsäureanhydrid *Tetrabrom-p-acetoxybenzylacetat*. — *Piperidinderivat*, $C_6Br_4(OH) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Weiße Schuppen. F. unscharf bei 185°. Verhält sich genau wie das Methylaminderivat. — *Benzylaminderivat*, $C_6Br_4(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_7H_7$. Kristalle aus Toluol. F. 163° nach vorherigem Erweichen; swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Wird von k. und h. NaOH und k. Eg. nicht angegriffen. Mit sd. Eg. entsteht *Oktobrom-p-dioxydiphenylmethan*, $[C_6Br_4(OH)-]_2CH_2$. Nadelchen aus Bzl. F. 276—277°; ll. in Aceton; zll. in Bzl.; wl. in Chlf., Eg. und A. Daneben entstand das schon erwähnte *Tetrabrom-p-oxybenzylacetat*. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ohne Spaltung das normale *Acetat*, $C_6Br_4(OC_2H_5O)CH_2 \cdot N(C_2H_5O)CH_2 \cdot C_6H_5$. Derbe Nadeln aus Methylalkohol. F. 146—147°; ll. in Chlf. und Bzl.; zwl. in A.; wl. in Ä. Liefert bei kurzem Kochen mit alkoh. KOH das *N-Monacetat*, $C_6Br_4(OH)CH_2 \cdot N(C_2H_5O) \cdot C_6H_5$. — *Diamylaminderivat*, $C_6Br_4(OH)CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_2$. Konnte nicht ganz rein und von konstantem F. erhalten werden. Wird von k. NaOH wenig, von h. NaOH und Eg. dagegen rasch unter B. des genannten Diphenylmethanderivats zers. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade zers. es sich langsam. Auch von sd. Essigsäureanhydrid wird dies Prod. zers. Es bildet sich das *Diacetat des Oktobrom-p-dioxydiphenylmethans*. Nadelchen aus Bzl. F. 282°; wl. in Eg., A. und Chlf.; zwl. in Bzl. (LIEBIGS Ann. 344. 141—70. 14/2. 1906. [11/11. 1905.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. Auwers, III. *Über Kondensationsprodukte von organischen Basen mit Phenolen und Pseudophenolen der Xylenol- und Hemelliithenolreihe*. (Bearbeitet von C. Kipke, A. Sehrenk und O. Schröter.) 1. Derivate des *Tribrom-p-oxy-o-xylylbromids* (I.) (AUWERS, VAN DE ROVAART, LIEBIGS Ann. 302. 99; C. 98. II. 1023). (Bei den vergeblichen Verss., das Ausgangsmaterial billiger darzustellen, wurden folgende Verbb. neu erhalten. *Dibromxylenol* (II.). Aus o-Xylenol in Eg. mit 2 Mol. Brom. Nadeln aus PAc.; F. 39—40°; Kp. ca. 300°; ll. in allen organischen Lösungsmitteln. *Benzoylverb.* $C_{15}H_{12}OBr_2$. Nach SCHOTTEN-BAUMANN. Nadeln aus Eg.; F. 125—126°; zll. in A., ll. in Eg. und Bzl. Das *Dibromxylenol* liefert bei 120 bis 130° mit 1 Mol. Brom das *Tribromid* (III.). Nadeln oder Warzen aus Lg.; F. ca. 90—97°. Die Überführung in das gewünschte *Tetrabromid* verläuft wenig glatt. Am besten erhält man letzteres (I.) aus *Tribrom-o-xylenol* mit dem halben Gewicht Brom im Rohr bei 100°). — *Piperidinderivat*, $C_6Br_3(CH_2)(OH) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$.

Blättchen aus Bzl. oder Toluol; F. 159,5—160°; wl. in A., Ä., Bzl. und Lg., ll. in Eg. Kalte NaOH und k. Eg., sowie Erhitzen auf dem Wasserbade verändern den Körper nicht, h. NaOH wenig, h. Eg. zers. fast völlig; wahrscheinlich unter B. einer Acetylverb. Mit sd. Essigsäureanhydrid entsteht das bekannte *Diacetat*, $C_6Br_3(CH_3)(OC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$.



2. Derivate des *Tribrom-p-oxy-m-xylylbromids* (IV.) (AUWERS, v. CAMPENHAUSEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1129; C. 96. I. 1231). — *Methylaminderivat*, $[C_6Br_3 \cdot (CH_3)(OH) \cdot CH_2 -]_2NCH_3$. Löst sich nicht umkristallisieren. Erweicht bei 155°. F. bis 161°; wl. in k. Eg., zwl. in Chlf. und A., zll. in Bzl. Beständig auf dem Wasserbade, gegen NaOH u. gegen k. Eg. Sd. Eg. spaltet unter B. des bekannten *Monacetats* des *Tribrom-p-oxy-m-xylylalkohols*, $C_6Br_3(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$. Mit sd. Essigsäureanhydrid entsteht das *Diacetat*, $C_6Br_3(CH_3)(OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. Nadeln aus Eg.; F. 136—136,5°; sl. in Ä., Bzl., Chlf., ll. in Eg., zll. in A. und Lg. — *Piperidinderivat*, $C_6Br_3(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Kristalle aus Bzl.; F. 157°. Verhält sich wie das Methylaminderivat. — *Benzylaminderivat*, $C_6Br_3(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_7$. Prismen aus Bzl. + Lg.; F. 138°; ll. in Eg., zll. in Bzl., Chlf.; zwl. in A.; wl. in Lg. und Ä.; sd. Eg. liefert das erwähnte *Monacetat*. Sd. Essigsäureanhydrid spaltet nicht, sondern liefert das zugehörige *Diacetat*, $C_6Br_3(OC_2H_5)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)(C_6H_7)$. Blättchen aus Methylalkohol; F. 118—120°. — *Diamylaminderivat*, $C_6Br_3(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_2$. Nadelchen aus PAe.; F. 99—100°; sl. in allen organischen Lösungsmitteln. Beständig gegen k. NaOH, fast beständig gegen h. NaOH und k. Eg. Auf dem Wasserbade langsame Zers. Mit h. Eg. und h. Essigsäureanhydrid Spaltung wie beim Methylaminderivat.



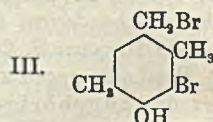
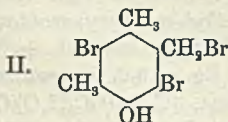
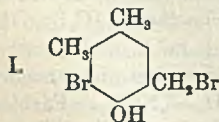
3. Derivate des *Tribrom-m-oxy-p-xylylbromids* (V.) (AUWERS, ANSELMINO, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 3592; C. 1900. I. 333). (Bei den vergeblichen Verss. das Ausgangsmaterial auf anderem Wege besser zu gewinnen, wurden folgende Verbb. neu erhalten. *m-Nitro-p-xylylalkohol* (VI). Aus Nitro-p-toluylaldehyd in wenig A. mit wss. Kalilauge. Weißse, butterartige M.; Kp₂₀. 185—195°. Liefert bei der Reduktion in A. mit Zn und HCl. *m-Amino-p-xylylalkohol*, $C_6H_{11}ON$. Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 106—107°; wl. in A. und W.) — *Methylaminderivat*, $[C_6Br_3(OH) \cdot (CH_3) \cdot CH_2 -]_2NCH_3$. Weißse, amorphes Pulver; F. 151—152°; unl. in Lg., Bzl., Chlf., swl. in Ä., zll. in sd. A., ll. in sd. Eg. Liefert mit k. und h. NaOH das *Diphenylmethanderivat* (*p-Dimethyl-m-dioxyhexabromdiphenylmethan*), $[C_6Br_3(OH) \cdot (CH_3)_2CH_2 -]_2$, vom F. 251°. (Schuppen aus Bzl. + Toluol; ll. in A. u. Eg., wl. in Bzl.) Beständig gegen k. und h. Eg. Auch Essigsäureanhydrid spaltet nicht, sondern liefert das zugehörige *Diacetat*, $[C_6Br_3(OC_2H_5)(CH_3)_2CH_2 -]_2NCH_3$. Farblose, dünne, rhombische Blättchen aus Bzl.; F. 132—133°; unl. in Lg., swl. in Bzl., ll. in A. Auf dem Wasserbade tritt schnell völlige Zers. unter B. des Diphenylmethanderivats ein. — *Piperidinderivat*, $C_6Br_3(OH)(CH_3)_2CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Platten aus A.; F. 116—117° nach vorherigem Erweichen. Wird durch k. NaOH u. Eg. kaum, durch h. NaOH ziemlich rasch zers. Mit Essigsäureanhydrid entsteht das zugehörige

Acetat, $C_{15}H_{19}O_2NBr_3$. Nadeln aus Lg. + Bzl.; F. 92–94°; wl. in Lg. und PAe.; ll. in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — *Diamylaminderivat*, $C_8Br_3(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_2$. Nadelchen aus Lg. + Bzl.; F. 81–81,5°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Beständig gegen k. Eg. Mit h. NaOH und h. Eg. entsteht das Diphenylmethanderivat, mit Essigsäureanhydrid anscheinend ein Acetat des Diphenylmethanderivats. — *Monacetat des Tribrom-m-oxyp-cylylalkohols*, $C_8Br_3(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5O$. Aus dem Bromid in Eg. beim Kochen mit Natriumacetat. Hellgelbe Prismen aus Lg. + Bzl.; F. 132–134°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln.

4. Derivate des *Dibrom-p-oxymellithylbromids* (VII.). Das Pseudophenol selbst wird in einer der folgenden Arbeiten beschrieben. *Piperidinderivat*, $C_8Br_3(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2NC_5H_{10}$. Nadeln aus Methylalkohol; F. 110°; sl. in Ä., Bzl., Chlf. und Eg., zll. in Lg. und PAe., zwl. in Methylalkohol. Zers. sich auf dem Wasserbade allmählich. Beständig gegen k. NaOH und k. Eg. Mit sd. NaOH entsteht rasch das Diphenylmethanderivat (s. u.). — *Diamylaminderivat*, $C_8Br_3(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_2$. Liefs sich nicht völlig rein darstellen; F. 81° (?). Wird von sd. NaOH schnell zersetzt. — *2,6,2',6'-Tetramethyl-3,5,3',5'-tetrabrom-4,4'-dioxydiphenylmethan*, $[C_6Br_2(OH)(CH_3)_2]_2CH_2$. Nadeln aus Eg.; F. 246° nach vorherigem Erweichen; zll. in Bzl.; zwl. in Bzl. (LIEBIGS Ann. 344. 171–93. 14/2. 1906. [11/11. 1905.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. Auwers und C. Kipke, IV. Über Kondensationsprodukte von organischen Basen mit Phenolen und Pseudophenolen der Pseudocumenolreihe. 1. Derivate des *Monobrom-o-oxypseudocumylbromids* (I.) (AUWERS, VAN DE ROVAART, LIEBIGS Ann. 302. 106; C. 98. II. 1023). Wurde durch Bromierung von reinem o-Oxypseudocumylalkohol in Ä.-Chlf. gewonnen. — *Methylaminderivat*, $[C_6HBr(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2]_2NCH_3$. Tafeln aus Methylalkohol; F. 116–117°; ll. in Chlf., Eg., Bzl, zwl. in A. und Lg. Beständig auf dem Wasserbad, gegen NaOH und k. Eg. Fast beständig gegen h. Eg. Wird durch sd. Essigsäureanhydrid zers. — *Piperidinderivat*, $C_6HBr(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Nadeln aus A.; F. 87–88°; ll. in Bzl. und Chlf., zwl. in A. u. Lg. Verhält sich im allgemeinen wie das Methylaminderivat. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das *Diacetat des Monobrom-o-oxypseudocumylalkohols*, $C_6HBr(OC_2H_5O)(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5O$. Nadelchen aus PAe.; F. 51 bis 52°; ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *Benzylaminderivat*, $[C_6HBr(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2]_2NC_6H_7$. Nadeln aus A.; F. 147–148°; sl. in Chlf., Eg., Bzl., zwl. in A., wl. in Lg. Verhält sich wie das Methylaminderivat. — *Diamylaminderivat*, $C_6HBr(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_2$, konnte nicht rein erhalten werden. Wird schon von k. Eg. gespalten. Essigsäureanhydrid liefert das Diacetat vom F. 51–52°.

2. Derivate des *Dibrom-m-oxypseudocumylbromids* (II.) (AUWERS, MAAS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 3469; C. 1900. I. 185). *Piperidinderivat*, $C_8Br_2(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Nadeln aus PAe.; F. 68–69°; sl. in allen organischen Lösungsmitteln. Beständig gegen sd. NaOH.



3. Derivate des *Monobrom-p-oxypseudocumylbromids* (III.) (AUWERS, ERCKLENTZ, LIEBIGS Ann. 302. 119; C. 98. II. 1024). *Methylaminderivat*, $[C_6HBr(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2]_2NCH_3$. Tafeln oder Nadeln aus Lg. + Bzl.; F. 150–151°; ll. in Bzl. und Chlf., zwl. in Lg. Beständig gegen k. NaOH und k. Eg.; h. NaOH liefert das be-

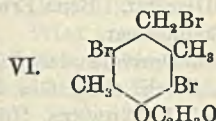
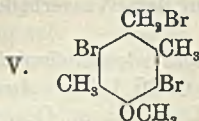
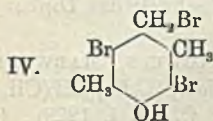
kannte *Tetramethyldibrom-p-dioxydiphenylmethan*, $[C_6HBr(OH)(CH_3)_2-]_2CH_2$. Sd. Eg. liefert das ebenfalls bekannte *Acetat*, $C_6HBr(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2OC_2H_5O$, sd. Essigsäureanhydrid das *Diacetat*, $C_6HBr(OC_2H_5O)(CH_3)_2 \cdot CH_2OC_2H_5O$. — *Piperidinderivat*, $C_6HBr(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$ (AUWERS, ERCKLENTZ, l. c.). Beständig gegen k. NaOH und k. Eg. Sd. NaOH zers. unter B. des Diphenylmethanderivats, sd. Eg. anscheinend unter B. des Monacetats, sd. Essigsäureanhydrid unter B. des Diacetats. Auf dem Wasserbad geht es allmählich in das Diphenylmethanderivat über. — *Benzylaminderivat*, $[C_6HBr(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2-]_2NC_7H_7$. Nadeln aus Lg.; F. 132 bis 133°; zll. in Bzl. und h. Lg., wl. in PAe. K. NaOH und k. Eg. spaltet teilweise, h. NaOH schnell unter B. des Diphenylmethanderivats, h. Eg. unter B. des vorher erwähnten Monacetats, Essigsäureanhydrid unter B. des Diacetats. — *Diamylaminderivat*, $C_6HBr(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_2$. Wurde nur in Form des Chlorhydrats gewonnen. K. NaOH spaltet langsam, sd. NaOH schneller unter B. des Diphenylmethanderivats. K. Eg. spaltet teilweise, h. Eg. schnell. Essigsäureanhydrid liefert das Diacetat. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade entsteht schnell das Diphenylmethanderivat.

4. Derivate des *Dibrom-p-oxypseudocumylbromids* (IV.) (AUWERS, MARWEDEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2902; C. 96. I. 31). *Ammoniakderivat*, $[C_6Br_2(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2-]_2N$ (AUWERS, HOF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1110; C. 96. I. 1229). Beständig gegen k. NaOH. Von h. NaOH langsam unter B. des Diphenylmethanderivats zers. Löst man in h. Eg. und läßt erkalten, so erhält man das Diphenylmethanderivat, fügt man zur h. Eg.-Lsg. W., so entsteht Monacetat. Sd. Essigsäureanhydrid liefert das *Diacetat des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols*. — *Methylaminderivat*, $[C_6Br_2(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2-]_2NCH_3$ (l. c.). Beständig gegen k. NaOH. H. NaOH liefert das Diphenylmethanderivat. K. Eg. zers. langsam, h. schnell unter B. des Monacetats. Sd. Essigsäureanhydrid liefert Diacetat. Erhitzt man das Bromhydrat mit Essigsäureanhydrid, so entsteht das *Acetat des Dibrom-p-oxypseudocumylbromids*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OC_2H_5O)CH_2Br$. — *Äthylaminderivat*, $[C_6Br_2(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2-]_2NC_2H_5$. Verhält sich wie das Methylaminderivat, wird aber schon von k. NaOH teilweise verwandelt. Beim Kochen mit absol. A. entsteht der *Äthyläther des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH_2OC_2H_5$. — *Benzylaminderivat*, $[C_6Br_2(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2-]_2NC_7H_7$. Nadeln aus Bzl.; F. 183—184°; zwl. in h. Bzl. und Chlf., wl. in Lg. Wird von NaOH und k. Eg. wenig angegriffen. H. Eg. liefert das Monacetat, Essigsäureanhydrid das Diacetat. Auf dem Wasserbad zers. es sich langsam. — *β-Naphtylaminderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. Die früheren Angaben (AUWERS, SENTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1120; C. 96. I. 1230) wurden im allgemeinen bestätigt gefunden, doch bildet h. Eg. das zugehörige *N-Acetat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5O)(C_{10}H_7)$. Monokline Prismen aus Toluol; F. 226—227,5°; ll. in Chlf., zll. in A., wl. in Ä., Bzl., Lg. Essigsäureanhydrid liefert das zugehörige *Diacetat*, $C_2H_5H_2O_2NBr_2$. Weiße Nadelchen aus Methylalkohol; F. 148,5—151,5°. — *α-Naphtylaminderivat* verhält sich ungefähr ebenso, ist aber weniger beständig. Es kristallisiert aus Lg. + Bzl. in bräunlichen Nadeln; F. 196—197°; sll. in Chlf. und Bzl., zll. in A., wl. in Lg. — *Diäthylaminderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ (AUWERS, HOF, l. c.). K. NaOH und Eg. bewirkt teilweise, h. NaOH und Eg. völlige Umwandlung in das Diphenylmethanderivat. Essigsäureanhydrid liefert das vorher erwähnte Diacetat. Das Bromhydrat liefert mit Essigsäureanhydrid die Acetylverb. des Tribromids. — *Diamylaminderivat*, $CBR_2(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_2$, F. 43—46°; ll. in A., Bzl., Chlf., zwl. in Lg. u. PAe. Zers. sich äußerst leicht beim Erwärmen für sich u. mit den üblichen Agenzien unter B. des Diphenylmethanderivats, des Monacetats oder des Diacetats (s. o.). — *Methylanilinderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. Die Angaben von AUWERS und SENTER (l. c.) wurden bestätigt gefunden. — *Piperidinderivat*,

$C_6Br_2(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot NC_6H_{10}$ (AUWERS, MARWEDEL, l. c.). K. NaOH zers. gar nicht, k. Eg. sehr wenig. Sd. NaOH liefert das Diphenylmethanderivat, sd. Eg. das Monacetat, sd. Essigsäureanhydrid das Diacetat. K. Essigsäureanhydrid liefert das bekannte Acetat des Piperidinderivats. Beim Erhitzen mit Toluol oder A. entsteht das Diphenylmethanderivat.

Pyridinderivat, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot NBrC_6H_5$ (AUWERS, AVERY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2912; C. 96. I. 32.) Wird durch sd. W. und NaOH rasch zersetzt. Sd. Eg. liefert das Monacetat neben anderen Verbb. Mit Essigsäureanhydrid entstand u. a. das Acetat des Tribromids. — *Chinolinderivat*, $C_6Br_4(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot NBrC_6H_7$, (AUWERS, SENTER, l. c.) Sd. Essigsäureanhydrid liefert das „Bromacetat“ vom F. 161°. — *Anilinderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot NHC_6H_5$, (AUWERS, MARWEDEL, l. c.) Ist allen Agenzien gegenüber beständig und wird nur acetyliert.

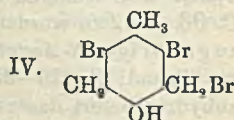
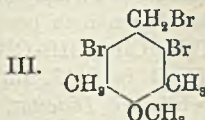
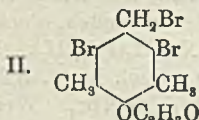
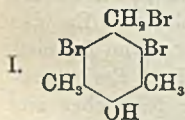
5. Derivate des Methyläthers und der Acetylverb. des Dibrom-p-oxypseudo-cumylbromids (V. und VI.) Der erstere Körper wurde nach den Angaben von



AUWERS u. REICHEL (LIEBIGS Ann. 334. 301; C. 1904. II. 985.) Der zweite durch Acetylierung des Pseudophenols dargestellt. — *Methylaminderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot NCH_3$. Kristalle aus A. + Eg.; F. 149°; wl. in A., ll. in Bzl. und Eg. Wird von den üblichen Agenzien nicht angegriffen. — *Diamylaminderivat*, $C_{20}H_{38}ONBr_2$; F. 158°(?). Verhält sich ebenso. — *Diamylaminderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OC_2H_5O) \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_{11})_2$. Kriställchen aus Methylalkohol; F. 45–46°; wl. in Bzl., zwl. in A., ll. in Chlf. u. Eg. Verhält sich ebenso. — *Pyridinderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot NBrC_6H_5$. Kristalle aus Bzl.; F. 218–219°; wl. in Chlf. u. Lg., zwl. in Bzl., ll. in Eg. Wird durch sd. Eg. und Essigsäureanhydrid in seine Komponenten gespalten. (LIEBIGS Ann. 344. 194–226. 14/2. 1906. [11/11. 1905.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

K. Auwers und A. Schrenk, V. *Über Kondensationsprodukte aus organischen Basen und Pseudophenolen der Mesitolreihe*. 1. Derivate des Dibrom-p-oxymesitylbromids (I.) (AUWERS, ALLENDORFF, LIEBIGS Ann. 302. 78; C. 98. II. 1021). *Ammoniakderivat*, $[C_6Br_2(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 -]_3N$. Weiße, amorphe M., die sich nicht



umkristallisieren läßt. F. 250° (nach der Reinigung über die Acetylverb.), unl. in W., Ä., Bzl., swl. in A. u. Chlf., zwl. in Eg. Beständig auf dem Wasserbade und gegen Eg. und k. NaOH. Sd. NaOH bildet das Diphenylmethanderivat (F. 232°), sd. Essigsäureanhydrid ohne Zers. das zugehörige *Triacetat* $C_{33}H_{33}O_6NBr_6$. Farblose Prismen aus Bzl., F. 223–224°, unl. in W., Lg., Ä., wl. in A. und Bzl., ll. in Eg. und Chlf. — *Methylaminderivat*, $[C_6Br_2(CH_3)_2OH \cdot CH_2 -]_3NCH_3$. Kristalle aus verd. A., F. 154°, unl. in Ä. und Lg., swl. in Bzl., zwl. in Eg. und A. Beständig gegen k. NaOH. Sd. NaOH bildet das Diphenylmethanderivat, k. Eg. zers. langsam unter B. des Diphenylmethanderivats u. *Dibrom-p-oxymesitylacetat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH_2OC_2H_5O$. Kristalle aus Eg., F. 165–167°. H. Eg. u. h. Essigsäureanhydrid zers. schnell unter B. des *Diacetats*, $C_{13}H_{14}O_4Br_2$, F. 159–160°. Erhitzt man das

Bromhydrat mit Essigsäureanhydrid, so entsteht *Dibrom-p-acetoxymesitylbromid*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OC_2H_5O)CH_2Br$, vom F. 150—151°. Auf dem Wasserbade bleibt die Substanz unverändert, beim Kochen mit A. entsteht der bekannte *Äthyläther* $C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH_2OC_2H_5$ (AUWERS, ALLENDORFF, l. c.). — *Äthylaminderivat*, $[C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH_2-]NC_2H_5$. Nadelchen aus verd. A., F. 152°. Zers. sich beim Liegen an der Luft, swl. in Ä., Eg., Bzl., wl. in Chlf., zwl. in Eg., ll. in A. K. NaOH führt ziemlich schnell in das Diphenylmethanderivat über. Auch k. und h. Eg. und Essigsäureanhydrid zers. ziemlich schnell unter B. derselben Prodd. wie beim Methylaminderivat. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade geht es ziemlich schnell in das Diphenylmethanderivat über. — *Benzylaminderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH_2\cdot NH\cdot C_6H_7$. Prismen aus Lg. + Bzl., F. 127°. Unl. in W. und Lg., wl. in A. und Ä., ll. in Bzl., Eg. und Chlf. K. NaOH und k. Eg. zers. kaum, sd. NaOH langsam unter B. des Diphenylmethanderivats, sd. Eg. ziemlich schnell u. kompliziert. Sd. Essigsäureanhydrid liefert glatt das zugehörige *Diacetat* $C_6Br_2(CH_3)_2(OC_2H_5O)CH_2\cdot NH\cdot C_6H_7$. Nadeln aus Lg., F. 117—118°, ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln. — *β-Naphtylaminderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH_2\cdot NHC_{10}H_7$. Blätter aus Bzl., F. 233°, unl. in W., Lg., Ä., wl. in A., zll. in Bzl. u. Eg. Beständig gegen sd. NaOH, A., k. Eg. u. einfaches Erwärmen. Sd. Eg. liefert, ohne zu spalten, das zugehörige *N-Acetat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5O)C_{10}H_7$. Prismen aus Bzl., F. 207 bis 208°, unl. in W., Ä., Lg., zll. in A., Chlf. u. Eg. Sd. Essigsäureanhydrid gibt das zugehörige *Diacetat* $C_{23}H_{21}O_3NBr_2$. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 182—184°, wl. in Ä., A. und Lg., ll. in Bzl. — *Diäthylaminderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH_2N(C_2H_5)_2$. Nadeln aus Chlf., F. 115—116°, ll. in Bzl., Eg. und Chlf., zwl. in A. und Ä. K. NaOH greift wenig, sd. NaOH schnell an. K. Eg. zers. ziemlich schnell unter B. der beiden Acetate und des Diphenylmethanderivats. Sd. Essigsäureanhydrid liefert das Diacetat vom F. 159—160°. Zers. sich schon beim Aufbewahren in der Kälte, sehr schnell in der Hitze. A. liefert den Äthyläther. — *Diamylaminderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH_2\cdot N(C_6H_{11})_2$. Prismen aus Lg., F. 94°. Zers. sich beim Erwärmen mit allen Lösungsmitteln sehr leicht unter B. des Diphenylmethanderivats. K. NaOH zers. teilweise, k. Eg. größtenteils, h. NaOH vollständig zum Diphenylmethanderivat, h. Eg. u. Essigsäureanhydrid liefern das Diacetat vom F. 159—160°, letzteres außerdem das Diacetat des Diphenylmethanderivats. — *Methylaminderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH_2N(CH_3)C_6H_6$. F. 103—104°, ll. in A., zwl. in Chlf., Lg. und Bzl. Sehr leicht zersetzlich. Wird durch k. und h. NaOH teilweise, durch k. Eg. teilweise unter B. des Diphenylmethanderivats und des Monacetats, durch h. Eg. und Essigsäureanhydrids vollständig unter B. des Diacetats zers. Zers. sich auf dem Wasserbade teilweise. — *Piperidinderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH_2NC_6H_{10}$ (AUWERS, ALLENDORFF, l. c.). Prismen aus Bzl. + Lg., F. 134°. Wird von k. NaOH wenig, von h. NaOH größtenteils unter B. des Diphenylmethanderivats zers. K. Eg. liefert das zugehörige *Acetat* $C_6Br_2(CH_3)_2(OC_2H_5O)CH_2\cdot NC_6H_{10}$, F. 122—123°. Beim Kochen mit Eg. oder Essigsäureanhydrid entsteht das Diacetat vom F. 159—160°. Auf dem Wasserbade wird die Base allmählich vollständig zers. — *Pyridinderivat*, $CBR_2(CH_3)_2(OH)CH_2\cdot NBrC_5H_5$. Kristalle aus HBr-haltigem Eg., F. 260°, unl. in W., Bzl., Chlf. und Ä., zwl. in h. A. und Eg. Mit k. NaOH entsteht eine sehr zersetzliche gelbe *Verb.* $C_9H_8Br_2ON\cdot C_5H_5, 2H_2O$, F. 242—245°. K. NaOH liefert das Diphenylmethanderivat. K. Eg. wirkt nicht ein, h. Eg. und Essigsäureanhydrid liefert Diacetat vom F. 159—160° und die Acetylverb. des Tribromids. Beim Erhitzen der gelben Verb. mit W. entsteht anscheinend *p-Oxymesitylalkohol*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH_2OH$. — *Chinolinderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH_2NBrC_6H_7$, F. 266—267°. Löst sich nicht umkristallisieren. K. u. h. NaOH liefern allmählich das Diphenylmethanderivat. K. Eg. greift nicht an, h. Eg. liefert das Diacetat vom F. 159—160°. Essigsäureanhydrid liefert dasselbe Diacetat und die Acetylverb. des Bromids. —

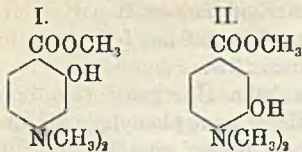
Anilinderivat, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH_2NHC_6H_5$ (AUWERS, ALLENDORFF, l. c.). Verhält sich im allgemeinen wie das entsprechende Pseudocumenolderivat, wird aber auch beim Kochen mit Eg. teilweise zers. Das zugehörige *N-Monacetat*, $C_{17}H_{17}O_2NBr_2$, schm. bei 238° , das *ON-Diacetat*, $C_{19}H_{19}O_3NBr_2$, bei $168-169,5^\circ$.

2. Derivate der *Acetylverbindung* (II.) und des *Methyläthers* (III.) des *Dibrom-p-oxymesitylbromids*. *Methylaminderivat*, $[C_6Br_2(CH_3)_2(OC_2H_5O)CH_2-]_2NCH_3$. Tafeln aus Bzl., F. 218° , swl. in Lg. und Ä., wl. in A. und Bzl., ll. in Eg. und Chlf. Auf dem Wasserbade, gegen k. und h. Eg. und gegen Essigsäureanhydrid beständig. — *Diamylaminderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OC_2H_5O)CH_2N(C_6H_{11})_2$. Derbe Prismen aus PAe., F. 63° , sl. in allen organischen Lösungsmitteln außer PAe. Ebenso beständig wie vorstehende Verb. — *Diäthylaminderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OC_2H_5O)CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Rhomboeder aus Lg., F. 94° , ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Ebenso beständig. — Der *Methyläther des Dibrom-p-oxymesitylbromids* (III.) wurde erhalten durch Verwandeln des bekannten Monomethyläthers des Dibrom-p-oxymethylalkohols vom F. $141-143^\circ$ mit CH_3J und Na in den Dimethyläther und Behandeln des letzteren in Eg. mit HBr. Nadeln aus Lg., F. 143° , wl. in Lg., zll. in Eg. und A., ll. in Ä., Chlf. u. Bzl. — *Methylaminderivat*, $[C_6Br_2(CH_3)_2(OCH_3)CH_2-]_2NCH_3$. Tafeln aus Lg., F. 180° , swl. in Lg., Ä., A., zll. in Bzl., ll. in Chlf. Völlig beständig gegen Erhitzen für sich u. mit Eg. oder Essigsäureanhydrid. — *Diamylaminderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OCH_3)CH_2 \cdot N(C_6H_{11})_2$. Farblose Prismen aus Lg. + Bzl., F. 164° , swl. in Lg. und Ä., zll. in A. u. Bzl. Ebenso beständig. — *Pyridinderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OCH_3)CH_2 \cdot NBrC_5H_5$. Kristalle aus HBr-haltigem Eg., F. 226° , ll. in h. A. u. Eg. Mit h. Eg. wird der Methyläther des Tribromids zurückgebildet.

