

Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Biron, *Zur Frage der sekundären Reaktionen in der Gaskette von Grove*. Vf. weist auf die früheren Beobachtungen von DUDLEY (Journ. Americ. Chem. Soc. 15. 272; C. 93. II. 749) u. MALLETT (S. 19) hin, daß sich mit Sauerstoff gesättigtes Platinschwarz in HCl löst. Diese Erscheinung sieht er als Ursache der anomalen Werte an, welche SMALE (Z. physik. Ch. 14. 577) bei der Messung der elektromotorischen Kraft der Sauerstoffplatinelektrode in Salzsäure erhielt. Zur Bekräftigung dieser Ansicht werden vom Vf. eigene Potentialmessungen angeführt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 474—80. 18/10. [26/9.] St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

Alfred Coehn, *Über kathodische Polarisation und Bildung von Legierungen*. Nach Versuchen von Karl Dannenberg. Wenn man die Spannung aufsucht, bei der ein Metall eben aus einer Lsg. abgeschieden wird, beobachtet man verschiedene Werte bei Anwendung verschiedener Kathoden. Das liegt daran, daß gewisse Kathodenmetalle mit dem abgeschiedenen Metall Verbb. geben und dadurch die Entladungsspannung erniedrigen, indem die B. der Metallverb. depolarisierend wirkt. Messungen der Entladungsspannung an verschiedenen Metallen konnten deshalb Aufschluß geben, welche Metalle besonders leicht miteinander Legierungen geben. Die Beobachtungen stehen mit dem, was sonst von dem Verhalten der einzelnen Metalle gegen einander bekannt ist, im besten Einklang. Die Entladungsspannung von Zink ist an Kupfer, Gold und Silber dieselbe. Sie ist an Platin niedriger, an Quecksilber noch niedriger, entsprechend der leichten B. von Legierungen des Zinks mit diesen Metallen. Kadmium wird an Gold und Platin mit gleicher Spannung abgeschieden, also anscheinend ohne B. von Verbb. und ohne Depolarisation. An Quecksilber ist die Entladungsspannung tiefer. Eisen, welches sich mit Quecksilber nicht amalgamiert, erfährt an diesem Metall auch keine Erniedrigung seiner Entladungsspannung. Kupfer zeigt sowohl an Gold und Platin wie an Quecksilber zwei Entladungspunkte, die der Vf. in Übereinstimmung mit BOSE auf die Entladung der Cupro- und der Cupriionen zurückführt. Der Unterschied beträgt an Gold und Platin 0,12, an Quecksilber 0,08 Volt. Eine Depolarisation tritt nur an Quecksilber ein. Der Entladungspunkt des Silbers ist an Platin und Palladium der gleiche. Gold depolarisiert das Silber. Quecksilber zeigt an demselben Metall bei Elektrolyse einer Merkurinitratlsg. zwei Knickpunkte, die ebenfalls auf Entladung der ein- und zweiwertigen Ionen bei verschiedenen Spannungen zurückgeführt werden. Die Depolarisation durch Quecksilber beträgt bei der Abscheidung von:

Zn	Cd	Ag	Cu	Fe
0,15	0,12	0,09	0,08	0,02 Volt.

Die Entladungsspannung des Wasserstoffs wird nur durch Palladium erniedrigt. An anderen Metallen ist im Gegenteil für die Abscheidung eine Überspannung nötig, die ursächlich wohl mit der von CASPARI beobachteten Überspannung zusammenfällt, aber niedriger liegt als diese. CASPARI beobachtete die Spannung, bei der die

ersten Wasserstoffblasen sichtbar werden, der Vf. diejenige, bei welcher die Entladung an dem Anwachsen der Stromstärke erkennbar wird. Die Reihenfolge ist dieselbe wie bei CASPARI; die Werte sind:

Pd	Pt	Fe	Au	Ag	Ni	Cu	Al	Pb	Hg
-0,26	±0	+0,03	+0,05	+0,07	+0,14	+0,19	+0,27	+0,36	+0,44

