

Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II.

Nr. 20.

13. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

James Locke, *Über das periodische System und die Eigenschaften anorganischer Verbindungen*. III. *Die Löslichkeit der Alaune als eine Funktion zweier Variablen*. Stellt man die Löslichkeit der in der letzten Arbeit des Vf.'s (s. S. 755) untersuchten Alaune von Al, Vd, Cr und Fe mit NH_4 , Tl, Rb und Cs bei 25° , ausgedrückt in Grammmolekülen pro Liter W., graphisch dar als Funktion der Atomgewichte der dreiwertigen Metalle, so zeigt sich, daß die Linien, welche die Löslichkeitspunkte der einzelnen einwertigen Metalle mit zwei gegebenen dreiwertigen Metallen verbinden, annähernd einen gemeinsamen Schnittpunkt haben. Es müssen die Löslichkeitspunkte also in bestimmter mathematischer Beziehung zu einander stehen. Bezeichnet man nun die Löslichkeitsdifferenz der Alaune eines und desselben dreiwertigen Elements mit zwei Alkalimetallen als „das Anwachsen der Löslichkeit für die letzteren“, so ergibt sich die allgemeine Regel, daß das Verhältnis zwischen dem Anwachsen der Löslichkeit der entsprechenden Alaune zweier dreiwertigen Metalle für je zwei Alkalimetalle konstant ist. Auf Grund dieses Gesetzes entwickelt Vf. eine allgemeine Formel für die Löslichkeit der untersuchten 16 Alaune.

Vf. haben gezeigt, daß das Gesetz des konstanten Verhältnisses der Löslichkeitszunahme auch für andere Temperatur als 25° gilt. Es wird daher die Ableitung einer allgemeinen Löslichkeitsformel für alle Temperaturen ohne Schwierigkeit möglich sein. (Amer. Chem. J. 26. 332—45. 17/10. [30/4.] New-Haven. Sheffield. Laboratory of Yale University.)
FAHRENHORST.

Albert Colson, *Über die Umkehrungspunkte bei Lösungen*. BERTHELOT hat gezeigt, daß die Lösungswärme eines Salzes unterhalb einer bestimmten Temperatur negativ, oberhalb positiv sein kann. Dies Ergebnis bestätigte der Vf. beim Kochsalz. Er fand dabei, daß die Verdünnungswärme einer beliebigen Lsg. von Kochsalz bei 52° Null ist, während sie oberhalb dieser Temperatur positiv, unterhalb negativ ist. Die Kurven der Auflösungswärmen nach der Temperatur schneiden sich für Lsgg. aller Konzentrationen in einem der Temperatur von 52° entsprechenden Punkte. Löst man Chlornatrium statt in W. in Lsgg. von Salzsäure oder von Natronlauge, so ist für die Verdünnungswärme der Umkehrungspunkt verschoben. Er liegt für normale Salzsäure oder Natronlauge bei 83 , resp. 80° , für doppeltnormale bei 100 , resp. $100,8^\circ$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 585—87. [14/10.*].) BODLÄNDER.

G. Bodländer, *Die Untersuchungen von komplexen Verbindungen*. Die komplexen Säuren u. Salze müssen in der Lsg. nicht dieselbe Zus. haben wie im festen Zustande. Für die Beurteilung der Konstitution kommen nur die gelösten Moleküle in Betracht, da bei den festen Stoffen der Zusammenhalt der Teile auch durch rein kristallographische Kräfte bedingt sein kann. Einen gewissen Aufschluß über die Zus. der gelösten Moleküle oder ihrer Ionen erhält man aus der Löslichkeit. Es entstehen komplexe Verb. vielfach durch Addition eines Moleküls oder eines Ions an einen wl. Stoff. So entsteht z. B. die komplexe Verb. des Chlorsilbers mit Ammo-

niak, indem sich Ammoniak an das Chlorsilber, die des Kupferchlorürs in salzsaurer Lsg., indem sich Chlorionen an das Kupferchlorür anlagern. In einzelnen Fällen sind die auf Zusatz des lösenden Bestandteils gelösten Mengen der wl. Verb. jenem äquivalent, z. B. wenn sich Cyansilber in Lsgg. von Cyanionen l. Das ist aber in den oben angeführten Beispielen und vielen anderen nicht der Fall. Dann gestattet die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes, einen gewissen Aufschluß über die Formel der gelösten Verb. aus der Löslichkeit der wl. Komponente in Ggw. eines Überschusses der anderen Komponente zu ziehen. Ist z. B. die Formel der komplexen Ionen in einer Lsg. von Kupferchlorür in Ggw. von l. Chloriden, $\text{Cu}_m\text{Cl}_{m+n}$, so gilt nach dem Massenwirkungsgesetz die Beziehung:

$$(\text{CuCl})^m \cdot \text{Cl}^n = \text{Cu}_m\text{Cl}_{m+n} \cdot k.$$

Da die aktive Menge des Kupferchlorürs als Bodenkörper konstant ist, gilt auch:

$$\text{Cl}^n = \text{Cu}_m\text{Cl}_{m+n} \cdot k_2.$$

Man erfährt daraus, daß die Menge des gelösten Kupfers der ersten, zweiten oder dritten Potenz der Chlorionen proportional ist, ob n den Wert 1, 2 oder 3 hat; man erfährt aber nichts über den Wert von m . Ist z. B. $n = 2$, so kann die Formel der komplexen Ionen CuCl_2 oder Cu_2Cl_4 oder Cu_3Cl_6 etc. sein.

Einen besseren Aufschluß erhält man aus der Messung elektromotorischer Kräfte von Konzentrationsketten einer neuen Art. Man mißt die elektromotorische Kraft mit Elektroden aus dem im Komplex enthaltenen Metall in zwei Lsgg., die entweder gleiche Konzentration an der komplexen Verb. und verschiedene Konzentration des lösenden Bestandteils oder gleiche Konzentration des letzteren und verschiedene Konzentration der komplexen Verb. besitzen. Aus beiden Messungen zusammen erhält man die Formel der gelösten Verbindung. Untersucht man z. B. Chlorsilber in ammoniakalischer Lsg. mit Silberelektroden in zwei Lsgg., die gleich viel Silber, aber verschiedene Mengen Ammoniak enthalten, so ergibt sich die elektromotorische Kraft nach dem Massenwirkungsgesetz. Ist die Formel der komplexen Ionen $\text{Ag}_m(\text{NH}_3)_n$, so gilt:

$$k[\text{Ag}_m(\text{NH}_3)_n] = \text{Ag}^m \cdot (\text{NH}_3)^n$$

und in der zweiten Lösung:

$$k[\text{Ag}_m(\text{NH}_3)_n]_1 = (\text{Ag})_1^m (\text{NH}_3)_1^n.$$

Daraus erhält man, da die Konzentration der komplexen Ionen in beiden Lsgg. gleich groß ist:

$$(\text{Ag} : \text{Ag}_1)^m = [(\text{NH}_3)_1 : (\text{NH}_3)]^n.$$

Die elektromotorische Kraft der Kette ist, wenn man, was meist der Fall ist, von der Flüssigkeitskette absehen kann:

$$E = 0,058 \log (\text{Ag} : \text{Ag}_1) = \frac{0,058 n}{m} \log [(\text{NH}_3)_1 : (\text{NH}_3)].$$

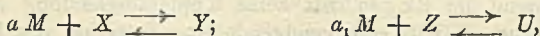
Ist aber die Konzentration des freien Ammoniaks in beiden Lgg. die gleiche, die der Komplexe verschieden, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} [\text{Ag}_m(\text{NH}_3)_n]_1 : [\text{Ag}_m(\text{NH}_3)_n] &= (\text{Ag}_1 : \text{Ag})^m \\ E_1 = 0,058 \log (\text{Ag}_1 : \text{Ag}) &= \frac{0,058}{m} \log ([\text{Ag}_m(\text{NH}_3)_n]_1 : [\text{Ag}_m(\text{NH}_3)_n]). \end{aligned}$$

Aus dem beobachteten Wert von E_1 kann man m berechnen, aus dem von E den Wert $n : m$; aus beiden Messungen zusammen ergibt sich also auch der Wert von n u. daraus die Formel der komplexen Ionen. Es wurde nach diesen Methoden ermittelt, daß das Chlorsilber u. das Silbernitrat in Ammoniaklsg. Ionen $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$, daß das Kupferoxydul in Ammoniaklsg. Ionen $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3$, und daß das Kupfer-

chlorür in Lsgg. von Chloriden je nach deren Konzentration Ionen CuCl_2 , u. CuCl , bildet. Über die Einzelheiten der Versuche wird an anderer Stelle berichtet werden. Weitere Anwendungen der Methoden sind in Arbeit. (Sonderabdruck aus der Festschrift zur Feier des siebenzigsten Geburtstages von RICHARD DEDEKIND. S. 153—182. Braunschweig. VIEWEG & SOHN.)
BODLÄNDER.

Rud. Wegscheider, *Über simultane Gleichgewichte und die Beziehungen zwischen Thermodynamik und Reaktionskinetik homogener Systeme*. EULER hat den Versuch gemacht, die Verseifung der Ester als eine Ionenreaktion aufzufassen und mit der Hydrolyse zu vergleichen. Er glaubt dabei einen Weg gefunden zu haben, die Geschwindigkeitskonstanten einer Rk. durch deren Gleichgewichtskoeffizienten zu berechnen (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3202; C. 1901. I. 14). Der Vf. weist den Irrtum in den Berechnungen von EULER nach. Er untersucht dann die Beziehungen zwischen den Gleichgewichtsbedingungen, die auf thermodynamischem Wege erhalten werden, u. denjenigen, die man vom kinetischen Standpunkt aus erhält, indem man annimmt, daß beim Gleichgewicht die beiden entgegengesetzten Rkk. noch stattfinden, aber gleiche Geschwindigkeit haben. Es werden simultane Gleichgewichte theoretisch untersucht, in welchen nebeneinander die Rkk. erfolgen:



worin die Molekulart M in beiden Rkk. eine Rolle spielt, aber mit verschiedenen Koeffizienten, während X , Y , Z und U voneinander verschiedene Stoffe sind. Der Vf. glaubt zu finden, daß man dabei auf dem kinetischen Wege zu einer anderen Gleichgewichtsbedingung gelangt als auf thermodynamischem. Es wird die Frage untersucht, wodurch dieses Paradoxon zu erklären sei. Der Vf. hält es für möglich, daß die Änderungen der Molekülzahlen bei der thermodynamischen Ableitung des Gleichgewichtes noch einer anderen Beschränkung unterworfen werden müssen als durch die stöchiometrischen Beziehungen, oder daß bei simultanen Rkk. die Geschwindigkeitskonstanten nicht unabhängig voneinander sind. Wenn sich keine anderen Gründe für das Versagen des Massenwirkungsgesetzes bei starken Elektrolyten auffinden lassen sollten, könnte man daran denken, daß die übliche thermodynamische Ableitung der Gleichgewichtsbedingung geändert werden müsse, indem die oben erwähnte Beschränkung eingeführt wird. Auch bezüglich des Einflusses von Katalysatoren auf das Gleichgewicht stimmen Thermodynamik und Kinetik überein. Alle Widersprüche, die der Vf. gefunden zu haben glaubt, ergeben sich ihm nur aus der rein mathematischen Ableitung; an eigenen oder fremden Beobachtungen wurden die Schlüsse nicht geprüft. (Monatshefte f. Chemie 22. 849—906. [7/6.*] Wien. I. Chem. Lab. der Univ.)
BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

James F. Norris u. William A. Kingman, *Über den Isomorphismus von Selenaten und Telluraten*. NORRIS u. MOMMERS (Amer. Chem. J. 23. 486; C. 1900. II. 158) haben gezeigt, daß die Salze $\text{SeBr}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HBr}$ u. $\text{TeBr}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HBr}$ isomorph sind, nicht aber die Salze K_2SeO_4 und $\text{K}_2\text{TeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Vff. versuchten nun vergeblich, Salze der Selen- und Tellursäure ohne oder mit gleichem Krystallwassergehalt zu finden, mit Hilfe deren sich die Frage des Isomorphismus der Selenate und Tellurate entscheiden ließe. Folgende Verbb. werden beschrieben: *Saures Rubidiumtellurat*, $\text{RbHTeO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, löst sich in 20 Tln. k. W. *Saures Cäsiumtellurat*, $\text{CsHTeO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, kleine, kubische Krystalle, l. in ca. 30 Tln. W. *Saures Rubidiumselenaat*, RbHSO_4 , hygroskopische Krystalle, l. im gleichen Gewicht

W. Saures Cäsiumselenat, Cs_2HSeO_4 , flache, sehr hygroskopische Platten. *Rubidiumtellurat*, $\text{Rb}_2\text{TeO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Prismen mit pyramidalen Endigung, l. in ca. 10 Tln. W. Verss., Mischkrystalle der sauren Rubidiums Salze der Selen- und Tellursäure zu erhalten, lieferten kein Resultat und zeigten, daß die Salze nicht isomorph sind.

Zur Bestimmung von Selenaten neben Telluraten empfehlen Vf. folgende Methode, welche aber nur annähernde Resultate liefert. Man kocht die Mischung mit konz. HCl und fügt zur k. Lsg. eine konz. Lsg. von Jodkalium. Es wird nur Selen gefällt, während Tellur als Jodid in Lsg. bleibt. (Amer. Chem. J. 26. 318—24. 17/10. [6/5.] Boston. Massachusetts Institute of Technology. Chem. Lab.) FAHRENHORST.

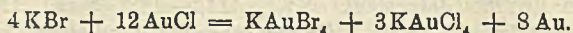
H. C. Biddle, *Die Reduktion von Kupfer durch Lösungen von Ferrosalzen*. Nach kurzer Besprechung der vorliegenden Litteraturangaben untersucht Vf. die Bedingungen, unter denen eine Reduktion von Kupferverb. durch Ferrosalze eintreten kann, mit Rücksicht auf die Entstehung der Lagerstätten gediegenen Kupfers. Er kommt zu dem Resultat, daß die Fällung metallischen Kupfers durch Lsgg. von Ferrosalzen eine umkehrbare Rk. ist, deren Richtung in jedem Fall durch die relative Konzentration der Ferro-, Ferri- und Kupferionen bestimmt wird. Sind in einer Lsg. viel Ferriionen vorhanden, oder entstehen sie während der Rk., so tritt keine Kupferabscheidung auf; ist die Zahl der Ferriionen gering, so tritt eine genügende Konzentration von Ferro- u. Kupferionen ein, um die B. metallischen Kupfers zu ermöglichen. Fügt man z. B. eine Mischung von 1 Mol. CuCl_2 und 2 Mol. FeCl_2 zu Natriumcarbonatlsg., so tritt bei Anwendung eines großen Überschusses der letzteren keine Veränderung der gefällten Carbonate ein, während bei Anwendung von nur wenig mehr als des zur Fällung erforderlichen Na_2CO_3 sich metallisches Cu abscheidet. Bei Anwendung der sauren Carbonate bildet sich infolge ihrer leichteren Löslichkeit, besonders unter Druck, metallisches Cu auch bei Ggw. größerer Mengen saurer Alkalicarbonate. Auch andere experimentelle Thatsachen bestätigen die Ansicht des Vf.'s. (Amer. Chem. J. 26. 377—82. 17/10. University of Chicago.) FAHRENHORST.

Arthur Rosenheim u. Robert Cohn, *Rhodanide des vierwertigen Titans*. Den Vf. ist die Darst. der schon früher (Z. anorg. Ch. 26. 239; C. 1901. I. 609. Abschnitt III.) erwähnten Verb. gelungen, und es hat sich herausgestellt, daß die schwarzen, die Haut und andere organische Substanz tiefrot färbenden Nadeln die Zus. $\text{Ti}(\text{C}_5\text{N}_3\text{S}_3\text{H}_2)_4$ haben. Die Lsg. des Salzes giebt mit Ferrisalzen keine Rhodanreaktion. Beim Kochen mit Ä., A. oder W. findet unter Abscheidung von Titansäure Zers. statt. — Aus einer gesättigten Lsg. von Titansäurehydrat in Rhodanwasserstoffsäure krystallisiert beim Eindampfen über Schwefelsäure ein braunrotes Pulver von der Zus. $\text{TiO}(\text{SNC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das in k. W. unzers. l. ist und die Rhodanrk. giebt.

Das Salz $\text{K}_2\text{TiO}(\text{SCN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ krystallisiert aus einer Lsg. von Titansäure in Rhodanwasserstoffsäure, wenn K-Rhodanid zugesetzt wird, nachdem der Überschuss des letzteren auskrystallisiert ist. Die Lsg. zeigt die typische Rhodanprobe, zersetzt sich aber bald unter Abscheidung von Titansäure. — Das *Pyridinsalz*, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{TiO}(\text{SCN})_4$, krystallisiert als purpurroter Nd., wenn für das K-Rhodanid eine stark salzsaure alkoh. Lsg. von Pyridinchlorhydrat zur Lsg. der Titansäure in Rhodanwasserstoffsäure gegeben wird. Das *Chinolinsalz* sieht gelbbraun aus, ist in W. und A. l. — Die Salze sind Analoga zu den Salzen der Tetrachlorplatinsäure. (Z. anorg. Ch. 28. 167—70. 9/10. [26/6.] Berlin. Wissenschaftl.-chem. Lab.) BÖTTGER.

Felix Lengfeld, *Über Goldhaloide*. Die Arbeit enthält eine Revision der Eigenschaften einiger Goldhaloidverb. nebst einigen neuen Beobachtungen. Eine ammoniakalische Lsg. von *Goldchlorür* giebt mit HNO_3 eine weiße Fällung, welche sich beim Waschen in Aurisalz und Gold zers. Das Chlorür löst sich in Alkalibromiden.

unter schneller, in Chloriden unter langsamerer Zers. So wirkt eine Lsg. von KBr ein nach der Gleichung:



Durch Ä., A. und Aceton wird es langsam zers. Analog dem Chlorür verhält sich *Goldbromür*. *Auroauribromid*, Au_2Br_3 , dessen Existenz von KRÜSS u. SCHMIDT geleugnet wurde, entsteht zweifellos bei Einw. von Br auf Gold. Es wird durch W. und organische Lösungsmittel leicht zers. Bei Einw. von wenig W. bei 0° entsteht Goldbromid, bei höherer Temperatur Goldbromidbromwasserstoffsäure. *Goldchloridchlorwasserstoffsäure*. Die Verb. $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ist beständig und verliert W. nur unter Zers. Ob die Verb. $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ existiert, ist zweifelhaft. *Goldbromidbromwasserstoffsäure* hat in lufttrockenem Zustand die Zus. $\text{HAuBr}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, nicht, wie THOMSEN angiebt, $\text{HAuBr}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$. Über wasserentziehenden Mitteln verliert sie $3\text{H}_2\text{O}$, welche sie an der Luft wieder aufnimmt. Weiterer Verlust findet nicht ohne Zers. statt.