3. Derivate des *Dibrom-o-oxymesitylbromids* (IV.) Die Darst. des Pseudophenols wird später beschrieben. — *Piperidinderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH_2NC_6H_{10}$. Rhombenförmige Tafeln aus Lg. oder A., F. $91-92^\circ$, sl. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in A. u. Lg. Beständig auf dem Wasserbade und gegen k. NaOH und k. Eg. K. NaOH und h. Eg. greifen spurenweise an. Sd. Essigsäureanhydrid liefert das *Diacetat* $C_6Br_2(CH_3)_2(OC_2H_5O)CH_2OC_2H_5O$ vom F. $98-99^\circ$. (LIEBIGS Ann. 344. 227-55. 14/2. 1906. [11/11. 1905.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Frédéric Reverdin und Ernest Delétra, *Über den Methylester der Amino-p-dimethylaminobenzoessäure*. Die Vf. haben ein Aminoderivat der p-Dimethylaminobenzoessäure dargestellt, um seine Azofarbstoffe zu untersuchen. Da die Nitrierung der S. selbst nicht zum Ziele führte, nitrierten sie den von BISCHOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 343) dargestellten p-Dimethylaminobenzoessäuremethylester, $C_6H_4 \cdot [N(CH_3)_2] \cdot COOCH_3$, (36 g) mit 44 ccm HNO_3 (D. 1,34) bei anfangs $8-12^\circ$, schliesslich $16-18^\circ$. Der mit Eiswasser gefüllte *Methylester der p-Dimethylaminonitrobenzoessäure*, $C_6H_3(NO_2)[N(CH_3)_2] \cdot COOCH_3$, kristallisierte aus verd. A. in gelben, bei $71,5^\circ$ schm. Blättchen; sl. in Eg., A., Aceton, Chlf. und Bzl., zl. in Lg., wl. in W. — Aus dem durch Reduktion des Nitroderivats mit Sn + HCl erhaltenen Hydrochlorid wurde durch Lösen in W., Eindampfen der mit Na_2CO_3 genau neutralisierten Lsg. und Aufnehmen des Rückstandes mit absol. A. der *Methylester der Amino-p-dimethylaminobenzoessäure*, $C_6H_3(NH_2)[N(CH_3)_2] \cdot COOH$, als grauweißes Pulver gewonnen; ll. in W., zl. in A., wl. in Aceton; wird nicht der wss. Lsg. durch Ä. entzogen; ist nicht mit Wasserdampf flüchtig und an der Luft unbeständig. — Hydrochlorid. Blättchen; F. 228° . — Sn-Salz. Kristallisiert aus h. W. — Pikrat. Gelbe Kristalle, die beim Erhitzen heftig verpuffen. — *Acetylverb.*, $C_{12}H_{16}O_3N_2$. Kristalle aus W.; F. 232° ; l. in W., ll. in Essigsäure und A., l. in Aceton u. Chlf., wl. in Bzl., unl. in Lg. und Ä.; wird durch SS. leicht verseift. — Das Kondensationsprod. des Methylesters der Aminosäure mit Chlordinitrobenzol kristallisierte aus Aceton in braunroten Nadeln oder roten Prismen vom F. $253-254^\circ$ (unter Zers.),

und war in organischen Lösungsmitteln und W. wl., in Ä. swl. und in Lg. unl. — Der Ester liefs sich leicht diazotieren; die bei der Kuppelung erhaltenen Azofarbstoffe besitzen infolge ihrer geringen Wasch- und Lichtechtheit kein praktisches



Interesse. — Durch Diazotieren der Lsg. von 8 g des salzsauren Methylesters in 300 ccm W. und 10 ccm HCl und Eintragen der Diazolsg. in eine konz., sd., wss. Lsg. von 7 g CuSO₄ wurde der Methylester der *Oxy-p-dimethylaminobenzoesäure* (I. oder II.) dargestellt; Blättchen oder Prismen aus Essigsäure, Bzl. und A.; F. 176,5°; II. in

organischen Lösungsmitteln, wl. in Lg. — Ba(C₁₀H₁₃O₃N)₂. Rötliche Blättchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 971—74. 10/3. [23/2.]) SCHMIDT.

Harald Lundén, *Über amphotere Elektrolyte.* (Arkiv för Kemi 2. II. Nr. 11. 1—44. — C. 1906. I. 1014.) W. A. ROTH-Berlin.

E. Erlenmeyer jun., *Stereochemische Studien in der Zimtsäurereihe.* Da die Gewichte der substituierenden Gruppen allein nicht als ausschlaggebend für die Größe des *Drehungsvermögens* optisch-aktiver Stoffe angesehen werden dürfen, hat Vf. nunmehr Vergleiche bezüglich des Einflusses analoger Substituenten, im besonderen der *Halogene*, die sich in gleicher Stellung befinden, durchgeführt. — Nach dem Verf. von ERLÉNMEYER SEN. wandelte er die *synthetische Zimtsäure* in die drei *β-Phenyl-α-halogen-β-milchsäuren*, C₆H₅·CH(OH)·CH(Hlg)·COOH (V.—VII.), um; da diese SS. bei der Einw. von NaOH dasselbe *phenylglycidsaure Na* (VII.) liefern, müssen sie in die gleiche racemische Reihe gehören; ihnen gesellt sich das *Zimtsäuredibromid* (III.) zu, aus welchem die Phenylbrommilchsäure durch Kochen mit W. hervorgeht, sowie die *Phenylglycerinsäure* (IV.), die ERLÉNMEYER SEN. und LIPP (neben Phenylacetaldehyd) aus dem „phenoxyakrylsauren Na“ dargestellt haben, da diese Säure identisch ist mit der aus Zimtsäuredibromid erhältlichen. Ferner ist die durch Anlagerung von HCl an phenylglycidsaures Na synthetisierte *β-Phenyl-β-chlor-α-milchsäure* (II.) hier ebenfalls einzureihen. — Die *Trennung der analogen β-Phenyl-α-halogen-β-milchsäuren* wurde mittels optisch-aktiver Alkaloide durchgeführt. Sie gelingt bei der *Bromverb.* mit Strychnin oder Cinchonin; in letzterem Fall scheidet sich das Salz der *d-S.* zuerst ab, während das leicht zers. Salz der *l-S.* in Lösung bleibt. — Zur Spaltung der *Phenylchlormilchsäure* ist das Strychnin, zur Trennung der entsprechenden *Jodverb.* wiederum das Cinchonin am besten geeignet. — Das *Zimtsäuredibromid* wurde nach dem Verf. von LIEBERMANN mit Strychnin zerlegt und hierauf das linksdrehende Dibromid durch Kochen mit W. in *Phenylbrommilchsäure* übergeführt; die so gewonnene S. war rechtsdrehend und gab bei Behandlung mit NaOH linksdrehendes „*phenoxyakrylsaures Na*“. Das gleiche Salz liefs sich auch aus der *d-Phenylchlor-* und *d-Phenyljodmilchsäure* erhalten. — Die Einw. von HCl auf *l-,phenoxyakrylsaures Na*“ führte zur Phenyl-β-chlormilchsäure derselben Drehungsrichtung, und bei der Reduktion von *d-Phenylbrommilchsäure* bildete sich gleichfalls rechtsdrehende Phenyl-β-milchsäure.

Es gehören demnach in die gleiche Konfigurationsreihe die folgenden Verbb.:

I.	C ₆ H ₅ ·CH(OH)·CH(H)·COOH (F. 116°)	[α] _D = + 19°
II.	C ₆ H ₅ ·CH(Cl)·CH(OH)·COOH (F. 144°)	„ = - 71,7°
III.	C ₆ H ₅ ·CH(Br)·CH(Br)·COOH	„ = - 68,3°
IV.	C ₆ H ₅ ·CH(OH)·CH(OH)·COOH	„ = ± 31,1°
V.	C ₆ H ₅ ·CH(OH)·CH(Cl)·COOH (F. 116°)	„ = + 26,11°
VI.	C ₆ H ₅ ·CH(OH)·CH(Br)·COOH (F. 118°)	„ = + 22,6°

- VII. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(J) \cdot COOH$ (F. 122°) $[\alpha]_D = +17^\circ$
 VIII. $C_6H_5 \cdot \underset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{C}}} \text{H} \cdot \text{CH} \cdot \text{COONa}$ „ = $-157,89^\circ$.

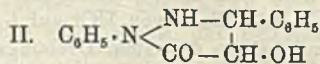
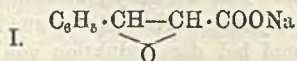
Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich für den Einfluss von H, OH u. Hlg (gleiche Stellung in den betreffenden Verbb. vorausgesetzt) auf das $[\alpha]_D$ etwa folgendes Verhältnis: J : H : Br : Cl : OH = 17 : 19 : 23 : 26 : 31°.

Hervorzuheben ist der Wechsel des Vorzeichens beim Übergang vom Zimtsäurebromid zur Phenylbrommilchsäure und von dieser zum phenylglycidsauren Na; das hohe Drehungsvermögen des letzteren Körpers ist auf eine Wirkung des Trimethylenringes zurückzuführen. Auch der Ersatz von Chlor durch Hydroxyl bei der Phenylchlormilchsäure hat einen Zeichenwechsel zur Folge.

Bei der *Darst. der β -Phenyl- α -chlor- β -milchsäure* nach ERLÉNMEYER SEN. und LIPP wird neben der festen häufig eine *ölige S.* beobachtet, die bei der Umwandlung in phenylglycidsaures Na ein viel leichter l. Salz ergibt, als das aus den anderen Phenylhalogenmilchsäuren gewonnene; auch bei den Derivaten der öligen S. traten Unterschiede auf (vergl. das folgende Ref.). — Die Spaltung der S. mit Strychnin lieferte zwei kristallisierte Salze, deren SS. viel niedriger schm. und ein $[\alpha]_D$ von $-16,62^\circ$, bezw. $+13,76^\circ$ aufwiesen. Die ölige S., deren Unters. noch fortgesetzt wird, ist demnach die *zweite isomere β -Phenyl- α -chlor- β -milchsäure*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 788—91. 10/3. [15/2.] Straßburg. Lab. von ERLÉNMEYER u. KREUTZ.)

STELZNER.

E. Erlenmeyer jun., *Über isomere Phenylserine*. (Gemeinschaftlich mit C. Barkow.) Während vom Serin nur die beiden strukturisomeren Racemformen: $CH_3(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot COOH = \text{Serin}$ u. $CH_3(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot COOH = i\text{-Serin}$ existieren können, muß das β -Phenylserin, welches zwei asymm. C-Atome enthält, in vier racem. Modifikationen erbältlich sein, von denen je zwei miteinander strukturisomer sind. — Die beiden *Phenylserine* der Formel $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ hat Vf. schon früher (LIEBIGS Ann. 284. 36; 307. 84; C. 95. I. 598; 99. II. 294) aus Benzaldehyd und Glykokoll dargestellt, während er das eine *Phenylisoserin* durch Anlagerung von NH_3 in der Kälte an das sogen. phenoxyakrylsäure Na (vgl. weiter unten) synthetisieren konnte. Das zu dieser Rk. verwendete Salz war aus der im voranstehenden Ref. erwähnten *öligen Phenylchlormilchsäure* gewonnen worden; als der Vers. jetzt mit dem analogen Salz aus der *festen Phenylchlor- oder mit Phenylbrommilchsäure* wiederholt wurde, ergab sich die bisher noch fehlende *vierte Racemform des Phenylserins*, die S. $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot COOH$; in W. zwl. Nadelchen; zers. sich bei 142° ; das tiefblaue Cu-Salz ist ebenfalls in W. fast unl. — Aus den Mutterlaugen dieser S. liefs sich öfter die isomere S. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ abscheiden. Diese gleichzeitige B. einer β - und einer α -Aminosäure beweist, daß die von ERLÉNMEYER sen. für das „*phenoxyakrylsäure Na*“ aufgestellte Formel I.



richtig ist. — Läßt man auf dasselbe Salz NH_3 in der Wärme reagieren, so erhält man beim Eindampfen eine klebrige M., aus der durch Zers. mit SS. nur das schon länger bekannte, bei $220\text{--}221^\circ$ schm. Phenylisoserin zu gewinnen ist; bei der B. dieser S. muß also unter dem Einfluss der Wärme ein Übergang von der einen in die andere stereoisomere Reihe stattgefunden haben. — Durch Erhitzen von „phenoxyakrylsaurem Na“ mit prim. und sekund. Aminen in 50% ig. A., bis auf Zusatz von H_2SO_4 keine Abscheidung von Phenylacetaldehyd mehr eintrat, Abdampfen, Verrühren mit A., Absaugen, Zerlegen des so erhaltenen Salzbreis mit Essigsäure

u. Umkristallisieren aus wenig A. oder W., konnten β -Arylamino-phenylmilchsäuren dargestellt werden. Mit *Anilin* wurde hierbei aus dem leichter l. Na-Salz der Phenylglycidsäure die S. $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot COOH$ in kleinen, in W. fast unl. Drusen erhalten, die bei 158° schm.; das schwerer l. Salz ergab dagegen eine S. derselben Formel, die in dünnen, in W. l. Nadeln vom F. 156° kristallisierte. — Mit *Phenetidin* bildete sich eine bei 185° , mit *Piperidin* eine bei 255° schm. S. — *Phenylhydrazin* lieferte ein Na-Salz der Formel $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot COONa$, welches beim Ansäuern W. abspaltete und in das bei 174° schm. *Anhydrid* (II.) überging. — Als die gleichen Rkk. mit dem aktiven Na-Salz der Phenoxyakrylsäure, dessen $[\alpha]_D = -157,89^\circ$ ist (vgl. das voranstehende Ref.), ausgeführt wurden, zeigten die entstehenden Verb. folgendes Drehungsvermögen:

$C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot COONa$	$[\alpha]_D = +26,68^\circ$;
Freie Säure; F. 187°	„ = -20° ;
$C_6H_5 \cdot CH(NC_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot COOH$ (F. 256°)	„ = $+43,9^\circ$;
$C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot COONa$	„ = $+9,17^\circ$;
Freie Säure; F. 207°	„ = -35° ;
$C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot COONa$	„ = -197° ;
Anhydrid; F. 175°	„ = -217° .

Auffällig ist das hohe Drehungsvermögen der Phenylhydrazinderivate. — Die dem Phenylserin vom F. 241° entsprechende aktive Verb. wurde bisher nur amorph erhalten; $[\alpha]_D = +21,8^\circ$; das tiefblaue Cu-Salz ist in W. etwas leichter l. als das der inaktiven S. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 791—94. 10/3. [15/2.] Strafsburg. Lab. von ERLENMEYER u. KREUTZ.)
STELZNER.

Franz Sachs u. Siegfried Hilpert, *Über Nitrostilbene*. Aromatische Nitroverb. mit einer o-ständigen Kohlenstoffkette, an deren erstem Gliede sich mindestens ein freies H-Atom befindet, sind sämtlich lichtempfindlich (vgl. dazu SACHS und KEMPF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2704; C. **1902**. II. 636; CIAMICIAN u. SILBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4268; C. **1904**. I. 373; SACHS u. HILPERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3425; C. **1904**. II. 1213). Bei der Belichtung können sie durch intramolekulare Reduktion und Oxydation in Nitrosoverb. übergehen oder sich stereochemisch umlagern, sowie sich polymerisieren. Letzteres haben die Vf. bei dem *2,4-Dinitrostilben* beobachtet; das *2-Nitrostilben* gab unter dem Einfluß des Lichtes harzige Substanzen, deren Natur nicht aufgeklärt werden konnte; eine Nitrosoverb. wurde nicht erhalten. — *2,4-Dinitrostilben*, $C_6H_5(NO_2)_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ (THIELE u. ESCALES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2842; C. **1901**. II. 989) ging in Lsg. oder in fester Form bei der Belichtung in die Verb. $(C_{14}H_{10}O_4N_2)_x$ über, die infolge ihrer geringeren Löslichkeit durch fraktionierte Kristallisation aus Eg. von ihrer Muttersubstanz getrennt wurde; rhombische Tafeln vom F. 199 — 200° , wl. in organischen Lösungsmitteln, beständig gegen Br in Eg.-Lsg.

Diazoniumsalze des 2-Nitro-4-aminostilbens (THIELE und ESCALES l. c.), $C_{14}H_{10}(NO_2) \cdot N_2 \cdot HSO_4$. Es wurde durch Eintragen von H_2SO_4 in die alkoh. Lsg. des Amins und Diazotierung des in der Fl. suspendierten Sulfats mit Amylnitrit in hellbraunen Nadeln erhalten; schwärzt sich bei 108° , zers. sich unter Explosion bei 165° ; swl. in A. und Ä., zwl. in W.; zers. sich teilweise beim Lösen in W. — $C_{14}H_{10}O_2N_3 \cdot NO_2$. Hellbraune Nadeln, detoniert beim Erhitzen sehr heftig. — $C_{14}H_{10}O_2N_3 \cdot Cl$. Dunkelviolette Flitter, die sich an der Luft rot färben und beim Waschen mit A. braun und amorph werden, aber noch kuppeln; zers. sich bei 120° . — Beim Kochen des Diazosulfats mit H_2SO_4 -haltigem A. und Behandeln des Rückstandes der alkoh. Lsg. mit stark überhitztem Wasserdampf bei 150 — 200° ging das *2-Nitrostilben*, $C_{14}H_{10}O_2N$, über, Ausbeute 20 — 30% ; hellgelbe Nadeln aus A.; F.

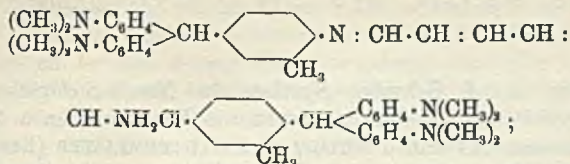
76°; wl. in Lg., sonst ll. — Durch Reduktion einer Lsg. von 5 g Diazoniumsulfat in 700 ccm verd. HCl mit 7 g SnCl₂ in 50 ccm HCl u. Zers. des gelben, flockigen Sn-Salzes mit H₂S oder NaOH wurde das *4-Hydrazino-2-nitrostilben*, C₁₄H₁₃O₂N₃, dargestellt; rote Kristalle aus A. und wenig Lg.; F. 125°. — Beim Erwärmen des Hydrazins mit FeCl₃-Lsg. entstand *2-Nitrostilben* in etwas besserer Ausbeute als aus dem Diazosalz. — Einstündiges Erhitzen der Eg.-Lsg. des Hydrazins mit 2,4-Dinitrobenzaldehyd auf dem Wasserbade gab die *Verb. C₂₁H₁₅O₆N₆*; dunkelbraune Nadeln aus Essigester + A., zers. sich bei 280°; detoniert beim Erhitzen an offener Flamme heftig; wl. in allen Lösungsmitteln. — Das aus 5 g 2-Nitrostilben in 20 g Eg. durch SnCl₂-Eg.-Mischung erhaltene, weißgelbe Sn-Salz gab mit NaOH das *2-Aminostilben*, C₁₄H₁₃N; Blättchen aus verd. A., F. 106°; die äth. Lsg. fluoresziert blau. — *Acetylverb.*; Nadeln aus A., F. 140°. — Das *Diazoniumsulfat* wurde beim Diazotieren einer aus der alkoh. Aminlsg. und konz. H₂SO₄ bereiteten Lsg. mit Amylnitrit in weißen, an der Luft sich rötenden Nadeln ausgeschieden. Es bildete mit alkal. Naphtollsg. einen hellroten Azofarbstoff. — Der Diazokörper spaltete mit Kupferpulver ziemlich viel Benzaldehyd ab.

Diazoniumsalze des 2-Amino-4-nitrostilbens. Das *Sulfat*, C₁₄H₉O₆N₂S, wurde aus der alkoh. mit konz. H₂SO₄ versetzten Lsg. der Base und Amylnitrit als hellgelber, kristallinischer, in W. swl. Nd. erhalten und zers. sich nach der Art des Erhitzens zwischen 135° u. 157°. — Das *Chlorid*, C₁₄H₁₀O₂N₂Cl, schied sich beim Einleiten von HCl in die mit Amylnitrit versetzte, alkoh. Lsg. desamins in dunkelgelben Nadeln ab und zers. sich bei raschem Erhitzen bei 107°. — Die aus salzsaurem 2-Nitro-4-aminostilben, verd. HCl und NaNO₂ bereitete Diazolsg. gab mit alkal. β-Naphtol die *Azoverb. C₂₄H₁₇O₃N₃*; braunrotes Pulver aus Eg., F. 220°. — Das aus dem diazotierten Amin und Phenol dargestellte *2-Nitrostilben-4-azophenol*, C₂₀H₁₅O₃N₃, kristallisierten aus Eg. in dunkelgelbe, bei 192° schm. Nadeln. — Das schwefelsaure 2-Diazo-4-nitrostilben gab in wss. Lsg. mit Anilinhydrochlorid das *2-Benzoldiazoamino-4-nitrostilben*, C₁₆H₁₆O₂N₄; rotgelbe Nadeln aus Aceton, F. 146°, ll. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit brauner Farbe, wl. in Lg. und PAe. — Bei 1-stünd. Erwärmen mit Anilinhydrochlorid und Anilin auf dem Wasserbade ging die Diazoaminoverb. in das *4-Amino-5'-nitro-2'-styrylazobenzol*, C₂₀H₁₆O₂N₄, über; hellrote Kristalle aus Lg.; F. 105° nach vorherigem Sintern; wl. in A., ll. in Aceton und Bzl. — C₂₀H₁₇O₂N₄Cl. Cantharidenglanzende M., die aus mkr. feinen Nadeln besteht und bei 212° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 899 bis 906. 10/3. [27/2.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Fritz Reitzenstein u. Julius Rothschild, *Über den Einfluss, welchen Methylgruppen auf die Nuance zweier durch einen Glutakonaldehydrest verkuppelter Triphenylmethanfarbstoffe ausüben.* Die Vf. prüfen, wie bei Verkuppelung zweier Triphenylmethanreste durch das Pyridinkohlenstoffgerüst: T : CH·CH : CH·CH : CH—T (T = ein Triphenylmethanrest) mittels *Dinitrophenylpyridinchlorid* (vergl. ZINCKE, LIEBIGS Ann. 333. 314; C. 1904. II. 1145) die Intensität der Farbblösung geändert wird, und ob bei Ggw. O-ständiger Methylgruppen die von REITZENSTEIN und RUNGE (J. f. pr. Chem. [2] 71. 57; C. 1905. I. 1020) gefundene Gesetzmäßigkeit der Intensitätsschwächung Gültigkeit behält. Die Unters. ergab, dass diese Verkuppelung durch die C₆H₅-Gruppe eine Vertiefung der Nuance und einen etwas klareren Farbton zur Folge hat. Die Schwächung der Intensität durch O-ständige Methylgruppen, bezw. die verschiedenen Systeme (REITZENSTEIN, RUNGE, l. c.) zeigt sich auch hier bei den aus Tetramethyldiaminoditolyldrol gewonnenen Farbstoffen. Auffallend ist das Ergebnis bei o-Aminomalachitgrün, dessen durch C₆H₅ verkuppeltes Doppelmolekül tannierte Baumwolle blaugrün färbt, während die Farbbase selbst ein intensives Dunkelblau gibt. Die m- und p-Verbb., sowie die entsprechenden

Methylderivate, auch o-Verb., verhalten sich normal. Die Ausfarbeprobe wurden auf tanninbrechweinsteingebeizter Baumwolle hergestellt. — Die Kondensation von α - und γ -Chlorpyridin mit Chlordinitrobenzol gelang nicht.

Experimenteller Teil. 4_{1,4}-Tetramethyldiamino-3₃-methyl-4₃-aminotriphenylmethan gibt in w., alkoh. Lsg. mit Dinitrophenylpyridinchlorid die Verb. C₅₃H₆₁N₆Cl =



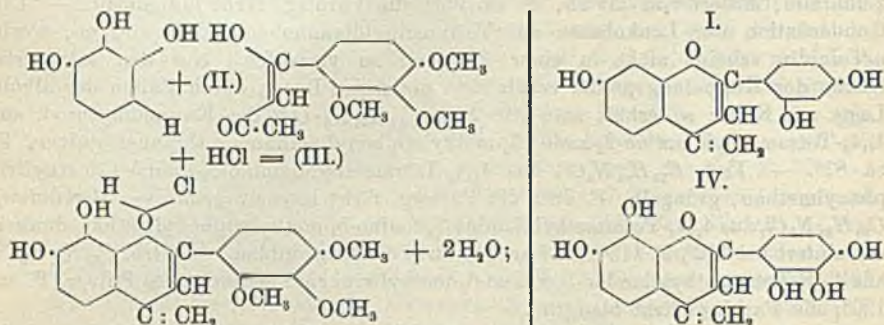
rotes, an der Luft bläulich werdendes Pulver, F. ca. 95°; der mit PbO₂ in Essigsäure erhaltliche Farbstoff färbt tiefdunkelblau. — Verb. C₅₃H₆₁N₆Cl entsteht analog aus 4_{1,4}-Tetramethyldiamino-2₃-methyl-4₃-aminotriphenylmethan; gelbgrün, F. ca. 95°; die entsprechende Farblsg. färbt dunkelkornblumenblau. — Verbindung C₅₃H₆₁N₆Cl, aus 4_{1,4}-Tetramethyldiamino-2₃-amino-5₃-methyltriphenylmethan, ist gelbbraun, sintert von 75° ab, F. ca. 95°; die Farblsg. färbt indigoblau. — Die Kondensation der Leukobasen aus Tetramethyldiaminobenzhydrol und m-, sowie p-Toluidin scheint nicht in einer Richtung zu verlaufen. Aus den salzsauren Salzen der Kuppelungsprod. erhält man die freien Basen durch Fällen der alkoh. Lsgg. mit KOH; so erhält man die Base C₅₃H₆₁N₆·OH des Kuppelungsprod. aus 4_{1,4}-Tetramethyldiamino-2₃-amino-5₃-methyltriphenylmethan; rotbraunes Pulver, F. ca. 81°. — Verb. C₅₃H₆₁N₆Cl, aus 4_{1,4}-Tetramethyldiamino-3₃-amino-4₃-methyltriphenylmethan, grüngelb, F. 78°; die Farblsg. färbt intensiv grün. — Verbindung C₅₃H₆₁N₆Cl, aus 4_{1,4}-Tetramethyldiamino-3₃-amino-5₃-methyltriphenylmethan, dunkelrot, sintert bei 102°, F. 115°; die Farblsg. färbt dunkelgrünblau. — Verb. C₅₃H₆₁N₆Cl, aus 4_{1,4}-Tetramethyldiamino-3₃-amino-6₃-methyltriphenylmethan, rotes Pulver, F. ca. 130°; die Farblsg. färbt blaugrün.

Die Basen aus Tetramethyldiaminoditolyhydrol liefern folgende Körper: Verb. C₆₇H₈₉N₆Cl, aus 4_{1,4}-Tetramethyldiamino-2_{1,2}-methyl-3₃-methyl-4₃-aminotriphenylmethan, braungelb, sintert von 90° ab, F. 115°; die Farbstofflsg. färbt schwach blaugrün. — Verb. C₆₇H₈₉N₆Cl, aus 4_{1,4}-Tetramethyldiamino-2_{1,2}-methyl-2₃-methyl-4₃-aminotriphenylmethan, gelbbraun, sintert bei 90°, F. 109°; der Farbstoff daraus färbt schwach grün. — Verb. C₆₇H₈₉N₆Cl, aus 4_{1,4}-Tetramethyldiamino-2_{1,2}-methyl-2₃-amino-5₃-methyltriphenylmethan, dunkelbraunes Pulver, sintert bei 90°, F. 112°; die Farbstofflsg. färbt schwach grün. Die 3 obigen Bistolylleukkörper lösen sich in Eg. mit intensiv grüner Farbe. — Verb. C₆₇H₈₉N₆Cl, aus 4_{1,4}-Tetramethyldiamino-2_{1,2}-methyl-3₃-amino-4₃-methyltriphenylmethan; dunkelgelb, sintert von 85° ab, F. 115°; die Farblsg. färbt schwach hellgrün. — Verb. C₆₇H₈₉N₆Cl, aus 4_{1,4}-Tetramethyldiamino-2_{1,2}-methyl-3₃-amino-5₃-methyltriphenylmethan, gelbbraun, sintert von 85° ab, F. 113°; der Farbstoff färbt schwach hellgrün. — Verbindung C₆₇H₈₉N₆Cl, aus 4_{1,4}-Tetramethyldiamino-2_{1,2}-methyl-3₃-amino-6₃-methyltriphenylmethan, braun, sintert von 105° ab, F. 115°; der Farbstoff färbt schwach hellgrün.

Analog wurde die Einw. von Dinitrophenylpyridinchlorid auf die aus der Kombination von Dimethylanilin, bezw. Dimethyl-m-toluidin u. o-, m- u. p-Nitrobenzaldehyd und darauffolgende Reduktion erhaltlichen Aminomalachitgrüne und in den Kernen I. und II. methylierten Aminomalachitgrüne untersucht. — Verbindung C₆₁H₅₇N₆Cl, aus o-Aminoleukomalachitgrün; rot, sintert von 40° ab, F. 68°; die Farblsg. färbt blaustichig grün. — Verb. C₆₁H₅₇N₆Cl, aus m-Aminoleukomalachitgrün, grün, F. 78°; die Farblsg. färbt intensiv smaragdgrün. — Verb. C₆₁H₅₇N₆Cl, aus p-Aminoleukomalachitgrün, grün, F. ca. 72°; der Farbstoff färbt dunkelblau. —

Verb. $C_{65}H_{65}N_6Cl$, aus 4₁,4₃-Tetramethyldiamino-2₁,2₃-methyl-2₃-aminotriphenylmethan, dunkelgelbbraun, F. 102°; die Farblsg. färbt schwach blaugrün. — Verb. $C_{65}H_{65}N_6Cl$, aus 4₁,4₃-Tetramethyldiamino-2₁,2₃-methyl-3₃-aminotriphenylmethan; gelbbraun, F. ca. 82°; die Farblsg. färbt gelbstichig grün. — Verb. $C_{65}H_{65}N_6Cl$, aus 4₁,4₃-Tetramethyldiamino-2₁,2₃-methyl-4₃-aminotriphenylmethan; gelb, sintert von 60° ab, F. 78°; der Farbstoff färbt lila. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 192—206. 10/2. Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.)
BLOCH.

Carl Bülow und C. Schmid, *Synthese des Nencki-Sieberschen Gallaceteins*, $C_{16}H_{12}O_6$. Das 1881 von NENCKI u. SIEBER aus Resorcin, Eg. u. $ZnCl_2$ bei 150° dargestellte *Resacetein* (I.) haben BÜLOW und SAUTERMEISTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 354; C. 1904. I. 670) als 2-*o,p*-Dioxyphenyl-4-methylen-7-oxy-1,4-benzopyran erkannt; auf ganz analogem Wege liefs sich nunmehr das aus *Gallacetophenon* mittels $ZnCl_2$ erhaltliche Gallacetein als das um 2 Hydroxylgruppen reichere 2-*o,m,p*-Trioxyphenyl-4-methylen-7,8-dioxy-1,4-benzopyran aufklären. Der salzsaure Trimethyläther (III.) dieses mit dem Hämatein isomeren Farbstoffes bildet sich aus Pyrogallol und 2,3,4-Trimethoxybenzoylacetone (II.) nach folgender Gleichung:



durch Erhitzen mit konz. HCl auf 150—160° kann er zum Gallacetein (IV.) verseift werden. — Wie Vf. vor kurzem (S. 679) mitteilten, ist das aus Resorcin u. 2,3,4-Trimethoxybenzoylacetone erhaltliche 2-*o,m,p*-Trioxyphenyl-4-methylen-7-oxy-1,4-benzopyran trotz der im 2-Phenylkern benachbart stehenden 3 OH-Gruppen kein guter Lackfarbstoff; im Gegensatz hierzu zieht das Gallacetein sehr kräftig auf Beizen — ein Beweis, daß die in letzterem in Stellung 7 u. 8 haftenden *o*-ständigen Hydroxyle in dieser Beziehung von ausschlaggebender Bedeutung sind. In Übereinstimmung hiermit steht die Tatsache, daß auch das aus Pyrogallol u. Benzoylacetone darstellbare 2-Phenyl-4-methylen-7-oxy-1,4-benzopyran, das im anhängenden Benzolkern überhaupt keine OH-Reste aufweist, doch die typischen Eigenschaften der beizenziehenden Farbstoffe zeigt.