Die Zers. von Kalilauge an Silber, Kupfer, Gold und Platin ergab das Auftreten der zwei schon von GLASER beobachteten Knickpunkte; diese liegen immer um 0,22 bis 0,24 Volt auseinander. An Quecksilber ist nur ein Entladungspunkt deutlich. Der erste Knickpunkt entspricht der Entladung des Wasserstoffs. Der zweite wahrscheinlich der einer Verb. KH_2 , bei deren B. sich also Kalium u. Wasserstoff gegenseitig depolarisieren. Die Formel dieser Verb. läßt sich aus der Änderung ihres Entladungspunktes bei Variation der Kalium- und der Wasserstoffionen in der Lsg. erschließen. Auch bei der Elektrolyse von Chlorammoniumlsgg. wurde ein Entladungspunkt beobachtet, der auf die B. einer dem KH_2 entsprechenden Ammoniumwasserstoffverb. zu deuten ist. Das ist zusammen mit der früheren Unters. des Vf.'s (Z. anorg. Ch. 25. 430; C. 1900. I. 247) ein fernerer Beweis für die metallische Natur des Ammoniums. (Z. physik. Ch. 38. 609—29. 18/10. Göttingen.) BODLÄNDER.

Wl. Kistiakowski, *Untersuchung über Elektrochemie der Doppelsalze*. Neben einer Besprechung neuerer elektrochemischer Theorien giebt Vf. in der Einleitung eine Neuberechnung der Einzelpotentiale der Alkalien und alkal. Erden, und zwar aus der Bildungswärme verd. wss. Halogensalze. Vf. bezieht die Potentiale auf die Wasserstoffelektrode in normaler Lsg., die Spannung derselben gleich 0 gesetzt. Die Zahlen weichen von den Berechnungsergebnissen WILSMORES (Z. physik. Ch. 35. 318; C. 1900. II. 1170) ab. — Im experimentellen Teil untersucht Vf. das Temperatur- und Konzentrationsgebiet für die B. der Doppelsalze, welche aus AgJ und wss. AgNO_3 -Lsg. entstehen (vgl. HELLWIG, Z. anorg. Ch. 25. 117; C. 1900. II. 715), u. giebt darauf basierende Darstellungsmethoden von $\text{Ag}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ u. Ag_2JNO_3 . Letzteres Salz ist äußerst lichtempfindlich und wird demnächst näher beschrieben werden.

Im Verlaufe der Arbeit sind vom Vf. zwei neue Methoden ausgearbeitet worden. Die eine bezieht sich auf den *Nachweis von Alkalispuren* im AgJ mittels Chromoxyd, welches beim Glühen im Tiegel durch die Temperatur einer Bunsenflamme nur in Ggw. von Alkalien zu Chromsäure oxydiert wird. Die Rk. vollzieht sich besser in Ggw. eines Katalysators, z. B. molekulares Ag. Die zweite Methode giebt eine *Titrationmethode von AgNO_3 neben AgJ mittels Rhodanammonium*. (Schluß folgt.) (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 480—96. 17/10. St. Petersburg. Chem. Univ.-Lab.) DAUGE.

G. Oddo, *Bestimmung des Molekulargewichts mit der ebullioskopischen Methode in flüchtigen Substanzen. Verhalten des Jods und einiger anorganischer Chloranhydride*. (IV. Mitteilung, vgl. ODDO u. SERRA, Gaz. chim. ital. 29. II. 318. 330 u. 343; C. 99. II. 1090. 1091 u. 1092.) Aus der nun abgeschlossenen Reihe von Arbeiten zieht Vf. die folgenden Schlüsse: 1. In sd. CS_2 , Bzl. u. A. ist das *Jodmolekül* zweiatomig, in Chlf. und CCl_4 existieren neben den zweiatomigen auch vieratomige *Jodmoleküle*. 2. Eine ähnliche Eigenschaft zeigen einige anorganische Chloranhydride, nämlich die Tendenz, sich in einigen sd. Mitteln zu polymerisieren. Dies geschieht hauptsächlich mit POCl_3 in Bzl. und CCl_4 , weniger mit SOCl_2 in Chlf., mit POBr_3 und PSCl_3 in Bzl., sehr wenig mit SCl_2 in Bzl. und CCl_4 . Kryoskopisch sind alle diese Anhydride in Bzl. einatomig. 3. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NHPOCl}_2$ zeigt in Bzl. Neigung zur Polymerisation, während $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{POCl}_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PO}$ in sd. Bzl. einfaches Molekül zeigen. 4. *Schwefel* ist achtatomig in sd. CCl_4 . 5. PCl_5 zeigt einfaches Molekül in sd. CCl_4 .