Die Einw. von Silbersalzen auf Goldchloridchlorwasserstoffsäure oder deren Salze kann nach folgenden Gleichungen vor sich gehen:

1. $\text{HAuCl}_4 + \text{AgX} = \text{AgAuCl}_4 + \text{HX}$.
2. $4\text{HAuCl}_4 + 4\text{AgX} = 4\text{AgCl} + \text{AuX}_3 + \text{HX} + 3\text{HAuCl}_4$.
3. $\text{HAuCl}_4 + \text{AgX} = \text{AuCl}_3 + \text{AgCl} + \text{HX}$.

Die Verss. zeigten, daß wahrscheinlich alle drei Rkk. zugleich eintreten. Dies war der Fall bei der S. und ihrem Na-Salz in wss. und alkoh. Lsg. Das K-Salz reagiert mit Ag_2CO_3 fast ausschließlich nach Gleichung 3., mit AgNO_3 ist die Rk. anscheinend ebenfalls komplizierter. Goldbromidbromwasserstoffsäure verhält sich der Chlorverb. analog. Die Arbeit wird fortgesetzt. (Amer. Chem. J. 26. 324—32. 17/10. University of Chicago. KENT Chemical Laboratory.) FAHRENHORST.

Organische Chemie.

James F. Norris und Erik H. Green, *Einige neue Derivate des sekundären Butylalkohols*. Als Ausgangsmaterial für die Darst. des sekundären Butylalkohols diente Methyläthylketon. Die Reduktion dieser Verb. lieferte in saurer oder neutraler Lsg. kein Resultat, nur in alkal. Lsg. war sie erfolgreich. Man löst am besten 72 g des Ketons in der fünffachen Menge Ä., schichtet die Fl. in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben über 1 l W. und fügt durch das Kühlrohr unter Eiskühlung 138 g Na hinzu, was 4 Tage erfordert. Die äth. Schicht wird abgehoben, getrocknet und fraktioniert. Man erhält so 69—74% der theoretischen Ausbeute an Butylalkohol neben 11—14% Dimethylpinakon. — *Sekundärer Butylalkohol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_3$, $K_{p_{766}}$ 99,7—99,9° (korr.), D_{20}^4 0,8078, D_4^{20} 0,8226. 1 Teil löst sich in 8 Tln. W. von 20°. Er ist ll. in verd. SS., unl. in Alkalicarbonat- oder -hydratlsgg. Mit festem KOH und CS_2 entsteht eine weifae, krystallinische Verb. Verss., den Alkohol durch Einw. von Mikroorganismen in optischaktive Modifikationen zu spalten, gaben negative Resultate. Brechungsindex = 1,3949. — *Sekundäres Butylchlorid* entsteht beim Durchleiten von HCl durch eine siedende Mischung des Alkohols (20 g) mit Zinkchlorid (15 g). Öl, $K_{p_{67}}$ 67,3—67,8° (korr.), D_{20}^4 0,8707. Brechungsindex = 1,3953. Entwickelt mit AlCl_3 HCl unter B. eines durch W. sich zersetzenden, roten Öls. — *Sekundäres Butylbromid* (mit H. G. Johnson) bildet sich beim Erhitzen des Alkohols (20 g) mit Phosphortribromid (36 g). Schweres, farbloses Öl, K_p 91,3°, D_{25}^{25} 1,2507, Brechungsindex = 1,4344. Chlorid und Bromid geben mit alkoh. AgNO_3 -Lsg. sofort Fällungen.

Die Ester des Alkohols entstehen leicht beim Erhitzen mit etwas mehr als der theoretischen Menge der entsprechenden Säurechloride. — *Essigsäure-sec.-butylester* wurde schon von LUXNES dargestellt. $K_{P_{744}}$ 111,5–112° (korr.), D_{25}^4 0,8648, D^0 0,8900. Brechungsindex = 1,3866. — *Propionsäure-sec.-butylester*, $C_8H_{14}O_2$, angenehm riechende Fl., K_p 132–132,5° (korr.), D^{20} 0,8657, Brechungsindex = 1,3938. — *Isovaleriansäure-sec.-butylester*, $C_9H_{17}O_2$, Fl., $K_{P_{752}}$ 163–164° (korr.), D^{20} 0,8482. — *Bernsteinsäuredi-sec.-butylester*, $C_{12}H_{22}O_4$, wohlriechende Fl., $K_{P_{750}}$ 255,5–256,5° (korr.), D^{20} 0,9735; Brechungsindex = 1,4238. — *Benzoösäure-sec.-butylester*, $C_{10}H_{18}O_2$, schwach bräunliche Fl., $K_{P_{757}}$ 234,5–235,5° (korr.), D^{25} 0,9945. Konnte nach anderen Methoden nicht erhalten werden.

Erhitzt man 40 g sek. Butylbromid in 50 ccm nicht ganz trockenem Ä. mit 20 g Na, so entsteht eine blaue Fällung. Erhitzt man diese für sich, so wird sie farblos, und es destilliert *Disekundärbutyl* (*Dimethyl-3,4-hexan*), $C_8H_{18} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$. $\text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right.$, über, farblose Fl. vom $K_{P_{750}}$ 116–116,2° (korr.), D^{25} 0,7165, D^0 0,7332, Brechungsindex = 1,4038. Bei der Nitrierung entsteht eine tertiäre Nitroverb., welche nicht näher untersucht werden konnte.

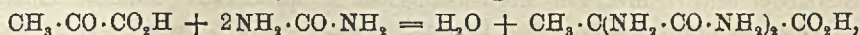
Bei der Reduktion des Methyläthylketons bildet sich neben dem sekundären Butylalkohol noch *Dimethylpinakon*. Es wurde erhalten als Öl vom $K_{P_{752}}$ 205 bis 205,7° (korr.), D^{25} 0,9529, Brechungsindex = 1,4521, welches beim Abkühlen zu weißen Krystallen vom F. 49° erstarrte. Das Öl und die Krystalle wurden von ZELINSKI u. KRAPIVIN als verschiedene Modifikationen angesehen. Beide sind aber vollkommen identisch, nur genügen schon sehr geringe Spuren von Verunreinigungen, um das flüssige Dimethylpinakon am Krystallisieren zu hindern. Verss., das Dimethylpinakon in Dimethyl-3,4-dibrom-3,4-hexan überzuführen, lieferten ein Öl, welches sich unter HBr-Entw. zersetzte und nicht zu reinigen war.

Verss., durch Reduktion von Dimethylpinakolin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, in saurer Lsg., ein Oktan zu erhalten, verliefen resultatlos. (Amer. Chem. J. 26. 293–318. 17/10. [5/5.] Boston. Massachusetts Institute of Technology. Chem. Lab.)

FAHRENHORST.

Léo Vignon und F. Gerin, *Nitroderivat des Pentaerythrits*. Eine Mischung von 9 l W., 600 g 33%igem Formaldehyd, 60 g Acetaldehyd und 160 g Kalkmilch wird ein Monat sich selbst überlassen, dann mit Oxalsäure neutralisiert und das Filtrat eingedampft. Der so erhaltene *Pentaerythrit*, F. 253°, hat keine reduzierende Einw. auf FEHLING'sche Lsg. Der durch Nitrieren dieses Prod. in gewöhnlicher Weise erhaltene *Tetranitropentaerythrit*, $\text{C}(\text{CH}_2\text{NO}_2)_4$, farblose Prismen, F. 138–140°, wl. in A. und Ä., hat gleichfalls keine reduzierende Einw. auf FEHLING'sche Lsg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 590–92. [14/10.*]) HESSE.

L. J. Simon, *Einwirkung von Harnstoff auf Brenztraubensäure*. *Homoallantösäure und Pyruvil*. Bei der Einw. von Harnstoff auf Brenztraubensäure erhielt GRIMAUX das *Pyruvil*. Vf. fand, daß sich als Zwischenprod. bei dieser Rk. die *Homoallantösäure* bildet, nach der Gleichung:



aus welcher Säure durch innere Kondensation zwischen der COOH-Gruppe u. einer NH_2 -Gruppe das *Pyruvil* entsteht. Die *Homoallantösäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, krystallisiert in weißen Krystallen, zers. bei ca. 155°. K-Salz, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2 \cdot \text{CO}_2\text{K} + \text{H}_2\text{O}$, l. in W., unl. in A. — *Homoallantösäureäthylester*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, weiße Krystalle, zers. bei 195–200°, unl. in k. A., wl. in ad. A. — Bei Einw. von W. auf *Homoallantösäure* scheint diese sich zu lösen. In Wirklichkeit findet Spaltung in Brenztraubensäure und Harnstoff statt. Beim Ver-

dunsten der Lsg. im Exsikkator erhält man ein Gemenge von Homoallantonsäure u. Pyruvil. Während, wie oben beschrieben, Harnstoff auf Brenztraubensäure wie das Urethan einwirkt, reagiert Semicarbazid (Amidoharnstoff) mit Brenztraubensäure in analoger Weise wie Phenylhydrazin etc. unter B. eines Semicarbazon. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 587—90. [14/10.*].) HESSE.

W. Herbig, *Über die Zusammensetzung der Natroncellulose*. Die Versuche von E. THIELE (S. 405) beweisen nicht vollständig einwandfrei, daß der Natroncellulose die Formel $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot 2NaOH$ zukommt. Die Differenzen in den Zahlen THIELE's, welche Vf. näher bespricht, stehen sicher in Beziehung zu den Versuchsfehlern. (Zeitschr. f. d. gesamte Textilindustrie 1900/1901. Nr. 50. Sep. v. Vf.) HESSE.

Henry L. Wheeler, *Untersuchungen über Thiocyanate und Isothiocyanate*. Bei Einw. von Alkylhaloiden auf Kaliumthiocyanat entstehen zunächst stets normale Thiocyanate, R·SCN. In allen Fällen, wo ein Isothiocyanat, R·NCS, erhalten wird, bildet sich dieses erst durch molekulare Umlagerung aus dem zuerst entstandenen Thiocyanat. Diese Umlagerung geht nach MICHAEL (J. pr. Chem. 37. 509; C. 88. 1202) um so leichter vor sich, je negativer das KW-Radikal ist. Vf. fand bei Vers. über die Einw. von Kaliumthiocyanat auf Chlormalonsäurediäthylester, $ClCH(CO_2C_2H_5)_2$, Tricarbäthoxychlormethan, $ClC(CO_2C_2H_5)_3$, Phenylchloroessigsäureäthylester, $ClCH(C_6H_5)COOC_2H_5$, Diphenylmethylbromid, $BrCH(C_6H_5)_2$, und Triphenylmethylbromid, $BrC \cdot (C_6H_5)_3$, diese Ansicht nicht bestätigt. Die Neigung zur B. von Isothiocyanaten ist daher nicht proportional dem negativen Charakter der Radikale, u. es läßt sich gegenwärtig in neuen Fällen der in Frage stehenden Rk. nicht vorher-sagen, ob ein Alkylrhodanid molekulare Umlagerung erleiden wird oder nicht.

Experimenteller Teil. Chlormalonsäurediäthylester reagiert leicht mit Kaliumthiocyanat in alkoh. Lsg. unter Bildung von *Thiocyanmalonsäurediäthylester*, $C_8H_{11}O_4NS = NCSCH(COOC_2H_5)_2$, farbloses Öl, Kp_{17-23} . 169—170°. Liefert beim Eindampfen mit konz. HCl α - μ -Diketotetrahydrothiazol, $\begin{matrix} S-CO \\ | \quad \diagup \\ CH_2-CO \end{matrix} > NH$, u.

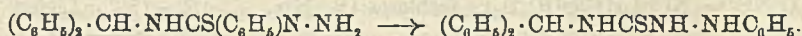
beim Erwärmen mit Thiobenzoësäure in Benzollsg. das *Malonsäurediäthylesterderivat der Benzoyldithiocarbaminsäure*, $C_{16}H_{17}O_6NS_2 = C_6H_5CO \cdot NHCSSCH(COOC_2H_5)_2$, gelbe Prismen oder Platten, F. 119°, l. in verd. Alkali. Der Thiocyanmalonsäure-ester ist daher ein normales Thiocyanat. — Tricarbäthoxychlormethan reagiert nicht mit Kaliumthiocyanat.

Phenylchloroessigsäureäthylester, $C_{10}H_{11}O_2Cl = ClCH(C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, wurde dargestellt aus Phenylchloroacetylchlorid und A. Farbloses Öl von angenehmem Geruch, der Dampf reizt die Augen. Kp_{17-18} . 142°. Beim Erwärmen mit alkoh. Ammoniumthiocyanat entsteht *Phenylthiocyanessigsäureäthylester*, $C_{11}H_{11}O_2NS = NC \cdot SCH \cdot (C_6H_5)COOC_2H_5$, Öl, Kp_{17} . 182—184°. Erwies sich in seinen Rkk. als normales Thiocyanat. So liefert er beim Eindampfen mit konz. HCl α - μ -Diketo- β -phenyltetrahydrothiazol, $\begin{matrix} S-CO \\ | \quad \diagup \\ C_6H_5-CH-CO \end{matrix} > NH$, beim Erwärmen mit Anilin *Di-*

phenylpseudothiohydantoin, $C_{15}H_{12}ON_2S = \begin{matrix} S-C-NH \\ | \quad \diagup \\ C_6H_5-CH-CO \end{matrix} > NC_6H_5$, Platten aus A., F. 185—186°, unl. in k., ll. in h. Alkali, und beim Erhitzen mit Thiobenzoësäure in Benzollösung das *Phenyllessigsäureäthylesterderivat der Benzoyldithiocarbaminsäure*, $C_{16}H_{17}O_3NS_2 = C_6H_5CO \cdot NHCS \cdot SCH(C_6H_5)COOC_2H_5$, dünne, gelbe Platten aus A., F. 150—154°.

Diphenylmethylisothiocyanat, $C_{14}H_{11}NS = (C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot NCS$, entsteht beim Erwärmen von Diphenylmethylbromid mit Kaliumthiocyanat in Benzollsg. Farblose

Prismen aus A., F. 61°, Kp_{37-39} , 222—225°. Läßt man eine äther. Lsg. des Bromids über Kaliumthiocyanat stehen, so entsteht größtenteils normales Diphenylmethylthiocyanat. Das Isothiocyanat liefert mit Thiobenzoesäure *Diphenylmethylbenzamid*, $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5CONH \cdot CH(C_6H_5)_2$, seidige Nadeln aus A., F. 166—167°; wird durch Kochen mit Alkali nicht verseift. Kochen mit A. und konz. HCl liefert in kleiner Menge Benzhydrolaminchlorhydrat. *Diphenylmethylacetamid*, $C_{15}H_{15}ON = CH_3CO \cdot NHCH(C_6H_5)_2$, Nadeln, F. 146—147°. Wird durch konz. HCl leicht verseift unter B. von Benzhydrolaminchlorhydrat. *Diphenylmethylthioharnstoff*, $C_{14}H_{14} \cdot N_4S = (C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot NHCSNH_2$, aus Diphenylmethylisothiocyanat und alkoh. NH_3 , seidige Nadeln, F. 189°, ll. in h. A. — *Diphenylmethylmethylthioharnstoff*, $C_{15}H_{16} \cdot N_4S = (C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot NHCSNHCH_3$, aus dem Isothiocyanat und Methylamin, Prismen aus A., F. ca. 152°, ll. in A. — *Diphenylmethyl-diäthylthioharnstoff*, $C_{16}H_{22}N_4S = (C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot NHCSN(C_2H_5)_2$, aus dem Isothiocyanat u. Diäthylamin, Nadeln, F. 112 bis 113°, ll. in h. A. Analog entsteht *Diphenylmethyl-diisobutylthioharnstoff*, $C_{22}H_{30} \cdot N_4S = (C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot NHCSN(C_4H_9)_2$, Nadeln aus A., F. 97—98°, unlösl. in Alkali, wird durch alkal. Bleiacetatlg. nicht entschweifelt. — *Diphenylmethylphenylthioharnstoff*, $C_{20}H_{18}N_4S = (C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot NH \cdot CSNH(C_6H_5)$, aus Diphenylmethylisothiocyanat und Anilin, sandiges, aus kleinen Prismen bestehendes Pulver, F. 178°. Die Verb. ist schon von LINOW aus Diphenylmethylamin und Phenylisothiocyanat erhalten worden. — *Diphenylmethylmethylphenylthioharnstoff*, $C_{21}H_{20}N_4S = (C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3)C_6H_5$, Nadeln aus A., F. 119—120°. — *Diphenylmethyl-β-naphthylthioharnstoff*, $C_{22}H_{20}N_4S = (C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot NHCSNHC_{10}H_7$, Nadeln, F. 179°. Aus Diphenylmethylisothiocyanat u. Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. wird erhalten *Diphenylmethylphenylthiosemicarbazid*, $C_{20}H_{18}N_4S = (C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot NHCS(C_6H_5)N \cdot NH_2$, farblose Platten aus einer Mischung von A. und Äthylbenzoat, wl. in A. Die Verb. schm. bei 178°, wird dann wieder fest und schm. wiederum bei 198° unter Zers. Dieses Verhalten erklärt sich jedenfalls durch molekulare Umlagerung in folgender Weise:



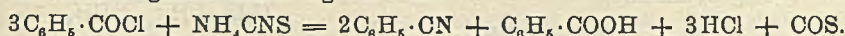
Ein ähnlicher Fall ist von MARCKWALD beim Diphenylthiosemicarbazid beobachtet worden (vergl. BUSCH und HOLTZMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 320; C. 1901. I. 618).

Triphenylmethylrhodanid (ELBS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 700) reagiert leicht mit Thioessigsäure und Thiobenzoesäure und verhält sich in seinen Rkk. wie ein normales Thiocyanat. *Triphenylmethylthioacetat*, $C_{21}H_{18}OS = CH_3CO \cdot SC(C_6H_5)_3$, farblose, verzwilligte Prismen aus A., F. 138—140°. — *Triphenylmethylthiobenzoat*, $C_{25}H_{20}OS = C_6H_5COSC(C_6H_5)_3$, Prismen aus Bzl. + Chlf., F. 184—185°, wl. in A., ll. in Bzl. Entsteht auch aus Kaliumthiolbenzoat und Triphenylmethylbromid. Triphenylmethylthiocyanat liefert mit alkoh. NH_3 Triphenylmethylamin, Triphenylmethyläthyläther, Triphenylmethylcarbinol u. Ammoniumthiocyanat, aber kein Thioharnstoffderivat. Mit Anilin entsteht neben anderen Verbb. Phenylthioharnstoff, mit Phenylhydrazin Phenylthiosemicarbazid und wahrscheinlich Triphenylmethanhydrazobenzol. Aus allen Rkk. erhellt die merkwürdige Tatsache, das Triphenylmethylbromid im Gegensatz zu dem, was man nach seinem negativen Charakter und der Analogie mit Diphenylmethylbromid erwarten sollte, ein normales Thiocyanat liefert.