Beim Einleiten von HCl-Gas in eine w. Eg.-Lsg. von Pyrogallol u. *o,m,p*-Trimethoxybenzoylacetone zeigt sich bald eine rotbraune Färbung, nach deren Auftreten man unter Eiskühlung das Sättigen mit HCl vollendet. Nach 12-stdg. Stehen hat sich dann zu mehr als 90% das Chlorhydrat des 2-*o,m,p*-Trimethoxyphenyl-4-methylen-7,8-dioxy-1,4-benzopyrans (III.) als Kristallbrei ausgeschieden. Granatrote Prismen aus A. + HCl; F. 200—202° unter Zers.; in W. und Eg. mit roter Farbe unter partieller Dissociation löslich, etwas schwerer in Alkohol und mit violetter Farbe in Pyridin; kaum löslich in Chloroform; unlöslich in Äther und Benzol; die blauen, alkal. Lsgg. werden infolge von Zerss. bald milchfarbig; Lsg. in konz. H₂SO₄ gelbrot. — Bei wiederholtem Umlösen aus A. + 10% konz. H₂SO₄ geht das Chlorhydrat in das Sulfat, $C_{16}H_{18}O_6 \cdot H_2SO_4$, über; leuchtend rote, zu Sternen vereinigte Nadeln,

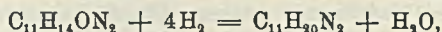
die bei 115° sintern und bei 124° unter Zers. schm.; zll. in W., schwerer in A. u. Eg.; wl. in Chlf.; unl. in Ä. und Bzl. — Mit alkoh. Pikrinsäurelsg. liefert das Chlorhydrat das *Pikrat* $C_{25}H_{21}O_{13}N_3$; zinnberrote Nadelbüschel; F. 215° unter Zers.; wl. in A., Chlf.; kaum l. in W., Bzl.; unl. in Ä., Lg. — Aus der Lsg. des Chlorhydrats in h., sehr verd. HCl fällt Na-Acetat die freie Base in violett-schwarzen Nadelchen aus; blauschwarze, zu Büscheln vereinigte Stäbchen aus A.; F. 183 bis 184°; swl. in W., leichter und mit violetter Farbe l. in A., Chlf., CS_2 ; in Eg. mit braunroter Farbe zll. — Das *2-o,m,p-Trimethoxyphenyl-4-methylen-7,8-diacetoxy-1,4-benzopyranol*, $C_{23}H_{22}O_8$, entsteht bei $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen des Chlorhydrats III. mit Acetanhydrid + Na-Acetat nur zu etwa 3%; cosinrote Nadelchen aus Benzol; F. unscharf; wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; zl. in Eisessig und Bzl. — Behufs Verseifung des Trimethyläthers mußte mit konzentrierter HCl 24 Stdn. auf 150–180° erhitzt werden; das entstehende *Chlorhydrat des 2-o,m,p-Trioxyphenyl-4-methylen-7,8-dioxy-1,4-benzopyrans* (IV.) hatte sich dann in braunen, schief abgeschnittenen Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer ausgeschieden. Das ungewöhnlich beständige Oxoniumsalz enthält 1 Mol. W. und schm. bei 280°, nachdem es sich schon vorher zers. hat; swl. in W., Eg.; Lsg. in Pyridin braunrot, in NaOH violettrot, in Ammoniak wie auch in verd. NaOH himbeerrot, in konz. H_2SO_4 gelb. — Nimmt man das Chlorhydrat in wenig k. Ammoniak auf, verd. mit 200 ccm sd. W. und säuert sofort mit Essigsäure an, so fällt das freie *Gallacetein* in braunen Nadelchen aus, die 1 Mol. W. enthalten; der F. ist wegen der leichten Zers. des Farbstoffs sehr unscharf, das Erweichen beginnt bei etwa 210°; ll. in Pyridin; wl. in A., Eg.; unl. in Ä., Bzl., Chlf.; die violettroten alkalischen Lsgg. sind wenig beständig. — Das Chlorhydrat färbt chromgebeizte Wolle violetter als Alizarinbraun, aber ebenso echt; auf Alaunbeize haftet das Gallacetein dagegen weit weniger gut. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 850–57. 10/3. [20/2.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

STELZNER.

Martin Freund u. Paul Horkheimer, *Zur Kenntnis des Cytisins*. (III. Mitteilung; vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 605; 37. 16; C. 1901. I. 837; 1904. I. 522.) Bei der Darst. des *Nitroso-nitrocytisins* nach PARTHEIL (Arch. der Pharm. 232. 176; C. 94. I. 1155) ist die Ausbeute an der bei 244–245° schm. Verb. nur gering; wie Vf. feststellten, erklärt sich dies dadurch, daß neben diesem — nunehr als α -*Nitroso-nitrocytin* bezeichneten — Körper ein Isomeres auftritt, das β -*Nitroso-nitrocytin*, $C_{11}H_{12}ON_2(NO)(NO_2)$; dieses ist von der α -Verb. durch den bei 275° liegenden F., die Unlöslichkeit in A. u. Eg., sowie durch geringere Basizität unterschieden. — Ganz ebenso wie die α -Verb. spaltet das β -Isomere beim Kochen mit wss. oder alkoh. HCl die NO-Gruppe ab. Das entstehende β -*Nitrocytin*, $C_{11}H_{12}O_3N_3$, fällt aus W., besser noch aus A., in zu Rosetten vereinigten Nadelchen aus; F. 203°. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{12}O_3N_3 \cdot HCl$. Goldgelbe Nadeln aus W. + absol. A.; F. 293°; sl. in W. — Wird α -Nitroso-nitrocytin mit konz. HCl bis zur Lsg. gekocht u. die noch h. Fl. mit in Eg. gel. Brom versetzt, so fällt ein orangefarbenes *Perbromid* aus, das beim Kochen mit A., rascher bei Zusatz von etwas SO_2 , in das Bromhydrat des α -*Nitrobromcytisins* übergeht. Das in W. ll., in verd. A. schwerer l. Salz zeigt nach dem Umlösen aus W. die Zus. $C_{11}H_{12}ON_2Br(NO_2) \cdot HBr + H_2O$ und schm. bei 235°; durch Ausspritzen der wss. Lsg. mit A. wird es wasserfrei vom F. 286° erhalten. — Die Nadelchen der freien Base schm. bei 135°, sind in A. ll. und verschmieren leicht. Auf Zusatz von KNO_3 zur angesäuerten Lsg. des Bromhydrats und Übersättigen mit NH_3 fällt α -*Nitroso-nitrobromcytin*, $C_{11}H_{12}N_2OBr(NO)(NO_2)$, gut kristallisiert aus; aus verd. A. oder konz. HCl + W. umgel., schm. die Verb. bei 245°; durch Kochen mit alkoh. HCl geht sie in α -*Nitrobromcytinchlorhydrat*, $C_{11}H_{12}O_3N_3Br \cdot HCl$, über; mkr., in Wasser sl., oberhalb 290° schm. Nadelchen. —

Nitrat, $C_{11}H_{19}O_3N_3Br \cdot HNO_3$. F. 238°. — Die Angaben FRIEDMANN'S (Dissertation, Berlin 1901), daß bei der Einw. von HNO_3 auf *Dibromcytisin* ein Nitroderivat entsteht, ist unrichtig: die betreffende Substanz ist eine *Nitrosoverb.*, $C_{11}H_{11}O_2N_3Br_2$, da sie auch durch Nitrosieren von schwach sauren Dibromcytisinbromhydratlsgg. mit KNO_2 gewonnen werden kann. Abgestumpfte, sechseckige Nadeln aus viel A.; F. 214°.

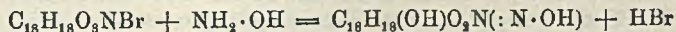
Bei der elektrolytischen Reduktion in 50% ig. H_2SO_4 werden pro Grammoll. *Cytisin* etwa 10 Atome H verbraucht; bei Verwendung von 25 g Alkaloid elektrolysiert man 6 Stdn. mit einer Stromstärke von 40 Amp. und hält die Temperatur des Kathodenraumes durch starkes Kühlen auf etwa 40°, dann neutralisiert man vorsichtig mit Soda, übersättigt mit NaOH und dest. im Dampfstrom, wobei das nicht flüchtige *Cytisin* zurückbleibt. Das Destillat wird mit ca. 120 ccm $\frac{1}{1}$ -n. HCl neutralisiert und eingedampft. Das entstehende Chlorhydrat hat wahrscheinlich die Formel $C_{11}H_{20}N_2 \cdot 2HCl$; zu seiner B. nach der Gleichung:



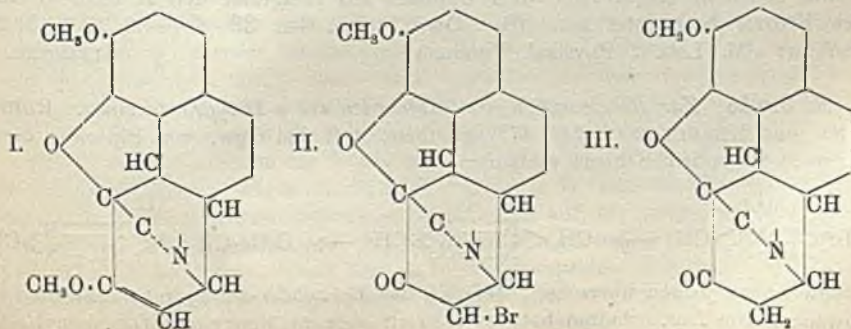
wären demnach nur 8 Atome H erforderlich, so daß der tatsächliche Mehrverbrauch von H_2 auf Eintritt von Nebenrkk. zurückzuführen ist. — Für die dem *Cytisin* entsprechende O-freie Verb. $C_{11}H_{19}N_2$ schlagen Vf. den Namen *Desoxycytisin* vor; die erhaltene Base wäre demgemäß als *Tetrahydrodesoxycytisin* zu bezeichnen; sie ist ein in W. sl., schweres Öl, das in einer H-Atmosphäre bei 270° überdest., stark sperminartig riecht, Lakmus bläut und rasch CO_2 anzieht. — Das Chlorhydrat scheidet sich aus A. + Ä. in mkr. Kristallen ab, bildet aber bei langsamem Verdunsten der Lsg. bis 1 cm lange Kristalle; F. 282°; sl. in W., etwas schwerer in A., unl. in Ä.; $[\alpha]_D = -10^\circ 15'$. — Pt-Salz, $C_{11}H_{20}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Sechsseitige Prismen aus A. oder HCl; F. 235°. — Durch Kochen des Chlorhydrats mit konz. HNO_3 , sowie durch Eintragen von Nitrit in die saure Lsg. bildet sich das *Nitrosotetrahydrodesoxycytisin*, $C_{11}H_{19}ON_3$. Nadeln aus A.; F. 150°. — Die Formel dieser Verb. zeigt, daß in der Hydrobase wie im *Cytisin* selbst nur eine Iminogruppe vorhanden, das andere N-Atom dagegen tertiär gebunden ist. — Beim Eindampfen mit alkoh. HCl spaltet die Nitrosoverb. die NO-Gruppe wieder ab. — Mit Phenylsenföl vereinigt sich das Tetrahydrodesoxycytisin zu dem *Thioharnstoff N*: $C_{11}H_{19} : N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$; Nadeln aus A.; F. 108°. — Von den beiden N-Atomen der Hydrobase reagiert nur das als NH-Gruppe vorhandene mit CH_3J , selbst wenn letzteres im Überschuß vorhanden ist und unter Druck gearbeitet wird; die Angabe HORKHEIMERS (Dissertation Berlin, 1905), daß beide N-Atome Methyl-, bzw. Nitrosogruppen aufnehmen, ist irrtümlich. — Auf Zusatz von Methyljodid zur äth. Lsg. der Base fällt *N-Methyltetrahydrodesoxycytisinjodhydrat*, $N : C_{11}H_{19} : N(CH_3) \cdot HJ$, als weißer Nd. aus; Tafeln aus A., die nach dem Trocknen bei 110° bei 205–206° schm.; ll. in W., A.; Alkali setzt die mit Wasserdampf flüchtige Base in Freiheit, die sich mit CH_3J zum *N-Methyltetrahydrodesoxycytisinjodmethylat*, $N : C_{11}H_{19} : N(CH_3)_2J$, vereinigt. Bis 1 cm lange Blättchen aus W., Tafeln aus A.; F. 283°; l. in verd. HCl; addiert auch beim Erhitzen unter Druck kein Jodalkyl mehr und wird von Ätzalkalien nicht zerlegt. Führt man aber das Jodid durch Umsetzung mit Ag_2O zunächst in das Hydroxyd über, engt das Filtrat vom AgJ stark ein, gibt Stangenkali hinzu und kocht, so entsteht aus dem quartären Salz das tertiäre *des-N-Dimethyltetrahydrodesoxycytisin*, $N : C_{11}H_{19} \cdot N(CH_3)_2$; hellgelbes, leicht fl. Öl vom Kp. 266 bis 268°; die Salze sind in W. ll. und konnten nicht kristallisiert erhalten werden. — In der *des*-Base (bezgl. dieser Bezeichnung vgl. WILLSTÄTTER, LIEBIG'S Ann. 317. 268; C. 1901. II. 683) reagieren beide N-Atome mit Methyljodid: Bleibt die äth. Lsg. 14 Tage mit CH_3J stehen, so fällt das *Bisjodmethylat*, $J \cdot (CH_3)_2N : C_{11}H_{19} \cdot N(CH_3)_2 \cdot J$, als kristallin. Nd. aus, der nach dem Umlösen aus A. bei 293° unter Aufschäumen

schmilzt; sl. in W., wl. in A.; spaltet beim Kochen mit Alkali Trimethylamin ab. — Läßt man auf die äth. Lsg. der *des*-Base dagegen nur 1 Mol.-Gew. Jodalkyl 24 Stdn. einwirken, so scheidet sich ein Gemisch von Jodmethylenen aus, das beim Kochen mit konz. Alkali neben $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ eine ölige Base liefert, während eine beim Erkalten kristallinisch erstarrende M. zurückbleibt. Diese ist das *Monojodmethylat* der Formel $\text{J} \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N} : \text{C}_{11}\text{H}_{19} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$; Tafeln aus A.; F. 240—241°; sl. in A.; vereinigt sich mit CH_3J zu dem bei 293° schm. Bisjodmethylat. — Das coniinartig riechende Destillat enthielt ein in der Hauptmenge bei 255—265° sd. zähflüssiges und leicht zers. Öl. — Brom wandelt das in Eg. gel. *Tetrahydrodesoxycytisinchlorhydrat* unter starker HBr-Entw. in ein tiefgelbes, kristallisiertes *Perbromid* um, das durch Kochen mit A. in ein *Bromhydrat* der Zus. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{N}_3 \cdot 2\text{HBr}$ übergeht. In W. und A. ll. Nadeln, die sich bei 206° zers. und beim Umlösen aus W. verändern, wobei der F. langsam auf ca. 280° steigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 814—25. 10/3. 1906. [8/7. 1905.] Frankfurt a/M. Chem. Lab. d. Physikal. Vereins.) STELZNER.

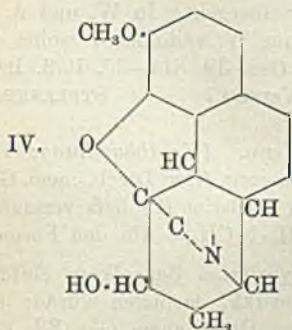
Martin Freund, *Untersuchungen über das Thebain. IV. Abhandlung: Verwandlung des Thebains in Codein.* Die vom Vf. vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3236; C. 1905. II. 1444) aufgestellte Formel des Thebains (I.) ließ vermuten, daß die Brückenbindung, welche den Rest $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)-$ (in den Formeln durch $-\text{C} \dots \text{N}-$ angedeutet) in den tetrahydrierten Benzolkern einfügt, einen besonders günstigen Angriffspunkt für Additionsrkk. darbieten würde; dies ist jedoch nicht der Fall. Wie schon bekannt ist (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 172; C. 99. 1685; vgl. auch die citierte Abhandlung III), wird bei der Reduktion zum Dihydrothebain der H unter Aufspaltung des O-haltigen Ringes aufgenommen, und auch die nachstehend referierten Verss. mit Br beweisen, daß die $-\text{C} \dots \text{N}-$ Brücke sehr fest haftet. Das Thebain nimmt in Chlf. oder Eg. 1 Mol. Halogen auf unter B. einer leicht veränderlichen und deshalb nicht in reiner Form isolierten additionellen Verb.; unter den Zersetzungsprod. der letzteren findet sich ein sehr gut kristallisierendes Bromhydrat der Zus. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{NBr} \cdot \text{HBr}$, aus welchem Alkalien eine um 1 Mol. W. ärmere Base $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{NBr}$ in Freiheit setzen. Die neue Base enthält 1 *N*-Methylgruppe und 1 Methoxyl; wie beim Übergang in Thebenin und Morphothebain, ist auch hier eine der beiden Methoxygruppen des Thebains abgespalten worden. — Der naheliegende Gedanke, daß die Bromverb. mit Monobromthebenin oder Brommorphothebain identisch sein würde, hat sich nicht als zutreffend erwiesen. Die Verb. ist in Alkali unl. und besitzt Ketoncharakter; mit Hydroxylamin reagiert sie nach der Gleichung:



unter B. eines gut kristallisierten Oxims, und bei der Reduktion geht sie — eben-



falls unter HBr-Abspaltung — in Codeinon über. — Die Einw. des Halogens auf Thebain ist demgemäß wie folgt verlaufen: Das Brom lagert sich an die im reduzierten Kern des Alkaloids noch vorhandene Doppelbindung an; das Prod. spaltet aber sofort Brommethyl ab und geht in Bromcodeinon (II.) über; da dieses durch Entbromen in Codeinon (III.) und weiterhin durch Reduktion nach ACH und KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3067; C. 1903. II. 952) in Codein (IV.) umgewandelt werden kann, so ist nunmehr das H-ärmere Thebain in Codein übergeführt, nachdem durch Arbeiten von KNORR das entgegengesetzte Problem, d. h. der Abbau des H-reicheren Codeins zum Codeinon, schon früher gelöst worden war.

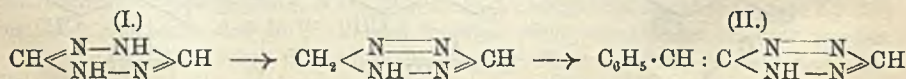


Von einer eisgekühlten Chloroformlsg. des Thebains wird Brom unter sofortiger Entfärbung aufgenommen; beim Verdunsten des Solvens im Vakuum hinterbleibt eine zähe, hellbräunliche M., die sich beim Verreiben in ein helles Pulver ohne bestimmten F. verwandelt. Beim Erwärmen mit A. liefert dasselbe eine rotbraune Fl., aus der sich langsam Kristalle ausscheiden, während große Mengen amorpher Stoffe in Lsg. bleiben. Etwas größere Quantitäten der kristallisierten Substanz gewinnt man durch $\frac{1}{2}$ -stünd. Schütteln der Chlf.-Lsg. mit HBr; in relativ bester Ausbeute erhält man jedoch das hier vorliegende *Bromcodeinon-bromhydrat*, $C_{18}H_{18}O_3NBr \cdot HBr + H_2O$, wenn man

20 g Thebain in 150 ccm k. Eg. löst und eine Lsg. von 4 ccm Brom in 60 ccm Eg. zutropft. Jeder einfallende Tropfen scheidet ein rotes Perbromid ab, das beim Umschütteln wieder in Lsg. geht, und langsam kristallisieren dann 12 g Bromhydrat aus. Blättchen aus stark verd. A.; F. 197—198°; gibt selbst bei 130° kein W. ab, ist bei kurzem Kochen mit SS. beständig und wird von Alkalien bei längerem Erwärmen unter Zersetzung partiell gel. — *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{18}O_3NBr \cdot HCl + 2H_2O$ Nadelchen aus verd. HCl; verliert bei 150° 1 Mol. H_2O , bräunt sich bei 190° und schm. bei 194°. — Das freie *Bromcodeinon* kristallisiert beim Zufügen von NH_3 zur Lsg. des Bromhydrats in verd. A. in Nadelbüscheln aus; F. 156—157° unter Zers.; ll. in Chlf., wl. in Ä., unl. in W.; addiert im Gegensatz zum Codeinon kein CH_2J , sondern liefert, mit dem Alkyljodid auf 100° unter Druck erhitzt, lediglich das Jodhydrat; auch mit Acetanhydrid tritt keine Rk. ein. — Hydroxylamin verwandelt das Bromhydrat in eine Verb. $C_{18}H_{20}O_4N_2$, in der wahrscheinlich das *Oxim eines Oxycodéinons* vorliegt. Kristalle aus A.; F. 272—273° unter Zers.; l. in verd. Alkali. — Die Entbromung des Bromcodeinons gelingt am besten durch Eintragen von Eisenfeile in die verd.-schwefelsaure Lsg.; das nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Einw. durch Soda gefällte *Codeinon* zeigte nach dem Umlösen aus Essigester den F. 185°, wie ihn auch KNORR. beobachtet hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 844—50. 10/3. [21/2.] Frankfurt a/M. Lab. d. Physikal. Vereins.)

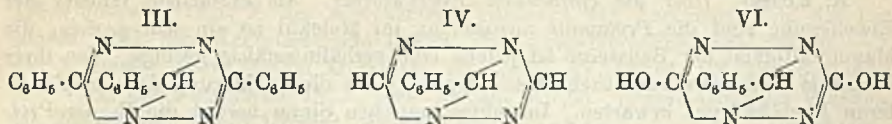
STELZNER.

B. Stollé, *Zur Kondensation von Aldehyden mit s-Dihydropiperidinen*. RUHE-MANN und MERRIMAN (S. 243. 473) glauben, daß bei Ggw. von Piperidin diese Rk. nach folgendem Schema verläuft:

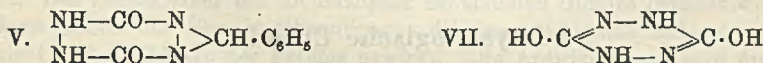


Sie haben jedoch übersehen, daß Vf. das *Benzyliden-s-dihydropiperidin* auch in schwach saurer Lsg. erhalten hat, andererseits aber das Benzyliden-*O*-diphenyl-*s*-di-

hydrotetrazin (III.) nicht nur aus Tetrabrombenzalazin + NH₃, sondern auch aus *C*-Diphenyl-*s*-dihydrotetrazin u. Benzaldehyd bei Ggw. von verd. H₂SO₄ darstellen konnte (J. f. pr. Chem. [2] 68. 468; 71. 30; C. 1904. I. 187; 1905. I. 442). Da in letzterem Fall eine Umlagerung des hydrierten Tetrazinringes unmöglich ist, schließt Vf., daß das Benzyliden-*s*-dihydrotetrazin die der Verb. III. analoge Formel IV. u. nicht Formel II. besitzt. — Auf Grund der gleichen Überlegung glaubt er ferner,



daß dem *Benzylidenbishydrazincarboxyl* nicht die von CURTIUS und HEIDENREICH (J. f. pr. Chem. [2] 52. 485; C. 96. I. 204) angenommene Formel V., sondern das Symbol VI. zukommen dürfte, wobei vorauszusetzen wäre, daß der *Diharnstoff* tautomer als *C*-Dioxy-*s*-dihydrotetrazin (VII.) reagiert hat. — Durch Erhitzen von



Orthoameisensäureester mit Hydrazin auf 130° bereitetes *s*-Dihydrotetrazin (I.) wurde in Form seines Chlorhydrats mit Benzaldehyd in wss. Lsg. geschüttelt; das Prod. kristallisierte aus A. in verfilzten Nadeln, schm. bei 170°, war in Ä. und W. wl. u. erwies sich als identisch mit dem von RUHEMANN u. MERRIMAN beschriebenen *Benzyliden-*s*-dihydrotetrazin*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 826—27. 10/3. [19/2.] Heidelberg. Univ.-Lab.)
STELZNER.

Karl Landsteiner u. Rudolf Uhlirz, *Über die Adsorption von Eiweißkörpern*. Veranlassung für diese Unters. war die Analogie zwischen den Rkk. der Immunkörper und den sog. Ab- oder Adsorptionserscheinungen. Die bei den Verss. verwendeten Eiweißkörper waren Albumin, sowie durch fraktioniertes Aussalzen von Pferdeserum hergestellte verd. Lsgg. von Euglobulin u. Pseudoglobulin in 1%ig. NaCl-Lsg. Von diesen Lsgg. wurden je 20 ccm mit 2 g der zu untersuchenden Pulver geschüttelt u. klar filtriert. Im Filtrat wurde die nicht aufgenommene Eiweißmenge bestimmt. Zunächst zeigte sich eine mit zunehmender Konzentration absolut gesteigerte, relativ verminderte Aufnahme der gel. Stoffe. Die untersuchten Eiweißkörper wurden entsprechend der leichteren Fällbarkeit durch Neutralsalze auch leichter von den angewandten Pulvern adsorbiert, also vom Euglobulin mehr als vom Pseudoglobulin, und von diesem mehr als vom Albumin; dem Albumin stand das Abrin sehr nahe.

Weitere Verss. ergaben, daß den verschiedenen verwendeten Stoffen ein sehr verschiedenes Aufnahmevermögen für Eiweiß zukommt, das wahrscheinlich von der Oberflächbeschaffenheit oder Größe der Partikel abhängt. Die stark adsorbierenden Pulver waren zumeist amorph (SUIDA, Monatshefte f. Chemie 25. 1107; 26. 413; C. 1905. I. 128. 974. 1347), doch hatten auch kristallinische Substanzen ein hohes Aufnahmevermögen, z. B. Serpentin. Es kommt aber nicht allein auf die Feinheit der Pulver an, wenn auch dieser Umstand gewiß von Bedeutung ist.

Der chemischen Natur der Substanzen fällt jedenfalls ein maßgebender Einfluss auf ihr Adsorptionsvermögen für Eiweiß zu. So z. B. nahmen SiO₂ u. saure Silikate (Kaolin, Meerscham, Serpentin) mehr Eiweiß auf, als nichtsaure (Bergkristall, Pyrop); basische Oxyde adsorbierten mehr als einige neutrale Salze, elementare Stoffe, wie Schwefel und Silber, zeigten keine Adsorption. An der Spitze der Adsorptionsfähigkeit stehen Meerscham, Kaolin, Fe₂O₃.

In den Resultaten besteht eine Analogie mit denjenigen, welche beim Studium

des Verhaltens der Farbstoffe ermittelt waren, so daß der Schluss erlaubt ist, daß auch bei der Eiweißadsorption chemische Kräfte intervenieren, oder elektrische Anziehungskräfte, die von der chemischen Natur der suspendierten Partikel abhängen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 40. I. Abt. 265—70. Wien. Med.-chem. Inst. u. pathol.-anatom. Inst.)

PROSKAUER.

A. Kossel, Über die einfachsten Eiweißkörper. Als einfachste Glieder der Eiweißreihe sind die *Protamine* anzusehen; ihr Molekül ist ein sehr großes, die Mannigfaltigkeit der Bausteine ist jedoch eine verhältnismäßig geringe. Von ihrer Kenntnis muß man wesentliche Gesichtspunkte für die Aufklärung der komplizierteren Eiweißkörper erwarten. Im physiologischen Sinne beruht die B. der Protamine und der ihnen nahestehenden Histone auf einem Vorgange der „Reduktion“, d. h. der Vereinfachung im Laufe der Organentwicklung. — Vf. schildert in einem Sammelreferat Historisches und Spaltprodd. der Protamine. (Biochem. Centr.-Bl. 5. 1—8. März. Heidelberg.)

BLOCH.

Physiologische Chemie.

Thomas B. Osborne und Ralph D. Gilbert, Der Gehalt verschiedener vegetabilischer Eiweißkörper an Glutaminsäure, bestimmt nach der Hydrolyse mit kochender Salzsäure. Vf. geben folgende Werte an Glutaminsäure an:

<i>In A. l. Eiweißkörper aus Getreidesamen:</i>	Glutamin- säure in %		Glutamin- säure in %
Gliadin (Weizen)	37,17	Glycinin (japanische Sojabohne)	17,92
Gliadin (Roggen)	33,81	Konglutin A (Lupinus luteus)	20,96
Hordein (Gerste)	36,35	Konglutin B (Lupinus luteus)	30,05
Zein (Mais)	16,87.	Konglutin (blaue Lupine) . . .	23,00
<i>In W. l. Eiweißkörper:</i>			
Leukosin (Weizen)	5,72	<i>Eiweißkörper aus Ölsamen:</i>	
<i>In Alkali l. Eiweißkörper:</i>			
Glutenin	23,42	<i>In Salzsgg. l. Proteine:</i>	
<i>Eiweißkörper aus Hülsenfrüchten:</i>			
<i>In Salzsgg. l. Eiweißkörper:</i>			
Phaseolin (Schminkebohne) . . .	12,33	Amandin (Mandel)	23,14
Legumin (Wicke)	16,48	Globulin (Sonnenblumensamen)	21,79
Vignin (Erbse)	16,89	Corylin (Haselnuß)	17,94
Glycinin (gelbe Sojabohne) . . .	19,46	Globulin (castor bean)	14,50
		Excelsin (Brasilnufe)	12,94
		Globulin (Baumwollsamensamen) . .	17,59
		Globulin (Kürbissamen)	12,35
		Edestin (Hanfsamen)	14,00

Aus animalischen Eiweißarten wurden folgende Werte erhalten:

	Glutamin- säure in %		Glutamin- säure in %
Kasein (Kuhmilch)	10,77	Eiweiß aus Fischmuskeln . . .	8,9
Eieralbumin (Hühnereier) . . .	9,01	Eiweiß aus Ochsenmuskeln . . .	11,1.
Konalbumin (Hühnereier) . . .	7,00		

Die Glutaminsäure war als Hydrochlorat isoliert worden. (Amer. Journ. of Physiology 15. 333—56. 1/3. Lab. of the Connecticut Agricult. Experim. Station.)

ABDERHALDEN.