6. JCl und JCl_3 erniedrigen den Kp. des CCl_4 , statt ihn zu erhöhen, weil sie dissoziieren. (Gaz. chim. ital. 31. II. 222—43. [4/8.] Cagliari. Univ. Inst. di Chim. Gen.)

FROMM.

A. Schükarew, *Zur Thermodynamik der konzentrierten Lösungen*. Es wurden für den numerischen Wert des chemischen Potentials, welchen GIBBS nur für verdünnte Lsgg. abgeleitet hatte, für alle Konzentrationen unter gewissen Beschränkungen gültige Formeln entwickelt. Es ergibt sich aus ihnen für die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln die Beziehung:

$$\frac{(c-a)c'}{(c'-a')c} = \text{konst.}$$

Darin bedeuten a und a' die Löslichkeiten des verteilten Stoffes in den beiden reinen Lösungsmitteln, c und c' die Konzentrationen in den im Gleichgewicht miteinander stehenden nicht mischbaren Schichten. Diese Formel tritt an Stelle der nicht streng gültigen Formel $c' : c = \text{konst.}$ von BERTHELOT. Sie wurde mit gutem Erfolge geprüft an den Verss. von JAKOWKIN über die Verteilung von Jod zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff, zwischen Wasser und Bromoform, Wasser u. Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Lösungen von Jodkalium, Jodlithium, Jodnatrium und Jodwasserstoff; ferner an den Verss. über die Verteilung von Brom zwischen Schwefelkohlenstoff und Bromkaliumlsgg. Die in dem letzteren Fall nicht bekannte Grenze der Löslichkeit von Brom in Schwefelkohlenstoff (die Fl. sind unbegrenzt mischbar) ergibt sich aus den Verss. als zusammenfallend mit der Konzentration des Broms im reinen flüssigen Zustande. Auch die Verss. von KÜSTER über die Verteilung von Äther zwischen Wasser und Kautschuk, von β -Naphtol zwischen Wasser und Naphtalin, sowie die Verss. von SCHMIDT über die Verteilung von Chlorkalium zwischen Wasser und Kieselsäurehydrat und von Methylengrün zwischen Wasser und Seide lassen sich durch die Formel ausdrücken. Es tritt, wenn eines der Lösungsmittel fest ist, an Stelle der Löslichkeitswerte a und a' die Konzentration in einem bestimmten Paar.

Auch für die Geschwindigkeit der Lösungsvorgänge hat der Verfasser aus dem chemischen Potential schon früher eine Formel abgeleitet, die mit der gleichzeitig von NOYES und WHITNEY entwickelten (Z. physik. Ch. 23. 689; C. 97. II. 694) zusammenfällt. Sie wurde an eigenen Verss. des Vf.'s über die Lösungsgeschwindigkeit von Rohrzucker und Steinsalz geprüft. Ähnliche Beziehungen gelten für die Diffusionsgeschwindigkeit, deren Prüfung an der Diffusion von Jod in Jodkaliumlsgg. erfolgte. Es wurde endlich für die Löslichkeitsbeeinflussung eines Stoffes durch große Mengen eines anderen Stoffes die Formel entwickelt:

$$\frac{c_1 - c_{10}}{c_{20} - c_2} = \text{konstant,}$$

wo c_1 und c_2 die Konzentrationen der beiden Stoffe in beliebigen gemeinsamen für den einen Stoff gesättigten Lösungen bedeuten, c_{10} u. c_{20} die Löslichkeiten in einer zum Vergleich dienenden gemeinsamen Lsg. Diese Formel wurde geprüft an Verss. des Vf.'s über die Löslichkeiten von:

Bodenkörper:	KNO_3	K_2CrO_4	KBr	K_2CrO_4	KCl	KCl
In Ggw. von	KBr	KBr	K_2CrO_4	KCl	K_2CrO_4	NH_4Cl
Bodenkörper:	NH_4Cl	KCl	KNO_3	KHCO_3	KNO_3	
In Ggw. von	KCl	NaCl	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	KCl	KCl	

(Z. physik. Ch. 38. 543—60. 18/10. Moskau.)