Mit T. B. JOHNSON wurden noch einige Rkk. stark negativer Isothiocyanate studiert. Benzoylisothiocyanat reagiert mit Natriummalonsäureester, Natriumformanilid, Natriumphenolat und Natracetessigester unter Entfernung der —NCS-Gruppe als Natriumthiocyanat. Phenylisocyanat vereinigt sich andererseits mit den Na-Salzen verschiedener Verbb., die in freiem Zustand nicht reagieren. Benzoylrhodanid vereinigt sich in Ggw. von $AlCl_3$ mit Toluol unter B. der *Verbindung* $C_{15}H_{13}ONS = CH_3C_6H_4 \cdot CSNHCOC_6H_5$, rote Prismen aus A., F. 135—136°, l. in

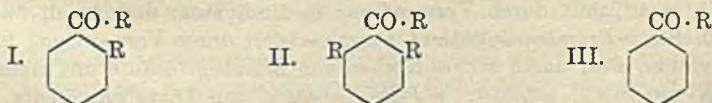
Alkali, mit Phenetol unter Bildung von *p*-Äthoxythiobenzamid, $C_2H_5 \cdot OC_6H_4CSNH_2$, Platten aus Bzl., F. 158°. Aus Phosphorwasserstoff und Benzoylthiocyanat entsteht der *Phosphoharnstoff*, $C_6H_5ONPS = C_6H_5CO \cdot NHCSPH_2$, orangefarbene Fällung, F. 155—157°, sl. in A., wl. in Bzl., l. in Alkali mit roter Farbe. (Amer. Chem. J. 26. 345—60. 17/10. [22/5.] New-Haven. Conn. Sheffield. Laboratory of Yale University.)
FAHRENHORST.

Gideon Benson und H. W. Hillyer, *Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Ammoniumsulfocyanat*. Vf. versuchten, durch Erhitzen von Ammoniumsulfocyanat mit Benzoylchlorid eine vorteilhafte Methode zur Darst. von Benzonitril zu gewinnen. Es wurden hierbei 38% des angewandten Benzoylchlorids als Benzonitril erhalten, u. die Methode besitzt keine Vorteile vor den übrigen bekannten Darstellungsweisen der letzteren Verb. Wie durch quantitative Bestimmungen festgestellt wurde, geht die Rk. nach folgender Gleichung vor sich:



(Amer. Chem. J. 26. 373—77. 17/10. [24/5.] University of Wisconsin. Laboratory of Organic Chemistry.)
FAHRENHORST.

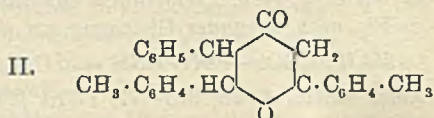
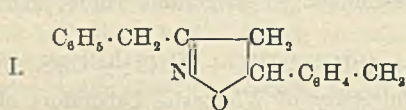
S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp, *Über den Einfluss der Stellung der Atomgruppen in aromatischen Verbindungen auf den Verlauf der Reaktionen*. Bei ihren Unterss. über Additionsprodd. organischer SS. mit H_2SO_4 (vergl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 18. 211; C. 99. II. 21) haben die Vf. beobachtet, daß diejenigen methylierten Benzoë Säuren, welche zwei zur Carboxylgruppe orthoständige Methylgruppen enthalten, mit H_2SO_4 keine Verbb. eingehen, während alle übrigen Methylbenzoë Säuren Additionsprodd. liefern. Dies Verhalten ist in Einklang zu bringen mit dem VICTOR MEYER'schen, ursprünglich nur für die Esterbildung aufgestellten, später aber erweiterten Gesetz, welches besagt, daß die Reaktionsfähigkeit einer Carboxyl-, Carbonyl- oder Amidgruppe durch zwei orthoständige Substituenten vermindert oder aufgehoben wird. Andererseits aber haben die Vf. gefunden, daß gerade die aromatischen SS. mit zwei zum Carboxyl orthoständigen Methylgruppen durch H_2SO_4 glatt in CO_2 und den entsprechenden KW-stoff zers. werden, daß aber SS. ohne Orthosubstituenten gegen H_2SO_4 auch in der Wärme beständig sind. Eine analoge Erscheinung findet sich bei den aromatischen Methylketonen; sind die Orthostellungen zur CO-Gruppe substituiert, so wirkt H_2SO_4 zers. auf dieselben, anderenfalls nicht. Ähnliche Beobachtungen hat auch KLAGES (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1549; C. 99. II. 94) gemacht, welcher fand, daß Ketone von der Formel I. oder II. beim Kochen mit H_3PO_4 in Fettsäure u. den entsprechenden KW-stoff zerfallen, während Ketone von der Formel III. von H_3PO_4 nicht angegriffen werden.



In all diesen Fällen wirken also die Orthosubstituenten reaktionsbegünstigend, von einer sterischen Hinderung kann keine Rede sein. Das VICTOR MEYER'sche Gesetz bedarf demnach einer Einschränkung, bezw. einer Erweiterung und kann in der genannten allgemeinen Fassung nicht aufrecht erhalten werden. (Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam 1901. 173—77. 9/10. [28/9.*]; Sep. von Vf.)
HENLE.

Guido Goldschmidt und Hans Krczmar, *Über Kondensationen von Phenylaceton mit aromatischen Aldehyden*. Phenylaceton wird mit den verschiedenen Aldehyden, W., A. und KOH mehrere Tage im Schüttelapp. geschüttelt. Bei Ver-

wendung von p-Toluylaldehyd entstehen zwei Verb., nämlich p-Methylcinnamenylbenzylketon und Di-p-tolylphenyltetrahydro- γ -pyron. *p-Methylcinnamenylbenzylketon* (1-Phenyl-4-p-tolyl-3-butenon-2), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, Körnchen aus A., Prismen aus Chlf., F. 115°, wird durch Brom in Chlf. in das α -p-Methylcinnamenylbenzylketondibromid, $C_{17}H_{16}OBr_2$, Nadeln aus A., F. 106°, verwandelt. Durch Erwärmen des Dibromids in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade wird dasselbe in β -p-Methylcinnamenylbenzylketondibromid, Nadeln aus Ä.-A., F. 89°, verwandelt. Wird das Methylcinnamenylbenzylketon mehrere Stunden mit Hydroxylaminchlorhydrat gekocht, so erhält man eine Verb. $C_{17}H_{17}ON$, Nadeln aus A., F. 147°, welche nach ihrem Verhalten eher als α -p-Tolyl- γ -benzylisoxazolin (I), denn als Oxim angesprochen werden kann. Neben dem Methylcinnamenylbenzylketon entsteht bei derselben Operation Di-p-tolylphenyltetrahydro- γ -pyron, $C_{25}H_{24}O_2$ (II), verfilzte Nadeln, F. 153



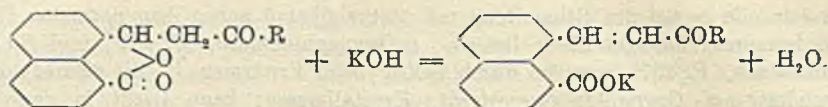
bis 154°, l. in A., Bzl. u. Eg. Bei Verwendung von Anisaldehyd entsteht *p-Methoxycinnamenylbenzylketon*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, Blätter aus Ä., F. 98 bis 100°, welches durch Brom in *Dibrom-p-methoxycinnamenylbenzylketon*, $C_{12}H_{16}O_2Br_2$, F. 116—117°, verwandelt wird. Schon durch Kochen mit A. wird das Dibromid in *Monobrom-p-methoxycinnamenylbenzylketon*, $C_{17}H_{16}O_2Br$, Nadeln aus A., F. 85°, verwandelt. Bei analoger Behandlung mit Hydroxylaminchlorhydrat entsteht auch aus diesem Keton eine analoge Verbindung $C_{17}H_{17}O_2N$, F. 97—98°, aus A. Bei Verwendung von Piperonal wurde *3,4-Methylendioxycinnamenylbenzylketon*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_3 : O_2 : CH_3$, Prismen aus A., F. 100—102°, erhalten. Auch diese Verb. reagiert mit Brom, unter B. von *Dibrom-3,4-methylendioxycinnamenylbenzylketon*, $C_{17}H_{14}O_4Br_2$, Nadeln aus Ä., F. 135°, u. mit Hydroxylaminchlorhydrat unter B. einer Verbindung $C_{17}H_{16}O_3N$, F. 137°, aus 50%ig. A. (Monatshefte f. Chemie 22. 749—59. 10/10. [11/7.*] Prag. Dtsch. Univ. Chem. Lab.) FROMM.

Hans Meyer, *Neue Beobachtungen über Chloridbildungen mittels Thionylchlorid*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 22. 415; C. 1901. II. 527.) Stark reaktive Gruppen (OH, COOH) in p-Stellung zum Carboxyl verhindern die Säurechloridbildung durch $SOCl_2$, schwächer reaktive Gruppen (NO_2 , Br) in p-Stellung verzögern die Säurechloridbildung. Tritt ein negativer Substituent in o-Stellung zu dem in p-Stellung befindlichen Rest, so wird die Säurechloridbildung wiederum möglich. — p-Chlorbenzoëssäure wird durch längeres Kochen mit $SOCl_2$ in *Chlordrazylsäurechlorid*, F. 14—16°, identifiziert durch Verandlung in Methylester und Amid, übergeführt. Krystallinisches *p-Brombenzoylchlorid*, charakterisiert durch Verandlung in Methyl- und Phenylester, wird durch langes Kochen von Brombenzoëssäure mit einem großen Überschuss von $SOCl_2$ gebildet. *p-Jodbenzoëssäure*, aus Diazobenzoëssäure, KJ und H_2SO_4 , F. 265°, wird durch Thionylchlorid in *p-Jodbenzoylchlorid*, F. 83°, verwandelt. Letzteres kann leicht in den entsprechenden Methylester und in *p-Jodbenzamid*, F. 209°, verwandelt werden. *o-Nitroterephthalsäuredichlorid* und *o-Oxyterephthalsäuredichlorid*, beide identifiziert durch Darst. des Dimethylesters, entstehen leicht mittels $SOCl_2$. Opiansäure wird durch $SOCl_2$, schon bei Zimmertemperatur in *Opiansäurechlorid*, gelbe Nadeln, F. 83—84°, verwandelt, welches durch Methylalkohol in den normalen Ester, F. 82°, übergeführt wird. Ebenso leicht erhält man *Naphtalaldehydsäurechlorid* und aus diesem den Methylester, F. 103—104°. Benzoylbenzoëssäure liefert gleichfalls bei Zimmertemperatur mit $SOCl_2$ ein festes *Benzoylbenzoëssäurechlorid*; dieses Chlorid dürfte aber ein Gemenge der normalen Verb. u. der Pseudo-

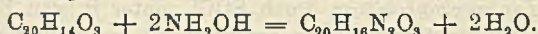
verb. sein, da es bei der Behandlung mit Methylalkohol neben dem normalen Ester einen isomeren, flüssigen Ester lieferte. α -Oxynaphtoësäure, F. 186°, und β -Oxynaphtoësäure, F. 157°, werden durch SOCl_2 beim Erwärmen in die Säurechloride verwandelt. α -Oxynaphtoësäurechlorid, Krystallmasse, kann leicht in den entsprechenden Methylester, F. 78°, u. in α -Oxynaphtoësäureamid, Nadeln aus Methylalkohol, F. 190°, verwandelt werden. β -Oxynaphtoësäurechlorid wird charakterisiert durch Überführung in Methylester u. Amid. β_1 - β_2 -Oxynaphtoësäure, F. 216°, wird durch SOCl_2 leichter als die Isomeren angegriffen und liefert so β_1 - β_2 -Oxynaphtoësäurechlorid, citronengelbe Nadeln, F. 192°, welches leicht in β_1 - β_2 -Oxynaphtoësäuremethylester, gelbe Nadeln, F. 72°, und in β_1 - β_2 -Oxynaphtoësäureamid, gelbe Nadeln, F. 188°, verwandelt werden kann. Die gelbe Farbe der Oxynaphtoësäure, F. 216°, erklärt Vf. damit, dafs diese S. eine parachinoide Struktur u. eine saure Methylen-Gruppe besitzt. — Ähnlich wie Mandelsäure durch SOCl_2 zu Benzaldehyd oxydiert wird, wird auch *Diphenylglykolsäure* durch SOCl_2 unter B. von Benzophenon oxydiert. — Den bisher beobachteten Regeln entsprechend, kann die Phloroglucincarbonsäure von SOCl_2 nicht angegriffen werden, wohl aber wird deren Trimethyläther leicht in *Trimethylphloroglucincarbonsäurechlorid* und über dieses in ihren Methylester, F. 67–70°, verwandelt. Da die Monomethylphloroglucincarbonsäure von HERZIG u. WENZEL durch Thionylchlorid leicht in *Monomethylphloroglucincarbonsäurechlorid*, und über dieses in ihren Methylester verwandelt werden kann, so ist sie als Dioxyanissäure und nicht als Methoxyresorcyssäure aufzufassen, so dafs die vorliegende Rk. als Bestätigung der von HERZIG ausgesprochenen Meinung dienen kann. — Durch Bromieren von Hydromuonsäure in Eg. erhält man *3,4-Dibromadipinsäure*, F. 196°, welche durch SOCl_2 leicht in *Dibromadipinsäuredichlorid*, flüssig, und über dieses in *Dibromadipinsäuredimethylester*, F. 84° (RUPE giebt 78° an), verwandelt werden kann. — Während Terephtalsäure nicht mit SOCl_2 reagiert, thut dies ihr Dihydroprod. sehr leicht und liefert so Δ -1,4-Dihydroterephtalsäuredichlorid, charakterisiert durch Überführung in den bekannten Dimethylester. Analog den beiden eben erwähnten cyklischen Verb., verhalten sich eine Reihe acyclischer Verb.: man erhält leicht α -Dichlormuonsäuredichlorid u. aus diesem den Dimethylester, F. 156°, ferner Δ - β - γ -Dihydromuonsäuredichlorid und aus diesem *Dihydromuonsäuredimethylester*, F. 5°, Kp. 255–260°, man erhält endlich leicht *Piperinsäurechlorid*, gelbliche Nadeln, F. 180° und *Piperinsäuremethylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$, gelbe Körner und Blättchen aus Ä., F. 140°, Muonsäure läfst sich aber durch SOCl_2 nicht in ihr Chlorid verwandeln. *Muonsäure* entsteht aus β - γ -Dibromadipinsäure oder deren Ester durch Auflösen in wss. KOH und darauf folgendes Ansäuern. *Muonsäuredimethylester*, F. 157°, wird aus Dibromadipinsäuremethylester in methylalkoholischer Lsg. durch Zufügen der berechneten Menge Soda erhalten. (Monatshefte f. Chemie 22. 777–802. 10/10. [11/7.*] Prag. Dtsch. Univ. Chem. Lab.)

FROMM.

Joseph Zink, *Kondensationen von Naphtalaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon*. Acetophenon u. Naphtalaldehydsäure kondensieren sich unter dem Einflufs von KOH bei 40–50° zu *Naphtalidmethylphenylketon*, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3$, weisse Nadeln aus Ä., F. 127°. Analog verläuft die Kondensation zwischen Naphtalaldehydsäure und Aceton bei 40° unter B. von *Naphtaliddimethylketon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$, weisse Blättchen aus Ä., F. 76–78°. Ein Dinaphtaliddimethylketon bildet sich bei letzterer Rk. nicht. Die beiden Ketone können mit Alkali titriert werden, zeigen aber hierbei eine verzögerte Salzbildung; demnach dürften dieselben in saurer Lsg. einer Pseudoform entsprechen und ihre Auflösung in Alkali durch folgende Gleichung versinnbildlicht werden:

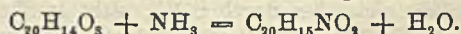


Aus dem Kalisalz des Naphtalidmethylphenylketons und Jodmethyl wird in methylalkoh. Lsg. bei 110° der *Methylester des Naphtalidmethylphenylketons*, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3$, gelbe Nadeln aus Ä., F. 90°, gewonnen. Analog werden Methyl- u. Äthylester des Naphtaliddimethylketons, beide als gefärbte Öle, gewonnen. — Hydroxylamin wirkt auf Naphtalidmethylphenylketon verschieden je nach der Rk. der Lsg. In saurer Lsg. entsteht *Naphtalidmethylphenylketoxim*, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$, Prismen aus verd. A., F. 123°, welches durch sd. HCl in seine Komponenten gespalten wird. Lässt man aber Hydroxylamin in alkal. Lsg. auf Naphtalidmethylphenylketon einwirken, so verläuft die Rk. nach der Gleichung:

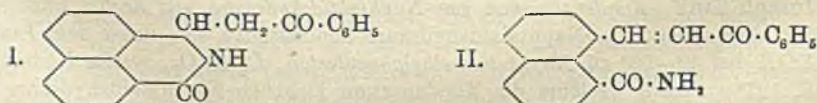


Da die neue *Verbindung* $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$, Nadeln aus A., F. 165°, sich als eine Säure erweist, so ist Verfasser geneigt, dieselbe als das *Oxaminooximanthrid*, $\text{HOOC} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, anzusprechen. Bei der Einw. von Hydroxylamin auf Naphtaliddimethylketon entsteht, sowohl in saurer wie in alkal. Lsg., dasselbe *Naphtaliddimethylketoxim*, isoliert in Form seines krystallisierenden Chlorhydrats $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NCl}$, F. 172—175°.