W. P. H. Van den Driessen Mareeuw, Beitrag zur Kenntnis des Mucunaöls. Aus den unschädlichen Samen von *Mucuna capitata* Dc. aus der Gruppe der Legu-

minosen, die unter den Kratokbohnen angetroffen werden und in Niederländisch-Indien Bengoek heißen, ließen sich mit PAe. 2,08%, eines gelbgefärbten, fetten Öles extrahieren, für das folgende Konstanten bestimmt wurden: Öl aus frischem Samen, D. 0,865, E. 3,5°, F. 16°, im ZEISSschen Butterrefraktometer 25°, 66,2 Skalenteile, SZ. 6,72, EZ. 171,5, VZ. 178,22, Jodzahl 103,95, REICHERT-MEISSLS Zahl 0,77. F. des Gemisches der Fettsäuren Ölsäure (?), Palmitin- und Stearinsäure 37°, ihre VZ. 195,6, Jodzahl 112,9, F. der acetylierten Fettsäuren 24°, Acetylsäurezahl der Fettsäuren 145,7, ihre Acetylerzahl 115,25, ihre Acetylverseifungszahl 260,95. — Öl aus 2 Monate alten Samen, D. 0,8706, SZ. 32,75, EZ. 152,01, VZ. 184,76, Jodzahl 98,6. VZ. der Fettsäuren 187,7, ihre Jodzahl 107,53. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 202—9. 3/3. [Jan.] Utrecht. Pharmaz.-chem. Lab.)

LEIMBACH.

E. Bertarelli, *Über die Antilipase*. Vf. arbeitete mit pflanzlichen Lipasen (aus Ricinus und aus der Nufs), sowie mit GRÜBLERS Steapsin und von tierischen Lipasen mit der pankreatischen, derjenigen aus Ochsenleber und der Serumlipase des Ochsen. Das Serum eines mit Ricinuslipase behandelten Hundes enthielt eine *Antiricinlipase* neben der eigenen Serumlipase; die immunisierende Behandlung hatte also nicht auf die Lipase des Serums gewirkt. Die Antiricinlipase wird durch Erwärmen auf 70° nicht beeinflusst, erst bei ca. 80° vermindert sich seine Wirksamkeit. Sie ist bei 25—28° am wirksamsten. Dieser Antikörper beeinflusst weder die Lipase des Serums, noch die Leberlipase, noch die Nufslipase. GRÜBLERS Lipase (Steapsin) scheint seinem Verhalten zur Antiricinlipase nach selbst eine Ricinlipase oder eine dieser nahestehenden Lipase zu sein. — Die Nufslipase ist sehr unbeständig; man erhält durch Immunisieren von Tieren eine entsprechende *Antinufslipase*. Das Verhalten derselben zu den verschiedenen Lipasen führt zu dem Schlusse, daß die Nufslipase von der Lipase des Ricinus und des Steapsins verschieden ist. Bezüglich der Antilipase des Steapsins bestätigt Vf. die Angaben SCHÜTZES. Das *Antisteapsin* beeinflusste keine der untersuchten tierischen Lipasen.

Es gelang dem Vf. nicht, die den tierischen Lipasen entsprechenden Antifermente zu erhalten. Durch diese Eigenschaften kann man die tierischen von den pflanzlichen Lipasen unterscheiden. Die Struktur der letzteren ist deshalb mit derjenigen der komplexen Nahrungsmoleküle in Bezug auf die tierischen Protoplasmen verwandt, und die pflanzlichen Lipasen können wie jene Moleküle Antikörper erzeugen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 40. I. Abt. 231—37. Turin. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

L. v. Liebermann, *Sind die hämolytischen Immunkörper oder die Komplemente Katalysatoren, also Fermente?* Im Anschluß an seine Verss. über die Toxinnatur der Fermente (Deut. med. Wochenschr. 31. 1301; C. 1905. II. 1370) hat Vf. Verss. über die Wirkungsweise der Immunkörper (Ambozeptoren) und Komplemente ausgeführt; er ist dabei zu dem Resultat gekommen, daß man es auch hier nicht mit Fermentwrkkg. zu tun hat. Wäre der hämolytische Immunkörper ein Ferment, so müßte, da ein solches bei der Rk. nicht verbraucht, sondern immer wieder frei wird, die Hämolyse, also der Hämoglobingehalt der abcentrifugierten Fll., mit steigenden Mengen Normalserums (Komplement) und bei längerem Aufenthalt im Thermostaten zunehmen. Die Verss. haben dies nicht ergeben. Ebenso wenig war dies bei den Komplementen zu konstatieren. (Deut. med. Wochenschr. 32. Nr. 7. Hyg. Inst. Univ. Budapest. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

E. G. Martin, *Untersuchung der Sauerstoffabsorption und -konsumption durch das Gewebe des Herzens*. Vf. weist nach, daß der Herzmuskel die Fähigkeit hat, aus

einem genügend Sauerstoff enthaltenden Medium diesen aufzunehmen. Sehr unterstützt wird dieser Prozess durch die Anwesenheit von Calciumionen. (Amer. Journ. of Physiology 15. 303—20. 1/3. Physiol. Lab. of Purdue Univ. Lafayette. Ind.)

ABDERHALDEN.

C. Hugh Neilson und Oliver P. Terry, *Die Anpassung der Speichelsekretion an die Nahrung*. Vff. zeigen, daß der Gehalt des Speichels an Diastase der Art der Nahrung angepaßt ist, und daß das Drüsenextrakt weniger aktiv ist als der Speichel selbst. (Amer. Journ. of Physiology 15. 406—11. 1/3. Physiol. Depart. of St. Louis Univ.)

ABDERHALDEN.

Charrin und Goupil, *Die Fermente der Placenta*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 391; C. 1905. II. 1273.) In dem aus der von Blut sorgfältig befreiten Placenta gewonnenen wss. Extrakt konnte ein amylolytisches und ein oxydierendes Ferment nachgewiesen werden. Proteolyse konnte nur beobachtet werden, wenn das Blut aus dem Organ nicht vollständig entfernt wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 595—97. [5/3.*])

RONA.

Th. Bokorny, *Beobachtungen über die Giftmenge, welche zur Tötung einer bestimmten Menge lebender Substanz nötig ist*. Quantitative diesbezügliche Verss. des Vfs. wurden meist an Pilshefe ausgeführt. Es ist nötig, stets zuerst die Verdünnung der tödlichen Dosis festzustellen, sonst findet man diesbezüglich keine Grenze. So kann man Hefe durch 1%, nicht aber durch 0,1% Milchsäure töten. Offenbar beruht das darauf, daß die Tötung durch chemische Bindung des Giftes im Plasma-eiweiß erfolgt. — 0,01% Sublimat, wie 0,01% Formaldehyd wirken noch auf Hefe, nicht jedoch 0,001%ige Lsgg. — *Salpetersaures Quecksilberoxyd* wirkt auf Infusorien bereits in 0,001%ig. Lsg.; wie auch *salpetersaures Silber*. Fäulnis wird durch AgNO_3 von 1 : 500 000 hintangehalten. *Kupfervitriol* von 1 : 50 000 tötet binnen 2 Tagen Fadenalgen, Infusorien, Insektenlarven, die auch in Lsgg. von 1 : 200 000, nach längerer Zeit, absterben. — 0,01 g Sublimat reicht aus, um 10 g Hefe abzutöten, von Silbernitrat (0,01%ig. Lsg.) ebenfalls 0,01—0,02 g, während die tödliche Gabe von Kupfervitriol für 10 g Hefe zwischen 0,0025 und 0,001 g liegt. — Was die *Oxydationsgifte* anlangt, so konnte bereits durch 0,002% Kaliumpermanganat die Fäulnis in einer fäulnisfähigen Lsg. hintangehalten werden. Weniger schädlich ist Kaliumchlorat: Spaltpilzvegetationen werden erst durch 2% Lsgg. geschädigt. 1 g KClO_3 (1% Lsg.) genügt noch nicht, um 10 g Hefe abzutöten; für Kaliumpermanganat liegt die letale Dosis für 10 g Hefe zwischen 0,05 und 0,2 g. Für dieselbe Hefenmenge ist 1 g H_2O_2 (1% Lsg.) noch nicht tödlich, während 0,015 g freies Chlor nahezu, 0,03 g dazu völlig genügen. — Bezüglich der Wrkg. von SS. sei hervorgehoben, daß *Baldriansäure* selbst in 1% Lsg. und Anwendung größerer Lösungsmenge die Hefe nicht tötet. 0,1 g Buttersäure (0,1% Lsg.) reicht aus, 10 g Hefe zu töten, ist also in ihrer Giftigkeit gegen Hefe etwa mit HCl zu vergleichen. Von HCl genügte 0,001%, um die Bewegung von Infusorien u. Schwärm-sporen zu hemmen. 0,01% H_2SO_4 war ohne Wrkg. — NaF (0,1—0,25% Lsg.) wirkte auf 10 g Hefe tödlich in Gaben von 0,05—0,1 g. — *Anilinfarben* können schon in sehr verd. Lsgg. rasch tödliche Wrkgg. auf Infusorien ausüben, wie z. B. 0,1% Methylviolett-, Fuchsin-, Safraninlsgg. Methylenblau wirkt etwas langsamer; seine tödliche Gabe für 10 g Hefe ist zwischen 0,2—0,25 g. (Pharm. Centr.-H. 47. 121—24. 15/2. 146—48. 22/2. 162—65. 1/3. 188—91. 8/3.)

RONA.

S. J. Meltzer u. John Auer, *Physiologische und pharmakologische Studien über Magnesiumsalze*. II. *Die Giftigkeit bei intravenöser Einspritzung; im besonderen die Wirkung auf die Centren der Medulla oblongata*. Vff. haben früher schon auf die

Giftigkeit der Magnesiumsalze hingewiesen (Amer. Journ. of Physiology 14. 366; C. 1905. II. 1375). Schon kleine Dosen entfalten bei intravenöser Injektion ihre Giftwrkg. Zunächst wird die Respiration beeinflusst, die vollständig still steht. Das Atemcentrum wird unempfindlich auf Kohlensäure. Durch künstliche Atmung kann die Funktion des Atemcentrums wieder hergestellt werden. Kurze Zeit hintereinander wiederholte Injektionen steigern die Empfindlichkeit des Tieres gegen die Giftwrkg. der Magnesiumsalze. — Größere Dosen beeinflussen auch den Tonus des Vasomotorencentrums. Auch der Schluckvorgang wird beeinflusst. — Bei vollständiger Einstellung der Atmung zeigt das Versuchstier eine allgemeine, tiefe Anästhesie: Die Muskeln sind schlaff. Wird $MgSO_4$ in großer Verdünnung u. ganz allmählich zugeführt, so fehlen die Vergiftungssymptome. Ein Hund verträgt 1 g $MgSO_4$ per kg Körpergewicht, wenn ihm diese Menge im Laufe einer Stunde zugeführt wird. (Amer. Journ. of Physiology 15. 387—405. 1/3. New-York. ROCKFELLER Inst. for Medical Research.)

ABDERHALDEN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Ar. Cache, *Rolle des $MgNH_4PO_4$ bei der Zubereitung der Nährböden*. Vf. empfiehlt, namentlich für die Kulturen von pathogenen Bakterien, der Peptonbouillon (bereitet aus 250 g Fleisch u. 500 g W.) einen Zusatz von 1 g Magnesiumammoniumphosphat zu geben. Auch die Erzeugung der Toxine gelingt auf diesem Nährboden sehr gut. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 40. I. Abt. 255—58. Warschau. Lab. f. allgem. Patholog.)

PROSKAUER.

P. Viala u. P. Pacottet, *Über die sporenbildenden Hefen der Pilze mit Perithecium (Gloeosporium)*. Aus den Mycelfäden von *Gloeosporium nervisequum* Saccardo geht Sprosshefe, die 1% A. bildet, hervor. Das *G. nervisequum* und *G. ampelophagum* bilden endogene Sporen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 458 bis 461. [19/2.*].)

RONA.

Heinrich Zikes, *Über eine neue Anomalushefe*. Aus Boden hat Vf. eine kleinzellige Hefeart gezüchtet, deren morphologische u. kulturelle Eigenschaften er beschreibt. Das charakteristische Merkmal dieser Hefe ist eine ganz merkwürdige schleimige Konsistenz ihrer Kolonien und Kulturen auf einigen festen Nährböden, die auf einer starken Verquellung der Membran beruht. Auf fl. Nährböden bildet sie Häute, wozu diese Hefe nicht des vollen O-Gehalts der Luft bedarf, sondern dies intensiver in einer Atmosphäre tut, in der andere Gase, z. B. CO_2 , Dämpfe der Essigsäure, des A. u. dgl. m. enthalten sind. Die Hefe vergärt Glucose zu 49,4%, Fructose zu 53,1%; andere Kohlehydrate zeigten keine Abnahme, obwohl sich die Hefe auch in ihren Lsgg. vermehrte. Die starke Vermehrung geht hier also allein auf Kosten der im benutzten Hefewasser enthaltenen, leicht assimilierbaren Stoffe vor sich. Bemerkenswert ist die B. von Essigsäureester, besonders in Würze, durch die Hefeart. Vf. nennt sie *Willia Wichmanni*. (Allg. Z. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 1906. Januarheft, S. 1—3. Wien. Österr. Vers.-Stat. u. Akad. f. Brauind. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

Claudio Fermi, *Die saccharifizierende Wirkung des Bac. tuberculosis*. Wie die Streptothrixarten, vermag auch der Tuberkelbacillus Kartoffelstärke zu verzuckern. Auf einem Glycerin-Kartoffelbrei, der nach 4wöchentlicher Beobachtung bei 37° für sich keine Spur Zucker zeigte, verursachten Tuberkelbacillen stets Zuckerbildung (Reduktion der FEHLINGSchen Lsg.). (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 40. I. Abt. 187—88.)

PROSKAUER.

Fehrs, *Die Beeinflussung der Lebensdauer von Krankheitskeimen im Wasser durch Protozoen*. Die Arbeit EMMERICHs über die Beurteilung des W. vom bakteriologischen Standpunkte (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 8. 77; C. 1904. II. 721; vergl. auch HUNTEMÜLLER, S. 150) veranlaßte Vf., den Einfluß der Protozoen auf Krankheitserreger des Typhus und der Cholera im W. festzustellen. Mit Recht weist Vf. darauf hin, daß es sehr mühselig und zeitraubend ist, in einem W., welches rasch sich vermehrende Wasserbakterien enthält, nach Verlauf von Stunden oder gar Tagen die Zahl der pathogenen Keime gesondert festzustellen. Deshalb hegt er Zweifel an der Genauigkeit der zahlenmäßigen Angaben EMMERICHs über die Befunde von Typhusbacillen im Rohwasser. Vf. stand nach einer Anzahl mühseliger Verss. von der quantitativen Feststellung der Typhusbacillen von W. ab und verwandte nur den qualitativen Nachweis.

Vf. bestätigt die Angaben EMMERICHs von der Vermehrung der Flagellaten (*Bodo saltans* und *ovatus*) im W. nach Einsaat von Typhus- und Choleravibrionen. Die letzteren konnten aber noch bis zum 20., bezw. 10. Tage nachgewiesen werden, während diese Keime sich bei Abwesenheit von Flagellaten (im gekochten, sterilisierten W.) bis zum 76., bezw. 52. Tage hielten. Durch diese Verss. war der raschere Untergang eingesäter Krankheitskeime im Rohwasser bei Ggw. von Flagellaten bestätigt; auch ergaben weitere Verss., daß den Protozoen eine wesentliche Rolle bei dieser Vernichtung zukommt, jedoch kann man nicht behaupten, daß sie allein den Untergang der erwähnten pathogenen Keime veranlassen. Hier spielen auch noch die den letzteren im W. dargebotenen Ernährungsbedingungen und chemischen Bedingungen eine Rolle. EMMERICH geht also zu weit, wenn er den Beweis für erbracht hält, daß die Verbreitung von Seuchen durch W. unmöglich sei. (Hyg. d. Rdsch. 16. 113—21. Göttingen. Hyg. Inst.)

PROSKAUER.

Antonio Rodella, *Über die Klassifizierung der Bakterienflora der Milch mit besonderer Berücksichtigung der säurelabbildenden Bakterien*. Im Anschluß an die Mitteilung von GORINI (Milchwirtschaftliches Centralblatt I. Heft 11; C. 1905. II. 1548) über den *Bac. acidificans presamigenes casei* führt Vf. aus, daß die S. an u. für sich kein absol. Kriterium für das antagonistische Vermögen angibt, das sie gegen die Wrkg. des tryptischen Enzyms ausübt. Bei seinen Unters. über den Granakäse von Lodi traf Vf. Bacillen an, die in der Milch sogar 90% S. (als $\frac{1}{10}$ -n. NaOH-Lsg. ausgedrückt) entwickelten u. das Kasein völlig zersetzten. Hierbei hat auch der Charakter der S. große Bedeutung, der nicht nur auf die Wrkg. der organischen Fermente einen Einfluß ausübt, sondern auch auf die Milch selbst. Letztere bleibt beispielsweise völlig unverändert, wenn Capronsäure im gleichen oder doppelten Verhältnis zu jenem Quantum Essigsäure hinzugefügt wird, das eine deutliche Fällung des Kaseins hervorruft. Im allgemeinen läßt sich behaupten, daß die festen SS. dem tryptischen Bakterienenzym gegenüber eine viel stärkere antagonistische Wrkg. entfalten, als die flüchtigen SS. Die einzelnen Trypsine bakteriologischen Ursprungs verhalten sich sehr verschieden hinsichtlich ihrer Widerstandskraft gegen Hitze u. die verschiedenen SS., sie entwickeln sich in der Regel sehr schwer in „sauriger Umgebung“; haben sie sich aber einmal dort gebildet, oder werden sie in genügender Konzentration eingeführt, dann sind sie fähig zu peptonisieren, auch wenn sie SS. gleich jener vor sich haben, wie sie von den stärksten Fermenten der Milchsäuregruppe geliefert werden können.

Die starke Zunahme von S. in Bakterienkulturen der Milch, worin eine rasche Peptonisierung des Kaseins Platz greift, ist in vielen Fällen, nicht wie GORINI will, der Ausdruck einer Milchzuckergärung, sondern vielmehr der einer wirklichen und eigentlichen Gärung des Kaseins unter B. von höheren fetten, flüchtigen SS.

Der „*Capronsäurebacillus*“ erzeugt aus reinem Kasein mit W. eine Acidität von 110–140 ‰ (in $\frac{1}{10}$ -n. NaHO-Lsg. ausgedrückt) u. peptonisiert das Kasein intensiv.

Wenn nach GORINIS Ansicht der Bac. acidificans presamigenes casei wirklich als eine sporenbildende, gut charakterisierte, von den gewöhnlichen peptonisierenden Bacillen oder den Tyrothrixarten verschiedene Spezies aufgefaßt werden soll, so muß bewiesen werden, daß er in hervorragender Weise Milchzucker zu vergären im Stande ist, u. daß die in den Milchkulturen dieses Bacillus entwickelte S. auf die fragliche Gärung und nicht auf jene des Kaseins zurückzuführen ist. Dieser Beweis steht aber noch aus. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 2. 8–12. Januar. Lodi. Kgl. Vers.-Stat. f. Käsebereit.)

PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

J. König, J. Hasenbäumer und E. Copenrath, *Einige neue Eigenschaften des Ackerbodens*. 1. Verhalten des Ackerbodens beim Dämpfen. Frühere Verss. (Landw. Ver.-Stat. 61. 371; C. 1905. I. 894), den kolloidalen Zustand des Bodens durch Erhitzen auf 200° aufzuheben, um so eine Lsg. der adsorptiv gebundenen Nährstoffe zu erreichen, haben nicht zum Ziele geführt. Dagegen gelang es durch 3-stdg. Dämpfen im Autoklaven bei 4 Atmosphären (je 250 g der Bodenarten wurden mittels leinenen Beutelchens in 3–4 l W., die sich in einem Kupferkessel befanden, eingehängt), Lsgg. zu gewinnen, die so erhebliche Mengen an l. Salzen, besonders an P_2O_5 u. K_2O , enthielten, daß auf das Löslichwerden adsorptiv gebundener Nährstoffe geschlossen werden muß. Durch weitere Unterss. soll ermittelt werden, durch welchen Dampfdruck die größten Mengen in Lsg. zu bringen sind, und in welchem Verhältnisse die gel. Nährstoffe zu den durch die Pflanzen aufgenommenen stehen.

2. Die katalytische Kraft des Bodens. Aufgeschwemmter Boden gibt in ähnlicher Weise wie Milch mit p-Phenylendiamin und H_2O_2 Blaufärbung. Aus je 20 ccm 2%ig. H_2O_2 entwickelten in 1 Stde. 5 g lufttrockene Substanz von Sandboden 10,5 ccm, von lehmigem Sandboden 27,5 ccm, von Lehmboden 45,0 ccm, von Kalkboden 148,0 ccm, von Tonboden 100 ccm, von Lehmschieferboden 91,0 ccm O_2 . Durch Erhitzen unter Druck, durch $HgCl_2$, Jod, HCN, Chlf. wird die O_2 -Entw. stark herabgesetzt, bezw. fast ganz aufgehoben (HCN). Mit HCl ausgekochte Bodenrückstände, Seesand, gefälltes $CaCO_3$, Kaolin, Albit oder Torf geben keine O_2 -Entw. oder nur in Spuren. Da ferner die Menge des entwickelten O_2 in geradem Verhältnis zur Stärke der Rk. mit p-Phenylendiamin steht, muß angenommen werden, daß die O_2 -Entbindung durch Ackerboden auf einer katalytischen Wrkg. beruht, die vorwiegend durch Katalasen, zum geringeren Teil durch unorganische Kolloide verursacht wird. Die Unterss. werden fortgesetzt.

3. Der osmotische Druck des Bodens. Da anzunehmen ist, daß die *Best. des osmotischen Druckes* auch für die Bodenunters. von Nutzen sein kann, haben Vff. eine Anzahl der Verf. zur Herst. einer hemipermeablen Schicht geprüft. Die bisherigen Verf. haben zu keinen befriedigenden Ergebnissen geführt, dagegen gelang es den Vffn., nach einem näher beschriebenen Verf. eine für ihre Zwecke brauchbare hemipermeable Schicht in Chamberlanderzen, bezw. Tonzellen herzustellen. Vff. hoffen, das osmotische Verf. so einrichten zu können, daß es für praktische Laboratoriumszwecke anwendbar ist, und stellen Mitteilungen über ihre Unterss. mit Böden in Aussicht. (Landw.-Ver.-Stat. 63. 471–78. 3/3. Münster i. W.)

MACH.

Julius Stoklasa, *Treten Stickstoffverluste im Boden ein bei Düngung mit Chilesalpeter?* (Unter Mitwrkg. von Joh. Jelinek und Ad. Ernest.) Zur Entscheidung

der Frage, ob die *Denitrifikationsbakterien*, die sich z. B. in Rübenböden in beträchtlicher Menge vorfinden, *Stickstoffverluste*, namentlich bei reichlicher Salpeterdüngung, erzeugen können, wurden je 50 g humusreicher Ackerböden und böhmischer Rübenböden in 500 ccm GILTAY-ABERSONScher Nährlsg. der Gärung überlassen. Enthielt die Lsg. Glucose oder citronensaure Salze, so trat schnell Gärung ein, und es ließen sich erhebliche N-Verluste nachweisen. War die Nährlsg. dagegen frei von Glucose und Citronensäure, so wurde erheblich weniger CO_2 ausgeatmet, und N-Verluste waren analytisch nicht zu ermitteln. Auch in wss. Bodenauszügen, die eingeeengt, sterilisiert und mit Nährsalzen (NaNO_3 etc.) versehen waren, wurde durch den energisch denitrifizierenden Bac. Hartlebi keine Gärung und kein N-Verlust hervorgerufen. Vf. schließt hieraus, daß die in Ackerböden, speziell in böhmischen Rübenböden enthaltenen organischen Substanzen keine vorteilhafte C-Quelle für die Respirationsvorgänge der Denitrifikationsbakterien sind. Bei starkem Luftzutritt, wie ein solcher bei guter mechanischer Pflege des Bodens stattfindet, können Verluste an elementarem N nicht entstehen, wohl aber aus den Nitraten sich immer Nitrite bilden. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 30, 223—33. Febr. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) MACH.

Th. Pfeiffer, A. Einecke, W. Schneider und A. Hieper, *Versuche über die Kali- und Natronaufnahme der Pflanzen*. In Fortsetzung früherer Verss. (S. 585) wurden Gefäßverss. mit Gerste auf einem zeolithfreien Boden angestellt, dem die verschiedensten kalifreien Doppelsilikate mit, bezw. ohne K-Salze zugesetzt wurden. Hierbei hat sich folgendes ergeben: 1. Die K_2O -Ausnutzung war sehr gleichmäßig u. hoch, mit 300 mg K_2O wurde eine Mehrernte von 27 g mit 41% Körnern erzielt; 1 g K_2O produzierte 22,14 g Stärkemehl. — 2. Der K_2O -Gehalt der Körner war ziemlich konstant, das Na_2O bewegte sich in sehr engen Grenzen. Das Stroh ist bei K_2O -Mangel im Boden sehr K_2O -arm, zeigt bei genügendem K_2O -Vorrat einen mittleren Gehalt und bei Überschufdüngungen eine K_2O -Speicherung. Das Na_2O tritt stets weit hinter das K_2O zurück. — 3. Ein durch Basenaustausch entstandener Kalizeolith kann sich als eine gute K_2O -Quelle erweisen. — 4. Die Ggw. von Zeolithen kann durch eine Minderaufnahme an K_2O eine Ertragsverminderung, besonders an Körnern, zur Folge haben. — 5. Die indirekte Wrkg. des Na_2O ist wesentlich einer vermehrten Lsg. des Bodenkalis auf dem Wege des Basenaustausches zuzuschreiben. — 6. Düngung mit K_2O -freien Salzen kann längere Zeit Ertragssteigerungen bewirken, doch macht sich ein solcher Raubbau immer später oder früher geltend. — 7. Eine Na_2O -Zufuhr macht die assimilierte K_2O -Menge in gesteigertem Grade für die B. der Körner verfügbar und wirkt auf diese indirekt günstig ein. Bei reichlichster Ggw. von K_2O und Na_2O wird diese innerhalb der Pflanze verlaufende indirekte Wrkg. des Na_2O ausgeschaltet. — 8. Eine direkte Beteiligung des Na_2O an der Körnererzeugung unter teilweiser Vertretung des K_2O kann nicht völlig in Abrede gestellt werden, doch ist diesem Vorgang keine wesentliche Bedeutung beizumessen. (Mitt. d. landw. Inst. d. Univ. Breslau 3. 567—613; Z. f. ges. Brauw. 29. 142—45. 2/3. Ref. ERNST WEIN.) MACH.

B. Ulbricht, *Über die bei den 1896er bis 1903er Vegetationsversuchen über die Wirkung der Kalkerde und Magnesia in gebrannten Kalken, in Mergeln und Kalksteinmehl erfolgte Aufnahme von Mineralstoffen seitens verschiedener Kulturgewächse*. Im Anschluß an frühere Veröffentlichungen über die Wrkg. des Kalkes und der Magnesia auf die Erträge von Kulturpflanzen (Landw. Vers.-Stat. 52. 383; 57. 103; 59. I u. 425; 60. 135; 61. 357; C. 1900. I. 363; 1902. II. 398; 1903. II. 1290; 1904. I. 534 u. 1500; 1905. I. 896) berichtet Vf. nunmehr über ihre Wrkg. auf die Mineralstoffaufnahme bei *Kartoffeln, Hafer, Mais, Roggen, Gerste, Ölrettich*,

Lupine, Wicke, Rotklee und Seradella, die teils in frisch gedüngtem Boden, teils als Nachfrucht angebaut worden waren. Die aus dem umfangreichen Analysenmaterial für die einzelnen Versuchspflanzen sich ergebenden Schlussfolgerungen, deren Wiedergabe hier nicht zugänglich ist, werden eingehend erörtert. (Landw. Vers.-Stat. 63. 321—74. 3/3. Dahme. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

E. Haselhoff, *Untersuchungen über die Futtermittel des Handels: Buchweizen*. Die vorliegende Monographie, die sich den bisher erschienenen, vom Verbandslandw. Versuchstationen im Deutschen Reiche veranlaßten Monographien über Handelsfuttermittel anschließt, behandelt die Produktionsmengen, die Varietäten, Anbau, Kultur, chemische Zus. und Beschaffenheit des Buchweizens, die Entstehung und Zus. der Buchweizenabfälle, die mkr. Kennzeichen, die Ausnutzung der Nährstoffe und die bei der Verfütterung des Buchweizens gemachten Beobachtungen. (Landw. Vers.-Stat. 63. 375—406. 3/3.) MACH.

J. Hansen, *Fütterungsversuche mit Milchkühen*. (Unter Mitwrg. von K. Hoffmann, H. Herweg und W. Hömberg.) Die nach dem Periodensystem durchgeführten Verss. haben der Hauptsache nach folgendes ergeben: Die geprüften Futtermittel wirkten bei gleichem Gehalt der Ration an verdaulichen Nährstoffen in ganz ungleichem Maße auf den *Milchertrag* ein. *Maizena* steigert gegenüber der *Weizenkleie* die Menge, drückt aber den Fettgehalt der Milch herab; der Ertrag an Fett ist etwa derselbe. *Kokoskuchen*, *Palmkernkuchen* und *entöltes Palmkernmehl* liefern annähernd die gleiche Milchmenge wie die Weizenkleie, steigern aber den Fettgehalt in auffälliger Weise. Gleiche Mengen von verdaulichen Nährstoffen wirken in Form von Kokoskuchen nicht besser als in Form von Palmkernrückständen. (Landw. Jahrb. 35. 125—58. 13/2. Bonn-Poppelsdorf. Gutswirtsch. Dikopshof d. landw. Akad.) MACH.

Th. Henkel und E. Mühlbach, *Über Menge und Fettgehalt der vom Kalbe beim Saugen aufgenommenen Milch. Ein Beitrag zur Aufzucht der Saugkälber*. In einer Arbeit über „gebrochenes“ Melken und Saugen hat HENKEL (Mitt. d. kgl. Bayr. Akad. f. Landw. u. Brauerei Weihenstephan. Freising 1905. 129) festgestellt, daß beim Saugen wie beim Melken die den einzelnen Eutervierteln entnommene Milch nach und nach immer fettreicher wird. In den vorliegenden Unterss. wurde dies auch für die *Kolostralmilch* bestätigt, so daß das Ansteigen des Fettgehaltes als eine ganz allgemeine, gleich zu Beginn der Laktation einsetzende Erscheinung zu betrachten ist. Aus den Beobachtungen, die Vf. an 7 Saugkälbern 3—5 Wochen lang nach der Geburt gemacht haben, wobei die aufgenommene Milchmenge aus der Körpergewichtszunahme der Kälber nach dem Saugen ermittelt und der Fettgehalt dieser Milch nach dem Gehalt der den Eutervierteln vor und nach dem Saugen entnommenen Milch geschätzt wurde, hat sich ergeben, daß die Ernährung des Kalbes, wenn man es am Muttertiere saugen läßt, nicht als gleichmäßig zu bezeichnen ist, auch wenn man die Art des Saugens modifiziert. Nur beim Tränken mit der Durchschnittsmilch eines Gemelkes des Muttertieres oder später mit Sammelmilch vermag man die Menge der Milch genau und den Fettgehalt annähernd gleich einzuhalten, doch läßt sich auf Grund der vorliegenden Unterss., die nur eine zahlenmäßige Feststellung der vom Kalbe beim Saugen aufgenommenen Milch und ihres Fettgehaltes bezweckten, nicht angeben, ob der Fettgehalt der Tränkmilch dem Kalbe am zuträglichsten ist. (Landw. Vers.-Stat. 63. 407—69. 3/3. Weihenstephan.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

Jas. H. Bowman, *Eine Kristallisationsstudie*. Wenn eine geschmolzene kristallisierfähige Substanz mit einem Kolloid gemischt wird, so wird die Kristallisation beeinflusst. Entweder wird sie ganz verhindert, oder das Kristallwachstum wird in einigen Richtungen unterdrückt; der Kristall kann auch zu abnormen Verhältnissen auswachsen und zu einem Kristallkomplex werden, kann mit anderen verschmelzen, sich im Kreis drehen oder umbiegen. Zur Erklärung dieser Erscheinungen stellt Vf. 2 Hypothesen auf und erläutert sie an einigen Beispielen: 1. Es bestehen Kraftlinien, denen entlang Kristallisation erfolgt, welche je nach der Form des Kristalles und seiner Natur verschiedene Intensität haben. 2. Die Störungen der Kristallisation rühren davon her, daß das Material zur B. des Kristalles nicht so rasch geliefert werden kann, als die kristallbildende Kraft es verlangt. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 143—45. 28/2. 1906. [19/10.* 1905.] Toronto. Canada.)