BODLÄNDER.

Stefan Bugarszky, *Über die Geschwindigkeit der Einwirkung von Brom auf Äthylalkohol. I. Mitteilung. Versuche bei konstanter Temperatur*. Während bei

höherer Temperatur Brom auf Äthylalkohol stürmisch und unter B. von sehr zahlreichen Prodd. einwirkt, kann bei 25° die Rk. in ihrem zeitlichen Verlauf verfolgt werden. Sie erfolgt dann nur unter B. von Äthylacetat u. Bromwasserstoff nach der Gleichung:



Wenn man Äthylalkohol mit W. vermischt im großen Überschuss auf Brom einwirken läßt, ist die Rk. monomolekular, d. h. der jeweilig vorhandenen Bromkonzentration ist die Geschwindigkeit proportional. Der bei der Rk. entstehende Bromwasserstoff wirkt aber störend, weil er einen Teil des Broms unter B. der Verb. HBr_3 wegfängt. Ist dc_1 die in der Zeit dt verbrauchte Menge Brom, so gilt:

$$\frac{-dc_1}{dt} = kc.$$

c , die Konzentration des freien Broms, ist nach dem Massenwirkungsgesetz von der in jedem Moment vorhandenen Menge Bromwasserstoff abhängig:

$$c = K \frac{c_{HBr_3}}{c_{HBr}}.$$

Es läßt sich die Differenzialgleichung integrieren. Der Wert von k erwies sich thatsächlich konstant, und zwar = 0,1052 bei 25°, wenn t in Minuten gezählt ist, während K den Wert 0,00441 besitzt. Wenn man der in Reaktion tretenden Lsg. Bromide zusetzt, so wirken sie wie Bromwasserstoff, da nur die Bromionen die Brommoleküle addieren. Quecksilberbromid addiert die Bromionen und verhindert sie dadurch, Brommoleküle wegzufangen. Wenn man der Lsg. Quecksilberbromid zusetzt, verläuft die Rk. deshalb nach dem einfachen Typus der monomolekularen Rkk. (Z. physik. Ch. 38. 561—601. 18/10.)

BODLÄNDER.

Karl Drucker, *Die Dissociationsverhältnisse ternärer Elektrolyte*. Der Vf. entwickelt Gleichungen, die man, wenn das Massenwirkungsgesetz Geltung hätte, wenn man die Komplexe, die sich in Lsgg. bilden können, kennen würde, und wenn man die Konzentration der einfachen Ionen eines ein- und zweiwertigen Salzes kennen würde, an Versuchsergebnissen prüfen könnte. Wenn ein Salz vom Typus AB_2 keine komplexen Ionen AB (oder AB_3 , oder AB_4 , etc. Referent) bildet, könnte man A direkt aus der Differenz der analytischen und der osmotischen Gesamtkonzentration berechnen. Für 0,1 n. Schwefelsäure stimmt der aus der Leitfähigkeit berechnete Wert von α mit dem aus der Gefrierpunktserniedrigung erhaltenen gut überein; bei Oxalsäure besteht keine Übereinstimmung. Der Vf. schließt, daß Schwefelsäure direkt in SO_4 - u. H-Ionen dissociiert sei u. nicht Ionen HSO_4 gebe. (Z. physik. Ch. 38. 602—8. Breslau. 18/10.)

BODLÄNDER.