Mit Phenylhydrazin reagiert das Naphtalidmethylphenylketon in alkoh. Lsg. und in Ggw. von Eg. unter B. des *Phenylhydrazons des Naphtalidmethylphenylketons*, $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$, Nadeln aus A., F. 155—160°. Trotz der Alkaliunlöslichkeit dieser Verb. betrachtet Vf. dieselbe als das wahre Hydrazon, und zwar weil sie durch Salzsäure in die Komponenten gespalten werden kann, weil sie durch Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat in das entsprechende Oxim verwandelt werden und endlich, weil sie aus dem Oxim durch Phenylhydrazin gewonnen werden kann. Analog kann das *Naphtaliddimethylketonphenylhydrazon*, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$, Nadeln aus A., F. 135—140°, gewonnen werden, welches gleichfalls durch HCl gespalten, durch Hydroxylaminchlorhydrat in das entsprechende Oxim verwandelt wird. — Ammoniak verwandelt das Naphtalidmethylphenylketon nach der Gleichung:



Die neue Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ ist als *Phenacynaphtalimidin* (I.) aufzufassen und bildet weiße Nadeln aus A., F. 163°. Sowohl durch HCl, als auch durch KOH wird die neue Verb. beim Kochen in eine isomere *Verbindung* $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_2$, citronengelbe Nadeln, F. 212°, umgelagert. Da die isomere Verb. gelb gefärbt ist u. durch anhaltendes Kochen mit KOH unter Abspaltung von Acetophenon zersetzt wird, so

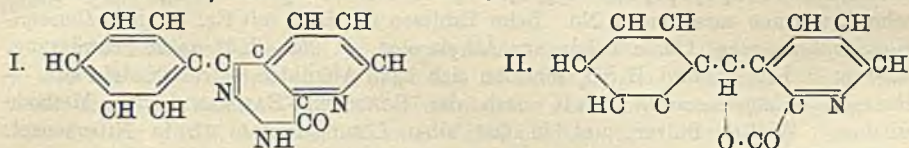


dürfte derselben Formel II. zukommen. Mit Hydroxylamin erhält man aus dem weißen Imidin leicht *Phenacynaphtalimidinoxim*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$, rhomboedrische Krystalle aus A., F. 208°. — Analog werden bereitet *Acetonynaphtalimidin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$, weiße Nadeln aus A., F. 142°, eine isomere, gelbe, unbeständige Verb., und *Acetonynaphtalimidinoxim*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$, Prismen aus A., F. 233°. (Monatshefte f. Chemie 22. 813—42. 10/10. [4/7.*] Prag. Dtsch. Univ. Chem. Lab.)

FROMM.

Berthold Jeteles, Zur Kenntnis der β -Benzoylpikolinsäure. β -Benzoylpikolin-

säure, mit Hydrazinsulfat, KOH und W. gekocht, liefert *3-Phenylchinolinazon*, $C_{13}H_9ON_3$ (I.), weiße Schuppen aus W., F. 136°, dessen Chlorhydrat gelbe Nadeln, F. 210—211°, bildet. Wird das Phenylchinolinazon mit Jodäthyl u. KOH in alkoh. Lsg. gekocht, so entsteht *3-Phenyl-n-äthylchinolinazon*, $C_{15}H_{13}ON_3$, Nadeln aus W., F. 164°; analog wird *3-Phenyl-n-methylchinolinazon*, Nadeln, F. 173—175°, bereitet. Durch Erwärmen mit Alkoholen in Ggw. von konz. H_2SO_4 wird die Benzoylpikolinsäure verestert: der β -Benzoylpikolinsäureäthylester, $C_{15}H_{15}O_3N$, bildet weiße Nadeln, F. 108—109°, der β -Benzoylpikolinsäuremethylester schmilzt bei 91°.



Durch Reduktion in ammoniakalischer Lsg. mittels Zinkstaub wird die Benzoylpikolinsäure in β -Benzohydrilpycolinlacton, $C_{13}H_9O_2N$ (II.), Nadeln aus W., F. 122°, übergeführt. (Monatshefte f. Chemie 22. 843—48. 10/10. [11/7.*] Prag. Dtsch. Univ. Chem. Lab.) FROMM.

Theodor Schmid, *Über die Cinchotinsulfosäure*. Cinchotinsulfosäure liefert bei der Oxydation mit heißer Chromsäurelsg. Cinchoninsäure. Diese Rk. kann nicht als ein vollgültiger Beweis dafür aufgefaßt werden, daß der Sulfonsäurerest sich in der sogenannten zweiten Hälfte des Cinchotins befindet, weil die Oxydation in heißer, saurer Lsg. vor sich geht, und die Sulfosäure in einer solchen Lsg. glatt in Schwefelsäure und Cinchotin gespalten wird. Wird Cinchotinsulfosäure mit KOH bis auf 100° erhitzt, so bleibt sie fast ganz unverändert. Wird die Sulfosäure aber mit KOH und Amylalkohol bis auf 184° erhitzt, so wird sie zu einer Base, $C_{19}H_{29}N_2$, deren Pikrat, $C_{19}H_{20}N_2(C_6H_5N_3O_7)_2$, bei 183° schmilzt, aufgespalten. Wird Cinchotinsulfosäure endlich mit KOH und Amylalkohol auf 140° erhitzt, so wird sie zu *Oxycinchotin*, $C_{19}H_{24}N_2O_2$, dessen Pikrat, $C_{19}H_{24}N_2O_2(C_6H_5N_3O_7)_2$, bei 156° schm., aufgespalten. Bei der Oxydation des Oxycinchotins mit Chromsäure erhält man Cinchoninsäure, ein Befund, welcher geeignet ist zu beweisen, daß sowohl die Sulfonsäuregruppe, als auch die an deren Stelle getretene Hydroxygruppe, sich in der sogenannten zweiten Hälfte des Cinchoninmoleküls befinden. — *Hydrochininsulfosäure* wird ähnlich wie Cinchotinsulfosäure durch KOH bei 100° nicht angegriffen, wohl aber durch HCl in Hydrochinin und Schwefelsäure hydrolysiert. (Monatshefte f. Chemie 22. 803—12. 10/10. [4/7.*] Graz. Chem. Univ. Inst.) FROMM.

Karl Wilhelm Frey u. Robert Hofmann, *Über die Umlagerung von Dimethylketazin in (3-)Methyl-(5-)Dimethylpyrazolin*. Die in der Überschrift genannte Umlagerung, welche CURTIUS und FOERSTERLING durch Einw. von Maleinsäure bewirkt haben, kann nach Vff. auch durch Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Eg., Borsäure, Metaphosphorsäure und Orthophosphorsäure veranlaßt werden, wenn diese SS. in nicht gelöstem Zustande angewendet werden. In W. gel. SS., z. B. HCl, HBr, H_2SO_4 , wss. Oxalsäure spalten das Ketazin, statt es umzulagern. Wss. Weinsäure bewirkt zum Teil Spaltung, zum Teil Umlagerung. HCl in Toluollsg. spaltet nicht, sondern lagert um. Demnach wird das Ketazin durch alle elektrolytisch dissociierten SS. gespalten, durch die nicht dissocierten umgelagert. (Monatshefte f. Chemie 22. 760—76. 10/10. [13/6.*] Wien. Chem. Univ.-Lab. d. Prof. LIEBEN.) FROMM.

H. W. Hillyer, *Phenoxoxonderivate*. Bei der Darst. des Dinitrophenoxozons (HILLYER, Amer. Chem. J. 23. 125; C. 1900. I. 723) kann man ohne Verringerung der Ausbeute das Na-Äthylat durch NaOH ersetzen u. die Hälfte der angegebenen

Menge A. anwenden. Die Reduktion der Dinitroverb. mit Zn u. Eg. verläuft nicht glatt, bei Anwendung von Sn und konz. HCl erhält man aber in guter Ausbeute *Diamidophenoxozon*, $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_2(NH_2)_2$, weiße Nadeln aus A., F. 198—200° unter Schwärzung. Wird schwierig diazotiert unter B. eines braunen Farbstoffs. Chloroplatinat, $[C_6H_4O_2C_6H_2(NH_2)_2]_2H_2PtCl_6$, entsteht in verd. HCl-Lsg., als weißliche Fällung, welche sich beim Waschen mit W., A. u. Ä. orangebraun färbt. Fällt man die Base in absol. A. mit einer absol. alkoh. Lsg. von Platinchlorid, so entsteht das Chloroplatinat, $[C_6H_4O_2C_6H_2(NH_2)_2]_2H_2PtCl_6$. Goldchlorid giebt einen grünlichen, sich beim Erwärmen zersetzenden Nd. Beim Erhitzen der Base mit Eg. entsteht *Diacetyldiamidophenoxozon*, kleine Tafeln aus Äthylacetat, F. 252—253° unter Schwärzung. Aus der h. Lsg. in verd. H_2SO_4 scheiden sich beim Abkühlen hellrote Nadeln aus. — *Benzoyldiamidophenoxozon* wurde nach der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Methode erhalten. Weißes Pulver, unl. in fast allen Lösungsmitteln, l. in Nitrobenzol. F. 274—275°.

Einwirkung von Alkali auf Dinitrophenoxozon. Die Verb. löst sich in alkoh. Lsg. von Na-Äthylat mit karminroter Farbe und wird durch W. unverändert gefällt. Bei Einw. von alkoh. NaOH-Lsg. entsteht *Dioxydinitrophenoxyd*, $(HO)C_6H_4 \cdot OC_6H_2(NO_2)_2(OH)$, hellgelbe Krystalle aus 50%ig. A., F. 153—153,5°, wl. in W. Löst sich in Na_2CO_3 unter CO_2 -Entw. Wird aus der alkal. Lsg. durch Essigsäure nicht gefällt, die orange Färbung der Lsg. geht aber dabei in gelb über. Aus der gelben Lsg. fällt HCl krystallinische Flocken. Ammoniumsalz, gelbe Nadeln. Bei Behandlung des Dioxydinitrophenols mit NaOH entstehen neben einander mehrere Na-Salze. Mononatriumsalz, orangerote, sechsseitige, monokline Krystalle oder orangegelbe Nadeln aus h. W. Besitzt kein Krystallwasser, verwittert an der Luft. Dinatriumsalz $+ 3H_2O$, rubinrote Krystalle oder granatrote, rhombische Aggregate. Monosilbersalz, gelbe amorphe Fällung, wird beim Trocknen scharlachrot. Die *Dimethylverbindung* entsteht aus dem Phenoxyd, Methyljodid und Silberoxyd in Bzl. F. 119—120°. Löst sich in verd. Alkali und in der Wärme mit gelber Farbe, in k. konz. NaOH mit karminroter Farbe. Bei der Reduktion des Dioxydinitrophenoxyds mit Sn und HCl entsteht eine violette, sehr leicht zersetzliche Base, welche sich anscheinend auch bei gleicher Behandlung aus Dinitrophenoxozon bildet.

Verss., die bei der Darst. des Dinitrophenoxozons angewandte Rk. zu verallgemeinern, ergaben folgende Resultate: Pikrylchlorid u. Alkali wirken auf Pyrogallol ein unter B. eines *Hydroxydinitrophenoxozons*, $C_6H_3(OH) \cdot O_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2$. Welches der beiden möglichen Isomeren gebildet ist, konnte nicht entschieden werden. Die Verb. bildet ein hellgelbes Pulver aus Aceton, braune Nadeln aus Essigsäure, F. 258 bis 258,5° unter Zers., unl. in k. W., wl. in h. W., Bzl., Ä., l. in A., sl. in Eg. und Aceton. Wird durch konz. Alkali zers. unter B. einer leicht zersetzlichen Verb. von stark saurem Charakter, wahrheinlich einer Trihydroxyverb., deren Konstitution noch nicht aufgeklärt werden konnte. Die bei der Reduktion des Hydroxydinitrophenoxozons entstehende Base bildet nadelförmige Krystalle vom F. 252—253°, l. in A. und Aceton, wl. in W. und den meisten organischen Lösungsmitteln. Sie löst sich in Alkali unter Zers. Die Verss. mit Pyrogallol wurden von B. D. Hall ausgeführt.

Nitropyrokatechin, $(OH \cdot OH \cdot NO_2 : 1,2,3)$ kondensiert sich mit Pikrylchlorid zu einer in gelben Krystallen erhaltenen, noch nicht näher untersuchten Verb., Alizarin liefert kein Kondensationsprod. Nitro-p-dibrombenzol reagiert mit Brenzkatechin u. Alkali nicht, während Dinitrobrombenzol $(Br \cdot NO_2 \cdot NO_2 : 1,2,4)$ unter gleichen Bedingungen nur Dinitrophenoläthyläther liefert. (Amer. Chem. J. 26. 361—72. 17/10. [20/5.] Univ. of Wisconsin. Labor. of Organic Chemistry.)

FAHRENHORST.

Pharmazeutische Chemie.

V. Venturini u. G. C. Cotta, *Analysen einiger Pepsine*. Vff. setzen ihre früheren Unterss. über den Wert der Handelspepsine fort und finden, dafs in neuerer Zeit französische Sorten in den Handel kommen, welche den für sie angegebenen Werten entsprechen. (Boll. Chim. Farm. 40. 585—88. Juni. Mailand. Analyt. Kabinet der pharm. Kooperat.) FROMM.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. *Hydrargotin* nennen G. HELL & Co. in Tropau neuerdings ihr Hydrarg. tannic. „Lustgarten“, um Verwechselungen mit anderen Quecksilbertannaten des Handels zu vermeiden. — *Levico-ocker* ist der durch das den bekannten Levicoquellen entströmende sog. Schwachwasser gebildete, eisen- und arsenhaltige Schlamm. Dieser soll nach R. STEINER in Form h. Umschläge bei der Behandlung von Neuralgien etc. Anwendung finden. — *Purgatin* = Purgatol (S. 54). — *Thiosinamin* wirkt nach JULIUSBERG, in 10%ig. wss. Glycerinlg. injiziert, günstig bei der Behandlung von hypertrophischen Narben, Narbenkeloiden und bei Sklerodermie. Daneben erwies sich auch die örtliche Anwendung des UNNA'schen *Thiosinaminpflastermulls* und der *Thiosinaminseifen* von günstigem Einflufs, doch traten hier wiederholt lokale Reizerscheinungen auf. (Pharm. Ztg. 46. 750. 18/9.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. *Calminum* ist ein Gemisch von Antipyrin und Heroin, welches gegen Keuchhusten Anwendung findet. — *Ethylol* (H. GOETZ, Frankfurt a. M.) ist chemisch reines Äthylchlorid. — *Ferrum picricum* ist von DE WER bei Prostatahypotrophie und den durch diese bewirkten Urinbeschwerden mit Erfolg angewendet worden. — *Geranin* ist ein aus verschiedenen Geraniumarten und Chinarinden hergestelltes, von Dr. BOCQUILLON-LIMOUSIN, Paris, in Form von Wein und Fluidextrakt in den Handel gebrachtes Präparat, welches den Zuckergehalt im diabetischen Harn erheblich verringern soll. — *Guajakolterpin* besteht aus Guajakol, Terpinol und Eukalyptol, *Guajakolterpinchlorichthyol* außerdem aus Chlf. u. Ammon. sulfoichthyol. — *Jamrosin* ist ein aus einer ostindischen Myrthacee gewonnenes, von Dr. BOCQUILLON-LIMOUSIN, Paris, in Form von Fluidextrakt in den Handel gebrachtes Präparat, welches bei Diabetikern mit Erfolg angewendet sein soll. — *Mediglycin* nennt die Chemische Fabrik Helfenberg ihre flüssige Glycerinseife, die medikamentöse Zusätze erhalten kann. — *Sennin* ist eine amerikanische Spezialität, angeblich ein Prod. aus Borsäure und Phenol, in Wahrheit aber lediglich ein Gemisch aus 4 Tln. gepulverter Salicylsäure und 6 Tln. Borsäure. — *Thiopyrin* und *Selenopyrin* (vgl. MICHAELIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2873 und Z. f. angew. Ch. 1901. Nr. 41; C. 1900. II. 1116). — *Tuberkuloalbuminum* (TA) soll eine 1%ig. Lsg. des reinen, toxfreien Heilstoffes der Tuberkelbazillen darstellen. — *Typhase* ist gleichbedeutend mit Typhusanantoxin. — *Uranwein* (*Vin Urané Pesqui*) ist ein vom Apotheker PESQUI, Paris, hergestellter Medizinalwein gegen Diabetes mellitus der u. a. Uran. nitric. und Pepsin enthält. — *Urol* ist chinasaurer Harnstoff, $C_4H_{12}O_6 \cdot 2CO(NH_2)_2$ (vgl. DRP. Nr. 124426; siehe S. 961). (Pharm. Ztg. 46. 837—38. 19/10.) DÜSTERBEHN.

Cramer, Bacillol und Lysoform, zwei neuere Desinfektionsmittel. Das Bacillol stellt ein Teerdestillationsprod., ähnlich dem Lysol, vor, dessen wirksame Bestandteile die Kresole sind. Letztere sollen nach Angabe der Fabrik bis zu 52% in dem Präparat vorhanden sein. Die Desinfektionskraft des Bacillols ist selbst in 1%iger Lsg. eine recht befriedigende, da diese schon nach 1—2 Min., bei Staphyloc. aureus nach

5 Minuten, vernichtend auf pathogene Keime einwirkt. Vf. empfiehlt das Mittel auch zur Sputumdesinfektion. Es dürfte berufen sein, das Lysol zu ersetzen. — Das Lysoform (S. 657) steht dem Bacillol an Desinfektionskraft nach u. dürfte wohl als Desodorans in Betracht kommen. (Münch. med. Wchschr. 48. 1595—97. 8/10. Heidel-berg. Lab. von Prof. DINKLER im Luisenspital Aachen.) PROSKAUER.

Bruno Schürmayer, *Über Roborat, ein Pflanzeneiweißpräparat*. Das Roborat, ein vorwiegend aus dem Getreidekorn hergestelltes Eiweißpräparat, ist größtenteils wasserl. u. daher geschmacklos; es besitzt den Vorzug, von einwandfreier Herkunft zu sein und keine schädlichen Verunreinigungen zu enthalten. In seiner Trocken- substanz befinden sich 97—98% vegetabilisches Eiweiß, welches den Charakter des unveränderten, „nativen“ Eiweißes besitzt u. größtenteils aus Albumosen u. Hemi- albumosen besteht. Neben diesen hinsichtlich ihrer Verdauung und Resorption sehr labilen und gut zu verarbeitenden Proteinen findet sich noch Lecithin vor, dessen V. weiterhin für die Gegenwart der nativen Proteine im Roborat spricht. Das Präparat setzt die Darmfäulnis herab und ist billiger als Fleisch und Eier. 500 g Roborat mit dem Nährwert von ca. 100 Eiern oder 5 Pfund rohem Rindfleisch kosten 2 Mark 70 Pfennige. (Therap. Monatsh. 15. 521—30. Hannover.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

Julius Kühn, *Assimilation des freien Stickstoffs durch Bodenbakterien*. Ein 20 Jahre lang durchgeführter Vers. zur Prüfung der Einfelderwirtschaft, bei dem ständig Winterroggen auf stets in gleicher Weise gedüngten Parzellen unter An- wendung verschiedener Formen des Stoffersatzes gebaut wurde, liefs erkennen, dafs die Durchschnittsernte der letzten Jahre auch auf den ungedüngten und den nur mit K_2O und P_2O_5 gedüngten Parzellen nicht unerhebliche Steigerungen gegenüber der anfänglichen Ernte aufwies. Der Boden besafs zwar noch anorganische Nähr- stoffe in genügender Menge, doch kann das in bezug auf den Stickstoff nicht der Fall gewesen sein. Auch die Zuführung von N durch die atmosphärischen Ndd. u. das Absorptionsvermögen des Bodens für NH_3 aus der Atmosphäre reichen nicht an- nähernd hin, um die Anreicherung des Bodens mit N zu erklären. Nach den neueren Unters. über die N-sammelnden Bakterien ist die Erklärung vielmehr in der Thätig- keit dieser Bakterien zu suchen. Vf. betont die Wichtigkeit weiterer Forschungen auf diesem Gebiet und die Notwendigkeit einer angemessenen Bodenbearbeitung, da Entw. und Wirksamkeit dieser ohne Symbiose assimilierenden Bakterien durch mannigfache Umstände, wie Bodenbeschaffenheit, Feuchtigkeitsverhältnisse etc. beein- flusst werden. (FÜHLING's Landw. Ztg. 1901. 2. Halle; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 30. 660—63. Oktober. Ref. SIMON.) MACH.