LEIMBACH.

Hilda Gerhart, *Über die Veränderungen der Kristalltracht von Doppelsulfaten durch den Einfluß von Lösungsgenossen*. Als Lösungsgenossen wurden verwendet: 1. H_2SO_4 im Verhältnis der einfachen Mol.-Gew., 2. das betreffende Schwermetallsulfat, 3. das betreffende Alkalisulfat. Die Unterss. erstreckten sich auf Salze von Zn, Ni, Mg u. Cu. Die Kristalle wurden gezogen, indem Kristallkeime an Coconfäden in die Mutterlauge gehängt wurden. Resultate: 1. Was den Einfluß der Lösungsgenossen anlangt, so zeigen die Doppelsalze von Zn, Ni, Mg in vielen Stücken Übereinstimmung, die Cu-Salze weichen völlig ab. — 2. Bei den Doppelsalzen von Zn, Ni, Mg scheint selbst reichlicher Zusatz von reiner H_2SO_4 zur Mutterlauge auf die Kristallgestalt ohne Einfluß zu sein, nur beim Zn-K-Sulfat ist eine Flächenvermehrung zu bemerken. — 3. Der Einfluß von Alkali-, bezw. Schwermetallsulfatüberschuß ist verschieden bei den K- u. NH_4 -Salzen des Zn, Ni u. Mg. α . Kaliumsalze: Alkalisulfatüberschuß bewirkt Abplattung der Kristalle nach der c-Fläche und Empfindlichkeit gegenüber Konzentrationsströmungen. Schwermetallsulfatüberschuß verursacht Streckung nach der Vertikalachse u. Flächenarmut. β . Ammoniumsalze: Alkalisulfatüberschuß bedingt Abplattung der Kristalle nach dem Orthodoma u. starke Ausbildung der Längsfläche, bei Ni- u. Mg-Salz nach Flächenreichtum. Schwermetallsulfat bewirkt bei den 3 Salzen keine analogen Veränderungen. — 4. Bei den Cu-Salzen beeinflusst Zusatz freier H_2SO_4 die Kristallausbildung, die Individuen aus s. Lsg. nehmen eine Mittelstellung ein zwischen denen aus reiner Lsg. und denen aus Lsg. mit Alkalisulfatüberschuß. — 5. Überschuf von K-Sulfat bedingt Streckung nach den rückwärtigen Pyramiden und starke Ausbildung des Orthodomas. — 6. Ammoniumsulfatüberschuß bewirkt spärliche Flächenausbildung und Zusammenretren der Orthodomenflächen. — 7. Bei Cu-Sulfatüberschuß verschwinden die Flächen der Einheitspyramiden, dagegen bilden sich (121) stark aus. Beim K-Salz ergibt sich Streckung nach diesen Flächen, die aber beim (NH_4)-Salz durch das Orthodoma unterdrückt wird. — Dem Original sind Figuren u. ausführliche Tabellen beigegeben. (TSCHERMAKS Mitt. 24. 359—416. Wien.) ETZOLD.

F. Cornu, *Versuche über die saure und alkalische Reaktion von Mineralien, insbesondere der Silikate*. Indem Vf. unter den erforderlichen Vorsichtsmaßregeln die Mineralien in der Achatschale fein pulverte, mit W. aufweichte, spitz zugeschnittenes neutrales Lakmuspapier von violetter Färbung auflegte (das blaue Papier war gänzlich ungeeignet) und das Ganze mit einem Glassturze bedeckte, erhielt er fast momentan oder nach Stunden deutliche Rkk., die er nach der Intensität in Gruppen

teilte u. tabellarisch aufzählt. Es zeigte sich, daß sämtliche Mineralien der Kaolin- u. Pyrophyllitgruppe, die Opale u. eine Anzahl Glimmermineralien sauer reagieren. Am stärksten war die saure Rk. bei den dem Kaolin analog zusammengesetzten Nontroniten ($H_4Fe_2Si_2O_9$). Die ausführliche Tabelle über erhaltene saure oder alkal. Rk. siehe im Original. (TSCHERMAKS Mitt. 24. 417—33. Wien.) ETZOLD.

Michaela Vučnik, *Versuche über Ausscheidung aus Silikatschmelzen*. Statt wie früher zwei (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1904. 295—302. 340—46. 364—73; C. 1904. II. 1754) schmolz Verfasserin nunmehr 3 Mineralien in verschiedenen Verhältnissen und beobachtete die FF. vom Glas- und Kristallgemenge, die EE. und die Ausscheidungen. Die Versuche erstreckten sich auf Anorthit-Hedenbergit-Olivin, Leucit-Olivin-Akmit, Labrador-Ägirin-Eliolith. Ferner wurde in eutektischen Gemischen zweier Komponenten (Fayalit-Anorthit, Anorthit-Olivin) die Erniedrigung des F. unter den der leichter schmelzbaren bestimmt. Die Detailergebnisse sind im Original nachzulesen. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1906. 132—56. 1/3. Graz.) HAZARD.

A. Miethe, *Über die Färbung von Edelsteinen durch Radium*. Hell gefärbte Steine sind empfindlicher als stark gefärbte, vielleicht weil erstere keine färbenden, chemischen Beimengungen enthalten. Diamant (Borneo) wird gelb gefärbt und bleibt selbst beim starken Erhitzen gelblich, während ein ebenfalls wasserheller brasilianischer Diamant sich nicht anfärbt. Hellblaue Ceylonsaphire werden und bleiben goldgelb, während dunkle Saphire anderer Provenienzen keine Farbänderung zeigen. Grüner Korund und Rubin verändern sich ebenfalls nicht, während ein hellvioletter schmutzig graublau wird. Ein Kolumbiasmaragd hellt sich auf; das Absorptionsspektrum bleibt qualitativ ungeändert. Ein farbloser brasilianischer Topas wird hellgelb und zeigt beim Erwärmen prächtige Lumineszenz, andere Topase ändern sich wenig oder gar nicht. Chrysoberylle der verschiedensten V. bleiben unverändert. Dunkle Turmaline ändern sich nicht. Ein am einen Ende roter, am anderen grüner, in der Mitte farbloser Turmalin wird in der Mitte durchgeschnitten und bestrahlt. Die anfangs farblosen Enden nehmen langsam die Farben der anderen gefärbten Enden an! Citrin und Bergkristall färben sich sehr langsam grau, Amethyst ist unempfindlich; Rauchquarz wird schwach gelblich. Vielleicht kann man durch die Ra-Probe Spuren von färbenden Substanzen nachweisen. (Ann. der Physik [4] 19. 633—38. 2/3. [10/1.]) W. A. ROTH-Berlin.

E. H. Kraus u. W. F. Hunt, *Vorkommen von Schwefel und Cölestin in Maybee, Michigan*. Ein echter, bisweilen kieseliger oder auch bituminöser Dolomit ist in seinen oberen Lagen dicht, nach unten zu porös und kavernös. In den Höhlungen sitzen gediegener S, Cölestin, Calcit und Gips. Einen Gehalt von 14,32% Cölestin ergab die Analyse auch in dem im übrigen normalen, nur auffallend schweren (D. 2,80 bis 3,45) oberen Dolomit. Vf. meint, und sucht diese Ansicht durch eine Analyse zu stützen, daß der Cölestin ausgelaugt u. zu Sulfid reduziert wurde, woraus dann, vielleicht unter Mitwirkung organischer Substanz, H_2S und daraus wieder reiner S entstand. Die Ggw. von H_2S in der Gegend wird durch die vielen „Schwefelquellen“ erwiesen. Der Cölestin hatte D. 3,979 und bestand aus 0,225 SiO_2 , 0,140 Al_2O_3 + Fe_2O_3 , 0,460 CaO, 0,130 MgO, 1,290 BaO, 53,765 SrO u. 43,590 SO_3 . Eine kristallographische Beschreibung sowie eine solche der Ätzfiguren ist beigegeben. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 21. 237—44. März. Mineralog. Lab. Univ. of Michigan.) ETZOLD.

Wladimir Luczizky, *Der Granit der Kösseine im Fichtelgebirge und seine Ein-*

schlüsse. In dem Granit entdeckte Vf. optisch positiven Mikroklin u. schlägt dafür den Namen *Isomikroklin* vor. (TSCHERMAKS Mitt. 24. 345—58.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Otto Pankrath, *Malzuntersuchung in geschlossenen Bechern.* Bei Benutzung offener Maischbecher ist infolge der ziemlich starken Abdunstung aus der Maische die Temperatur im Becher immer um etwa 3—5° gegen die des Wasserbades zurück, was gegen Ende des Steigerns zu einer Überhitzung Veranlassung geben kann. Vf. hat deshalb einen geschlossenen *Maischbecher* erdacht, bei dem das Thermometer festgestellt ist, u. das Rühren durch einen durch den Deckel durchgeführten Rührer ermöglicht ist. Zur Entnahme eines Maischetröpfchens für die Verzuckerungsprobe dient das Thermometer. In dem geschlossenen Becher läßt sich die Temperatur viel leichter regulieren, und die Verzuckerungsdauer ist kürzer, da der Streifen angetrockneter Maische, welcher sich im offenen Becher auch bei vorsichtigstem Rühren bildet, vermieden wird und nicht zu Täuschungen führen kann. (Z. f. ges. Brauw. 29. 141—42. 2/3. Frankfurt a/M. Brauerei HENNINGER.) Woy.

Franz Neumann, *Anwendung von Kobaltoxyd bei der Elementaranalyse der Kohlen.* Der Vf. prüfte wegen der guten Wrkg. des Kobaltoxyds als O-Überträger bei Best. des S (S. 1049) dessen Brauchbarkeit für die Elementaranalyse der Kohlen; er mischte Kohle und reinen Rohrzucker mit der doppelten Menge des Oxyds und verbrannte nach DENNSTEDT, indem er aber mit der Erhitzung des der O-Zuführung abgewendeten Schiffchens begann. Die Kohle fängt bald an zu glimmen, und die Verbrennung pflanzt sich der O-Zufuhr entsprechend ohne weiteres Erhitzen bis zum anderen Ende des Schiffchens fort, um dann umzukehren; man stellt hernach unter das Schiffchen einen Schlitzbrenner mit voller Flamme, deckt das Rohr vollständig zu u. überläßt die Verbrennung sich selbst, worauf sie nach etwa 25 Min. beendigt ist. Das Rohr mit Natronkalk erwärmt sich bei der kurzen Dauer der Verbrennung ziemlich stark; zu seiner Abkühlung leitet man längere Zeit einen mäßigen O-Strom durch. — Es stellte sich nun heraus, daß der Gehalt an C stets fühlbar niedriger ausfällt als nach der üblichen Methode, der H-Gehalt nach beiden Methoden genügend übereinstimmt. Die Kobaltoxydverbrennung läßt sich also dort anwenden, wo es nur auf die Best. des Verbrennungswassers ankommt. Das ist bei der Heizwertbest. der Fall behufs Ermittlung des korrigierten Heizwertes, wenn nämlich die Verdampfungswärme des Verbrennungswassers von dem in der Bombe ermittelten kalorimetrischen Heizwert abgezogen wird. (Wechschr. f. Brauerei 23. 98. 3/3. Berlin. Feuerungstechn. Abt. des Inst. f. Gärungsgewerbe.) BLOCH.

R. Nowicki, *Über die Fortschritte auf dem Gebiete der Gasanalyse, insbesondere über die quantitative Bestimmung geringer Mengen von Kohlenoxyd.* Zum Nachweis und zur Best. von CO in der Grubenluft ist von den üblichen Methoden die geeignetste die Oxydation des CO zu CO₂ durch *Jodsäureanhydrid* nach vorheriger Reinigung der Luft mittels KOH, CaCl₂ und Natronkalk und Best. des CO₂ auf acidimetrischem [mit Ba(OH)₂] oder elektrometrischem (nach BODLÄNDER) Wege oder des bei der Rk. frei gewordenen Jods auf titrimetrischem (mit As₂O₃) oder kolorimetrischem (mit KJ-Stärkelsg. oder Bzl., bezw. Chlf.) Wege. Zur Feststellung der Temperatur, bei welcher CO, H₂S, C₂H₂ u. CH₄ durch J₂O₅ oxydiert werden, konstruierte Vf. die Oxydations- u. Zersetzungscurven. Bei H₂S tritt am leichtesten vollständige Oxydation und infolge der Reaktionswärme gleichzeitig Zers. des J₂O₅ ein; C₂H₂ wirkt von 85° ab auf J₂O₅ ein; die Oxydation des CO beginnt bei 45°.

die vollständige Rk. erfolgt bei 88°. J_2O_5 für sich erhitzt, beginnt sich bei 165° zu zers. und zerfällt bei 300° vollkommen. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 54. 6—11. 6/1. Mähr.-Ostrau. Witkowitz Gruben.) BLOCH.

A. Nieter, *Über den Nachweis von Typhusbacillen im Trinkwasser durch Fällung mit Eisenoxychlorid*. Vf. hat das von MÜLLER angegebene Verf. (S. 83) zum Nachweis von Typhuskeimen im W. durch Fällung mit Ferrioxychlorid nachgeprüft. Vor den bisher bekannten Fällungsverf. besitzt dasselbe große Vorzüge. Noch bei Einsaat einer $\frac{1}{50000}$ Öse von Typhusbacillen in W. ließen sich dieselben wiederfinden. Das Verf. wird als einfach u. schnell ausführbar bezeichnet. Vf. empfiehlt aber trotzdem, auch die Anreicherungsverfahren (FICKER-HOFFMANN) und das biologische Verf. mittels spezifischen Serums in jedem Falle für den Typhusnachweis im W. heranzuziehen. (Hygien. Rdsch. 16. 57—59. Halle. Hyg. Inst.) PROSK.

L. Brandt, *Über die Anwendung von Diphenylcarbohydrazid als Indikator bei der Eisentitration nach der Dichromatmethode*. Bei dem Versuch, Diphenylcarbohydrazid, das nach CAZENEUVE (Chem.-Ztg. 24. 684; Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 758; C. 1901. II. 682) mit Chromsäure eine intensiv violette Färbung gibt, bei der Eisentitration mit Dichromat zu benutzen, ergab sich, daß die Violett-färbung bald nach Beginn der Titration eintrat, allmählich stärker, dann schwächer wurde und schließlich verschwand. Die Zerstörung des entstandenen Farbstoffes findet nach beendeter Oxydation des Ferrosalzes unter scharfem Farbenumschlag von Rotviolett in Grün statt, wenn eine ausreichende Menge HCl, sowie die bei der Methode von REINHARD gebräuchliche phosphorsäurehaltige $MnSO_4$ -Lsg. zugegen ist; ohne letztere erfolgt die Zerstörung des Farbstoffes zu energisch u. schon vor völliger Oxydation des Fe. Die Zerstörung erfolgt nur sehr langsam durch Dichromat in HCl allein, sehr rasch bei Ggw. von $FeCl_3$. Bei geringeren Eisensmengen reicht das entstehende $FeCl_3$ zur energischen Oxydation nur dann aus, wenn der abschwächende Einfluß des $MnSO_4$ wegfällt. Eisensmengen unter 0,2 g sind daher ohne $MnSO_4$ zu titrieren; bei einem Fe-Gehalt unter 0,1 g muß man noch $FeCl_3$ zusetzen. Für kleinere Mengen eignet sich die Methode nicht.

Umgekehrt kann das Diphenylcarbohydrazid bei der Best. der Chromsäure als Indikator dienen. Man versetzt die Cr-Lsg. mit überschüssiger Fe-Lsg., $MnSO_4$ -Lsg., dem Indikator, nötigenfalls mit HCl und titriert nach hinreichender Verdünnung mit Dichromat. (Z. f. anal. Ch. 45. 95—99.) BLOCH.

V. Castellana, *Über den Nachweis einiger Säuren*. Die zum Nachweis der Borsäure und Borate angegebenen Rkk. beruhen fast alle auf der bekannten charakteristischen Grünfärbung der Flamme. Sie verlieren aber meist an Zuverlässigkeit bei Ggw. von Kupfer oder von Halogenverb. Vf. empfiehlt, diese Rk. in folgender Weise auszuführen, wobei ein Versagen derselben nicht zu befürchten ist: In ein Versuchsröhrchen bringt man das Gemisch der zu prüfenden Substanz mit überschüssigem Kaliumäthylsulfat und erhitzt mit der Flamme, bis die ersten Dämpfe aufsteigen, sich an der Flamme entzünden und die bekannte Grünfärbung zeigen. Diese bequem u. leicht ausführbare Rk. gestattet, noch Spuren von Boraten nachzuweisen. In derselben Weise kann man Bor in organ. Verb. und in Nahrungsmitteln, z. B. Milch, nachweisen. Zu diesem Zweck calciniert man den Verdampfungsrückstand von 5—10 ccm vorher gut durchgerührter Milch — die Borsäure könnte sich möglicherweise als Kalkborat abgesetzt haben — mit KNO_3 und führt dann die Rk. mit der betreffenden Asche aus. Diese Rk. übertrifft an Einfachheit der Ausführung die von BRAND (Z. f. ges. Brauw. 15. 426) angegebene Methode u. gestattet noch den Nachweis von $\frac{1}{2}$ mg Borsäure. — Kaliumäthylsulfat kann, immer

auf trockenem Wege, auch zum Nachweis einiger organ. SS. wie *Ameisensäure*, *Essigsäure*, *Buttersäure*, *Valeriansäure*, *Pelargonsäure*, *Oxalsäure*, *Benzoesäure*, *Salicylsäure*, *Zimtsäure* u. auch zum Nachweis von β -Naphthol dienen. Beim vorsichtigen Erhitzen dieser SS. oder besser ihrer Salze tritt der charakteristische Geruch ihrer Ester auf. Bei Anwendung von Kaliummethylsulfat kann man in analoger Weise auch *Anthranilsäure* erkennen. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 106—8. 28/2. 1906. [12/6. 1905.] Palermo. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

Werner Daitz, *Zur Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe*. Vf. fand bei der Nachprüfung des Verf. von BOETTICHER (Z. f. anal. Ch. **43**. 99; C. 1904. I. 1032), daß bei der Trennung des Ni, Co, Mn und Fe von Al, Zn und Cr mittels überschüssiger NaOH und etwas Bromwasser ziemlich viel Ni u. etwas Co ins Filtrat geht; ferner bleibt bei der Verarbeitung des Co, Ni, Fe und Mn als Hydroxyde enthaltenden Nd. durch Lösen in wenig konz. HCl, möglichst weites Eindampfen, Zusatz von überschüssigem NH_3 , Erhitzen zum Sieden nach kräftigem Durchschütteln und Zusatz von 2—3 ccm H_2O_2 und Filtrieren viel Ni u. etwas Co im Rückstand, während umgekehrt ziemlich viel Mn und Fe ins Filtrat geht, das nur Ni und Co als komplexe Salze enthalten soll.

Die übliche Salzsäuretrennung läßt sich in Bezug auf Ni und Co etwas verbessern, wenn man von vornherein mit nicht zuviel überschüssiger Normalsäure arbeitet und diese höchstens 3—4 Min. einwirken läßt. Durch Normalsäure geht mehr Ni als Co, durch Halbnormalsäure mehr Co als Ni in Lsg. (Z. f. anal. Ch. **45**. 92—95. Cöthen. Chem. Lab. d. Städt. Polytechn.) BLOCH.

O. Brunck, *Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Calciums*. Das als Oxalat ausgefällte Ca wurde bisher gewöhnlich als *Oxyd* oder *Carbonat*, seltener als *Sulfat* gewogen. Am genauesten ist die Sulfatmethode; man führt das Oxalat in das Oxyd über, wägt, verwandelt es durch Zugabe von 1—2 ccm W. in Hydroxyd, fügt verd. H_2SO_4 in möglichst geringem Überschufs zu, raucht die H_2SO_4 ab und erhitzt kurze Zeit bis zur schwachen Rotglut. Die Calciniertung des Oxalats erfolgt mittels eines Bunsenbrenners am besten, wenn man auf das den Tiegel tragende Drahtdreieck eine von CL. WINKLER angegebene, von der Tonwarenfabrik Muldenhütte bei Freiburg i. S. hergestellte kleine *Tonesse* setzt. — Bei der Best. als CaO liegt die Hauptschwierigkeit in der Überführung des Carbonats in Oxyd, die auch bei sehr starkem Glühen nur langsam erfolgt. Der Grund liegt darin, daß beim Arbeiten mit bedecktem Tiegel die CO_2 nur langsam herausdiffundiert, so daß die Menge des unzers. Carbonats dem Teildruck der CO_2 des im Tiegel befindlichen Gasgemisches entspricht. Beim Glühen im unbedeckten Tiegel ist infolge des CO_2 -Gehaltes der Flammengase überhaupt keine völlige Überführung in CaO möglich. Beim Arbeiten in einem mit durchlochtem Porzellandeckel bedeckten Pt-Tiegel unter Einleiten von Luft erzielt man in viel kürzerer Zeit Gewichtskonstanz. — Die Carbonatmethode ist von diesen Mängeln frei, hat jedoch als Fehlerquelle die Möglichkeit der B. von CaO infolge zu starken Erhitzens.

Als sehr geeignete Wägungsform für das Ca schlägt Vf. das *Calciumfluorid* vor. Bei der Überführung des Oxalats in das Fluorid mit HF verfährt man genau wie bei der Best. als CaSO_4 und glüht nach dem Verdampfen der Fl. 5 Min. mit der vollen Flamme des Bunsenbrenners. Die Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit der Sulfat- und Carbonatmethode. Für Unterrichtszwecke empfiehlt es sich, das Ca erst als Carbonat zu wägen und dieses zur Kontrolle in das Sulfat oder Fluorid überzuführen. (Z. f. anal. Ch. **45**. 77—87. [Juli 1905.] Freiburg i. S. Chem. Lab. d. Bergakad.) BLOCH.

Armand Gautier und Clausmann, *Über einige Schwierigkeiten, welche sich bei der Bestimmung des Kohlenoxyds in Gasgemischen ergeben.* (Vergl. S. 317). Vf. führen den Nachweis, daß man in einem Gemisch von N oder Luft und CO, oder in einem solchen von N, brennbaren Gasen und CO weder durch die Explosion in Ggw. von O, noch durch Waschen mit Kupferchlorür die Gesamtmenge des CO wiederfindet. Es gelingt jedoch stets, das nach dem Waschen mit Cu_2Cl_2 oder nach der Explosion übrigbleibende CO, event. nach einer Verdünnung mit Luft, durch Überleiten des Gases über $70^\circ \text{h. J}_2\text{O}_5$ bis auf die letzte Spur zu bestimmen. — Im Anschluß hieran weisen Vf. darauf hin, daß die geringe Menge CO_2 , welche man nach dem Waschen des Gases mit Kalilauge, Brom und Kupferchlorür bei der Explosion finden kann, leicht fälschlicherweise einen Gehalt des ursprünglichen Gasgemisches an gesättigten KW-stoffen, wie Methan oder Äthan, vortäuscht. In Wirklichkeit rührt diese CO_2 von dem Rückstand an CO her, der durch Kupferchlorür nicht völlig entfernt werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 485 bis 491. [26/2.*])

DÜSTERBEHN.

Jerome Alexander, *Die Bewertung und der Gebrauch von Leim und Gelatine.* Vf. beschreibt einige Arten der Leimprüfung, die sich auf die Viskosität, den Geruch, den Fettgehalt, das Schäumen, Aussehen, die Gallertstärke, F., bindende Kraft und Haltbarkeit stützen, bestimmt einige Muster zum Gebrauch bei diesen Prüfungen und gibt an, welche Verwendung der Leim findet. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 158—61. 28/2. 1906. [24/11.* 1905.] New-York.)

LEIMBACH.

W. Kelhofer, *Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Zuckers mittels Fehling'scher Lösung.* Bei der Best. des Zuckers mittels FEHLING'scher Lsg. wägt man das mit W., A. und Ä. ausgewaschene Cu_2O nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Trocknen. Vf. teilt eine Tabelle mit, worin neben den Cu_2O -Mengen die entsprechenden Cu-Mengen u. die zugehörigen Zuckergehalte aufgeführt sind. (Z. f. anal. Ch. 45. 88—91. Wädenswil. Chem. Abt. d. schweiz. Versuchsanst. für Obst-, Wein- u. Gartenbau.)

BLOCH.

B. Wagner, *Die Pavy-Sahllische Zuckertitrationsmethode und ihre praktische Anwendung.* Das Verf. besteht in der Titration der Fl. mit ammoniakal. Kupferlsg. nach SAHLI (Deut. med. Wochenschr. 31. Nr. 36). Er verwendet eine CuSO_4 -Lsg. mit 8,316 krist. CuSO_4 pro l und eine zweite Lsg. mit 40,8 g reinem KOH, 40,8 g Seignettesalz und 600 ccm NH_3 (D. 0,88), auf 1 l verd. Von diesen beiden Lsgg. werden vor der Titration je 5 ccm gemischt und zur Mischung 30 ccm dest. W. hinzugefügt. (Die CuSO_4 -Lsg. läßt sich auch durch 10-fache Verdünnung der gewöhnlichen FEHLING'schen Cu-Lsg. bereiten.) Obige Mischung entspricht 0,005 Glucose. Der zu titrierende Harn muß bei hohem Zuckergehalt etwa 50-fach, bei geringerem Zuckergehalt 20- oder 30-fach verd. werden.

Vf. hält die PAVY-SAHLI'sche Titriermethode als eine schätzenswerte Bereicherung unserer klinischen Diagnostik und Untersuchungstechnik, besonders weil das Verf. eine exakt wissenschaftliche Methode zur Anwendung bringt, was bei allen empirisch graduierten Apparaten zur quant. Zuckerbest. nicht der Fall ist. Die Titriermethode besitzt zwar mancherlei Fehlerquellen, die denen der erwähnten Gärungssaccharometer etwa gleichzustellen sind. Deshalb dürfen diese quant. Verff. als praktisch gleichwertig angesehen werden, wobei aber bezüglich der Einfachheit in der Technik die Gärungssaccharometer der Titriermethode gegenüber den Vorzug verdienen. (Z. f. ärztl. Fortbild. 3. 79—83. 1/2. Rostock. Univ.-Poliklin.)

Otto Mayer, *Zur Milchfrage.* Anknüpfend an den Artikel von DROSTE (S. 876) weist Vf. darauf hin, daß einige Autoren weder zwischen Keimzahl

und Schmutzgehalt, noch zwischen Keimzahl und Säurezahl Parallelismus gefunden haben, von anderer Seite aber gegenteilige Äußerungen vorliegen. Der Schmutzgehalt braucht nicht unter allen Umständen mit den beiden anderen Werten zu harmonieren, nämlich dann nicht, wenn er beispielsweise mehr anorganischer Natur ist, im wesentlichen also aus Sand besteht. Gerade solche abweichende, sich scheinbar widersprechende Schwankungen der hier in Frage kommenden Faktoren könnten aber einen wertvollen Indikator für die hygienische Beurteilung der Milch abgeben. Der Wert einer Kontrolle der Produktionsstätte ist schon aus diesem Grunde über jeden Zweifel erhaben. (Apoth.-Ztg. 21. 162. 28/2.)

Wox.

Adalbert Segin, *Über den Einfluss des Zusatzes von Essigsäure oder Alkohol zur Milch bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Trockensubstanz*. Vf. bedient sich zur Best. der Trockensubstanz von Milch folgenden Verf.: Man tariert einen ca. 3—4 cm im Durchmesser haltenden Porzellantiegeldeckel, dessen Griff abgeschlagen und mit der Feile geebnet ist, läßt aus einer kleinen, entsprechend geeichten Pipette ca. 2,5 ccm der gut durchgeschüttelten Milch zufließen, ermittelt dann möglichst schnell das genaue Gewicht derselben, bringt den Deckel, nachdem die Milch auf dem Wasserbade eingedampft ist, in den Wassertrockenschrank und läßt ihn daselbst ca. 3—4 Stunden; nach welcher Zeit die erste Wägung erfolgen kann. Zur Kontrolle wird nach $\frac{1}{2}$ —1-stdg. Trocknen nochmals gewogen. In fast allen Fällen ist nach diesem Zeitpunkt Gewichtskonstanz erreicht. Geringe Mengen Essigsäure bewirken eine zwar noch innerhalb der Analysenlatitüde liegende Erhöhung der Trockensubstanz, verzögern aber die Erreichung der Gewichtskonstanz, die auf jeden Fall erhalten werden muß, unter Umständen um Stunden hinaus. Größere Mengen Essigsäure wirken noch störender. Ein geringer Alkoholzusatz, der keine Koagulation bewirkt, verhindert die Hautbildung nur unvollkommen, größere Mengen verursachen eine unzulässige Erhöhung der Trockensubstanz. Ferner kann infolge der Eigenschaft des A., leicht überzuklettern, Substanzverlust eintreten. Am besten und sichersten verfährt man deshalb, die Milch ohne irgend welchen Zusatz nach der oben ausgeführten Methode auf Porzellantiegeldeckel im Dampftrockenschrank bei 100° einzutrocknen und den kleinen Übelstand der Hautbildung mit in Kauf zu nehmen. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 2. 115—19. März. Chemnitz. Chem. Untersuchungsamt der Stadt.)

Wox.

C. Beger, *Gerbers Salmethode*. Von GERBER ist ein neues Verf. der Fettbest. in Milch ausgearbeitet und als Salmethode angezeigt worden. Die Zus. der Salzmischung wird zunächst noch geheim gehalten. Vf. hat die Salmethode im Auftrage von GERBER geprüft und spricht sich sehr günstig über sie aus. Die Übereinstimmung mit der Acidbutyrometrie ist befriedigend. Im Mittel der Verss. lag die Fehlergrenze der beiden Methoden bei 0,044%. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 2. 120—22. März. Hohenheim. Kgl. Würt. Landw. Vers.-Stat.)

Wox.