Paul Rohland, *Reaktionsfähigkeit und Temperatur*. Es ist keine allgemein gültige Regel, daß alle Stoffe bei höherer Temperatur eine größere Reaktionsfähigkeit besitzen, als bei niedrigerer, während die Geschwindigkeit, mit welcher sich chemische Prozesse vollziehen, stets mit wachsender Temperatur zunimmt. Es besteht vielmehr sowohl bei sehr hoher wie bei sehr tiefer Temperatur ein Stadium der Reaktionsunfähigkeit, ein inaktiver Zustand. Aber nicht nur eine Verb. als solche kann einen größeren oder kleineren Grad von Reaktionsfähigkeit besitzen, es können auch Bestandteile derselben, z. B. Radikale einer organischen Verb., diese Eigenschaft annehmen. Die Reaktionsunfähigkeit einer Verb. wird durch das Nichtvorhandensein elektrolytischer Dissociation veranlaßt.

Vf. bespricht weiter das eigenartige Verhalten des *Calciumoxyds* und *Calciumsul'ats*. Die Tendenz des CaO , zu reagieren, nimmt mit wachsender Temperatur ab,

ein Umstand, welcher bei der Brenntemperatur des Portlandcements Beachtung verdient. Gips hat, bei 120° erhitzt, die Fähigkeit zur Hydrationsrk. am stärksten, wird bei 200—300° tot gebrannt und gewinnt seine Fähigkeit erst bei 400 bis 500° wieder.

Die Wirkungen von W. und Licht auf die Reaktionsfähigkeit sind in manchen Fällen identisch, z. B. bei Chlor und Wasserstoff, andererseits werden durch das Licht, namentlich durch die ultravioletten Strahlen desselben, viele andere, höchst wichtige photochemische Prozesse ausgelöst, welche durch keine Temperaturverschiebung hervorgerufen werden können. (Chem.-Ztg. 25. 930—32. 23/10.) Woy.

Hugo Ditz und B. H. Margosches, *Über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration bei der Einwirkung der Halogenate, speziell des Jodats auf die Halogenide*. Die Vf. berichten über Vorverss. zur Trennung der Halogene durch Oxydation der Halogenwasserstoffe durch Jodat, Bromat oder Chlorat in Ggw. wechselnder Mengen von SS. Bei der Einw. von Essigsäure in Ggw. von Acetat auf eine Lsg. von Jodid u. überschüssigem Jodat ergab sich ein Verlust an maßanalytisch nachweisbarem Jod. Die Vf. halten es für wahrscheinlich, daß das freie Jod bei Ggw. von Jodat auf Essigsäure etwa unter B. von Jodessigsäure einwirkt. Es wurde ferner der Einfluß schwacher SS. auf Jodatjodidgemische untersucht, so von Kohlensäure, Borsäure, Carbonsäure, Pikrinsäure. Borsäure wirkt nicht ein, wohl aber nach Zusatz von Glycerin oder Dextrose. Weitere Verss. beziehen sich auf das Verhalten von Jodat gegen Jodid und Bromid in gemeinsamer Lsg. in Ggw. von Essigsäure, sowie auf die Oxydationsgeschwindigkeiten von Bromaten u. Chloraten gegenüber Jodiden, Bromiden und Chloriden in Ggw. verschiedener Säuremengen. (Z. f. angew. Ch. 14. 1082—91. Brünn. Technische Hochschule. BODLÄNDER.