P. Wagner, *Düngewert des Ammoniaksalzes*. Vf. giebt einen vorläufigen Bericht über noch nicht abgeschlossene Feldverss., die auf Veranlassung der Deutschen Landw. Gesellschaft zur Aufklärung der Düngewirkung des N im Salpeter und schwefelsauren Ammoniak unternommen wurden. Die bisherigen Verss. aus den Jahren 1899 und 1900 zeigten keine besonders günstige Wirkung des Ammoniak-N. Sie berechnet sich aus dem Mittel zahlreicher Versuchsreihen, wenn die Wirkung des Salpeter-N = 100 gesetzt wird, für die Kornerzeugung bei Halmfrüchten auf 67, die Stroherzeugung auf 65, für die Rübenproduktion auf 48. Dennoch wäre eine hiernach zu berechnende Bewertung des Ammoniak-N nicht gerechtfertigt. Die schlechte Wirkung bei den Rüben kann in einer Vorliebe derselben für Natron, das sie im Salpeter erhielten, begründet sein, u. außerdem war die Witterung in beiden Jahren besonders ungünstig für die Ammoniakwirkung. Böden, deren physikalische

Beschaffenheit für die Ammoniakwirkung anscheinend ungünstig ist, befanden sich nicht unter den Versuchsböden. Der Gehalt an CaO war verschieden, es ergab sich, daß der Bodengehalt an CaCO_3 nicht ausschlaggebend gewesen ist. Es ist jedoch immerhin möglich, daß selbst die kalkreicheren Äcker noch nicht genügend CaCO_3 für eine rasche Umsetzung des Ammoniak-N in Nitrat-N enthalten haben. (Mitt. d. Deutsch. Landw. Gesellsch. 1901. 10 u. 11. Darmstadt; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 30. 668—70. Oktober. Ref. MÜHLE.) MACH.

Lilienthal, *Düngungsversuch auf schwerem Marschboden zu Pferdebohnen und Gerste*. Vf. studierte die Wirkung einer sachgemäßen Kalkdüngung mit, bezw. ohne Zugabe von organischen und Mineraldüngemitteln und stellt die bei seinen Unterss. gewonnenen Erfahrungen wie folgt zusammen: 1. Der Kalk vermag in hohem Maße die ungünstige Wirkung der salzartigen Düngemittel auf den schweren Marschboden aufzuheben, dessen zu große natürliche Bindigkeit überhaupt zu verringern und die Erträge rentabel zu steigern. — 2. Zur Erzielung der höchsten Erträge ist der CaO-Gehalt des Thomasmehles auch bei starken Gaben auf schwerem Boden nicht hinreichend. — 3. Bei Beginn der Kalkung ist Vorsicht in der Anwendung sonstiger Düngemittel wegen leicht eintretender Lagerung besonders der Halmfrüchte geboten; erst später, nachdem unter Einw. des Kalkes der Bodenvorrat an Nährstoffen bis zu einer gewissen Grenze an die Pflanzen abgegeben ist, ist verstärkte Düngung anzuwenden. — 4. Auch auf schwerem Boden wird die Nitrifikation des organischen N durch den Kalk befördert. — 5. Unter normalen Verhältnissen ist auf Marschboden zu Pferdebohnen eine N-Düngung nicht erforderlich. — 6. Je reicher der Boden an P_2O_5 , desto mehr wird der atmosphärische N von den Pferdebohnen gebunden, bezw. verarbeitet. — 7. Thomasmehl- P_2O_5 wirkt auf Marschboden besser wie die des Rohguano. — 8. Die Nachwirkung der angewandten Handelsdünger war eine gute. (FÜHLING's Landw. Ztg. 1901. 80; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 30. 666—68. Oktbr. Ref. SIMON.) MACH.

P. Kulisch, *Düngungsversuche mit Chilesalpeter*. Die 1898 u. 1899 auf bergig gelegenen Weinbergen mit typischem Thonschiefer und auf flach gelegenen mit humosem Lehm Boden ausgeführten Verss., die durch ein Verbot der Verwendung des Chilesalpeters in Weinbergen angeregt wurden, lassen erkennen, daß der Salpeter (300 kg pro ha) auf den ersteren üppigeren Trieb, stärkere Belaubung und bessere Entw. der Trauben erzeugte, auf dem humosen Lehm indessen nur eine geringe Wirkung zeigte, vermutlich deshalb, weil der Boden mehr N enthielt. Die gebotene N-Menge wurde zu einem erheblichen Teil schon während der ersten Vegetationsperiode aufgenommen. Ein nachteiliger Einfluß auf den Stock und die Qualität der Moste konnte in keinem Falle festgestellt werden. Selbst bei verspäteter Gabe des Salpeters, die sonst natürlich unbedingt zu verwerfen ist, ergaben sich keine Wirkungen, die ein Verbot des Chilesalpeters rechtfertigen können. Vf. gelangt an der Hand des gewonnenen Zahlenmaterials zu dem Schluß, daß gewisse einfache Düngungsfragen sehr wohl auch durch Verss. in freien Weinbergen gelöst werden können. (Ber. d. Kgl. Lehranst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau. Geisenheim. 1899—1900. 103; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 30. 670—71. Oktober. Ref. H. FALKENBERG.) MACH.

John Sebelien, *Düngungsversuche mit Gemüsepflanzen und übergroßen Mengen von Kunstdünger*. Zu Erbsen, Möhren u. Kohl (die letzte Versuchsreihe mißglückte) wurde ca. 22 mal so viel P_2O_5 (als Superphosphat), wie in einer maximalen Möhrensenernte, und ca. sechsmal so viel K_2O (als Kainit) wie in einer maximalen Erbsensenernte enthalten sind, und vergleichsweise ungefähr ebensoviel oder noch größere Mengen an P_2O_5 und K_2O in Form von Kaliumphosphat gegeben. Die Erbsen schienen von der übertriebenen Anwendung von rohem Kunstdünger sehr zu leiden, die hohe Gabe

von Kainit wirkte sehr schädlich, dagegen wurde durch die überreiche Zufuhr von konz. Phosphat ein bedeutender Mehrertrag erzielt, was in hohem Grade für die Bedeutung der Reinheit der künstlichen Düngestoffe spricht. Die mit Rohsalz gedüngten Möhren standen anfangs schlecht, erholten sich aber und ließen schliesslich nirgends eine Schädigung erkennen.

Zur Prüfung der Nachwirkung wurden im nächsten Jahr die Möhrenparzellen mit Erbsen, die Erbsenparzellen mit Kohl und die Kohlpargellen mit Möhren bestellt. Bei den Erbsen zeigte sich wiederum die schädliche Wirkung der übertriebenen einseitigen Kainitdüngung; die schädliche Nachwirkung war dagegen auf den mit Kainit und Superphosphat gedüngten Parzellen nicht nachzuweisen. Bei den Möhren zeigten sich keine auffälligen Erscheinungen, nur war der Boden sehr hart geworden. Auch die Kohlpargellen ließen keine wesentlichen Unterschiede erkennen, doch schienen sich die meisten grossen und festen Köpfe auf den Parzellen zu befinden, die im Jahre vorher P_2O_5 und K_2O entweder als Rohsalz oder als reines Phosphat erhalten hatten. Qualitative Unterschiede der einzelnen Gemüse vom gärtnerischen Standpunkte aus ließen sich nicht feststellen. (Norsk Landmandsblad 1901. Nr. 12. Christiania; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 30. 671—74. Oktober. Ref. SEBELIEN.) MACH.

John Sebelien, *Versuche mit verschiedenen Formen von Stickstoff- und Kalidünger*. In Fortsetzung früherer Verss. auf Lehmboden studierte Vf. die Wirkung des Kalis im Chlorkalium u. Kaliumsulfat und die des Stickstoffs im Ammonsulfat und Chilesalpeter auf stark sandigem Boden. Als P_2O_5 -Dünger wurde Thomasphosphat gegeben. Eine auffallend überlegene Wirkung zeigte der Salpeter nur da, wo die K_2O -Düngung fehlte, was vermutlich auf die Natronzufuhr zurückzuführen ist. Die Wirkung der Kalisalze war nicht besonders gross, wenn auch Ertragsteigerungen bei einseitiger P_2O_5 -Düngung erkennbar waren. In der Salpeterreihe sind die durch K_2O erzeugten Mehrerträge sehr klein, besser in der Ammoniakreihe. Die Unterschiede gehen, wie bei den früheren Verss. Vf.'s dahin, daß KCl besonders Korn-ertrag, K_2SO_4 Strohertrag steigert.

Eine Wiederholung der Verss. auf Sand- und Lehmboden, bei denen auch Kalkdüngung gegeben wurde, zeigte, daß die Maximalerträge namentlich bei Sandboden erst durch Anwendung aller vier Nährstoffe erzielt wurden, daß jedoch auch durch partielle Düngung die Fruchtbarkeit bedeutend verbessert wurde. Die beiden Formen des Stickstoffs hatten ungefähr dieselbe Wirkung, eher überwog die des Salpeters. Ohne Kalkzufuhr scheint die Salpeterwirkung, namentlich bei Lehmboden, grösser gewesen zu sein. Bei Kalkdüngung glichen sich die Unterschiede meistens aus. Die Wirkung des Kalis war überhaupt gering und ziemlich gleich für beide Formen, die kleinen vorhandenen Unterschiede bewegen sich wiederum in der Richtung, daß das Chlorid auf den Körnerertrag eine bessere Wirkung hatte als das Sulfat. (Norsk Landmandsblad 1901. Nr. 13 u. 14. Christiania; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 30. 675 bis 681. Oktober. Ref. SEBELIEN.) MACH.

I. Hanamann, *Gerstensortenbauversuche*. Vf. berichtet über seine unter thunlichst gleichen Bedingungen vorgenommenen Anbauverss. mit altböhmischer, schottischer Annat-, Saale-, Goldfoil- und Originalhannagerste und erörtert eingehend die örtlichen Verhältnisse des Bodens, der Düngung und des Klimas, die Qualität der ausgesäten und geernteten Samen u. die Ernteergebnisse selbst. Die schwerste und ausgesucht schönste Sorte (Goldfoil) ging am stärksten trotz der günstigen Witterung zurück, die übrigen, bereits akklimatisierten Sorten erhielten sich auf gleicher Qualität. Die lokalen Verhältnisse wirkten stark auf den N-Gehalt. Die ausgesäten Gersten änderten schon nach einjährigem Anbau unter den örtlichen Einflüssen der Witterung, des Bodens u. der Düngung ihren Gehalt u. wichen dann kaum voneinander

ab. N-Gehalt u. Extraktausbeute waren überraschend gleich. Höchster Korn- und Strohertrag liefs sich nicht erreichen, wahrscheinlich stehen sie in umgekehrtem Verhältnis zu einander.

Ein Düngungsvers. mit Superphosphat u. mit, bzw. ohne Kainit liefs erkennen, dafs Kainit zu Gerste befriedigende Mehrerträge lieferte und auf die Qualität durch Herabdrücken des Proteingehalts wirkte. In Rücksicht auf die Entziehung der Kalibestände durch den forzierten Rübenbau hält Vf. die Anstellung von Kalidüngungsverss. im Grofsen für notwendig. Nach der vom Vf. vorgenommenen Unters. einer gröfseren Anzahl Gersten der letzten 10 Jahre besafsen diese im Mittel nur einen N-Gehalt von 1,44%, während die Mittelzahl nach den WOLFF'schen Tabellen 1,6% und nach DIETRICH und KÖNIG 1,8% ist. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. 4. 993—1006. Oktober. Lobösz. Fürstl. SCHWARZENBERG'sche Vers.-Stat.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

L. Duparc u. F. Pearce, *Dunit von Koswinsky-Kamen (Ural)*. In dem von den Vff. bereits beschriebenen und als *Koswit* bezeichneten, den gröfsten Teil des Koswinsky aufbauenden Gestein setzen zahlreiche Gänge eines feinkörnigen, schwarzen oder grünlichen und im Osten der Provinz mächtige Massen eines bereits teilweise serpentinierten Dunits auf, welcher in zwei Typen entwickelt ist: 1. einer seltenen, sehr feinkörnigen, welche aus Olivin, reichlichem Magnetit und spärlichem, chromhaltigem Spinell besteht, und 2. einer weniger dichten, fast nur aus Olivin bestehenden, zwischen dessen Körnern nur hin und wieder kleine Magnetitoktaeder eingesprengt sind.

	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	C ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Glühverl.	Summe
1.	31,84	15,63	1,37	14,25	—	0,91	33,10	2,49	99,59
2.	39,22	0,38	0,39	16,41	Sp.	1,20	43,83	0,40	101,83.

(C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 476—78.)

HAZARD.

H. Vater, *Über Ktypeit und Conchit*. Vf. kommt zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Bestimmung des Karlsbader Erbsensteins als Aragonit (BERZELIUS, ROSE, SORBY) ist mindestens für eine Reihe von Handstücken dieses Vorkommens zutreffend. — 2. Die bisherigen Verss., die B. des Karlsbader Erbsensteins zu erklären, sind ungenügend. Es drängt sich vielmehr die Vermutung auf, dafs die konzentrisch schaligen, erbsenförmigen Gebilde erst später krystallinisch gewordene, ursprünglich amorphe, organogene Ausscheidungen (von Spaltalgen!) darstellen. Dies würde auch ihre Verschiedenheiten bei gleichem Aussehen erklärlich erscheinen lassen. Die winzigen Aragonitprismen, welche die erbsenförmigen Gebilde umhüllen und zu einem festen Gestein verbinden, sind hingegen eine nach der Ablagerung der „Erbsen“ entstandene minerogene B. — 3. Die von LACROIX (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 602; C. 98. I. 1035) für den Ktypeit angegebenen Eigenschaften: Positives einaxiges Axenbild, Doppelbrechung = ca. 0,020, D. 2,58—2,70 treffen, mit Ausnahme der D. auch für jene Aggregate von Aragonit zu, welche die konzentrisch-schaligen Teile des Karlsbader Erbsensteins zusammensetzen. Ob unter diesen Umständen der Ktypeit lediglich ein porenreicher Aragonit ist oder ein selbständiges Mineral darstellt, müssen erneute Unters. erweisen. — 4. Unter den künstlichen Ausscheidungen von Calciumcarbonat giebt es eine Modifikation mit D. 2,54 in radialfaserigen Aggregaten, Härte 3,5—4. Bereits durch Liegen in kochendem W. geht diese Modifikation allmählich in eine spezifisch schwerere über. — 5. Die von KELLY (Stzgsb. Bayr. Akad. d. Wiss. 30. 187 u. Jena. Ztschrift 35. 429) aufgestellte Modifikation „Conchit“ ist, wie auch BRAUNS (Centralblatt f. Mineralogie etc. 1901. 134) urteilt,

von Aragonit nicht verschieden u. umfaßt faserige und sonstwie undeutlich kristallisierte Vorkommnisse dieses Minerals. (Z. Krystall. 35. 149—78. Tharandt.) ETZOLD.

W. Tarassenko, *Chemische Beschaffenheit der Kalknatronplagioklase*. (Bull. Soc. franç. Minéral. 24. 269—82. — C. 1901. II. 791.) HAZARD.

A. von Schulten, *Künstliche Darstellung des Monetits*. Meßbare Krystalle des als Mineral vorkommenden wasserfreien Dicalciumphosphats erhielt Vf. durch langsames Eintropfen von verd. Ammoniak (0,6%) in eine in offenem Kolben auf dem Wasserbad befindliche Auflsg. von 70 g wasserfreiem CaCl_2 und 226 g $\text{HNaPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ in 500 ccm W., nachdem der sich bildende Nd. durch 80 ccm HCl (D. 1,19) wieder aufgelöst und abfiltriert worden war. Die auf dem Boden des Gefäßes im Zeitraum von 2—3 Wochen gebildeten und mit W., A. und Ä. ausgewaschenen Krystalle enthielten.

H_2O	P_2O_5	CaO	Summe
6,66	52,09	41,18	99,93.

Farblose, durchsichtige, nach {010} tafelige, trikline Krystalle (1,049 : 1 : 1,044, $bc = 96^\circ 40'$, $ac = 88^\circ 44'$, $ab = 103^\circ 48'$). D^{15} . 2,928. Dem Monetit am nächsten steht nach Kloos der Martinit [$\text{H}_2\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, D. 2,894], so daß es nicht ausgeschlossen ist, daß beide Mineralien identisch sind. (Bull. Soc. franç. Minéral. 24. 323—26.) HAZARD.

W. Meigen, *Eine einfache Reaktion zur Unterscheidung von Aragonit u. Kalkspat*. Kocht man die fein zerriebene Substanz einige Minuten mit einer verd. Kobaltnitratlg., so erhält man bei Ggw. von Aragonit einen lilaroten Nd. von basischem Kobaltcarbonat, während Kalkspat auch bei längerem Kochen ganz weiß bleibt oder sich höchstens etwas gelblich färbt (organische Substanz!). Die gleiche Rk. wie Aragonit geben auch Barium- u. Strontium-, nicht aber Magnesiumcarbonat, Calciumphosphat ruft einen blauen Nd. hervor. Aragonit sondern nach Feststellung mit dieser Methode ab: Kalkalgen (Halimeda, Acetabularia, Galaxaura, Cymopolia), Coelenteraten (Heliopora, Montipora, Echinopora, Distichopora, Madrepora, Stylopora, Pociopora, Millepora, Seriatopora, Goniastraea, Podabacia, Galaxea, Fungia, Dendrophyllia, Porites, Astroides, Favia, Stylaster etc.), Lamellibranchiaten (Pholas, Cardium, Lucina, Mya, Unio [innere Schale], Trigonina [innere Schale], Cytheria [Oligocän], Pectunculus [Oligocän], Perna [Oligocän]), Scaphopoden (Dendalium [Oligocän]), Gastropoden (Helix [lebend, Löss, Miocän], Pupa, Clausilia, Succinea aus dem Löss, Buliminus, Cyclostoma, Cypraea, Natica, Melanopsis aus dem Senon, Rostellaria [Eocän], Cerithium [Oligocän]), Cephalopoden (Nautilus, Spirula, Sepia [Schulp]). — Aus Kalkspat bestehen: Kalkalgen (Lithophyllum, Lithothamnium, Corallina), Foraminiferen (Polytremma, Nummulites), Schwämme (Petrostroma), Coelenteraten (Corallium, Isis, Tubipora, Cystiphyllum [Devon], Anabacia [Dogger]), Würmer (Serpula), Echinodermen (Schizaster, Clypeus [Dogger], Echinolampas [Oligocän]), Bryozoen (zwei lebende u. eine oligocäne Art), Brachiopoden (Terebratula [lebend, Oligocän, Muschelkalk], Rhynchonella [Dogger], Atrypa [Devon]), Lamellibranchiaten (Ostrea [lebend, Dogger], Gryphaea [Lias], Pecten [Oligocän], Trigonina [äußere Schale], Pinna [äußere Schale]), Cephalopoden (Argonauta), Crustaceen (Balanus), Vögel (Hühnerier). (Centralblatt f. Mineralogie etc. 1901. 577—78. Freiburg i. Br.) HAZARD.