Josef Schneider und Jaroslav Just, *Ultramikroskopie der Oleosole*. Bei den bisherigen ultramikroskopischen Arbeiten mit fein verteiltem Gold wurden wss. Verteilungen angewandt. Vorteilhafter erwies es sich, Gold und andere Edelmetalle in einer viskosen Fl. (fette oder äth. Öle) zu fällen und dann ultramikroskopisch zu untersuchen. Diese Überführung der Öle durch Rk. mit Edelmetallverb. in Oleosole der betreffenden Metalle kann nun dazu dienen, um Öle mit dem Ultramikroskop auf ihre Reinheit zu prüfen. Daß die fetten Öle Goldchlorid und Edelmetallsalze reduzieren, ist bekannt, aber man hat diese Rk. bisher nicht weiter verwertet, weil sie zu sehr von den äußeren Bedingungen abhängt. Bei dem ultramikroskopischen Studium von *Leinöl*, *Leinölfirnis*, *Hanföl*, *Nußöl*, *Mohnöl*, *japa-*

nischem Holzöl, Olivenöl, Erdnußöl, Baumwollsamensöl, Sesamöl, Rapsöl, Ricinusöl, Pferdeöl, Elaindestillat, Elainsaponifikat, Lebertran, Dreikronentran, Walratöl, gelbem Mineralöl, Paraffinöl — die letzteren beiden Öle veränderten sich fast gar nicht — erwies sich als praktisch das Zählen der spärlich vorkommenden Punkte und Gruppen im ganzen Kegel, das Zählen der mit Kreisen umgebenen Punkte nach dem Heben des Tubus um $20\ \mu$ und die gesonderte Unters. der ohne Kreise vorkommenden Punkte, der mit Kreisen umgebenen Punkte und der Gruppen, und zwar sowohl ohne den Analysator, als auch mit demselben. Bei den ausgeführten Unterss. der Handelsöle waren die verschiedenen Formen, unter welchen sich im Ultramikroskop das aus dem Öle ausgeschiedene Fett zeigt, der Betrachtung der Metallteilchen sehr hinderlich, und es zeigte sich für die weiteren Arbeiten die Verwendung von Ultramikroskopen mit Heizvorrichtung notwendig, bezüglich deren auf das Original verwiesen sei. Das Ergebnis der Rk. wird durch viele Umstände beeinflusst, hauptsächlich durch das Lösungsmittel, die Temperatur, die Zeit u. die Ölmenge. Ein Einfluß von Licht wurde nur beim Silber beobachtet, und zwar ein ganz spezifischer. Die besten Resultate werden beim ultramikroskopischen Prüfen der Öle nach der Rk. mit Goldchlorid gefunden. Es tritt entweder eine Rotfärbung durch amikroskopische Teilchen ein oder eine Blaufärbung durch submikro- und mikroskopische Teilchen, welche sich zu einem blauschwarzen Nd. sammeln, oder eine Gelbfärbung durch submikro- und mikroskopische Teilchen, welche sich zu einem Goldschimmer und einem goldglänzenden Salze sammeln. Aus Silberlagg. werden entweder amikroskopische Teilchen gefällt, welche ein Blaufärben des Kegels verursachen, oder submikro- und mikroskopische Teilchen. Außer der Silberreduktion gibt auch die Rk. mit dem in manchen Ölen enthaltenen Schwefel Kegelfärbungen durch amikroskopische Teilchen. Bei den Rkk. mit dem Rutheniumchlorid kommt entweder eine gelbe oder auch eine rote Kegelfärbung durch amikroskopische Teilchen vor, oder es scheiden sich submikro- und mikroskopische Teilchen aus. Die mit Osmiumsäure und mit Platinchlorid ausgeführten Verss. ergaben keine praktisch brauchbaren Resultate. Bei den angegebenen Rkk. spielt eine Hauptrolle der Grad der Emulsion des betreffenden Öles mit dem Reaktiv. (Z. f. wiss. Mikrosk. 22. 481—530. 28/2. 1906. [5/12. 1905.] Prag.)

ROTH-Breslau.

Lionel Guy Radcliffe, *Eine Neubestimmung der Konstanten von Carnaubawachs*. F. in der Kapillare 84° , SZ. 2,9, VZ. 88,3, EZ. 85,4, Jodzahl 13,17. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 158. 28/2. [5/1.*] Manchester.)

LEIMBACH.

Edwin Ackermann und Fritz Toggenburg, *Beiträge zur refraktometrischen Bieranalyse*. Vff. zeigen an Analysen von 22 Bierproben, daß die refraktometrische Methode auch für die mit der Handhabung des Eintauchrefraktometers bisher nicht vertrauten Chemiker sofort gute Resultate ergibt. Abweichungen zeigen sich in erwähnenswerter Höhe nur bei dunklen Bieren, da es bei diesen schwierig ist, eine gänzlich farblose Grenzlinie an der Skala des Refraktometers zu erhalten. Bei dergartigen Bieren verbessert man die Genauigkeit, indem man die Refraktometerzahl des zu untersuchenden Bieres zunächst nur annähernd bestimmt u. sich dann eine farblose Zuckerlag. möglichst derselben Refraktationszahl herstellt, ohne daß dabei auf eine besondere Genauigkeit Rücksicht genommen zu werden braucht. Alsdann stellt man das Refraktometer auf diese Vergleichsfl. genau achromatisch ein und nimmt jetzt nochmals die refraktometrische Messung des Bieres vor. Zum genauen Ablesen ist es unbedingt notwendig, daß man das Prisma des Eintauchrefraktometers 5 Minuten vor Vornahme der ersten Ablesung während dieser Zeit in das Wasserbad von genau $17\frac{1}{2}^\circ$ eintaucht.

Bei Anwendung des ZEISSschen Eintauchrefraktometers schlagen Vff. zur Er-

leichterung der Berechnungen vor, die erhaltenen Refraktometerzahlen von Bier- und Alkoholdestillat nicht als Brechungsexponenten auszudrücken, sondern direkt voneinander abzuziehen. Um aus der erhaltenen Differenz den Extraktgehalt zu berechnen, braucht man dieselbe nur mit 0,25705 zu multiplizieren. Es wird eine Tabelle gegeben, an der für die am häufigsten vorkommenden Zahlen die Resultate direkt abzulesen sind.

Der Einwand von MATTHES (S. 785), die refraktometrisch ermittelten Zahlen dürften bei gerichtlichen Fällen nicht Grundlage einer Beurteilung sein u. lieferten bei irgendwie veränderten Bieren unbedingt falsche Werte, trifft in gleicher Weise auch zu, wenn das Extrakt aus der D. des entgeisteten Bieres der WINDISCHSchen Tabelle entnommen wird. (Z. f. ges. Brauw. 29. 145—47. 2/3. Genf. Kantonales Lab.) Woy.

Technische Chemie.

R. Nowicki, *Über Sauerstoffflaschenexplosionen*. Die Oxydation von Dichtungsfett durch den komprimierten O, die möglicherweise die Ursache von Explosionen sein könnte, wird durch Ggw. von Rost katalytisch beschleunigt, durch Glycerin verlangsamt; die Wrkg. des letzteren wird jedoch durch Cu in das Gegenteil verwandelt. Vermutlich besteht die Ursache der Explosionen im Zusammentreffen folgender Umstände: Bei Anwendung fetthaltiger Dichtungsmaterialien bildet sich an der unteren Fläche eine ziemlich starke Schicht von Fett und Rost, die bei ruckweisem Öffnen des Ventils in den Ventilkanal getrieben wird und sich entweder durch die durch plötzliche Kompression der Luft im Ansatzrohr zwischen Flasche und Manometer erzeugte hohe Temperatur (berechnet 908° bei 80 Atm.) oder durch den Aufschlag auf die Dichtungsplatte im Ventilkegel entzündet. Zur Verhinderung von Explosionen empfehlen sich folgende Vorsichtsmaßregeln: Vermeidung von fetthaltigem Dichtungsmittel und Verwendung von Glycerin u. Asbest zur Dichtung; Wahl einer Ventilkonstruktion, die den Gang der Ventilspindel, bezw. Steckenbleiben des Ventilkegels ausschließt; Vermeidung scharfer Kanten u. plötzlicher Übergänge der Wandstärken; Benutzung von möglichst trockenem O. Es empfiehlt sich, dem zu füllenden Sauerstoffcylinder einen mit Asbest-Chlorcalcium-Asbest beschickten Reiniger vorzuschalten. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 54. 31 bis 34. 20/1. Mähr.-Ostrau. Witkowitzer Gruben.) BLOCH.

J. K. H. Inglis, *Der Verlust von Salpeter im Kammerprozefs*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (J. Soc. Chem. Ind. 23. 643; C. 1904. II. 483) hat Vf. die Rauchgase der Schwefelsäurefabrikation untersucht, indem er sie auf die Temperatur der fl. Luft abkühlte und fraktioniert destillierte. Ein Gemisch von N₂ mit 6,5% O₂ verflüssigte sich nicht, NO ist bei —189° eine weiße, feste Substanz, die einen Dampfdruck von ca. 0,75 mm hat und sich ebenso wie die beiden ersten Gase von den übrigen Teilen des Rauchgases mittels der Hg-Luftpumpe leicht abtrennen liefs. Es blieben zurück und wurden weiter fraktioniert: CO₂ aus der Atmosphäre, N₂O, N₂O₃ u. N₂O₅, SO₂, SO₃ u. H₂SO₄. Die Ergebnisse der Unters., die sich in erster Linie auf die Stickstoffverb. bezieht, lassen sich dahin zusammenfassen: 1. Nur geringe Mengen N₂O₃ und N₂O₅ werden in den Schwefelsäurekammern zu N₂O reduziert. 2. Ungefähr 50% des Gesamtverlustes an Salpeter rührt von der unvollständigen Absorption des N₂O₃ und N₂O₅ im GAY-LUSSACSchen Turm her. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 149—55. 28/2. [5/2.*] London.) LEIMBACH.

Franz Wenzel, *Über neue Verfahren zur technischen Gewinnung der Salpetersäure*. Leicht verständlicher Vortrag (vor dem Verein österr. Chemiker) mit Be-

handlung der theoretischen, praktisch-technischen u. chemischen Seite des Problems. — Bei Innsbruck wird eine Versuchsanlage der Salpetersäureindustriegesellschaft errichtet, wo nach PAULING der elektrische Flammenbogen von einer hohlen Spitze auf eine gelochte Platte übergeht, während gleichzeitig ein Luftstrom durch die Spitze eingelassen u. durch die Platte abgesaugt wird. (Österr. Chem. Ztg. [2] 9. 34—35. 1/2. 1906. [16/12.* 1905.] Wien.)

BLOCH.

H. Claassen, *Die Rückführung der Diffusionsabwässer in die Diffusion und die Wiedergewinnung des in ihnen enthaltenen Zuckers und der sonstigen Trockensubstanz.* Nach den vom Vf. durchgeführten vergleichenden Verss. bietet die Rückführung der *Abwässer* der Diffusion, abgesehen von ihrer Beseitigung, mancherlei Vorteile, wie beliebige Regelung des Verhältnisses zwischen den im Diffusionssaft und den in den Prefslingen (oder den Trockenschnitzeln) zu gewinnenden *Zuckermengen*, leichte Beseitigung von Störungen im Diffusionsbetrieb infolge schlechter Rüben oder Unachtsamkeit der Arbeiter etc., doch nur dann, wenn sämtliche Abwässer (Ablauf- und Prefswasser) zurückgenommen werden. Schädliche Veränderungen in den Säften und Abwässern können bei geeigneten Einrichtungen für die Rückführung und bei Einhaltung der vorgeschriebenen Temperaturen nicht eintreten. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1906. 260—78. März.)

MACH.

B. Ryznar, *Versuch eines Vorschlages zu einem Raffinationsverfahren für die indischen, einheimischen Zucker unter Benutzung der Saturation.* Ein vom Vf. durchgeführter Laboratoriumsvers. mit indischem Rohzucker, sogenannter „jaggery“, die durch einfaches Verkochen der *Zuckerrohrsaft*e über direktem Feuer bei geringem CaO-Zusatz gewonnen wird, hat nach der ausführlich wiedergegebenen Unters. der gewonnenen Prodd. zu dem Resultat geführt, daß durch zwei CO₂- und eine SO₂-Saturation im ganzen 27,86% der gesamten Nichtzuckerstoffe und 74,74% der gesamten Farbstoffe entfernt wurden. Auf Grund seiner Unterss. schlägt Vf., indem er sich weitere Verss. im Großen vorbehält, ein Raffinationsverf. vor, dessen Einzelheiten hier nicht wiedergegeben werden können. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 30. 233—58. Februar.)

MACH.

A. Trillat, *Über die Anwesenheit von Formaldehyd in den karamelisierten Substanzen.* Formaldehyd findet sich nicht nur in den gasförmigen Prodd. bei der unvollkommenen Verbrennung vieler Substanzen, namentlich bei der des Zuckers (vgl. S. 917. 951. 978), sondern ist auch in dem Rückstand, d. h. in dem Karamel, eingeschlossen. Die Menge des Formaldehyds nimmt mit dem Grade der Karamelisation zu; so wurden bei der Karamelisierungstemperatur von 125° nur Spuren, bei 150° 0,09 g, bei 150—180° 0,135 g, bei 180—200° 0,27 g Formaldehyd auf 100 g Rückstand gefunden, während der entwichene Formaldehyd bei den erwähnten Temperaturen bezw. Spuren, 0,3 g, 1,1 g, 2,2 g auf 100 g Karamel betrug. Das Karamel des Handels enthält oft freien Formaldehyd in sehr wechselnden Mengen. So enthielten drei von den untersuchten fünf Proben 30 mg, 45 mg u. 325 mg auf 100 g Karamel. — Karamel besitzt antiseptische Eigenschaften. *Bact. coli comm.* wurde in 10%iger Karamellsg. nach 24 Stdn. getötet. Die Milchsäuregärung wird durch Zusatz von Karamel (von 2% an) verlangsamt. Der karamelisierte Zucker verliert einen Teil seiner Gärungsfähigkeit. — Die in der Nahrung mit dem Karamel eingeführten Formaldehydmengen sind ungemein gering u. wohl in der Mehrzahl der Fälle zu vernachlässigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 454—56. [19/2.*])

BONA.

H. Vogel, *Der Eisen- oder Tintengeschmack im Bier.* Vf. hat die Beobachtung

X. 1.

79

gemacht, daß in den letzten 10 Jahren der Eisen- oder Tintengeschmack sich am Bier öfters bemerkbar macht als früher. Dieser Fehler zeigt sich auch dem Auge, indem der Schaum im Bierglase eine mehr oder weniger gelbliche Nuance zeigt und sich gleichzeitig leicht vom Rande in ziemlich eckigen Formen wegzieht, ohne doch dabei zu verschwinden. Im Gegenteil schwimmt in der Mitte des Glases alsdann meist ein Schaumkrופן. Nach Vfs. Erfahrungen ist ein eisenhaltiges W., auch die Benutzung eiserner Pfannen und Bottiche im Sudhaus nicht Schuld an diesem Geschmacksfehler, weil alle hierdurch ins Bier gelangenden Eisenmengen mit dem Eiweiß vollständig ausgeschieden werden. Deshalb ist auch die Anwendung eines Kühlschifflackes unnötig, gibt sogar oft, wenn dieser Lack mit Terpentin oder schlecht gereinigtem Pech versetzt ist, selbst zu starken Geschmacksfehlern Anlaß. Dagegen muß durchaus vermieden werden, daß die gärende Würze oder das fertige Bier mit Eisen in Berührung kommt. Eine doppelte Gefahr bilden die verzinneten Schwimmer, da sie bei mangelhafter Verzinnung Eisen abgeben, dann aber das Zinn selbst starke Trübungen veranlaßt. Bei der Reinigung der Schwimmer von der Kräusenkruste mit Hilfe von Soda ist die Möglichkeit der Zinnlg. gegeben, weshalb eine rein mechanische Reinigung mit der Bürste vorzuziehen ist. Eine weitere Quelle schlechten Geschmackses ist das Stehenlassen der Filter mit Bier über Nacht nach beendeten Abfüllen, das zugleich zu Infektionen führen kann. Die Hauptschuld mißt Vf. aber den eisernen Spundbüchsen und Schrauben bei, die deshalb sorgfältig mit Lack überzogen werden sollten. Auch die zum Sammeln der Gellägerreste aus dem Lagerkeller noch hin und wieder benutzten eisernen Druckfässer bilden eine Gefahr, denen deshalb ein kräftig gebautes Eichenfaß vorzuziehen ist. (Z. f. ges. Brauw. 29. 137—41. 2/3. Weihenstephan.)

Wox.

G. Bode, Untersuchung von Brauereigummischläuchen. Faktis(Ölgummi)-freie Schläuche beeinflussen den Geschmack des Bieres nicht, faktishaltige erteilen ihm jedoch je nach dem Faktisgehalt einen mehr oder minder starken, unangenehmen Gummigeschmack. Bei der Vulkanisation werden, wenn überhaupt, nur geringe Mengen von Faktis gebunden, die Hauptmenge bleibt dem Gummi mechanisch beigemischt und teilt sich dem Biere mit. Es dürfen daher im Betrieb nur faktisfreie Schläuche und Flaschenscheiben verwendet werden. — Vf. gibt auch einige Ratschläge bezüglich der Desinfektion der Gummischläuche. (Wehschr. f. Brauerei 23. 93—95. 3/3. Berlin. Analyt. Lab. d. Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei.)

BLOCH.

Ed. Jalowetz, Die Beziehungen des Stickstoffgehaltes des Gerstenkornes zur Beschaffenheit des Mehlkörpers. Das Mehligerwerden des Endosperms durch die Weiche, die sogen. „künstliche Reifung“, wird nach BROWN und MORRIS durch ein spezifisches Enzym, die Cytase, hervorgerufen. Vf. suchte in der Absicht, den Vorgang der künstlichen Reifung einfacher und die Resultate sicherer zu gestalten, den physiologischen Vorgang durch physikalische Hilfsmittel zu ersetzen. Hierzu diente ihm 30 Minuten langes Eintauchen der mit Formalin überschichteten Gerstenkörner in ein sd. Wasserbad, Waschen mit Brunnenw., Trocknen zwischen Fließpapier u. Beobachten der Schnittfläche. Dabei findet zuerst durch die Einw. des Formaldehyds auf die äußeren eiweißreichen Schichten des Gerstenkornes eine Verb. des Eiweißes mit Formaldehyd statt, u. dann werden die äußeren Schichten des Endosperms verkleistert und dextriniert, welche die Schnitte charakteristisch erscheinen und Unterschiede in der Beschaffenheit der Körner erkennen lassen. Namentlich bestätigte sich die früher festgestellte Beobachtung, daß die Körner im oberen Teil der Gerstenähre eine abweichende physikalische Beschaffenheit von den unteren Körnern besitzen. Mit steigendem N-Gehalt nahm der Prozentgehalt an glasigen

Körnern zu; das Aussehen des Mehlkörpers bis zu etwa 1,6% N (entsprechen 10—11% Proteingehalt) befriedigte völlig. Bei den mit Formalin behandelten Gersten wurde 1,16% N in den „mehligten Körnern“ gefunden, 1,59% in „halbglasigen“ u. 1,70% in „glasigen“ Körnern. — Die Methode läßt sich auch auf Weizen anwenden. (Allg. Z. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 1906. Januarheft, S. 4—8. Wien. Österr. Vers.-Stat. u. Akad. f. Brauind. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

Max Bottler, *Über neuere Lösungsmittel für Harze.* (Vgl. S. 361.) Verss. mit weißem und rotem Angola-, weißem und gelbem Benguela-, Kongo-, Sierra Leone-, Kamerun-, Sansibar-, Brasil-, westindischem Harz, Kaurie-, Manilakopal, Dammarharz, Borneodanmar, Mastix, Sandarak, gelbem und rotem Xanthorrhöaharz, sowie Schellack ergaben, daß auch in den neueren Lösungsmitteln, wie Dichlorhydrin, Methyläthylketon, Terpeneol, CCl_4 und wss. Chloralhydratlsgg., die weicheren, meist an Luftpfeinschlüssen reicheren Harze im ganzen leichter l. sind als die härteren. Die erhaltenen Lsgg. von Harzen sind natürlich noch keine Firnisse, doch ließen sich in manchen Fällen aus den Harzlsgg. in Methyläthylketon, Terpeneol und CCl_4 nach Beimengung von 96%ig. A., Terpentinöl, Bzn. etc. Lacke gewinnen. Besonders dürfte sich CCl_4 zur Darst. von Firnissen auf k. W. eignen. Entgegen ANDÉS (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12. 157; C. 1905. II. 364) sind Mastix und Schellack (Knopflack) in CCl_4 l.; Kaurie- und Manilakopal sind nach WIESNER (Rohstoffe des Pflanzenreiches 1900. I. 286) völlig, nach Vf. nur zum Teil l. Angesichts der schlechten Gerüche, die beim Schmelzen von Kopalen auftreten, der damit verbundenen Feuersgefahr und der unvermeidlichen Gewichtsverluste wird man das Bestreben, Lacke aus Harzharzen auf kaltem Wege zu erzeugen, sehr begreiflich finden, doch kann man natürlich durch einfaches und beliebiges Verdünnen der Kopalssgg. in Terpeneol mit A. oder Terpentinöl (vgl. z. B. Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12. 16) noch keine befriedigenden Resultate erzielen. (Chem.-Ztg. 30. 215—17. 14/3. Würzburg.)

ROTH-Breslau.

William Thomson, *Eisenbildung an Geweben im Webstuhl.* Wenn sich beim Stehen der Gewebe über Nacht in den Webstühlen Rost bildet, so hängt das mit der Ggw. von K- oder Na-Chlorat zusammen, das im Überschuss verwendet wurde, um die Ferrosalze in dem zum Leimen des Garnes gebrauchten Zn-Chlorid zu Ferrisalzen zu oxydieren u. so zu entfernen. Das Na- oder K-Chlorat ist zu etwa 0,1—0,4% im käuflichen Zn-Chlorid vorhanden und veranlaßt sehr rasch ein Rosten der stählernen Weberkämme. Vf. hat darum nach Oxydationsmitteln für Eisen gesucht, die nicht zurückbleiben und die Kämme ungünstig beeinflussen, und nennt Bleichpulver, das außerdem den Vorteil hat, daß der Kalk sich mit etwaiger H_2SO_4 verbindet und sie ausfällt, MnO_2 , der Lsg. in berechneter Menge zugesetzt, K- oder Na-Manganat oder Permanganat in berechneter Menge, Chromsäure oder K-Bichromat. Empfehlenswert ist es auch, die Hauptmenge des Fe mittels Na-Chlorat zu oxydieren u. die Oxydation mit Chromsäure, K-Bichromat oder MnO_2 zu vollenden. Gut wirken außerdem Natrium- und Wasserstoffsperoxyd. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 157—58. 28/2. [5/1.*] Manchester.)

LEIMBACH.

Masumi Chikashige, *Mit Kohlenstoff verbundenes Wassergas im Bunsenbrenner.* Vf. hat ein Gas untersucht, zu dessen Darst. schwere Petroleumöle mit Wasserdampf in einen mit erhitzter Kohle gefüllten Wassergasgenerator geblasen worden waren. Die mittlere Zus. des erst noch überhitzten und gereinigten Gases war 5,3 Vol.-% schwere KW-stoffe, 16,8% CH_4 , 51,7% H_2 , 15,4% CO , 0,6% CO_2 , 0,5% O_2 , 9,7% N_2 . Die Eigenschaften des Gases bei seiner Verbrennung machen

es sehr geeignet zum Heizmittel im Laboratorium. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 155 bis 156. 28/2. [5/2.*] London.)

LEIMBACH.

A. Ssaposchnikow, Japanische Pulver und Sprengstoffe. Das japanische rauchlose Pulver für Feldgeschütze besteht aus ca. 40% Kollodiumpyroxylin mit 11% N und 60% unl. Pyroxylin mit 13,4% N; das Pulver für Berggeschütze enthält etwas mehr Kollodiumpyroxylin. Das Gewehrpulver ist eine analoge Mischung. „Schimose“ ist identisch mit gewöhnlichem Melinit. (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen 1. 69—70. 1/3. St. Petersburg.)

BLOCH.

C. Haussermann, Zur Kenntnis der Xyloidine. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 95. 132; Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 2256.) Vermengt man 10 g Verbandwolle mit 2 kg HNO_3 (D. 1,473) bei 10—12°, läßt das entstehende honigartige Magma 24 Std. bei Zimmertemperatur stehen, filtriert über Schiefsbaumwolle und gießt in W., so erhält man ein Xyloidin in weissen Flocken, nach dem Entsäuern und Trocknen als weisses, etwas grünstichiges Pulver, das sich bei 195° unter schwacher Verpuffung zers. und, an freier Luft entzündet, mäÙig rasch abbrennt. In Eg. verflüssigt es sich allmählich; in Aceton und Essigester quillt es auf, ohne in Lsg. zu gehen. Mit k. NaOH entsteht langsam Nitrit; mit sd. NaOH bräunt sich die Fl., und mit den Wasserdämpfen entweichen Spuren eines die LIEBENSche Jodoformrk. zeigenden Körpers. Das mit Lsgg. von NaSH oder NH_4SH entstehende Pulver löst sich feucht fast völlig in 10%ig. NaOH, wird aus dieser Lsg. durch SS., Salze und A. gefällt und zeigt auch alle übrigen für die *Acidzellulose* (BUMCKE, WOLFFENSTEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2493; C. 99. II. 752) charakteristischen Eigenschaften. Als Acidzellulose erwies sich auch das Denitrierungsprodukt eines N-reicheren Xyloidins, das durch Fällen einer klaren Lsg. von Schiefsbaumwolle in der 40-fachen Menge h. HNO_3 (D. 1,5) mit W. erhalten worden war. *Kollodium-* und *Schiefsbaumwolle* lösen sich auch bei gewöhnlicher Temperatur in HNO_3 (D. 1,473), aber nur sehr langsam u. nicht ohne unl. Rückstand. (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen 1. 39. 1/2. Stuttgart.)

BLOCH.

K. K. Privilegiertes Pulverwerk Felixdorf, Aluminium in Sprengstoffen. Gegenüber BICHEL (S. 201) wird festgestellt, dafs bezüglich der Stofskraft 25 g Ammonal (72 Tle. NH_4NO_3 , 25 Tle. Al, 3 Tle. Kohle) 47 g Gelatinedynamit mit 65% Nitroglycerin entsprechen, und dafs Ammonal als Granatenfüllung eine beträchtlich gröfsere Anzahl von Sprengstücken mit gröfserer Flugbahn und Durchschlagskraft ergibt als geschm. Pikrinsäure. (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen 1. 26—27. 15/1.)

BLOCH.

Berthelot und G. André, Untersuchungen über einige Metalle und Mineralien, gefunden bei den Ausgrabungen im Tell der Akropolis von Susa, Persien. Die von den Vff. analysierten Gegenstände und Mineralien stammen von den von DE MORGAN unternommenen Ausgrabungen; sie gehören vor allem der elamitischen Periode an und sind zum Teil in den Ruinen des Tempels des Gottes Susinak gefunden worden. Bemerkenswert ist der Umstand, dafs in gewissen Gegenständen das Cu von Ni begleitet ist, während dieses Metall in den bis jetzt untersuchten ägyptischen und chaldäischen Altertümern fehlte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 473—80. [26/2.*].)

DÜSTERBEHN.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 8m. Nr. 167561 vom 11/11. 1900. [14/2. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zum Echtfärben von Wolle mit Disazofarbstoffen aus Di-o-aminophenolen und Metallsalzen.* Die Disazofarbstoffe aus dem *Di-o-aminophenol* zeigen eine noch größere Fähigkeit der Lackbildung, als die Monoazofarbstoffe aus *o-Aminophenol* nach Pat. 78 409 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. R. 206 und C. 95. I. 464) und eignen sich daher noch besser als diese zum Echtfärben von Wolle mittels Metallsalzen, indem man entweder die Disazofarbstoffe aus diazotiertem *Di-o-aminophenol* auf die Faser auffärbt und durch nachträgliche Behandlung mit Metallsalzen in echte Lacke überführt oder sie auf der mit Metallsalzen vorgebeizten Faser auffärbt oder schliesslich im Druckwege mit Hilfe von Metallsalzen fixiert. Es werden so zum ersten Male Lacke von Azofarbstoffen auf der Faser hergestellt, welche vollkommen wasser- und säurekochecht sind, also den sogen. Pottingprozess, sowie das Überfärben im sauren Bade aushalten, ohne auf Weiss auszubluten, wie dies die Färbungen gemäss Pat. 78 409 tun. Besonders wertvoll sind in dieser Beziehung die neuen Disazofarbstoffe mit Naphtolen und deren Sulfosäuren. Je nach dem zur Lackbildung angewandten Metallsalz (Kaliumbichromat, Kupfersulfat, Fluorchrom, Alaun, Eisensulfat u. Nickelsulfat) erhält man verschiedene Färbungen. An Stelle des *Di-o-aminophenols* werden in der Patentschrift noch *Di-o-aminophenol-p-sulfosäure* und das *m,m-Diamino-p-kresol* genannt. Der Farbstoff aus *Diorthoamino-p-phenolsulfosäure* und 2 Mol. β -Naphtol ist bereits in Pat. 147880 (vgl. C. 1904. I. 135) enthalten.

Kl. 8m. Nr. 168026 vom 28/10. 1902. [26/2. 1906].

Max Becke und A. Beil, Höchst a/M., *Verfahren, die Aufnahmefähigkeit von Wolle und wollähnlichen tierischen Haaren für Farbstoffe durch Behandeln mit starker Schwefelsäure zu verändern.* Nach Pat. 142115 wird Wolle durch Behandeln mit mälsig starker Schwefelsäure (60—62° Bé.) aufnahmefähiger für basische Farbstoffe gemacht, während sie sich mit Säurefarbstoffen dann weit schwächer anfärbt. Die Einwrkg. dieser schwächeren Schwefelsäure ist aber nur eine mälsige, und ausserdem werden beim Auswaschen der S. aus dem Arbeitsgut infolge stellenweisen Überhitzens Ungleichmälsigkeiten in der Wrkg. und zum Teil auch nachteilige Veränderungen der Wollfaser herbeigeführt. Dies wird nun dadurch vermieden, dass die Wolle — zweckmälsig unter Kühlung — nacheinander der Einw. von Schwefelsäure fallender Konzentration, mit starker S., vorzugsweise solcher von 66° Bé. beginnend, und mit schwacher S., bezw. W. endigend, unterworfen wird. Dabei wird die Einwirkungsdauer der konz. SS. möglichst abgekürzt, was sicherer erreicht wird, wenn man mit der Wolle in die verschiedenen starken Säurebäder eingeht, als bei dem Arbeiten nach dem Verdrängungsprinzip.

Kl. 8m. Nr. 168395 vom 14/1. 1904. [15/2. 1906].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung einer haltbaren, für die Gärungsküpe verwendbaren Indigopaste.* Roper Naturindigo enthält bekanntlich bereits die zur Gärung erforderlichen Beimengungen, während künstlichem Indigo und den hochprozentigen Sorten des Naturindigos erst solche Stoffe, wie Mehl, Waid, Sirup, Stärke u. dgl. (vgl. Patent

147162; C. 1904. I. 331) zugesetzt werden müssen, wonach indessen erst noch das Anteigen vor dem Vergären erforderlich. In diesem Zustande halten sich aber die Pasten nicht u. können auch durch Zusatz von Antiseptika nicht davor geschützt werden, da damit auch die Gärfähigkeit der Küpe verloren ginge. Ohne Beeinträchtigung der letzteren läßt sich nun eine genügende *Haltbarkeit der künstlichen Indigopaste* durch Zusatz von alkal. wirkenden Mitteln, wie Alkalien u. Erdalkalien, erreichen.

Kl. 12i. Nr. 168271 vom 27/7. 1901. [22/2. 1906].

Alfred Krause, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines hochprozentigen Magnesiumsuperoxyds*. Das durch Umsetzen von Natriumsuperoxyd mit Magnesiumsalzen erhaltene *Magnesiumsuperoxyd* enthält meist nur 15% wirksame Substanz, weil beim Filtrieren u. Auswaschen das W. zersetzend auf das aus einer Verb. von Magnesiumsuperoxyd mit Magnesiumhydrat bestehende Reaktionsprod. unter Entbindung von Sauerstoff einwirkt. Dies soll nun dadurch vermieden werden, daß man das bei der genannten Umsetzung, vorteilhaft unter Vermeidung jedes Überschusses an Lösungs- oder Reaktionswasser, erhaltene Reaktionsprod. — nach event. Zusatz von A. zu dem Reaktionsgemisch — schnell filtriert und, ohne erst auszuwaschen, so schnell wie möglich trocknet und das Auswaschen erst dann mit dem scharf getrockneten, salzhaltigen Prod. vornimmt und dann bei 50–60° trocknet und pulverisiert. Es soll nach dem neuen Verf. gelingen, ein weißes, völlig geschmackloses Pulver von unbegrenzter Haltbarkeit und einem Gehalt von etwa 27% MgO₂ zu gewinnen. Wenn es sich um die Herst. eines nur 20–25%ig. Präparats handelt, kann die Alkoholbehandlung auch unterbleiben.