Berthelot, *Versuche über einige durch das Radium hervorgerufene chemische Reaktionen*. Eine von CURIE erhaltene Probe von Radiumchlorid wurde benutzt, um die Einw. der Strahlen auf einige Rkk. zu prüfen. Dabei befand sich die Probe in einem zugeschmolzenen Glasrohr, das noch mit einem zweiten umgeben war, so daß die Strahlen nur durch zwei, zuweilen durch drei Glaswände auf die untersuchten Stoffe wirken konnten. Es ist möglich, daß dabei einige besonders wirksame Arten der Radiumstrahlen unwirksam werden. Die Einw. erfolgte immer im Dunkeln. *Jodpentoxyd* wurde wie durch Licht durch die Radiumstrahlen in Jod u. Sauerstoff gespalten. Die Rk. ist endotherm, so daß also hier durch die Strahlen chemische Energie geliefert wurde. Dasselbe gilt für die gleichfalls durch Radiumstrahlen bewirkte Gelbfärbung der *Salpetersäure*. Dagegen wurde durch die Strahlen die Umwandlung des rhombischen *Schwefels* in unl. Schwefel, welcher exotherm ist u. durch Licht hervorgerufen wird, in Schwefelkohlenstofflsg. nicht bewirkt. *Acetylen* wird zwar nicht durch Licht, wohl aber durch Effluven exotherm polymerisiert. Radiumstrahlen sind wirkungslos. *Oxalsäure*, die schon im diffusen Licht durch Sauerstoff oxydiert wird, erleidet unter der Einw. der Radiumstrahlen keine Veränderung. Das *Glas*, in dem sich das Präparat befand, wurde geschwärzt. Das scheint eine durch das Radium bewirkte endotherme Rk. zu sein, die Reduktion des Bleies. Neben dieser bekannten beobachtete der Vf. als neue Radiumfärbung die Violett- oder violette Färbung des Glases in der Nähe der geschwärzten Stellen. Sie scheint auf einer B. eines höheren Manganoxys, also einer exothermen Rk. zu beruhen. Es ist möglich, daß die Reduktion des Bleies u. die Superoxydbildung des Mangans in einer Rk. erfolgten, so daß also die Radiumstrahlen diese Sauerstoffwanderung bewirkten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 659—64. [28/10.*]) BODLÄNDER.

de Forcrand, *Minimalwerte der gesamten Verbindungswärme Q*. In seiner früheren Mitteilung (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 879; C. 1901. I. 1032) hat der

Vf. gezeigt, daß die molekulare Dissociationswärme Q sich aus der eigentlichen Dissociationswärme q und der Schmelz- und der Verdampfungswärme L und S zusammensetzt, und daß sie, geteilt durch die absolute Temperatur des Punktes, bei welchem der Dissociationsdruck 760 mm ist, = 30 ist. Den gleichen Wert giebt nach der Erweiterung der TROUON'schen Regel auch die Summe von molekularer Schmelz- und Verdampfungswärme, dividiert durch die absolute Verdampfungstemperatur. Daraus ergibt sich, daß die wahre Dissociationswärme $q = Q - (L + S) = 30 \theta$ sein muß, wo θ die Differenz zwischen der Dissociations- und der Verdampfungstemperatur ist, bei Chlorsilberammoniak also die Differenz zwischen dem Kp. des fl. Ammoniaks u. der Temperatur, bei welcher der Dissociationsdruck des Chlorsilberammoniaks 760 mm beträgt. Die für einige nicht polymerisierte Stoffe danach berechneten Summen von Schmelz- und Verdampfungswärmen stimmen mit den beobachteten Werten gut überein. Wo die gesamte Dissociationswärme der Summe von Schmelz- u. Verdampfungswärme nahe gleich ist, muß auch die Dissociationstemperatur dem Kp. nahe sein u. umgekehrt. Auch dies wird durch die Beobachtungen bestätigt. Der Wert $L + S$ muß der untere Grenzwert für die totale Verbindungswärme sein, da immer die Dissociationstemperatur T' höher sein muß, als T , der Kp., und $\frac{L + S + q}{T'} = \frac{L + S}{T} = 30$ ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 681—84.

[28/10.*.]

BODLÄNDER.