J. H. L. Vogt, *Weitere Untersuchungen über die Ausscheidungen von Titanisenerzen in basischen Eruptivgesteinen*. (Schluß; vergl. S. 829.) Die Gesetze der chemischen Massenwirkung (des chemischen Gleichgewichts) gelten allgemein für die magmatischen, also auch für die Differentiationsvorgänge, da 1. die Mineralbildung im Silikatschmelzfluß durch die Massenwirkung bedingt wird, die Differentiations-

folge der Krystallisationsfolge parallel geht, da 2. das Konzentrationsprod. sich fortwährend derart ändert, daß die Zus. des Teilmagmas auf jedem Stadium für den weiteren Konzentrationsverlauf maßgebend ist, u. da 3. die Silikatschmelzflüsse den elektrischen Strom leiten, Elektrolyte sind. Zur Ausscheidung aus dem Magma gelangen die in einem bestimmten Augenblick am schwersten l. Verbb.; dieselben stellen aufgelöste Salze dar, die mehr oder minder zu Ionen (Anionen, Kationen) gespalten sind und sich im chemischen Gleichgewicht zu einem Lösungsmittel (der Mutterlauge) befinden. Um die aufgelösten Salze zu bestimmen, kann man entweder die Krystallisationsfolge oder die Differentiation feststellen. Zu konstatieren ist, daß die Beziehungen zwischen dem aufgelösten und dem Lösungsmittel bei weitem noch nicht klar sind, jedenfalls hat nicht nach LOEWINSON-LESSING als Lösungsmittel der oder die Bestandteile zu gelten, die im gegebenen Augenblick in größerer Menge im Magma vorhanden sind. Ebenso wenig befriedigt ROSENBUSCH's Kerntheorie, nach der die magmatische Spaltung in einem Zerfallen verschiedener schon präexistierender (in einander unl.) Verbb. bestehen müßte, da alsdann beispielsweise die Thonerde während der Differentiation von dem einen Kern zum anderen hinüberwandern müßte. Wenn BRÖGGER meint, daß gewisse stöchiometrische Verbb. hinzu diffundiert sind, während gleichzeitig andere weggeführt wurden, so ist dem entgegenzuhalten, daß die Subtraktion nicht nötig zu sein scheint, sondern daß BRÖGGER's melanokrate Aussonderungen entstehen können durch Zufuhr aufgelöster Verbb. unter kontinuierlicher Veränderung der Beziehung zwischen diesen aufgelösten Verbb. und dem Lösungsmittel. Beizustimmen ist sowohl BRÖGGER wie LOEWINSON-LESSING, daß die Spaltungsvorgänge darauf hinausgehen, schließlicj jeden Bestandteil für sich rein zu separieren. Wenn auch die meisten Differentiationsvorgänge an die Nähe des Kontaktes der Eruptivgesteine mit dem Nebengestein gebunden sind, so treten gerade die oxydischen Erzaussonderungen in der Regel in den inneren Teilen der Lakkolithe auf. Befördert werden die die Erzaussonderungen bedingenden Differentiationsvorgänge durch die Basizität des Magmas, worauf auch schon die im allgemeinen konstantere Zus. der sauren Eruptivgesteine gegenüber den Gabbros hindeutet. Wahrscheinlich waren die Magmen der letzteren Art ziemlich dünnflüssig, so daß die Differentiationen relativ schnell von statten gehen konnten. Bemerkenswert ist schließlicj, daß die Deckenergüsse frei von eigentlichen Erzaussonderungen sind. Die Erörterung der Frage nach der Ursache der Differentiationsvorgänge führt Vf. dazu, ein Agens als notwendig anzunehmen, das längs der Kontakte thätig sein mag, das aber auch im Inneren der Magmen lokal seine Wirkung, und zwar gelegentlich selbst eine enorm starke Wirkung ausüben kann, das kräftig in die Chemie der Lsgg. eingreift, indem es schließlicj mehrere Basen völlig von der Kieselsäure lostrennt, und das das chemische Gleichgewicht — die Beziehung zwischen den aufgelösten Verbb. u. dem Lösungsmittel — stark beeinflusst. Die Summe dieser Bedingungen scheint am ehesten das magmatisch gebundene W. (vgl. ARRHENIUS in Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar 1900) erfüllen zu können, doch ist zuzugeben, daß wir vorläufig noch keinen näheren Einblick in das Wesen der magmatischen Differentiation besitzen. (Geolog. Centralblatt 1901. 327—40. Kristiania.) ETZOLD.

J. A. Ippen, *Über den „roten Schnee“ (gefallen am 11. März 1901)*. In der Gegend von Graz bedeckten 2 cm roter Schnee den weißen, u. zwar erstreckte sich die Lage über zwei Längengrade. In diesem roten Schnee wurden nachgewiesen: Quarz, Kochsalz, Eisenglimmer, Muskovit, Eisen, Kalk, Feldspat. Die Analyse des l. Teils ergab 1., die des in HCl unl. 2.:

	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO + CaO
1.	26,03	6,21	—	—
2.	12,38	3,56	47,42	7,09.

Vf. bringt, wie schon früher DOELTER und andere, den roten Schnee mit dem Laterit in Zusammenhang. (Centralblatt für Mineralogie etc. 1901. 578—82. Graz.)
HAZARD.

Analytische Chemie.

Arthur R. Ling u. Thomas H. Pope, *Tornoë's optische Methode zur Alkohol- und Extraktbestimmung im Bier*. Die „spektrometrisch-aräometrische“ Bestimmung von A. und Extrakt im Bier von TORNOË (Z. ges. Brauw. 20. 373. 375; Pharm. Centr.-H. 38. 871; C. 98. I. 270) gründet sich auf das STEINHEIL'sche Gesetz, demzufolge verschiedene Mengen eines Körpers, in einer gewissen Menge einer Fl. gel., die physikalischen Eigenschaften der Fl. proportional zu der Quantität des gelösten Körpers ändern. Vf. beschreiben den App. u. die Berechnung aus den Ablesungen von D. u. den refraktometrischen Graden; in dem oben zitierten Referat sind diese Ausführungen bereits enthalten. Vf. bestätigen ferner die Brauchbarkeit des Verfahrens. (J. of the federated Inst. of Brewing 7. 170—81. 11/10. [März]; Sep. v. Vff.)
PROSKAUER.

Utz, *Beiträge zur Bestimmung des Brechungsindex von ätherischen Ölen*. (Fortsetzung v. Apoth.-Ztg. 15. 441 u. 453; C. 1900. II. 746.) Vf. benutzte zu seinen neueren Bestimmungen einen ABBE'schen Refraktometer mit heizbaren Prismen, CARL ZEISS, Jena). Er berichtet zunächst über einige Neueinrichtungen an diesem App. (Z. Instrumentk. 1898. April) und erörtert sodann die Frage, ob und wieweit die auf dem Sektor angegebene und für Zimmertemperatur berechnete Indicesteilung für höhere Temperaturen noch als zutreffend angesehen werden kann. Eine Korrektion kommt nach seiner Ansicht nur für Temperaturen über 50° in Frage, sie hat aber in anbetracht der sonstigen Fehlerquellen keine allzu große praktische Bedeutung. Ebenso verhält es sich mit der Dispersionssteigerung des Glases bei zunehmender Temperatur. Dagegen weist Vf. nochmals auf die Wichtigkeit der Angabe der Beobachtungstemperatur hin. — Mitgeteilt wird der Brechungsindex einer großen Anzahl von äther. Ölen bei 15, 20, 25 und 30° und der Grad der Dispersion bei 15°. Auf Grund dieser umfangreichen Unters. schränkt Vf. seine früher (l. c.) aufgestellte Behauptung, daß man in der Bestimmung des Brechungsindex ausser der Polarisation ein weiteres Hilfsmittel zur Unterscheidung der terpenfreien von den gewöhnlichen äther. Ölen besitze, etwas ein. Eine solche Unterscheidung ist nur bei einer verhältnismäßig kleinen Anzahl von äther. Ölen, wie z. B. bei Ol. calami, citri, foeniculi, juniperi, macidis, myrciae acris, sassafras, Edeltannen- und Kiefernnadelöl möglich. Dagegen glaubt Vf., daß man bei verschiedenen Ölen durch die Bestimmung der Brechungsindices einen Schluß auf die Provenienz derselben, bei einzelnen wieder auf die zur Herst. verwendeten Pflanzenteile ziehen könne. Ferner läßt, wie Vf. bereits früher (l. c.) mitgeteilt und neuerdings bestätigt gefunden hat, die Bestimmung des Brechungsindex einen Schluß auf das Alter der Öle zu, isofern als der Brechungsindex mit dem Alter, jedoch nicht bei allen Ölen gleichmäßig, steigt. Weiter lassen sich auf diese Weise fremde Zusätze nachweisen, sofern diese nicht den gleichen Brechungsindex besitzen. — Die Differenz für 1° beträgt bei allen äther. Ölen 0,00044. Die Dispersion steht in engem Zusammenhang mit dem Brechungsindex, und zwar ist der am Kompensator abgelesene Wert α im allgemeinen um so höher, je niedriger der Brechungsindex ist, und umgekehrt. Zur Aufstellung definitiver Grenzzahlen bedarf es indessen noch weiterer Untersuchungen. (Apoth.-Ztg. 16. 742—46. 16/10.)
DÜSTERBEHN.

G. Meillère, *Bestimmung von Quecksilber in antiseptischen Lösungen von Chlorid, Jodid und Cyanid*. Die Lsgg. von Merkurichlorid u. -jodid lassen sich durch Aus-

schütteln mit Ä. oder Essigäther völlig von ihrem Gehalt an den genannten Salzen befreien. Die äth. Lsg. wird eingedampft, u. kann man, wenn reine Lsgg. vorlagen, direkt den Rückstand wägen. Anderenfalls reduziert man das im Rückstand enthaltene Salz, nach Aufnahme in W., zu Hg durch die bekannten Reduktionsmittel. Den Nd. soll man unter Zuhilfenahme der Zentrifuge oder durch Dekantieren auswaschen.

Das Quecksilbercyanid kommt ziemlich rein im Handel vor, wogegen das Oxycyanid oft ein Gemenge von Cyanid und Oxycyanid vorstellt. Das Cyanid läßt sich leicht auf seinen Metallgehalt auf titrimetrischem Wege nach Umwandlung in Chlorid untersuchen; das Salz soll 79,3% Hg enthalten, das Oxycyanid 85,04%. Vf. fand in einigen Handelssorten von Oxycyanid nur 76,8–81% Hg. Man bestimmt den Cyangehalt des Salzes mittels Jod bei Ggv. von Alkalicarbonat. — Vf. empfiehlt, für praktische Zwecke statt des schwer kontrollierbaren Quecksilbercyanids eine Lsg. von 500 g HgCy_2 , 100 g Borax, 1 g Poirrierorange in 6000 W. zu verwenden. Diese Lsg. greift die Instrumente nicht an u. benetzt die Haut gut. 12 ccm desselben enthalten 1 g HgCy_2 ; zum Sterilisieren der Instrumente benutzt man eine solche von 2‰. Bereitet man eine Boraxquecksilbercyanidlsg. mit gewöhnlichem, hartem W., so entsteht wegen dessen Kalkgehaltes zwar ein Nd., der aber kein Hg enthält. (J. Pharm. Chim. [6] 14. 356–59. 15/10. [24/9.]) PROSKAUER.

S. Zeisel u. R. Fanto, *Über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Glycerins*. Die Umwandlung des Glycerins in Isopropyljodid erfolgt nach Vf. beim Kochen mit wss. HJ (Kp. 127°) am Rückfluschkühler in kurzer Zeit quantitativ. Das gebildete Prod. läßt sich leicht übertreiben u. setzt sich bereits in der Kälte mit ZEISEL'scher alkoh. Ag-Lsg. glatt zu AgJ um. Auch Glycerinester, bei denen HJ vorerst verseifend wirkt, werden in gleicher Weise umgesetzt. Es dürfen natürlich keine anderen Substanzen, die mit HJ flüchtige Jodide liefern, oder Schwefelverb., die durch B. von H_2S oder Isopropylmerkaptan störend wirken könnten, vorhanden sein. Eine genauere Beschreibung des Verf. mit den zu seiner Anwendung in speziellen Fällen eventuell notwendigen Abänderungen soll später erfolgen. Bestimmungen mit Triacetin und einer verd. wss. Glycerinalsg. von bekanntem Gehalt lieferten sehr zufriedenstellende Resultate. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. 4. 977–79. Oktober. Wien. Lab. d. k. k. Hochschule f. Bodenkultur.) MACH.

Beschlüsse der im Dienste der Zuckerindustrie thätigen österreichisch-ungarischen öffentlichen Chemiker. (Vgl. S. 603.) Die vorliegenden Beschlüsse enthalten sämtliche gegenwärtig in Gültigkeit stehenden Abmachungen und regeln die für die einschlägigen Bestimmungen in Betracht kommenden Methoden. Sie behandeln die Polarisation, die Unters. des Rohzuckers auf Zucker, W., Asche, Alkalität u. Invertzucker, die Unters. der Melasse und des Osmosewassers auf D., Polarisation, Asche, Invertzucker, Zucker nach CLERGET und Raffinose, die Unters. des Spodiums, die Unters. und Bewertung der Zuckerrüben und die Unters. der Melassefuttermittel, sowie schließlich einige Mafsnahmen in bezug auf die Proben, Reklamationsgrenzen, Zertifikatsausfertigungen etc. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. 4. 1007–23. Oktober. [13/5.] Prag.) MACH.

Technische Chemie.

Hans Goldschmidt, *Aluminothermisches Schweißverfahren mit Hilfe eines automatisch wirkenden Abstiches*. Es wird die ganze für eine Schmelzung erforderliche Menge des Thermits auf einmal abgebrannt. Der Boden des trichterförmigen Tiegels wird mit einem Eisenplättchen verschlossen, dessen Dicke so bemessen ist, daß es,

wenn die ganze Masse eingeschmolzen ist, selbst schmilzt. Es fließt das ziemlich reine Eisen mit 0,1% Kohlenstoff zuerst aus, nicht, wie bei dem früheren Verf. des Ausgießens des Tiegelinhalts, die aus Korund bestehende Schlacke. Das Eisen verschweift die unter der Ausflußöffnung hergerichteten Stücke (Eisenbahnschienen, gebrochene Transmissionswellen etc.) und verstärkt sie. Es werden Vorrichtungen zur sicheren Erreichung des regelmäßigen Ausflusses im richtigen Momente beschrieben, sowie die Anwendung des Verf. zum Zusammenschweißen von Straßensbahnschienen auf der Strecke. (Z. f. Elektrochemie 7. 935—43. 17/10. Essen.) **BODLÄNDER.**

A. Stift, Analysen von Ablagerungen aus Verdampfapparaten. Von den beiden zur Untersuchung gelangten Ablagerungen stammte die 1. aus dem Dampfraum des 2. Körpers eines Vierkörperapp., wurde an den Verschlussplatten der mittleren Heizkammer gefunden und bildete ein mit harten Stücken durchsetztes, schwarzgraues Pulver. Die 2. fand sich auf den Rohrböden im Dampfraum des Vakuums, war weißgrau und weniger derb und hart wie die erste. Sie besaßen folgende Zus.:

	H ₂ O	in HCl unl.	PbO	CuO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	ZnO
1.	16,52	Spur	0,12	17,09	0,26	0,22	0,22	36,31
2.	1,46	0,21	Spur	48,55	1,03	Spur	Spur	31,31
	Alkalien	CO ₂	SO ₃	Zucker	Fett	Org. Subst. (a. d. Diff.)		
1.	0,18	8,55	0,13	1,04	6,52	12,84		
2.	Spur	14,66	0,28	—	0,45	2,05		

Über die Zus. der organischen Substanz, bei Probe 1. mit 0,3%, bei Probe 2. mit 0,09% Gesamt-N, fehlt jeder Anhaltspunkt. Oxalsäure war nur in Spuren vorhanden. Die Entstehung der Ablagerungen ist wahrscheinlich auf die Einw. der ammoniakalischen Brühdämpfe zurückzuführen. Zu Betriebsstörungen gaben sie keinerlei Anlaß. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. 30. 734—36. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Centr.-Ver. f. Rübenzuckerindustrie.) **MACH.**

L. Blum, Zur Konstitution der Hochofenschlacken. Bei der Berechnung des Hochofenmöllers wird entweder nach PLATZ angenommen, daß Thonerde u. Kieselsäure einander vertreten können (Thonerde also S.), oder nach MRAZEK, daß Thonerde und Kalk dies vermögen (Thonerde also Base). Vf. konnte die Schlacken vergleichen, welche ein Thomaseisen ohne Mn erzeugender Hochofen, in dem ausschließlich Luxemburger Minette zur Verhüttung gelangte, lieferte, u. bei dem nach längerer Betriebszeit mit demselben Möller die Gattierung der Minette so abgeändert wurde, daß eine thonerdeärmere Schlacke resultierte. Da bis auf den Thonerdegehalt die Betriebsbedingungen sich gleich blieben, muß der die Basizität der Schlacke in erster Linie bedingende S-Gehalt des erzeugten Roheisens ein Urteil über die Basizität der Schlacke gestatten. Dieser S-Gehalt blieb konstant; demnach verhält sich die Thonerde in bezug auf den basischen Charakter der Schlacke neutral, der letztere erweist sich allein abhängig von der Ggw. eines basischen Kalksilikats. Die Rechnung ergab, daß demselben die Formel 3CaO·2SiO₂ zukommt, so daß nach Abzug des an S gebundenen Kalks von letzterem immer noch genug vorhanden sein muß, um dieses Sesquicalciumsilikat, in dem Thonerde und die anderen neben dem Kalk vorhandenen RO-Basen sich in Lsg. befinden, zu liefern. Bezüglich der sich aus dem Dargelegten ergebenden vereinfachten Berechnungsweise des Hochofenmöllers sei auf das Original verwiesen. (Separatabdruck aus Stahl u. Eisen 1901. Nr. 19. 6 SS. Esch a. d. Alzette.) **ETZOLD.**

B. E. R. Newlands und Arthur R. Ling, Über das Vorkommen von Arsenik im Zucker, Malz und Bier. Vf. fanden in Glucosen des Handels 0,006—0,0098%

As₂O₃. Die bei Benutzung derartigen Zuckers in das Bier hineingelangen den Arsenmengen sind doch immerhin gering. — ESCOURT hat auch Arsen in verschiedenen Malzsorten aufgefunden, in die es aus dem Feuerungsmaterial der Darröfen hineingekommen sein soll. Dies läßt sich durch bessere Konstruktion der Öfen u. sachgemäßere Verbrennungsmafsregeln vermeiden. Vff. haben in einzelnen Malzsorten ebenfalls Arsen, allerdings nur in sehr geringen Mengen, nachweisen können, aber der größte Teil der Proben, die sie untersucht hatten, war frei davon. — Nach WINDISCH werden in der Würze etwa vorhandene Sulfite zum Teil in Schwefelsäure, zum Teil in H₂S verwandelt, sobald die Würze in Gärung versetzt wird. Vff. haben durch einen Vers. nachgewiesen, daß durch den bei der Gärung entwickelten H₂S der Arsengehalt nicht niedergeschlagen wird. Man kann wohl annehmen, daß das Arsen während der Gärung zu Arsenwasserstoff reduziert oder in andere gasförmige Verbb., bezw. in eine Form übergeführt wird, die durch die gewöhnlichen Rkk. nicht nachweisbar ist. (J. of the federated Inst. of Brewing 7. 181—89. 11/10. [März.] Sep. v. Vff.)