Kl. 12i. Nr. 168272 vom 20/2. 1903. [22/2. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung von Nitriten*. Die Vers., Salpetersäure durch katalytische Oxydation von Ammoniak mittels des Luftsauerstoffs zu gewinnen, scheitern daran, daß es nicht gelingt, Salpetersäure allein zu erhalten, da alle möglichen Stickoxyde nebenbei entstehen. Dem gegenüber hat sich nun ergeben, daß oberhalb einer bestimmten Temperaturgrenze, welche ungefähr bei 650° liegt, ein Gemisch von Ammoniak mit Sauerstoff, bezw. Luft durch Schwermetalloxyde, wie z. B. Eisenoxyd, Kupferoxyd oder Gemenge derselben nicht in Salpetersäure übergeführt wird, sondern daß dann fast ausschließlich salpetrige Säure entsteht. Das Gasgemisch enthält zweckmäßig einen großen Luftüberschuß. Man arbeitet z. B. mit Gasen, die 4–5 Vol.-% NH₃ enthalten. Leitet man also ein Gemisch von NH₃ und Luft z. B. über auf 700° erhitztes Eisenoxyd, so erhält man einen kontinuierlichen Strom von *Salpetrigsäuregas*, den man zweckmäßig zur Entfernung des bei der Rk. entstehenden Wassers und etwa gebildeter, geringer Mengen von Nebenprod. vor der Absorption durch einen Abscheider leitet. Absorbiert man diesen Gasstrom dann durch eine Lsg. von Natron oder Soda, so erhält man eine direkt gebrauchsfertige *Nitritlsg.* Entsprechend lassen sich andere Salze darstellen, wenn man die Salpetrigsäuregase über beliebige Oxyde oder Carbonate oder durch Lsgg. oder Suspensionen derselben streichen läßt.

Kl. 12o. Nr. 168273 vom 30/4. 1903. [15/3. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur elektrolytischen Reduktion organischer Substanzen in saurer Lösung*. Von der bekannten reduzierenden Wrkg. der *Titanoverbb.* wird in der Weise Gebrauch gemacht, daß die zu reduzierenden organischen Verb. in Ggw. von Titanverb. der elektrolytischen Reduktion unterworfen werden. In vielen Fällen ist ein Diaphragma entbehrlich, auch

kann man meistens ohne Lösungsmittel für die organische Substanz arbeiten. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *o*-Amino-*p*-kresol-*o*-sulfosäure aus der entsprechenden Nitroverb., von *Benzidin* aus *Azobenzol* u. aus *Azoxybenzol*, von *Hydrochinon* aus *Chinon*, von *Aminodimethylanilin* aus *Nitrosodimethylanilin* und von *Tetramethyldiaminobenzhydrol* aus *Tetramethyldiaminobenzophenon*. Ferner ist das Verf. anwendbar auf die Reduktion komplizierter Azokörper, wie *Aminoazobenzol*, der *Oxime* und der *Aldehyde*. Die Reduktionen verlaufen sehr glatt und die Stromausbeute ist auch sehr günstig.

Kl. 12. Nr. 168291 vom 28/10. 1904. [15/3. 1906].

Johann Walter, Genf, *Verfahren zur Darstellung organischer Substanzen aus kohlenstoff- oder wasserstoffreicheren Ausgangsmaterialien durch teilweise Verbrennung*. Das Verf. zur Darst. organischer Substanzen aus kohlenstoff- oder wasserstoffreicheren Ausgangsmaterialien durch teilweise Verbrennung ist dadurch gekennzeichnet, daß man das mit oder ohne Kontaksubstanz zu erhaltende Gemisch von Ausgangsmaterial und Luft oder Sauerstoff mit Wasserdampf verdünnt. Der Wasserdampf wirkt als Verdünnungsmittel, verhindert Explosionen, nimmt überschüssige Verbrennungswärme auf u. erleichtert die Kondensation der gebildeten Prodd. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Herst. von *Formaldehyd* aus *Methylalkohol*, sowie aus einem *Methan* enthaltenden *Naturgas* und aus *Äthylen*, ferner aus dem bei der Fabrikation von *Dimethylanilin* abfallenden *Methyläther*. — Ein über 300° sd. *Petroleumdest.* liefert als Kondensat 2 Schichten, von denen die untere wss. Schicht *Essigsäure* u. deren *Homologen* enthält; aus der obenauf schwimmenden *Ölschicht* läßt sich mit *Sodalsg.*, eine durch *Mineralsäure* daraus fällbare, bei 0° festwerdende organische S. ausschütteln und hiernach mit *Natriumbisulfidlg.* ein ebenfalls festwerdender, nach *Pfefferminze* riechender *Aldehyd*. Als Hauptmenge bleibt eine ölige Fl. zurück, die bei 140° zu sieden beginnt und von der bis 300° ungefähr die Hälfte überdestilliert. Aus *Anthracen* kann man *Anthrachinon* gewinnen. Nach dem beschriebenen Verf. können ferner gewonnen werden: *Acetaldehyd* und *Essigsäure* — je nach den Arbeitsbedingungen — aus *Äthylalkohol*, *Carbazol* aus *Diphenylamin*, *Benzaldehyd* aus *Toluol*, *Diphenyl* aus *Bzl.*, *Diphenyloxyd* aus *Phenol*, ein noch nicht näher untersuchter A. ein stechend riechender *Aldehyd* und eine bei 0° nicht festwerdende S. aus bei 95—100° sd. *Erdöldestillat*. Theoretisch ist es interessant, daß aus *Naphtalin*, ohne Kontaksubstanz, β -*Naphtol* entsteht; unter anderen Bedingungen bilden sich *Kondensations-* oder *Oxydations-*spaltungsprodd. *Diphenyl* entsteht bekanntlich schon beim Durchleiten von *Benzoldämpfen* durch ein glühendes Rohr, doch darf dabei nur sehr langsam gearbeitet werden; nach vorliegendem Verf. kann man nicht bloß viel rascher eine bestimmte *Benzolmenge* durch die Erhitzungsstelle schicken, sondern es ist dies für gute Ausbeute sogar erforderlich. Ebenso verhält es sich beim *Carbazol* aus *Diphenylamin*. In der Patentschrift ist die Verwendung einer großen Zahl von Kontaksubstanzen erörtert.

Kl. 12p. Nr. 168405 vom 20/12. 1903. [22/2. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 162657 vom 10/11. 1903; vgl. C. 1905. II. 1061.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von am Kohlenstoff dialkylierten 2,4-Diimino-6-oxypyrimidinen*. Im weiteren Verlaufe der Unterss. über *Kondensationen* mit *Dialkylcyanessigestern* wurde gefunden, daß die *Kondensation* von *Dialkylcyanessigsäureestern* mit *Guanidin* auch ohne Zusatz eines *Kondensationsmittels*, wie *Alkalialkoholaten* oder dergl., vonstatten geht. Das so erhaltene Prod. zeichnet sich vor den unter Beihilfe von *Kondensationsmitteln* hergestellten durch große *Reinheit* aus. Da die freie *Base* unter geeigneten Bedingungen aus der

Reaktionsflüssigkeit in reinem Zustande auskristallisiert, so ist die Aufarbeitung sehr vereinfacht. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *5-Diäthyl-2,4-diimino-6-oxypyrimidin* aus *Diäthylcyanessigsäureäthylester* u. *Guanidin*, sowie von *5-Dipropyl-2,4-diimino-6-oxypyrimidin* u. *5-Dimethyl-2,4-diimino-6-oxypyrimidin*.

Kl. 12p. Nr. 168406 vom 7/7. 1904. [19/2. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 163136 vom 30/3. 1904; C. 1905. II. 1136.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren. Im Hauptpatent 163136 wurde ein Verf. zur Darst. von Dialkylbarbitursäuren beschrieben, welches darin besteht, daß man Dialkylmalondiamide auf neutrale Kohlensäureester in Ggw. von Alkalialkoholaten einwirken läßt. Es wurde nun gefunden, daß man in diesem Verf. mit demselben Erfolge die Alkalialkoholate durch Alkalimetalle oder deren Amide ersetzen kann. So erhält man aus *Diäthylcarbonat*, *Diäthylmalonylamid* und *Natrium* die *Diäthylbarbitursäure*, sowie aus *Diphenylcarbonat*, *Dipropylmalonylamid* und *Natriumamid* die *Dipropylbarbitursäure*.

Kl. 12p. Nr. 168407 vom 6/1. 1905. [8/3. 1906.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 163136 vom 30/3. 1904; früheres Zus.-Pat. Nr. 168406; s. vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Dialkylthiobarbitursäuren. Zwecks Darst. von Dialkylthiobarbitursäuren und Dialkylbarbitursäuren werden an Stelle der neutralen Kohlensäureester hier die halbseitig veresterten, durch Einw. von Alkalialkoholat auf Schwefelkohlenstoff oder Kohlenstoffoxysulfid entstehenden Derivate der *Thiokohlensäure*, bezw. *Kohlensäure*, oder *Schwefelkohlenstoff*, bezw. *Kohlenstoffoxysulfid* in Ggw. von Alkalialkoholaten auf Dialkylmalondiamide zur Einw. gebracht. So gibt *Diäthylmalonamid* mit *Schwefelkohlenstoff* und *Natriumäthylat* die *Diäthylthiobarbitursäure*. Aus *Diäthylmalonamid*, *Natriumäthylat* u. *Kohlenoxysulfid* erhält man *Diäthylbarbitursäure* u. in analoger Weise aus *Dipropylmalonamid* die *Dipropylbarbitursäure*.

Kl. 16. Nr. 167700 vom 26/5. 1904. [21/2. 1906].

H. Grosse-Bohle, Köln a/Rh., Verfahren zur Entwässerung und Verwertung von Klärschlamm. Infolge seines Fettgehalts läßt sich der Klärschlamm nur schwer entwässern u. trocknen; dies gelingt nun, wenn man ihn vorher entfettet, u. zwar verfährt man dabei wie folgt: Der rohe oder von seinen größten Bestandteilen auf mechanischem Wege befreite, dünnflüssige oder durch Wasserzusatz genügend dünnflüssig gemachte Schlamm wird auf wenigstens 40—50°, zweckmäßig höher erhitzt. Die emporgestiegene, stark fetthaltige Schaumschicht, deren Abscheidung durch mechanische Bewegung (Rühren) befördert werden kann, enthält einen großen Teil des im Schlamm ursprünglich vorhandenen Fettes, die untere, eigentliche Schlammschicht besetzt aus den fettärmeren Schlammteilen. Die Schaumschicht wird abgezogen. Die Schlammschicht läßt sich nunmehr sowohl durch einfache Drainierung als auch durch Filterpressen, Centrifugal- oder Nutschapparate leicht entwässern und ergibt einen lockeren oder doch leicht zerreiblichen, als Düngemittel direkt verwertbaren Trockenrückstand. Diesem kann jedoch auch das noch in ihm enthaltene Fett in bekannter Weise durch Fettlösungsmittel entzogen werden, ebenso läßt sich die abgezogene Schaumschicht auf Fett (Fettsäuren, Seife) verarbeiten oder zur Fettgasgewinnung nutzbar machen. Enthält der zu entfettende Schlamm wenig oder gar keine größeren Teilchen, so wird er vorher vorteilhaft mit Torfmuß, Sägespänen oder dergleichen vermischt.

Kl. 18b. Nr. 167932 vom 7/4. 1903. [22/2. 1906].

Frank Emery Young, Canton (Ohio, V. St. A.), *Verfahren zum Frischen von Roheisen mittels auf die Oberfläche des Bades gerichteter Windstrahlen*. Es ist bereits bekannt, aus einem Schachtofen dauernd in den Frischraum einlaufendes, flüssiges Roheisen durch auf die Oberfläche des Bades gerichtete Windstrahlen zu frischen, wobei durch die Windstrahlen gleichzeitig die Schlacke aus dem Frischraum herausgeblasen wird; ein genügendes Frischen des Roheisens wird hierbei aber durch den steten Zufluss von ungefrischem Metall sehr erschwert, wenn nicht gar unmöglich gemacht. Um dies zu vermeiden, wird nunmehr in dem Frischraum in gleicher Weise wie bisher Roheisen, aber nachdem es von der Schmelzschlacke befreit ist und ohne Zufluss von frischem Roheisen verarbeitet.

Kl. 18b. Nr. 167962 vom 8/12. 1904. [21/2. 1906].

Otto Massenez, Wiesbaden, *Verfahren zur Herstellung von schmiedbarem Eisen aus Roheisen mit weniger als 1,8% Phosphor, bei mehr als 1% Silicium durch das basische Windfrischverfahren*. Beim basischen Windfrisch-(THOMAS-)verfahren ist es zwar nicht schwer, bei zu geringem Gehalt des Roheisens an als Wärmeerzeuger dienendem Phosphor dem Roheisen im Hochofenprozess einen entsprechend höheren Gehalt an dann im höheren Mafse als sonst als Wärmeerzeuger dienendem Silicium zu geben, doch wird dann die Menge der Endschlacke durch die größeren Mengen des erforderlichen Zuschlagskalk wesentlich vergrößert und damit ihr Phosphorsäuregehalt herabgesetzt; ferner wird das Ofenfutter durch die zu Anfang sehr kieselsäurereiche Schlacke stark angegriffen, und in der großen Menge Schlacke gehen größere Mengen Eisengranalien als Abbrand etc. verloren. Um diese Übelstände zu vermindern, wird nun bei der Verarbeitung von Roheisen mit weniger als 1,8% Phosphor und mehr als 1% Silicium zunächst ein basischer Zuschlag wie Kalk, Eisenoxyde (Eisenerze), Manganoxyde mit oder ohne andere Flussmittel wie Flußspat nur in solchen Mengen gegeben, dafs er mit der durch Oxydation des im Roheisen enthaltenen Siliciums entstehenden Kieselsäure eine leichtflüssige Schlacke bildet, die zu sauer ist, um irgend erheblichere Mengen Phosphorsäure aufnehmen zu können. Nach geschehener Oxydation des Siliciums oder des grössten Teiles desselben wird dann diese hinreichend fl. Schlacke möglichst vollständig abgegossen, und nach Zugabe der für die Bindung der entstehenden Phosphorsäure erforderlichen Menge an basischem Zuschlag das Verf. in gewohnter Weise zu Ende geführt.

Kl. 21b. Nr. 168297 vom 10/5. 1904. [24/2. 1906].

S. Kokosky, Berlin, *Thermoelement für pyrometrische Zwecke unter Verwendung von Kohle als Elektrodenmaterial*. An Stelle der sonst bei Herst. von Thermoelementen (LE CHATELIER) benutzten wertvollen Metallelektroden (Platin-Platin-Rhodium) werden nunmehr solche aus verschiedenen Kohlenstoffarten (Graphit, Ruß, Retortenkohle etc.), bezw. deren Mischungen verwendet. Diese Stoffe gelangen entweder in Form von Stäben nach Art der Bogenlichtkohlen zur Anwendung, oder sie werden in Pulverform in U-förmig gebogene Röhren aus feuerfestem Material eingeprefst, derart, dafs beispielsweise ein Schenkel mit Graphit, der andere mit Retortenkohle ausgefüllt wird. Die in solchen Kombinationen entstehenden Thermokräfte sind groß genug, um in den bisher für solche Messungen gebräuchlichen Galvanometern gemessen werden zu können. Zudem gestattet die Wohlfeilheit des Materials, Pyrometer aus mehreren solchen hintereinander geschalteten Elementen zu bilden, so dafs auch weniger empfindlich konstruierte Spannungsmesser verwendet werden können. Zur Verhütung des Verbrennens der Kohle werden die Elemente mit einer Armatur aus feuerfestem Porzellan umgeben.

Kl. 22b. Nr. 168042 vom 28/4. 1905. [19/2. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 138167 vom 16/1. 1902; vgl. frühere Zusätze 155415 u. 157449; C. 1905. I. 482.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe. Zu einem Chlorderivat des Indanthrens, dessen Färbungen einen noch höheren Grad von Chlorechtheit besitzen, und z. B. auch gegenüber einer energischen Chlorbehandlung widerstandsfähig sind, gelangt man nun, wenn man dasselbe in der Wärme in einem geeigneten Lösungsmittel mit *Antimonpentachlorid* behandelt. Als Lösungsmittel hat sich z. B. Nitrobenzol bewährt. Das so erhaltene Prod. bildet, mit etwas Nitrobenzol und darauf mit A. und Ä. gewaschen, grüne Nadeln, die dieselben Eigenschaften besitzen, wie die in den oben erwähnten Patenten beschriebenen Halogenderivate. Es kann direkt oder nach vorheriger Reduktion zum chlorierten Indanthren zur Anwendung gelangen.

Kl. 22c. Nr. 167805 vom 25/1. 1905. [15/2. 1906].

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Basel (Schweiz) u. Hüningen i. E., Verfahren zur Darstellung neuer, von grünblau bis gelbgrün färbender Farbstoffe der Gallocyaninreihe. *Formaldehyd* reagiert mit den *Gallocyaninfarbstoffen* entweder in wss. Lsg. oder in wss. Lsg. bei Ggw. von organischen SS. oder Mineralsäuren. Die Rk. wird im allgemeinen durch die Ggw. von SS. begünstigt, u. zwar um so mehr, je konzentrierter letztere sind; in konz. Schwefelsäure z. B. vollzieht sich die Rk. ohne irgendwelche äußere Wärmezufuhr. Das Erhitzen begünstigt auch die Rk. Die verschiedenen Gallocyaninfarbstoffe reagieren nicht alle mit derselben Leichtigkeit, noch mit derselben Geschwindigkeit. Bei Ggw. von SS. vermag sich der Formaldehyd jedenfalls in verschiedenen Mengenverhältnissen mit dem Gallocyaninfarbstoff zu kombinieren, so daß ein bestimmter Gallocyaninfarbstoff mit Formaldehyd verschiedene Reaktionsprodukte, deren Konstitution noch nicht festgestellt ist, liefern kann. Wenn auch äquimolekulare Mengenverhältnisse die am schärfsten definierbaren Reaktionsprodd. zu geben scheinen, so ist man doch nicht an eine bestimmte Vorschrift über die anzuwendenden Mengenverhältnisse gebunden. Die mittels dieser Rk. erhältlichen Farbstoffe können sowohl in der Druckerei als in der Färberei Verwendung finden; auf Chrombeizen färben sie in grünblauen bis gelblichgrünen, licht- und walkechten Tönen. In trockenem Zustande stellen sie graue, mehr oder weniger dunkle Pulver dar, die sich in konz. Schwefelsäure mit grünlicher bis bläulicher Farbe auflösen. Die aus nicht sulfonierten Gallocyaninen hergestellten Prodd. haben sowohl sauren als basischen Charakter: mit SS. bilden sie Salze, die sich in W. mit bräunlicher Farbe l., und aus deren wss. Lösungen die wasserunl. Farbbasen durch einen Zusatz von schwachen Alkalien ausgefällt werden können; diese Farbbasen geben mit Ätzalkalien Lsgg., die sich mehr oder wenig an der Luft oxydieren. Die Verbb. des Formaldehyds mit den Gallocyaninen verändern sich durch längere Einw. von W. bei mehr oder weniger hohen Temperaturen, besonders in Ggw. von Säuren; sie gehen auf diese Weise in neue Prodd. über, die in W. viel löslicher sind, sich in Ggw. von Alkalien an der Luft rasch oxydieren, u. deren Lsgg. in Schwefelsäure bei mäßigem Zusatz eines Oxydationsmittels, wie z. B. Braunstein, eine intensiv grünblaue Färbung annehmen. Diese veränderten Prodd. liefern bei ihrer Verwendung in der Druckerei und der Färberei blauere Nuancen als die Formaldehyd-Gallocyaninverbb., von welchen sie abgeleitet sind. Selbstverständlich können diese veränderten Farbstoffe direkt mittels des Formaldehyds und der Gallocyanine erhalten werden, wenn man die Kondensation des Formaldehyds mit den Gallocyaninen in Ggw. von W. und einer S. vornimmt und das Reaktionsgemisch längere Zeit oder auf höhere Temperaturen erhitzt. Wenn das Erhitzen — vor Beendigung der Veränderung — unter-

brochen wird, so werden Mischungen der primären Verb. und der veränderten Farbstoffe erhalten, welche Mischungen, in gewissen Fällen, technisch vorteilhaft verwendbar sind.

Kl. 22e. Nr. 167771 vom 23/3. 1904. [15/2. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Chlorierung von Indigo und dessen Homologen. Chlorindigos konnten bisher unter Ausschluss von W. nicht erhalten werden; dies gelingt nun, wenn ein trockenes Salz des Indigos, bzw. seiner Homologen, u. zwar Hydrochloride oder Sulfate des Indigos etc. unter Ausschluss von W. (zweckmäßig bei Anwesenheit wasserfreier Verdünnungsmittel, wie Nitrobenzol, Chlf., Tetrachlorkohlenstoff, Eg., Lg. etc.) möglichst bei Anwesenheit einer überschüssigen wasserfreien Mineralsäure, wie z. B. wasserfreier Salzsäure oder konz. Schwefelsäure, mit Chlor am besten unter Kühlung behandelt wird. Je nach der angewendeten Menge Chlor werden Mono- oder Dichlorindigos erhalten. Das Chlor kann als solches oder mit Luft, Kohlendioxyd etc. verd., mit oder ohne Druck zur Anwendung kommen. Auch können bei dem Verf. mittels Chlor und überschüssiger wasserfreier Mineralsäure die üblichen Überträger, welche die Einw. des Chlors — besonders bei niederer Temperatur — erleichtern, zur Anwendung kommen.

Kl. 22e. Nr. 167830 vom 5/3. 1904. [13/2. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a/M., Verfahren zur Darstellung von Chlorindigo. Die Chlorierung des trockenen Indigos gelingt nun auch (vgl. vorstehend) sowohl mit in gewöhnlicher Weise (z. B. aus Braunstein und Salzsäure) entwickeltem Chlor und unter gewöhnlichem Druck, wie auch mit Chlor unter erhöhtem Druck, wenn bei der Chlorierung ein Überträger, wie z. B. Jod, zugesetzt und in einem indifferenten, wasserfreien Lösungsmittel gearbeitet wird. An Stelle von Indigobase können auch trockene Indigosalze, z. B. Sulfat, Hydrochlorid, verwendet werden, in letzterem Falle kann auch mit trockenem Salzsäuregas unter Druck gearbeitet werden. Man erhält so den chlorierten Indigo in Gestalt eines dunkelblauen, in der Regel nicht mehr metallisch glänzenden Pulvers. Das erhaltene Prod. färbt je nach dem Grade der Chlorierung in um so röteren und leuchtenderen Tönen; bei einem Chlorgehalt, der etwa demjenigen des Dichlorindigos entspricht, färbt der chlorierte Indigo sehr ähnlich dem aus m-Chlornitrobenzaldehyd erhältlichen synthetischen Dichlorindigo.

Kl. 22e. Nr. 168300 vom 17/1. 1905. [23/2. 1906].

Theodor David Lichtenstein, London, Verfahren zur Darstellung einer als Färbemittel und für photographische Zwecke geeigneten Verbindung des Karamels. Zum Färben gerbsäurehaltiger Pflanzenextrakte ist das gewöhnliche Karamel nicht besonders geeignet, da es durch die Gerbsäure, falls diese nicht durch Zusatz von Ätznatron neutralisiert ist, ausgefällt wird. Dieses wird nun vermieden, wenn man statt des gewöhnlichen Karamels eine Verb. desselben verwendet, welche erhalten wird durch Einw. von Natriummetaborat oder einem anderen geeigneten Borat auf Karamel in der Wärme, sei es, daß man das Borat in Lsg. zu der Karamellsg., eventuell nach erfolgter Reinigung derselben durch Dialyse, zufügt und das Gemisch während etwa 15—20 Minuten kocht, oder indem man geschmolzenes Borat (z. B. geschmolzenes Natriummetaborat) der h. Karamellsg. beimischt und dann noch weiter erhitzt. Die M. erstarrt an der Luft zu einer dunkelgefärbten, nicht mehr hygroskopischen M., die sich in Tannin- oder Gerbsäurelsg. löst und für viele Zwecke, für welche Karamel nicht verwendet werden kann, geeignet ist. So eignet sie sich auch besonders als Belag für photographische Negativplatten, d. h. als Belag

für die Rückseite der Glasplatte, um die Reflexion und Zerstreuung der Lichtstrahlen an der hinteren Oberfläche der Glasplatte und ihre störende Einw. auf das Bild zu verhindern. Das Karamelborat hat die Eigenschaft, die Strahlen zu absorbieren und bei der nachherigen Entw. des Bildes nicht zersetzend auf die Entwicklungsfähigkeit zu wirken.

Kl. 22^e. Nr. 168301 vom 31/1. 1905. [6/3. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung eines grünen Küpenfarbstoffs. Einen grünen Küpenfarbstoff erhält man, wenn man das aus *Chloressigsäure* und der im Pat. 43524 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. R. 492) beschriebenen *Dianthranilsäure* erhaltliche *Diglycin* der Alkalischmelze mit oder ohne Zusatz von wasserbindenden Mitteln unterwirft. Die entstehende Schmelze enthält ein *Indoxylderivat*, das durch Oxydation, z. B. durch Einblasen von Luft in die wss. Lsg. der Schmelze, in einen unl. grünen Farbstoff übergeht. Derselbe ist in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe l., läßt sich leicht verküpen und färbt Baumwolle intensiv und echt grün an. Zur Darst. des Diglycins wird z. B. das sich beim Erwärmen einer konz. Lsg. von dianthranilsaurem Natrium mit einer konz. Lsg. von chloressigsäurem Natrium ausscheidende gelbbraunliche Prod. nach dem Auswaschen mit w. W. übergossen und mit Soda in Lsg. gebracht, welche zur Trockne gebracht wird. Das so erhaltene Glycinsalz kann direkt zur Schmelze verwendet werden. Es enthält noch Dianthranilsäure; hiervon kann man es dadurch befreien, daß man die konz. Lsg. des Natriumsalzes in viel überschüssige Salzsäure einträgt, wobei das Glycin ausfällt, während die Dianthranilsäure in Lsg. bleibt. Das Glycin ist ein in W. unl. gelbliches Pulver; in SS. ist es unl.; mit Alkalien bildet es ll. Salze.

Kl. 22^e. Nr. 168302 vom 19/5. 1905. [6/3. 1906].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., Verfahren zur Darstellung von Indigo, bezw. dessen Leukoverbindungen. Indigo, bezw. dessen Leukoverbb. lassen sich aus den entsprechenden Sulfosäuren nicht darstellen, weil die zur Abspaltung von Sulfogruppen gebräuchlichen Methoden immer zu einer völligen Zerstörung der Indigosulfosäure führten. Auch durch Schm. mit Natron oder Kali erhält man nur Spuren von Indigo. Die gewünschte Überführung ist nun aber ausführbar, wenn man die *Indigosulfosäuren* in Ggw. von geeigneten Reduktionsmitteln, wie Natrium, Kalium, Natriumamid, Aluminium, Eisen oder bei Ggw. von reduzierend wirkenden Salzen, z. B. Natriumhydrosulfit, mit Alkalien (wasserfreiem Kalinatron) erhitzt. Aus der Schmelze kann alsdann durch Lösen in W. u. Einblasen von Luft etc. der *Indigo* abgeschieden werden.

Kl. 22^e. Nr. 168683 vom 7/10. 1904. [9/3. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung von chlorierten Indigofarbstoffen. Die Chlorierung des Indigos gelingt nun auf einfache Weise mittels *Sulfurylchlorids*. Zweckmäßig geht man hierbei von trockenem *Indigweifs* aus. Jedoch läßt sich auch *Indigo*, wenn auch etwas weniger vorteilhaft, verwenden. Das trockene Indigweifs oder der Indigo wird dabei zweckmäßig mit Verdünnungsmitteln, wie Tetrachlorkohlenstoff, zu einem Brei angerührt u. unter Umrühren allmählich mit Sulfurylchlorid versetzt, u. zwar je nach dem gewünschten Chlorierungsgrad mit weniger oder mit mehr Sulfurylchlorid. Auch kann man das indifferente Lösungsmittel gänzlich weglassen und gasförmiges Sulfurylchlorid zur Anwendung bringen, und zwar entweder direkt auf Indigweifs oder Indigo oder auf mit festen Verdünnungsmitteln, wie Natriumsulfat, Eisensulfat etc., versetztes Indigweifs oder Indigo. Überträger, wie *Jod* etc.

sind bei der Einw. des Sulfurylchlorids nicht unbedingt erforderlich, können aber zugesetzt werden. Die so erhaltenen chlorierten Indigos färben je nach dem Grade der Chlorierung röter und klarer als Indigo, und zwar mit ähnlicher Nuance, wie die entsprechenden bromierten Produkte.

Kl. 22r. Nr. 167497 vom 17/6. 1904. [6/2. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von lichtechten Farblacken. Wertvolle rote Farblacke von großer Lichtecktheit werden nun erhalten, wenn man die durch Kuppeln des diazotierten *o*-Toluidins oder *o*-Anisidins mit der 1-Naphtol-5-sulfosäure erhältlichen Farbstoffe nach den bei der Pigmentfarbendarst. üblichen Methoden niederschlägt. Diese Eigenschaft der genannten Farbstoffe ist überraschend, da sowohl die den oben erwähnten Farbstoffen nahe verwandten Azofarbstoffe, welche statt der 1-Naphtol-5-sulfosäure andere Naphtolsulfosäuren, wie z. B. die 1:4-, 1:3-, 1:6- oder 1:7-Naphtolsulfosäure, enthalten, als auch diejenige Gruppe von Farbstoffen, welche neben der 1-Naphtol-5-sulfosäure als erste Komponente dem *o*-Toluidin u. *o*-Anisidin nahe verwandte Körper, wie z. B. *p*-Phenetidin, *p*-Anisidin, *p*- und *m*-Toluidin, *m*- und *p*-Xylidin, Anilin, Kresidin, enthalten, nur lichtunechte Farblacke liefern.

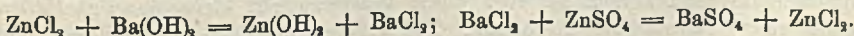
Kl. 22r. Nr. 167498 vom 14/8. 1904. [16/2. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 167172 vom 19/2. 1904; vgl. S. 799.)