PROSKAUER.

Arthur R. Ling u. B. E. R. Newlands, *Untersuchung von Brennmateri alien, die bei der Malzbereitung angewandt werden, mit besonderer Berücksichtigung ihres Arsengehaltes*. Vff. zeigen, daß die in den Kohlen vorkommenden Arsenverbb. zurückgehalten werden, wenn man erstere mit Kalk gemischt verbrennt. Man kann das Veraschen organ. Substanzen mit Kalk auch dazu verwenden, um in der Asche Arsenverbb. quantitativ zurückzuhalten und zu bestimmen. Durch Verbrennung von Kohlen mit und ohne Kalkzusatz läßt sich ferner der beim Brennprozeß flüchtige Anteil der Arsenverbb. annähernd feststellen. Den Rückstand l. man in verd. S. u. bestimmt das Arsen nach dem MARSH-BERZELIUS'schen Verf. unter Beachtung der von HEHNER angegebenen Kautelen. Das in den Kohlen anwesende Eisenarsenid oxydiert sich bei der Verbrennung zu Eisenarseniat und dieses beeinflusst die Menge des nicht flüchtigen Arsens beim Verbrennen der Kohlen.

Durch Zusatz von Kalk zum Koks, den man zum Heizen der Malzdarren anwendet, läßt sich die Verunreinigung des Malzes durch Arsen vermeiden, wie durch Verss. festgestellt wurde. (J. of the federated Inst. of Brewing 7. 314—37. 11/10. [Mai—Juli.] Sep. v. Vff.)

PROSKAUER.

W. Seifert, *Die Säureabnahme im Wein und der dabei stattfindende Gärungsprozeß*. Der von A. KOCH erbrachte Nachweis, daß eine aus Wein isolierte Bakterienform Äpfelsäure bis zu 60% (der Rest war vermutlich eine neugebildete S.) zum Verschwinden bringen konnte, und wie in Nährslgg., so auch in Wein u. Most Säurerückgang bewirkte, veranlafte die vorliegenden Unterss. Aus dem Trub eines starken Säurerückgang zeigenden Jungweins gelang Vf. die Isolierung einer Bakterienart, die, ebenso wie der Trub selbst, in mit Äpfelsäure versetzten Nährslgg. unter Gasentw. eine bedeutende Menge der S. zum Verschwinden brachte. In der vergorenen Fl. wurde reichlich Milchsäure, die vorher nur in minimalen Mengen vorhanden war, nachgewiesen. Wein-, Bernstein-, Malon- und Citronensäure wurden von diesen Bakterien nicht zersetzt. Der Säurerückgang des Weins ist nach Vf. als eine Art Milchsäuregärung aufzufassen, bei der 1 Mol. Äpfelsäure glatt in 1 Mol. Äthylidenmilchsäure und 1 Mol. CO₂ zerfällt. Die näher beschriebene Bakterienart, für die Vf. den Namen *Micrococcus malolacticus* vorschlägt, ist vielleicht nicht mit der von A. KOCH isolierten identisch; es giebt vermutlich mehrere ähnlich wirkende Arten. Die zuerst rasch verlaufende Zers. der Äpfelsäure wird allmählich langsamer, und der theoretische Säurerückgang von 50% wurde in den Nährslgg. nicht erreicht, höchstens 44,2%.

Weitere Unterss. sollen die komplizierter liegenden Verhältnisse im Wein aufklären. Die Ggw. der Milchsäure ist in zahlreichen, auch sehr edlen Weinsorten

von KUNZ (S. 601) nachgewiesen worden. Der Geschmack der Weine wird durch die B. der Milchsäure aus Äpfelsäure in keiner Weise ungünstig beeinflusst. Weine aus sterilisierten Mosten, die mit Reinhefe vergoren wurden, zeigten nach beendeter Gärung nur äußerst wenig Milchsäure, etwas mehr erst nach längerem Verweilen auf der Hefe. Die Hefe bringt indessen zweifellos auch einen wenn auch geringen Teil der S. zum Verschwinden. Bei Kahmpilzen scheint eine völlige Verbrennung der Äpfelsäure zu CO₂ und W. stattzufinden, auch Milchsäure wird von ihnen zerstört.

Vf. erörtert schließlic die sich aus seinen Unterss. für die Praxis der Weinbereitung ergebenden Folgerungen. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. 4. 980—92. Oktober. [3/8.] Klosterneuburg. Chem.-physiol. Vers.-Stat. f. Wein- u. Obstbau.) MACH.

Bibliographie.

- Barreto, L. P., A arte de fabricar o Vinho. Sao Paulo 1901. 8. 142 pg. Mark 15.
- Bunsen. — Debus, H., Erinnerungen an ROBERT WILHELM BUNSEN und seine wissenschaftlichen Leistungen. Cassel 1901. gr. 8. VI u. 164 SS. mit 1 Bildnis. Mark 2.
- Casoria, E., Guida all' Analisi chimica qualitativa dei Corpi inorganici. Milano 1901. 12. VII e 198 pg. tela. Mark 2,40.
- Gimbel, A., und Almenräder, K., Chemische Äquivalenztabellen für die Praxis zur schnellen Ermittlung der Beziehungen zwischen Ausgangsmaterial und Produkt für Chemiker, Techniker und Fabrikanten. Hannover 1901. 8. IV u. 86 SS. Leinenband. Mark 3.
- Hehl, R. R., Flüssige Luft. Kurze Beschreibung der Herstellung der flüssigen Luft unter Hinweisung auf die Fortschritte der letzten Jahre. Halle 1901. gr. 8. 34 SS. Mark 0,50.
- Jørgensen, A., Alkoholgaeren, Bryggeri-, Braenderi- og Vingjaer. En praktisk vejledning. Kjöbenhavn 1901. 8. 102 pg. mit Abbildungen. Mark 2,50.
- Lindner, P., Mikroskopische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben, mit einer Einleitung in die technische Biologie, Hefenreinkultur u. Infektionslehre. 3., neu bearbeitete Auflage. Berlin 1901. gr. 8. XII und 468 SS. mit 4 Tafeln und 229 Abbildungen. Leinenband. Mark 17.
- Perando, G., Manuale di Tossicologia ad uso dei medici e farmacisti. Roma 1901. 8. Mark 1,60.
- Rinne, F., Gesteinskunde für Techniker, Bergingenieure und Studierende der Naturwissenschaften. Hannover 1901. Lex. 8. VII und 206 SS. mit 4 Tafeln und 235 Abbildungen. Leinenband. Mark 9,60.
- Witt, O. N., Die chemische Industrie auf der Internationalen Weltausstellung zu Paris 1900. Berlin 1902. 8. III u. 136 SS. Leinenband. Mark 5.
- Zeitschrift, Chemische. Centralblatt für die Fortschritte der gesamten Chemie, herausgegeben von F. B. Ahrens. Unter ständiger Mitarbeit von R. BIEDERMANN, C. FRIEDHEIM, J. KÖNIG u. a. Leipzig. gr. 4. — Jahrgang I: Oktober 1901 — September 1902 (24 Nrn.). Mark 20.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 121. Nr. 125304 vom 20/6. 1900. [26/10. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 109533 vom 10/12. 98.; vgl. C. 1900. II. 228.)

Hermann Langbein, Niederlöfnitz b. Dresden, Verfahren zur Gewinnung von reinem Graphit durch stufenweise Behandlung von rohem Graphit mit Schwefelsäure

und Alkalien. Wenn es sich um die Reinigung von Graphitsorten handelt, welche schwer zersetzbare Silikate, wie Glimmer, enthalten, wird das Verf. des Pat. 109 533 dahin abgeändert, daß man den gepulverten Graphit zunächst mit einer berechneten Menge Fluorammonium zusammenreibt und dann nach dem Verf. des Pat. 109 533 in konz. Schwefelsäure einträgt. Der dabei entstehende Fluorwasserstoff zersetzt die Silikate unter B. von Siliciumfluorid. Letzteres wird in Ammoniakwasser geleitet u. so Ammoniumfluorid zurückerhalten, welches in den Prozeß wieder eingeführt wird, während die sich hierbei gallertartig ausscheidende Kieselsäure zur Herstellung von Wasserglas oder in der Thonindustrie Verwendung findet. Den Graphit trennt man nach beendeter Rk. — letztere wird in den bei der Darst. von Flußsäure üblichen App. durchgeführt — von dem Gemisch von Schwefelsäure u. schwefelsauren Salzen, wäscht ihn aus und unterwirft ihn, wie in der Patentschrift 109 533 beschrieben, der Nachbehandlung mit Alkalilauge, da er sonst stets fluorhaltig bleibt. Bei der heftigen Rk. der naszierenden Fluorwasserstoffsäure bilden sich nämlich anscheinend Kohlenstofffluoride, denn der ausgewaschene aschefreie Graphit enthält stets Fluor festgebunden. Durch Auskochen mit Lsgg. von ätzenden oder kohlsauren Alkalien wird dieser Fluorgehalt beseitigt. Das beim Aufschließen des Graphits erhaltene Gemisch von Schwefelsäure, schwefelsaurem Ammoniak und anderen schwefelsauren Salzen kann man auf leicht verwertbares, reines, schwefelsaures Ammoniak verarbeiten, indem man es mit Ammoniak neutralisiert, vom entstehenden Nd. abfiltriert u. das Filtrat eindampft.

Kl. 12i. Nr. 125388 vom 4/10. 1900. [1/11. 1901].

Dominique Crispo und **Alexis Mols**, Antwerpen, *Verfahren zur Darstellung von Alkalimetasilikat*. Das Verf. besteht darin, daß eine Mischung von Alkalisulfat und Kohle in dem zur B. von Alkalisulfid erforderlichen Mengenverhältnis mit weniger als drei Äquivalenten Kieselsäure in Form von Sand auf ein Äquivalent schwefliger Säure erhitzt und dann bei höherer Temperatur mit Wasserdampf behandelt wird. Bei Anwendung dieses Mengenverhältnisses entsteht nämlich im Laufe der Rk. Polysilikat neben Natriumsulfid; auf letzteres wirkt der Wasserdampf unter B. von Schwefelwasserstoff und Natriumhydroxyd ein, welches letzteres mit dem schon gebildeten Polysilikat das Natriummetasilikat ergibt.

Kl. 12k. Nr. 124976 vom 21/8. 1900. [26/10. 1901].

Chemische Fabrik Bettenhausen, Marquart & Schulz, Bettenhausen b. Cassel, *Verfahren zur Darstellung von festem Ammoniak*. Ein technisch verwertbares, hochprozentiges, festes Ammoniak, welches annähernd die Konsistenz des festen Paraffins besitzt, erhält man, wenn man 3—5 Tle. stearinsaures Natrium, am besten gelöst in 10 Tln. wss. Ammoniak, bei 40° in 85—90 Tln. wss. Ammoniaks von 25 bis 33% NH₃-Gehalt löst. Wendet man an Stelle des stearinsauren Natriums stearinsaures Kalium oder andere Alkalisalze der Stearinsäure an, so löst sich auch mit diesen Körpern ein einigermaßen festes Ammoniak darstellen, jedoch sind hierzu 10—20% dieser Verbb. erforderlich, während, wie oben erwähnt, schon 3—5% stearinsaures Natrium genügen, um ein erheblich festeres Prod. zu erzielen. Zur Lsg. des stearinsauren Natriums kann auch 80%ig. Spiritus an Stelle des oben angegebenen wss. Ammoniaks verwendet werden.

Schon beim Liegen an der Luft, schneller bei schwachem Erwärmen, giebt das feste Ammoniak seinen gesamten Ammoniakgehalt wieder ab, und es hinterbleibt ein nur geringer Rückstand (3—5%) von stearinsaurem Natrium.

Kl. 12p. Nr. 125489 vom 19/1. 1901. [30/10. 1901].

M. Dennstedt, Hamburg, *Verfahren zur Darstellung von Indolen aus Pyrrolen*. Bei dem bekannten Verf. zur Überführung von Pyrrol und dessen Homologen in Indol, bezw. dessen Homologe ist die Ausbeute nicht sehr befriedigend. Es wurde nun gefunden, daß die bekannte Zerlegung der durch Auflösen in SS. kondensierten

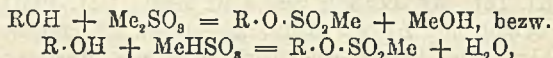
Pyrrole glatter verläuft, wenn man sie durch Erhitzen in Ggw. von überschüssigem Alkali bewirkt.

Am besten verfährt man so, daß man die Pyrrole in mäfsig konz. Schwefel- oder Salzsäure auflöst, die klare Lsg. alsbald mit Alkali übersättigt, noch festes Alkali im Überschufs hinzuffügt und nun aus einem Metallgefäße mit Wasserdampf destilliert, indem man die Dest. in der Art leitet, daß das Metallgefäße bei mäfsigem Wasserdampfstrom sehr stark erhitzt wird. Dadurch konzentriert sich die Alkalilsg. mehr und mehr, die Temperatur steigt, und man hat es schliesslich mit einer Alkalischmelze zu thun.

Die Überführung von *Pyrrol* in *Indol*, sowie diejenige des aus *Pyrrol* u. Äthylalkohol dargestellten *Äthylpyrrols*, Kp. 163—165°, in *Diäthylindol* ist ausführlich beschrieben. Das *Diäthylindol* ist ein zähflüssiges Öl von fäkalartigem Geruch, das nicht krystallisiert, l. in konz. Salzsäure, beim Verdünnen mit W. wieder ausfallend.

Kl. 12^a. Nr. 115335 vom 21/11. 99. [2/11. 1901].

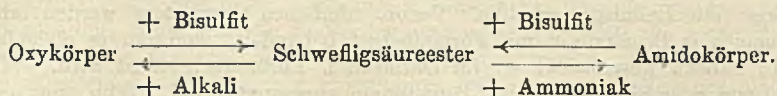
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Schwefligsäureestern aromatischer Phenole*. Bei der Einw. von Sulfiten auf aromatische Hydroxylverb. b., insbesondere der Naphtalinreihe, entstehen, gemäß vorliegender Erfindung, eigenartige, gut charakterisierte Prodd., welche als esterartige Verb. derselben mit der schwefligen S. aufzufassen sind. Ihre B. erfolgt wahrscheinlich im Sinne der folgenden Gleichungen:



wobei in ersterem Fall die entstehende Base zweckmäfsig durch schweflige S. zu neutralisieren ist. Diese Schwefligsäureester lassen sich dementsprechend vorteilhaft durch Behandeln von aromatischen Mono- und Polyhydroxylverb. b. mit wss. Lsgg. von Bisulfiten erhalten, wobei diese Hydroxylverb. b. im allgemeinen um so leichter reagieren, je leichter l. dieselben sind. Von Derivaten des Benzols haben sich bisher die *m*-Dioxyverb. b., also z. B. Resorcin, als hervorragend reaktionsfähig erwiesen. Es hat sich weiter ganz allgemein gezeigt, daß die α -Naphtolderivate mit freier Ortho- oder Metastellung und die β -Naphtolderivate mit freier Metastellung ungemain glatt reagiren, während bei Anwesenheit einer Sulfogruppe in diesen Stellungen nach den seitherigen Beobachtungen weniger gute Resultate erhalten werden. So sind z. B. die *1,2*- und *1,3*-*Naphtolmonosulfosäure*, die *1,3,6*- und *1,3,7*-*Naphtoldisulfosäure*, die *2,4,8*-*Naphtoldisulfosäure* weniger gut zur Darst. der Schwefligsäureester geeignet, während dieselben sehr leicht aus den *1,4*-, *1,5*-, *1,6*-, *2,6*-, *2,8*-*Naphtolmonosulfosäuren*, *1,4,8*-, *1,5,7*-, *2,3,6*-, *2,6,8*-*Naphtoldisulfosäuren*, *1,8,4*-, *2,5,7*-, *2,8,6*-*Dioxy-naphtalinsulfosäuren* etc. erhalten werden können. Auch gewisse Amidonaphtolderivate vermögen in ähnlicher Weise zu reagieren. Diese Ester sind im Vergleich zu den entsprechenden freien Naphtolen und Naphtolderivaten, von welchen sie sich ableiten, in W. sl. Substanzen. Diejenigen der Monoxyverb. b. kombinieren sich nicht mit Diazolsgg., hingegen besitzen die von Dioxynaphtalinen sich ableitenden Ester ein wenn auch wesentlich abgeschwächtes Kombinationsvermögen, so daß anscheinend nur ein Hydroxyl verestert wird. Sie sind im allgemeinen ziemlich beständig gegen die Einw. kochender verd. Salz- oder Schwefelsäure, beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure aber werden sie ebenso wie durch Alkalien, alkal. Erden etc. verseift. Durch Erhitzen mit Ammoniak gehen sie unter Austausch der esterifizierten Hydroxylgruppe gegen den Amidorest in Amine über.

Derartige Ester entstehen nun nach dem Verf. des Patents 126 136 (vergl. nachstehend, S. 1138) gleichfalls, wenn man an Stelle der Hydroxylverb. b. die entsprechenden Amidoverb. b. mit Bisulfit behandelt; z. B. wird der *Schwefligsäurerester der 2-Naphtol-8-sulfosäure* auch durch Behandlung von *2-Naphtylamin-8-sulfosäure* mit Bisulfit erhalten. Die Schwefligsäureester der aromatischen Phenole stellen sonach technisch

äußerst wertvolle Zwischenprodd. dar, indem sie den Übergang sowohl von den Amidoverbb. zu den entsprechenden Oxyverbb. wie auch umgekehrt vermitteln, Beziehungen, die sich etwa durch folgende schematische Darstellung veranschaulichen lassen:



Vermag hiernach sowohl Amid wie Hydroxyl in esterifiziertes Hydroxyl überzugehen, so zeigt die Unters. des Verhaltens der Amidonaphtolderivate, daß bei diesen das Hydroxyl nur dann in Reaktion tritt, wenn die Reaktionsfähigkeit der Amidogruppe durch die Anwesenheit einer substituierenden Gruppe in 2- oder 3-Stellung zur Amidogruppe in 1- oder in 4-Stellung zur Amidogruppe in 2 herabgesetzt ist. Man erhält daher z. B. aus *1,8-Amidonaphtol-3-sulfosäure* deren Schwefligsäureester, hingegen aus *2,5-Amidonaphtol-7-sulfosäure* den Schwefligsäureester der korrespondierenden Disoxyverb. Bei den *Periamidonaphtol-* und *Peridioxy- α -sulfosäuren* tritt diejenige Gruppe am leichtesten in Rk., welche sich in Parastellung zur Sulfo-Gruppe befindet. So entsteht aus der *1,8-Amidonaphtol-5-sulfosäure* der Schwefligsäureester derselben, während die isomere *1,8-Amidonaphtol-4-sulfosäure* den Monoschwefligsäureester der entsprechenden Dioxynaphtalinsulfosäure liefert. Bei dem nicht sulficierten *1,8-Amidonaphtol* verlaufen beide Rkk. gleichzeitig, so daß neben *Dioxynaphtalinmonoschwefligsäureester* auch *Amidonaphtolschwefligsäureester* entsteht. Die Patentschrift beschreibt die Darst. folgender Verbb. nach dem neuen Verfahren: *Resorcinschwefligsäureester*, in W. sll., wird durch Alkalien gespalten, dagegen durch Ammoniak in Amidoverbb. übergeführt.

1,4-Naphtolsulfosäureschwefligsäureester. sll. in W.; sonstige Eigenschaften wie oben angegeben.

1,8-Dioxynaphtalinschwefligsäureester, in W., selbst bei gewöhnlicher Temperatur, ll., zeigt geringeres Kombinationsvermögen als das Dioxynaphtalin.

1,8-Amidonaphtol-3-sulfosäureschwefligsäureester, äußerst ll. in W.

Die *2,5-Amidonaphtol-7-sulfosäure* dagegen geht beim Behandeln mit Bisulfit unter Verlust einer Amidogruppe in den *2,5-Dioxynaphtalin-7-sulfosäureschwefligsäureester* über.

Kl. 12 q. Nr. 125 094 vom 3/1. 99. [30/10. 1901].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., Verfahren zur Darstellung eines Polychlordiamidoanthrachinons. Durch Behandeln von in Eg. oder anderen Lösungsmitteln suspendiertem *1,5-Diamidoanthrachinon* mit Chlor bis zur völligen Lsg. wird ein durch Versetzen der Lsg. mit W. als gelber Nd. abscheidbares Polychlorsubstitutionsprod., das der Hauptmenge nach aus einem *Oktochlordiamidoanthrachinon* besteht, in welchem sehr wahrscheinlich zwei oder alle vier Amidwasserstoffatome durch Chloratome ersetzt sind, erhalten; es läßt sich durch Behandlung mit schwach alkal. oder mit Reduktionsmitteln in chlorärmere Prodd., z. B. in das für die Darst. von Farbstoffen wichtige *Penta-* u. *Tetrachlordiamidoanthrachinon* überführen. In trockenem Zustande stellt das Oktochlordiamidoanthrachinon ein eigelbes Pulver dar, welches in den meisten Lösungsmitteln, wie A., Ä., Bzl., Nitrobenzol, Eg. etc., sll. mit gelber Farbe, in k. konz. Schwefelsäure unl. ist; es zeigt, wie oben erhalten, keinen scharfen F., sintert bei etwa 90° C. u. schm. bei längerem Erhitzen auf 100° C. Bei Verwendung von mit W. nicht mischbaren Lösungsmitteln bei der Darst. des neuen Prod. muß seine Abscheidung natürlich in geeigneter Weise, z. B. durch Abdestillieren des Lösungsmittels, geschehen. Die Darst. des bei gelinder Einw. von Chlor auf *1,5-Diamidoanthrachinon* entstehenden *Tetrachlordiamidoanthrachinons* ist Gegenstand des Patents 104901 (vgl. C. 99. II. 1038).

Kl. 12_q. Nr. 125305 vom 29/7. 1900. [30/10. 1901].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung nahezu geschmackloser Bromtanninverbindungen*. Gemäß Patent 116645 (vgl. C. 1901. I. 1256) werden geschmacklose Bromtanninverb. durch Fällen von Bromtanninlsgg. mit Leimlsgg. erhalten. Verb. ähnlichen Charakters werden erhalten, wenn man das Bromtannin mit Formaldehyd behandelt, wodurch es gleichfalls in schwerl., nahezu geschmacklose, im Darmsaft l. Form übergeführt wird. Wie die mittels Leim oder Eiweiß aus dem Bromtannin gewonnenen unl. Verb. ganz anderen Arzneicharakter besitzen als die nicht bromierten Präparate *Tanokol* u. *Tannalbin*, so wirkt auch die Formaldehyd bromtanninverb. nicht als Antidiarrhoicum, wie z. B. die nach Patent 88082 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. R. 750; C. 96. II. 1016) hergestellte Formaldehydtanninverb., sondern der therapeutische Charakter wird durch den hohen Bromgehalt bestimmt, der das Bromtanninformaldehyd als Ersatz für *Bromalkalien* geeignet macht. Je nach der zur B. des Bromtannins verwendeten Menge Brom erhält man ein *Dibromtanninformaldehyd* (mit 25% Brom) oder ein *Monobromtanninformaldehyd* (mit 12% Brom).

Kl. 12_q. Nr. 126136 vom 13/12. 99. [26/10. 1901].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Schwefligsäureestern von Phenolen*. Wie bereits vorstehend im Auszug des Pat. 115335 (vgl. S. 1136) erwähnt, lassen sich die Schwefligsäureester der Phenole auch aus den entsprechenden aromatischen Amidoverbb. gewinnen. Für die α -Amidoverbb. der Naphtalinreihe ist die Entstehung derartiger Ester, ohne daß deren Natur erkannt worden wäre, in der Patentschrift 109102 (vgl. C. 1900. II. 359) beschrieben worden, während für die β -Amidoverbb. und die Amidoverbb. der Benzolreihe eine solche Umwandlung bisher nicht bekannt geworden ist. Hierbei wurden in der Naphtalinreihe die besten Resultate an denjenigen Aminen beobachtet, deren korrespondierende Hydroxyilverbb. gemäß den Angaben des Patents 115335 (vgl. vorst.) besonders glatt reagieren, und unter den Amidoderivaten der Benzolreihe haben sich nach den bisherigen Erfahrungen auch hier insbesondere *m*-Verb., wie *m*-Phenylendiamin u. *m*-Amidophenole, als reaktionsfähig erwiesen. Die aus den Amidokörpern der Naphtalinreihe entstehenden Ester sind mit den aus den entsprechenden Phenolverb. gebildeten Prodd. identisch. Von dem Verf. des Patents 114974 (vgl. C. 1900. II. 1093), nach welchem β -Naphtylamin und Derivate desselben gleichfalls der Einw. von Sulfiten unterworfen, aber β -Dinaphtylaminverb. erhalten werden, unterscheidet sich das vorliegende Verf. ganz wesentlich bezüglich der Natur der entstehenden Endprodd. Dieser Unterschied ist darauf zurückzuführen, daß die Menge des angewendeten Bisulfits etc. auf den Verlauf der Rk. von bestimmendem Einfluß ist. In dem Verf. des Patents 114974 kommen beschränkte, im Verf. der vorliegenden Erfindung wesentlich größere Mengen Sulfit zur Anwendung, und nur durch diese größeren Mengen Sulfit wird in glatter Weise die B. der Naphtolschwefligsäureester ermöglicht.

Die Patentschrift beschreibt die Darst. des *2,6-Naphtolsulfosäureschwefligsäureesters* aus *2,6-Naphtylaminsulfosäure* mit den aus den Patentschriften 117471 (vergl. C. 1901. I. 349) und 115335 (vergl. vorst.) und der britischen Patentschr. 1387/1900 bekannten Eigenschaften.

2,5,7-Dioxynaphtalinsulfosäureschwefligsäureester aus *2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure*, in W. II. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100–150° wird die als Ausgangsmaterial benutzte Amidonaphtolsulfosäure zurückerhalten.

Wird das *m*-Phenylendiamin der vorherbeschriebenen Rk. (Esterbildung) unterworfen, so wird nur eine der Amidogruppen ausgetauscht, während die andere dem Molekül erhalten bleibt; es erscheint jedoch nicht ausgeschlossen, daß außer der Esterbildung hier noch anderweitige Einw. der schwefligen S. stattfindet. Bei Anwendung von *o*-Amido-*p*-kresol ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{OH} = 1 : 2 : 4$) wird gleichfalls der entsprechende Ester erhalten.

Kl. 22a. Nr. 126133 vom 13/12. 99. [28/10. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 122904 vom 16/11. 99.; vgl. S. 520.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von substantiven Azofarbstoffen aus Thiocarbonyldioxydinaphtylamindisulfosäure. Azofarbstoffe von ganz ähnlichen Eigenschaften wie die des Hauptpatents werden erhalten, wenn man an Stelle der genannten Harnstoffe die entsprechenden Thioharnstoffe mit 1 oder 2 Mol. von Diazoverbb. vereinigt. Diese Thioharnstoffe werden erhalten durch Einw. von Thiophosgen bei Ggw. einer Salzsäure bindenden Substanz auf solche Amidonaphtolsulfosäuren, bei denen sich Hydroxyl und Amidogruppe nicht in Ortho- oder Peristellung zu einander befinden, oder auch, indem man derartige Amidonaphtolsulfosäuren der Einw. von Schwefelkohlenstoff unterwirft. Den neuen Farbstoffen kommt die wertvolle Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle direkt zu färben, in noch höherem Maße zu, als denjenigen des Hauptpatents, sie zeichnen sich vor denselben außerdem durch eine röttere, bezw. blauere Nuance und noch größere Klarheit aus und besitzen ebenfalls eine relativ sehr große Säureechtheit.

Beschrieben sind die einfachen und gemischten Azofarbstoffe aus den gebräuchlichen Azokomponenten und 1 Mol. *Thiocarbonyldioxydinaphtylamindisulfosäure* (aus *2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure* oder *2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure*).

Kl. 22b. Nr. 125575 vom 14/10. 99. [30/10. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Anthragallolsulfosäure. Durch Einw. von schwefliger Säure oder deren Salzen, insbesondere Bisulfit, in der Siedehitze auf das durch Einw. von Brom auf β -Amidoalkarin erhältliche *Bromanthragallo*l wird eine ll. *Anthragallolsulfosäure* erhalten, die durch Erhitzen mit Schwefelsäure die Sulfogruppe abgespaltet, deren Natriumsalz, durch Aussalzen der Säurelsg. gewonnen, nach dem Umkrystallisieren aus h. W. feine gelbrote Nadeln bildet, die beim Trocknen wahrscheinlich infolge Krystallwasserverlustes eine rötlich gelbe Farbe annehmen. Die Farbe der wss. Lsg. ist rotbraun und schlägt auf Zusatz von Säuren in hellgelb um. In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper mit gelbroter, in Natronlauge mit olivgrüner Farbe. Chromgebeizte Wolle wird in braunen, ungebeizte in hellgelben Tönen angefärbt.

Kl. 29b. Nr. 125392 vom 1/2. 1901. [1/11. 1901].

Hugo Richter, Berlin, Denitrierverfahren für verarbeitete Nitrocellulose Die Denitrierung geschieht durch Behandlung der Nitrocellulose in saurer Lsg. mit den Salzen der niederen Oxydationsstufe eines Metalls, welches auch höhere Oxydationsstufen bildet; als solches hat sich namentlich *Cuprochlorid* und *Cuprooxychlorid* in saurer (Salzsäure-) Lsg. bewährt. Außer diesen sind auch *Ferro-*, *Mangano-*, *Chromo-*, *Stibio-*, *Stanno-*, *Quecksilberoxydul-* und *Kobaltosalze*, sowie die *Ferro-* oder *Metallocyanverbb.* verwendbar. Vorteilhaft werden bei der Denitrierung Quellungsmittel der Nitrocellulose, z. B. A., Äther, neutrale und saure Ester, Ketone, indifferente KW-stoffe und deren Derivate (Chlor-, Nitro- und Amidoverbb.) Glycerin, Epichlorhydrin, Terpentin, Kautschuklsgg., Leim (besonders Fischleim) u. dergl. hinzugenommen. Zwecks Lsg. der angewandten Salze, z. B. der Cuprosalze, können bei der Rk. auch Zusätze von Alkalibiosulfat, Ammonsulfat, Chloralkali-, Erdalkalichloriden, Eisen-, Zink- und Manganchlorid gemacht werden. Die bei der Reduktion entwickelten Stickstoffverbb., namentlich das Stickstoffoxyd, bleichen die regenerierte Cellulose u. können quantitativ, z. B. durch Einw. von Permanganat oder Wasserstoffsuperoxyd wiedergewonnen werden. Ebenso können die Reduktionsmittel (z. B. die Cuprosalze) durch Reduktion der gebildeten höheren Oxydsalze (z. B. aus den gebildeten Cuprisalzen mittels Kochsalz- und Schwefeldioxydzusatz) regeneriert werden.

Kl. 39b. Nr. 125314 vom 12/9. 1900. [30/10. 1901].

August Foelsing, Charlottenburg, Verfahren zur Herstellung von Kautschuk-

und Guttaperchaersatzmitteln. Kautschuk-, bezw. Guttaperchaersatz auch *Linoleummasse* werden erhalten, wenn man Öle (*Eläococca-*, *Ricinus-*, *Sesam-*, *Hanf-*, *Lein-*, *Baumwollsamennöl* oder ähnliche Öle) oder Fisch- oder Robbenthran unter Zusatz von geringen Mengen S. der elektrolytischen Oxydation durch einen Strom von niedriger Spannung, aber hoher Stromstärke bis zur vollständigen Erstarrung unterwirft.

Kl. 39b. Nr. 125316 vom 6/11. 1900. [1/11. 1901].

Rosa Paulitschky u. Floris Wüste, Wien, *Verfahren zur Herstellung einer Kautschukmasse*. Zerfasertes Leder, sowie in dem Wurzelsafte der Landolphiapflanze oder in einer Lsg. von Kautschuk in Öl gekochte Korkstückchen und Abfallkautschukstückchen u. Asbest werden in eine Lsg. von Kautschuk in Leinöl eingebracht; das Ganze wird innig gemengt, in beliebiger bekannter Weise (z. B. mit Hilfe von Kalandern mit verstellbaren, heizbaren Walzen) in die gewünschte Form gebracht und z. B. durch Eintauchen in mit Schwefelkohlenstoff verdünntem Schwefelchlorür vulkanisiert.

Kl. 48a. Nr. 125404 vom 2/8. 99. [1/11. 1901].

Friedrich Darmstädter, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung festhaftender, glatter, galvanischer Überzüge*. Der Bäderlauge werden solche feste oder fl., einen chemischen Einfluß nicht ausübende Körper, wie Sand, Bimsstein, Ziegelstückchen oder -mehl, Holzstückchen oder -mehl, Haare, Spreu, Häcksel, sowie Salze (Kochsalz), die sich zwar in W. lösen, mit denen aber der Elektrolyt bereits gesättigt ist, zugesetzt, die geeignet sind, bei hinreichend starker Bewegung des Elektrolyten durch Anstossen an die Kathoden die an denselben sich ansetzenden Wasserstoffbläschen zu beseitigen, sowie die Ndd. zu glätten.

Kl. 78c. Nr. 125098 vom 8/2. 99. [30/10. 1901].

Karl Pflug, Terdobbiato, Prefso Vespolate (Ital.), *Verfahren zur Herstellung von rauchschwachem Schießpulver*. Das neue *Schießpulver* ist gekennzeichnet durch einen Zusatz von *Dinitrosophatin* zu *gelatinierter Nitrocellulose* oder zu letzterer in Verb. mit *Nitroglycerin*, wodurch die Verbrennungswärme herabgemindert werden soll, ohne daß wie bei Verwendung von Mononitroprodd. das Pulver zu träge wird oder zu viel Rauch und Mündungsflamme verursacht, oder der Gasdruck unzulässig hoch wird, wie dies bei Verwendung der höher nitrierten KW-stoffe der Fall ist. Mit der Abnahme der Verbrennungswärme vermindert sich aber auch die Erwärmung und Abnutzung der Schußwaffen. Im umgekehrten Verhältnis aber steigt der Wert des Schießpulvers.

Kl. 78c. Nr. 125100 vom 27/6. 1900. [28/10. 1901].

John Baptiste Bernadou, Philadelphia, *Verfahren zur Herstellung eines rauchlosen Schießpulvers*. Um den Wassergehalt, den bei der Gelatinierung von Nitrocellulose mittels *Ätheralkohols* das Kolloid stets erhält und der schlecht beseitigt werden kann, zu vermeiden, wird nach vorliegender Erfindung nicht Ätheralkohol, sondern wasserfreier *Äther* zur Gelatinierung der Nitrocellulose bei der Herstellung rauchlosen Schießpulvers verwendet. Es hat sich nämlich ergeben, daß Äther, der bei gewöhnlicher Temperatur bekanntlich ätheralkohollösliche Nitrocellulose nicht löst, dies bei der Temperatur des gefrierenden W. oder bei noch niedriger Temperatur thut und die Nitrocellulose in eine teigige, breiartige M. verwandelt. Sollte eine Nitrocellulose der Gelatinierung auf diese Weise mehr Widerstand leisten, so genügt zu dessen Beseitigung ein geringer Zusatz (bis zu 5%) Alkohol.