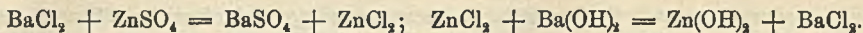
Henry William de Stucklé, Dieuze, Verfahren zur Darstellung von Schwefelzink. Da die schwammartige und fettähnliche äußere Beschaffenheit des Schwefelzinks von dem im Augenblick der Entstehung von dem Nd. eingeschlossenen Wasserstoff herrührt, so braucht der hierzu dienende Wasserstoff nicht durch Einw. des Baryts auf das Zink zu entstehen, sondern man kann das Schwefelzink im Augenblick seiner Fällung auch der Wirkung sehr fein verteilten, in beliebiger Weise erhaltenen Wasserstoffs aussetzen. Man kann dies unter Verwendung von gesondert hergestelltem Bariumzinkat z. B. in der Weise tun, daß man die Fällung des Schwefelzinks aus dem Bariumzinkat mittels Schwefelbariums in der negativen Abteilung eines elektrolytischen Bades vornimmt, wobei die Lsg. von Bariumzinkat als Leitflüssigkeit benutzt wird. Die verwendete Stromdichte muß hoch genug sein, um ein genügendes Volumen fein verteilten Wasserstoffs zu erzeugen. Unter diesen Bedingungen wirkt der fein verteilte Wasserstoff mechanisch auf den Schwefelzinknd. von seiner Fällung an ein, wodurch dieser ähnliche Eigenschaften erhält, wie das nach dem Verf. des Hauptpatents erhaltene Prod.

Kl. 22r. Nr. 167772 vom 3/4. 1903. [16/2. 1906].

William Joseph Armbruster und John Morton, St. Louis (V. St. A.), Verfahren zur Herstellung einer aus Zinkhydroxyd (oder Oxyd) und Bariumsulfat bestehenden Anstrichfarbe. Farbgemische der genannten Art sind bekannt; um die Bariumsulfatkomponente des Farbgemisches in amorpher Form zu erhalten und das ganze Verf. zu einem Kreisprozess auszubilden, wird *Bariumhydroxyd* zur Einw. auf ein l. Zinksalz, mit Ausschluss des Sulfats, gebracht, wobei Zinkhydroxyd ausgefällt wird, worauf aus der gleichzeitig entstehenden Bariumsalzlg. durch Zusatz von *Zinksulfat* Bariumsulfat unter Rückbildung der ursprünglichen Zinksalzlsg. ausgefällt wird. Die Umsetzungen vollziehen sich nach den Gleichungen:



Es ist selbstverständlich gleichgültig, welche Lsg. die Ausgangslsg. bildet. Wenn man mit Bariumchlorid anstatt mit Zinkchlorid anfängt, so vollziehen sich die Rkk. nach folgenden Gleichungen:



In jedem Falle findet eine aufeinanderfolgende Fällung von Zinkhydroxyd u. Bariumsulfat statt, wobei die nach jeder Fällung zurückbleibende Lsg. für eine neue Fällung benutzt wird, so daß die Lsg. niemals den Kreislauf der bei dem Verf. benutzten Reagenzien verlassen. Die Lsgg. können entweder konzentriert oder normal sein; auch kann das eine Salz in fester Form der Lsg. des zweiten Salzes, mit dem dasselbe in Rk. treten soll, hinzugefügt werden. Bei der Anwendung normaler Lsgg. kann der Überschuß an W., welcher sich durch Hinzufügung immer neuer Lsgg. im Verlauf des Prozesses ergibt, verdampft werden. Endlich kann auch das in dem fertigen Prod. enthaltene Zinkhydroxyd durch starkes Glühen in Zinkoxyd umgewandelt werden, da das Bariumsulfat bei den zur Umwandlung des Zinkhydroxyds in Zinkoxyd erforderlichen Temperaturen keine Veränderung erfährt. An Stelle von *Zinkchlorid* kann man auch *Zinkacetat* oder *Zinknitrat* benutzen; ebenso kann man bei dem Prozeß von einer Lsg. von *Bariumacetat* oder *Bariumnitrat* ausgehen.

In jedem Falle erhält man aufeinanderfolgende Fällungen von Bariumsulfat u. Zinkhydroxyd aus Lsgg., welche dauernd innerhalb des Kreislaufes bleiben. — Das Verf. ist technisch verschieden von dem, wonach eine gleichzeitige Fällung von Zinkhydroxyd und Bariumsulfat durch Doppelzersetzung u. Fällung von Zinksulfat und Bariumhydroxyd nach folgender Gleichung herbeigeführt wird:



Das dabei direkt aus dem Hydroxyd gefällte Bariumsulfat ist aber kristallinisch und nicht so amorph u. wertvoll, wie das aus der Chloridlsg. gewonnene. Ebenso besitzt auch das Zinkhydroxyd, welches aus dem Chlorid gefällt wird, Vorzüge gegenüber dem Zinkhydroxyd, welches aus einer Zinksulfatlsg., gleichviel ob sauer oder basisch, gefällt wird.

[Kl. 22r. Nr. 167934 vom 19/6. 1904. [21/2. 1906].

Carl Barth, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Silikatfarben*. Doppelsilikate der Formel $\text{CuO}, \text{BaO}(\text{SiO}_2)_4$ sind nach Patentschrift 112761 (vgl. C. 1900. II. 512) bereits durch Schmelzfluß bei Gegenwart von Alkalisalz als Flußmittel hergestellt; nun lassen sich solche Doppelsilikate auch auf nassem Wege durch doppelte Umsetzung von *ortho-*, *meta-* oder *polykieselsaurem Alkali* oder *Erdalkali* bestimmter Zus. mit einem Gemisch verschiedener *Metallsalze* herstellen. Auf diesem Wege gelingt es nicht allein, die bereits durch die genannte Patentschrift bekannten Farbstoffe mit Leichtigkeit in sehr schöner einheitlicher Form zu erhalten, sondern es entstehen auch eine Reihe von neuen alkalifreien Farbstoffen, die die bekannten an Schönheit und Farbenton übertreffen. Hinzu kommt noch, daß nach dem älteren Verf. eine technisch verwertbare Darst. alkalifreier, kieseläurereicher Zink-, Aluminium- und Erdalkalidoppelsilikate von Kobalt, Kupfer und Eisen überhaupt nicht durchführbar ist. Beim Versuche, Bariumsilikat, Quarzmehl und Kupfersilikat ohne Alkalizusatz zusammenschmelzen, wurden nur milchfarbige MM. erhalten, ebenso ergab ein Gemisch von Quarzpulver, Bariumcarbonat und Kobaltoxyd bei der Schmelzflußsynthese nur schwarzgraue unansehnliche Schlacken. Dagegen liefern die nach dem neuen Verf. erhältlichen Hydrodoppelsilikate nach kurzem Erhitzen durch Wasseraustritt bimssteinartige Farbmassen von hervorragender Schönheit. Die auf nassem Wege dargestellten, ohne Glühprozeß gebrauchsfähigen Doppelsilikate, z. B. *Kupfer-Eisen-Magnesiumsilikate* und ähnliche, unterscheiden sich durch andere Färbung von den durch Mischung der einfachen Silikate erhaltenen Farbstoffen. So ist z. B. CuSiO_3 bläulichgrün,

ZnSiO₃ farblos weiß; beide liefern, feinst gepulvert gemischt, ein blaßbläulich-grünes Pulver, während CuZn(SiO₃)₂, auf chemischem Wege erhalten, eine himmelblaue Farbe hat. *Aluminiumkupferorthosilikat* ist rein grün, und es wäre zu erwarten, daß die entsprechenden Kupferdoppelsilikate mit Barium, Calcium, Strontium die gleiche Farbe zeigen würden; indes sind diese sämtlich bläulichgrün gefärbt.

Kl. 22g. Nr. 168124 vom 1/4. 1905. [21/2. 1906].

Gustav Selle, Brandenburg a. H., *Verfahren zur Herstellung eines Kollodiumüberzuges für Bilder, Photographien u. dgl.* Um matte (nicht glänzende) Kollodiumüberzüge auf Photographien u. anderen Bildern zu erhalten, werden dem Kollodium KW-stoffe, wie Xylol, Benzol oder dgl., zugesetzt. Die mit solchem Kollodium überzogenen Bilder erhalten ein stumpfes Aussehen, so daß man das Bild von jeder Seite aus gleich gut betrachten kann. Außerdem verklebt dieser Überzug die Poren des Bildes nicht und macht es dennoch wasserbeständig, so daß namentlich auch bei farbigen Bildern mit nichtbeständigen Farben ein Verwischen der Farben nicht eintreten kann. Das stumpfe Aussehen des Schutzüberzuges ist darauf zurückzuführen, daß unter dem Einflusse des Xylols das Kollodiumhäutchen ein Korn erhält, welches ihm den Glanz benimmt.

Kl. 22i. Nr. 167276 vom 9/6. 1903. [19/2. 1906].

Hermann Hilbert und Bayerische Akt.-Ges. für chemische und landwirtschaftlich-chemische Fabrikate, Heufeld, *Verfahren zur Gewinnung von Leim aus Knochen durch Kochen von Knochen bei Gegenwart eines Bleichmittels.* Um aus Knochen einen möglichst farblosen Leim, ohne Beeinträchtigung der Qualität und Quantität, zu erhalten, entleimt man das Knochengut in Mehlform unter Umrühren, bezw. in einem Rührwerkessel durch Kochen und leitet, während sich das Gut im Zustande des Entleimens durch Kochen befindet, *schweflige Säure* (oder ein anderes scharfes Bleichmittel, wie *Bisulfite* oder sonstige *schwefligsaure* und *hydrochwefligsaure Verbindungen*, *Wasserstoff* in statu nascendi, *Wasserstoffsperoxyd*) ein. Infolgedessen wird die Leimsubstanz, welche aus dem Knochenmehl schnell in Lsg. geht, in dem Momente, in welchem sie in Lsg. tritt, auch schon gebleicht u. andererseits das zugeführte Bleichmittel auch sofort aufgebraucht, so daß die Leimsubstanz durch einen Überschuss an Bleichmittel nicht geschädigt, bezw. beeinträchtigt werden kann. Da die Entleimung des Knochenmehles unter Umrühren sehr schnell stattfindet, so ist auch der Bleichprozeß sehr schnell vollzogen, und es findet eine Beeinträchtigung der Ausbeute an Qualität und Quantität weder durch den Bleichprozeß, noch durch den Kochprozeß statt. Das Verf. bietet außerdem den Vorteil, daß die Leimextraktion bei wesentlich niedrigerer Temperatur als bei den bisher allgemein üblichen Verf. stattfindet, was einen weiteren, sehr günstigen Einfluß auf die Qualität des Prod. ausübt.

Kl. 22i. Nr. 167299 vom 9/5. 1903. [8/2. 1906].

Otto Schneider, Nürnberg, *Verfahren zur Maceration der Knochen und anderen leimgebenden Substanzen für die Leimfabrikation.* Um den *phosphorsauren Kalk* der Knochen und anderer leimgebender Substanzen für die Salzsäure oder andere SS. II. zu machen, so daß die Aufschließung schneller und mit großer Ersparnis an S. vor sich geht, werden die gut zerkleinerten Knochen u. dgl. mit Lsgg. von Salzen, welche *Sauerstoff* abgeben, hauptsächlich *übermangansauren Salzen*, *Bariumsperoxyd* *Natriumsperoxyd* und deren Hydraten, sowie mit *Sauerstoff* in Gasform, wss. Lsg. oder in statu nascendi stark imprägniert unter vorhergehender oder nachfolgender Behandlung mit schwefliger S. in Gasform, wss. Lsg.

oder in statu nascendi. Die Imprägnierung kann in beliebiger Form (ohne oder mit Hochdruck bis zu 10 Atmosphären, bezw. bei Luftleere) geschehen, und zwar derart, daß alle Kanäle und Poren der Knochen mit den Lsgg. angefüllt, bezw. alle Knochenteile damit stark durchtränkt sind.

Auf diese mit der Lsg. der Sauerstoffsalze oder mit dem Sauerstoffe stark imprägnierten Knochenteile läßt man schweflige S. in beliebiger Form wirken, wodurch eine allmähliche und teilweise Oxydation der schwefligen S. und die Umwandlung der unl. tertiären phosphorsauren Kalksalze in eine l. Verb. erfolgt. So l. sich schon bei Anwendung von ganz schwachen Lsgg. der schwefligen S. der phosphorsaure Kalk in solchen Mengen, wie dies bei der alleinigen Benutzung von schwefliger S. nicht der Fall ist. Dadurch wird es auch möglich, bei Anwendung einer anderen S., z. B. Phosphorsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, nach der schwefligen Säure oder bei fortgesetztem Behandeln mit schwefliger S. den phosphorsauren Kalk leicht zu entfernen, wie dies zur Gewinnung eines reinen Osseins nötig ist.

Bei dieser Arbeitsweise ist, wie genaue Vergleichsverss. ergeben haben, die Menge der zur Präparation und zum Macerationsprozeß erforderlichen S. um fast die Hälfte kleiner als diejenige, die ohne diese Imprägnierung nötig ist, während der Verbrauch an den übermangansauren Salzen und den genannten Verb. des Bariums und Natriums, sowie an Sauerstoff ein so geringer ist, daß er nicht annähernd den ersparten Kosten der S. gleichkommt. Die Anwendung der sauerstoffreichen Salze kann am besten in dem Verhältnisse von etwa 2 Teilen Salz auf 100 Teile der zerkleinerten Knochen etc. oder bei Anwendung von Sauerstoff im äquivalenten Verhältnisse durchgeführt werden. Durch diese Behandlung wird erreicht, daß die Aufschließung der Knochen etc. in kurzer Zeit beendet ist, die Knochen und anderen Rohmaterialien gebleicht werden, und ein schönes *Osssein* erzielt wird.

Kl. 22i. Nr. 167318 vom 16/10. 1904. [31/1. 1906].

Hans Rumpel, Breslau, *Verfahren, selbständige Gelatinegebilde so zu härten, daß sie ihre Gestalt nicht verändern*. Bekanntlich wird die in h. W. l. Gelatine in W. unl., wenn man sie mit wss. Lsg. von *Formaldehyd, Akrolem, Kaliumdichromat*, in letzterem Falle mit nachfolgender Belichtung, behandelt, oder wenn man Formaldehyd in Gasform auf Gelatine einwirken läßt. Diese Verff. lassen sich nur verwerten zur Härtung von relativ einfachen Gelatinekörpern, wie Platten, Folien, mit Gelatine durchtränkten Geweben u. dgl., sowie auch zur Herst. einer gewissen Art geschlossener Dünndarmkapseln. Dagegen versagen diese Verff. bei der Härtung von *Gelatinehohlformen* und dünnwandigen, komplizierten Gelatinegebilden. Die Härtung solcher komplizierter Gebilde gelingt nun, wenn man den betreffenden Aldehyd, bezw. die anderen Härtungsmittel in Lsgg. von A., Ä., Aceton etc. einwirken läßt.

Kl. 23c. Nr. 167847 vom 27/5, 1905. [16/2. 1906].

Gesellschaft zur Verwertung der Bolegschen wasserlöslichen Mineralöle und Kohlenwasserstoffe, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung leicht und haltbar emulgierender Fettstoffe*. Zur Herst. leicht u. haltbar in W. emulgierender, bezw. wasserlöslicher, öliger Substanzen (tierischer und pflanzlicher Öle, Fette und Wachsarten) werden diese bei Temperaturen von ca. 60—80° mit nach Pat. 122451 hergestellten, wasserlöslich gemachten Mineralölen verrührt. Dabei bleiben die genannten Fettstoffe etc. als solche erhalten, d. h. sie sind nicht etwa in verseiftem Zustande in den Emulsionen vorhanden, sondern sie haben weder ihre chemischen, noch wesentlichen physikalischen Eigenschaften verloren. Sie eignen sich besonders zur Herst. von pharmazeutischen Präparaten, Cremes (Salben), Schmier- u. Appreturmitteln u. dgl.

Kl. 23c. Nr. 167240 vom 12/6. 1904. [26/1. 1906].

Hugo Schladitz, Prettin a. E., *Verfahren zur Entfernung des Harzfarbstoffs aus Harzseifen*. Zur Entfernung des Farbstoffs aus den billigeren gefärbten Harzen zwecks Herst. nicht gefärbter Harzseifen hat man ohne genügenden Erfolg bereits verd. Salzlösungen angewandt; dieses Verf. wird nun dahin verbessert, daß man das Harz vor, während oder nach seiner Verseifung mit konz. Salzlsg. behandelt u. letztere nach der Aufnahme des Farbstoffs, bezw. der weiteren Verunreinigungen mit W. soweit verd., daß die entstehende Salzlsg. ein geringeres spezifisches Gewicht als die Harzseife besitzt, so daß sie sich mit den von ihr aufgenommenen Verunreinigungen über der Harzseife abscheidet.

Kl. 23r. Nr. 167412 vom 18/11. 1904. [25/1. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 160560 vom 9/2. 1904; vgl. C. 1905. I. 1519.)

Ph. H. Schrauth jr., Frankfurt a/M., *Vorrichtung zur Herstellung komprimierter, mit flüchtigen Stoffen vermengter Seife*. Bei der Arbeit mit der Vorrichtung des Hauptpat. findet die Kühlung der Rohre, in welche die fl. Seife eintritt, ununterbrochen statt, infolgedessen beim Eintritt der letzteren in das stark gekühlte Rohr durch das plötzliche Erstarren der Seife sich verschiedene konz. Rohre von k. Seife bilden, durch welche fl. Seife hindurchfließt. Hierdurch entstehen einzelne Seifenschichten, welche sich beim Gebrauch der Seife voneinander trennen, infolgedessen ein Zerbröckeln des Seifenstückes eintritt. Man hat dies bereits dadurch zu vermeiden gesucht, daß man beim Einfüllen der Seife w. W. in die Kühlrohre leitete, und nachdem sie gefällt waren, das w. W. durch ein Kühlmittel, z. B. k. W., ersetzte, wobei das Umschalten der verschiedenen WW. von Hand erfolgte, was unzuverlässig ist. Um dem abzuweichen, erfolgt nun das Umschalten selbsttätig durch die aus den Röhren austretenden fertigen Seifenstangen.

Kl. 26a. Nr. 167022 vom 5/2. 1903. [24/1. 1906].

Franz Brunck, Dortmund, *Verfahren zur Abscheidung des Ammoniaks aus den von der Vorlage kommenden heißen Gasen der trockenen Destillation von Kohle, Holz, Torf u. dgl. durch Behandeln mit konzentrierter Säure*. Zur Abscheidung des Ammoniaks aus den h. Destillationsgasen werden letztere in feiner Verteilung durch geeignet konz. SS., z. B. Schwefelsäure von 60° Bé., bei einer solchen Temperatur hindurchgeleitet, daß die gebildeten Ammoniaksalze sich direkt in fester Form ausscheiden und aus der Fl. ausgeschöpft werden können; hierbei wird der Zulauf frischer S. nach Bedarf geregelt. Die erforderliche Temperatur der Fl. wird durch die h. Destillationsgase selbst erzeugt und innegehalten.

Kl. 30h. Nr. 167081 vom 16/10. 1903. [25/1. 1906].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Herstellung eines haltbaren, gutschmeckenden Hämoglobinpräparates von der Farbe des arteriellen Blutes*. Ein durch guten Geschmack und vollkommene Haltbarkeit ausgezeichnetes Hämoglobin wird in einfacher Weise dadurch erhalten, daß man aus einer ätherhaltigen Blutfarbstofflsg., welche durch inniges Vermischen frischen, defibrinierten, gekühlten Blutes mit Ä. unter Vermeidung heftigen Schüttelns und nach Entfernung der oberen der entstehenden Schichten erhalten wird, den Ä. bei gewöhnlicher Temperatur durch einen sterilisierten Luftstrom vertreibt.

Kl. 30h. Nr. 167849 vom 31/1. 1902. [23/2. 1906].

Isaac Lieferschütz, Berlin, *Verfahren zur Herstellung stark wasseraufnahmefähiger Salbengrundlagen*. Zur Herst. gegen W., Medikamente und kosmetische Mittel indifferenten Salbengrundlagen mit hoher Wasseraufnahmefähigkeit verschm.

man *Vaselin* oder ähnliche indifferente Fette mit wenigen Prozenten desjenigen alkoholartigen Stoffes („Alkohol 2^o“, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1123), welchen man z. B. aus Alkoholen des Wollfettes mit Methyl- oder Äthylalkohol auszieht, worauf die so erhaltene *Salbenmasse* mit W. oder wss. Lsgg. von Medikamenten, bezw. kosmetischen Mitteln verknetet werden kann.

Kl. 30 i. Nr. 168717 vom 3/3. 1904. [24/2. 1906].

Max Bamberger, Friedrich Böck und Friedrich Wanz, Wien, *Verfahren und Vorrichtung zum Wiederatembarmachen von Atmungsluft mittels Alkalisuperoxyden*. Um ausgeatmete Luft durch Bindung ihres Kohlensäure- u. Wasserdampfgehaltes und Zuführung frischen Sauerstoffs wieder atembar zu machen, hat man bereits *Natriumsuperoxyd*, welches man portionsweise in W. einführte, verwendet. Dies Verf. soll nun dadurch vereinfacht und wirksamer gestaltet werden, daß man die ausgeatmete Luft durch eine poröse Schicht von Natriumsuperoxyd hindurchführt, wobei der in ihr enthaltene Wasserdampf u. die Kohlensäure das Superoxyd unter Entw. von Sauerstoff zers.; um den Sauerstoffgehalt der Luft noch weiter zu erhöhen, läßt man sie noch in einen mit Sauerstoff gefüllten Raum treten.

Kl. 30 h. Nr. 167434 vom 31/1. 1905. [29/1. 1906].

Wilhelm Peisker, Breslau, *Spritzflasche*. Die neue Spritzflasche unterscheidet sich von den bekannten dadurch, daß der Druckbehälter nicht in die Flasche selbst, sondern in eine besondere Kammer der Flasche mündet, welche nur geringen Querschnitt besitzt und in ihrem unteren Teil mit dem Gefäßinneren durch eine mittels eines Ventils geschlossene Öffnung in Verb. steht. Der Druckbehälter ist hierbei vorteilhaft an einer Vertiefung der starren Gefäßwandung fest angeordnet, so daß die Gefäßwandung ein Widerlager für den Druckbehälter bietet. Der Daumen oder ein Finger der Hand, welche die Spritzflasche hält, kann auch den Druckbehälter betätigen, so daß nur eine Hand zur Bedienung der Flasche nötig ist. An die Kammer, in welche der Druckbehälter einmündet, ist das Spritzrohr angeschlossen. Die Kammer ist an ihrem unteren Ende mit einem Fußventil verschlossen, so daß die gepresste Luft stets nur die in der Kammer befindliche Fl. in Bewegung zu setzen hat. Der Druckbehälter selbst ist ohne Ventil und drückt daher beim Zusammenpressen die Luft fort, während er sie beim Auseinandergehen wieder ansaugt. Die aus der Kammer fortgepresste Fl. ergänzt sich bei der Saugwrkg. des Druckbehälters durch das Fußventil. Schon bei geringem Druck kommt die Flüssigkeitssäule in der Kammer in Bewegung, und sobald der Druck auf den Druckbehälter aufhört und demnach Saugwrkg. in der Kammer eintritt, wird die Bewegung unterbrochen. Mittels schwachen Druckes auf den Druckbehälter kann die Fl. dem Fläschchen tropfenweise entnommen werden; bei starkem Druck setzt der Strahl in seiner ganzen Stärke sofort ein und kann nach Belieben unterbrochen werden.

Kl. 32 a. Nr. 167023 vom 26/9. 1903. [24/1. 1906].

Hermann Haucke, Wevelinghoven, Rheinland, *Verfahren zum stetigen Erschmelzen von Glas od. dgl. mittels elektrischer Widerstandserhitzung*. Um Glas od. dgl. durch unmittelbare Widerstandserhitzung (wobei also der Glassatz selbst als Widerstand in einen Stromkreis eingeschaltet ist) in kontinuierlicher Weise zu erschmelzen, wird der frische Einsatz oben auf die vom Strom durchflossene Schmelze aufgelegt und die Schmelze unten abgeleitet und in einen durch eine besondere Feuerung erhitzten Läuterungsraum übergeführt.

Kl. 39 b. Nr. 167780 vom 25/1. 1905. [10/2. 1906].

Jean Fuchs, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung eines Korkersatzmittels*.

Durch Einw. von *Acetylen* auf *Kupfer*, *Nickel* oder deren Oxyde bei 200—250° wird eine eigentümliche hellbraune M., *Cupren*, erhalten, das ein mit Kupfer vermischter KW-stoff zu sein scheint und unter anderem korkähnliche Beschaffenheit zeigt. Um diesem Prod. große Porosität und andere korkähnliche Eigenschaften zu verleihen, läßt man nun das *Acetylen* unter Druck auf die fraglichen Metalle einwirken.

Kl. 40 a. Nr. 167369 vom 26/5. 1903. [31/1. 1906].

Adolf Savelsberg, Ramsbeck i. W., *Verfahren zum Abrösten roher geschwefelter Erze durch Verblasen in der Birne*. Um das das Abrösten roher geschwefelter Erze durch Verblasen in der Birne hindernde Schmelzen der Erze zu vermeiden, wird der Gebläsewind vor Eintritt in die Birne von seinem Gehalt an freiem Sauerstoff z. B. durch Überleiten über glühende Kohlen so weit befreit, oder zwecks Verdünnung seines Sauerstoffgehaltes mit indifferenten Abgasen eines Ofens versetzt, so daß ein das Schmelzen herbeiführendes zu lebhaftes Verbrennen des Schwefels des Erzes vermieden wird.

Kl. 48 b. Nr. 168202 vom 2/8. 1903. [5/2. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 165977 vom 19/5. 1903; vgl. S. 166, und 1. Zus.-Pat. 166671; vgl. S. 625.)

L. Gührs Wwe., Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines schmelzflüssigen, aluminiumhaltigen Zinkbades zur Erzeugung hochglänzender Zinküberzüge*. Das Verf. des Hauptpat. und ersten Zusatzpat. wird dahin abgeändert, daß die die Leichtflüssigkeit hervorrufende *Wismut* durch *Zinn* ersetzt wird.

Kl. 53 a. Nr. 167863 vom 10/8. 1904. [16/2. 1906].

Jacob Bouma u. Sikko Berend Selhorst, Haag (Holland), *Verfahren zur Herstellung zuckerfreier Milch*. Um eine für *Diabetiker* geeignete zuckerfreie Milch zu gewinnen, wird der Rahm von der Milch getrennt und gewaschen, das Kasein aus der entrahmten Milch ausgefällt, in Alkalilauge aufgelöst und wieder mit dem abgetrennten Rahm unter Zusatz von Salzen u. Diabetikersüßstoffen vereinigt. Dabei wird die Aufslg. des ausgefällten Kaseins in W. unter Zusatz von Alkali nicht wie bisher, bis zur schwach alkal., sondern bis zur schwachen sauren Rk. bewirkt u. dann Dinatriumphosphat bis zur amphoteren Rk. zugesetzt. Die in dieser Weise hergestellte Milch läßt sich nun ebenso wie natürliche Milch durch Kochen sterilisieren, während dies bisher nicht möglich war, da sich das Fett beim Kochen abschied, was nun vermieden wird, so daß die Konservierung durch Zusatz konservierend wirkender Mittel, wie Formaldehyd, entbehrlich wird.

Kl. 53 i. Nr. 168132 vom 4/4. 1905. [22/2. 1906].

Peter Hagen, Hannover, *Verfahren zur Herstellung eines fettfreien Fischextraktes aus fettreichen Fischen*. *Heringextrakt* hält hartnäckig sein Fett infolge Emulgierung fest und ist, da der Fettgehalt weit über 1% beträgt, nicht haltbar. Um den hohen Fettgehalt zu beseitigen, wird nun dem w. Extrakt ein *tierisches Fett* von hohem F., z. B. *Hammel- oder Rindertalg* in geschmolzenem Zustande, u. zwar für 1% Fischfett ca. 5% der erwähnten Fette zugesetzt. Das Fischfett l. sich in dem zugesetzten Fette auf und es entsteht ein Mischfett, dessen F. über 0° liegt. Das gesamte Fett kann nunmehr durch Erstarrenlassen aus der Extraktlösung, z. B. mittels geeigneter Filtervorrichtungen entfernt werden. Im Vakuum eingedampft, stellt die entfettete Fl. eine hellgelbliche, angenehm riechende Paste von unbegrenzter Haltbarkeit dar.

Kl. 53 i. Nr. 167853 vom 1/2. 1900. [21/2. 1906].

Botho von Schwerin, Wildenhoff, Ostpr., *Verfahren zur Reinigung von Zell-*

körpern und organischen kolloidalen Körpern mit Hilfe des elektrischen Stromes. Zur Reinigung von Zellkörpern und organischen kolloidalen Körpern, z. B. zerkleinertem Fleisch (frisch und gekocht), Fischbrei, Pflanzenmark, Pflanzeneiweiß u. dgl., mittels des elektrischen Stromes, was bereits in der brit. Pat. 5749/1896 angedeutet ist, werden nun die genannten Stoffe der Einw. eines hochgespannten elektrischen Gleichstromes in möglichst schwer leitender Fl. ausgesetzt.

Kl. 76 c. Nr. 167294 vom 21/4. 1905. [23/1. 1906].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung echtfarbiger rotweißer Gespinnste und Gewebe. Zur Erzeugung echtfarbiger rotweißer Gespinnste und Gewebe färbt man nun echtes Türkischrot oder Pararot auf grobem Garn, löst dieses auf dem Reifswolf wieder in lose Fasern auf u. verspinnt es mit weißer Baumwolle zusammen.

Kl. 79 c. Nr. 167845 vom 28/7. 1904. [20/2. 1906].

Robert Liebig, Bremen, Verfahren, den Gehalt des Tabakrauches an Kohlenoxyd möglichst herabzusetzen. Es hat sich ergeben, daß Hämoglobin im Stande ist, dem Tabakrauch Kohlenoxyd unter B. von Kohlenoxydhämoglobin zu entziehen, u. es wurde gefunden, daß von mit Hämoglobinlg. getränkten Filtern bis 65 % des gesamten im Rauch vorhandenen Kohlenoxyds zurückgehalten werden. Das sich hierauf stützende Verf. ergibt sich ohne weiteres.

Kl. 80 b. Nr. 167570 vom 17/2. 1903. [29/1. 1906].

Deutsche Kunstmarmorwerke, G. m. b. H., Cöln a. Rh., Verfahren zur Herstellung künstlichen Marmors. Man hat bereits künstlichen Marmor dadurch hergestellt, daß man eine aus Zement, Gips oder anderem Brei gefertigte Platte nach dem Abbinden in Stücke sprengte und auf die letzteren farbige Bindemasse ausgoß, welche in die entstandenen Risse eindringt, die Zwischenräume ausfüllt und die Bruchstücke auf diese Weise wieder miteinander vereinigt, so daß nach dem Abbinden die Bruchstellen als bunte Adern in der Grundfläche erscheinen. Hierbei werden aber, infolge des Abbindens und der daraus entstehenden größeren Härte beim Zersprengen keine für den beabsichtigten Effekt geeignete Risse u. Sprünge erhalten. Das Verf. wird nun in dieser Beziehung dadurch verbessert, daß die Sprengarbeit erst vorgenommen wird, nachdem auf die Platten die fl., farbige Bindemasse ausgegossen worden ist, so daß ein Aufweichen der Platten an der Oberfläche eintritt und das Sprengen erleichtert wird.

Bibliographic.

Watts, W. M., Index of Spectra. Appendix P: Arc- and Spark-spectra of Ruthenium, Yttrium. Line- and Band-spectra of Sulphur. Sydenham 1905. 8. 104 pg. Mark 6,50.

Index of Spectra. Revised edition with Appendix A-O. 1889—1904. (Index with Appendix A bound in cloth.) Mark 73.

Wegscheider, B., Über radioaktive Substanzen. (Wien, Ver. nat. Kenntn.) 1905. 8. 39 pg. Mark 1.

Whetham, W. C. D., Treatise on the Theory of Solution (including the phenomena of Electrolysis). Cambridge 1905. 8. with illustrations. cloth. Mark 10.