A. Hantzsch und August Vagt, *Über den Zustand gelöster Stoffe auf Grund von Verteilungsversuchen*. Es wurde die Verteilung von Stoffen zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln bei wechselnden Temperaturen und wechselnden Konzentrationen untersucht. Das Verteilungsverhältnis war in manchen Fällen von der Temperatur fast unabhängig, in anderen änderte es sich stark. Wenn das eine Lösungsmittel Wasser oder ein Körper vom Wassertypus ist, z. B. Glycerin, kommt die Unregelmäßigkeit, d. h. die Änderung des Verteilungsverhältnisses mit der Temperatur auf Rechnung des Wassers, resp. des Glycerins. Das geht daraus hervor, daß das Verteilungsverhältnis des gleichen Stoffes zwischen dem zweiten und einem dritten Lösungsmittel, z. B. Luft, in solchen Fällen mit der Temperatur sich nicht änderte. Die Vf. glauben, daß da, wo eine Änderung des Verteilungsverhältnisses hervortritt, dies nur auf der B. von Hydraten oder analogen Körpern beruhen könne. Die Farben der Jodlsgg. unterstützen diese Annahme. In Wasser, Glycerin, Äther ist wahrscheinlich das Jod ganz oder zum Teil in Form von Hydraten, resp. Glyceraten, Ätheraten vorhanden, wie aus der Veränderlichkeit der Verteilungsverhältnisse gegen Chloroform folgt. In letzterem ist das Jod dagegen wahrscheinlich in unverbundener Form vorhanden. Dem entspricht es, daß die Chloroformlösung violett, die anderen Lsgg. braun sind. Ein mit der Temperatur nicht stark verändertes Verteilungsverhältnis zeigen Quecksilberchlorid gegen Wasser und Toluol, Blausäure gegen Wasser und Benzol, Äthylencyanid gegen W. und Chlf., Aceton gegen W. und Toluol, Formaldehyd gegen W. und Ä., Chloralhydrat gegen W. und Ä. und W. u. Toluol. Dagegen verschiebt sich bei Steigerung der Temperatur das Verteilungsverhältnis stark zu Ungunsten der wss. Phase bei der Verteilung von Trimethylamin und Triäthylamin zwischen Wasser und Toluol, und von Pyridin u. Collidin zwischen W. und Toluol, wiewohl bei der Berechnung der Dissociationsgrad immer in Betracht gezogen wurde. Ammoniak hat ein mit der Temperatur wenig veränderliches Verteilungsverhältnis zwischen Toluol und Luft. Die Verteilung des Broms zwischen W. und Luft ändert sich mit der Temperatur sehr stark, und zwar wie bei den Aminen nach einer hyperbelähnlichen Kurve. Während man bei den Aminen an den Zerfall von Ammoniumhydroxyden als Ursache der Abnahme der Löslichkeit bei steigender Temperatur denken könnte, fällt bei Brom die Annahme von

Hydroxyden weg, und es bleibt nur die Annahme von reinen Hydraten. Das Verteilungsverhältnis von Jod zwischen Glycerin oder Glycerinwassergemischen und Chlf. ändert sich stark mit der Temperatur. Ungeändert bleibt das Verteilungsverhältnis zwischen zwei braunen Lsgg. des Joda, denen in Glycerin und in Ä. Das Verteilungsverhältnis der Kohlensäure zwischen W. und Luft ändert sich stark mit der Temperatur wegen des Zerfalls von Hydraten; das zwischen Toluol u. Luft nur wenig. Eisenrhodanid und Chromrhodanid verhalten sich von den übrigen untersuchten Stoffen verschieden, insofern sie bei steigender Temperatur mehr in das W. als in den Ä. übergehen. Das liegt wahrscheinlich daran, daß es hier der Ä. ist, der eine Molekülverb. mit dem gelösten Stoff bildet, welche bei steigender Temperatur immer mehr zerfällt.

Auch bei konstanter Temperatur ist das Verteilungsverhältnis nicht immer konstant, sondern zuweilen mit der Konzentration veränderlich. Das glauben die Vff. ebenfalls auf die B. von Hydraten oder ähnlichen Verb. zurückführen zu können. Ein konstantes Verteilungsverhältnis zeigen bei wechselnder Konzentration u. gleich bleibender Temperatur Quecksilberchlorid zwischen W. u. Toluol, u. Brom zwischen W. und Luft. Dagegen nimmt die Konzentration von Jod in der Chloroformschicht schneller zu als in einer damit im Gleichgewicht befindlichen Glycerinschicht. Geringer, aber auch bei Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociation deutlich, ist die Inkonstanz des Verteilungsverhältnisses von Trimethylamin, Triäthylamin und Pyridin zwischen W. u. Toluol. Äußerst groß ist, wohl infolge der Hydrolyse, der Einfluß der Konzentration auf das Verteilungsverhältnis von Eisenrhodanid zwischen W. und Ä.

Einen auffallend großen Einfluß auf die Verdrängung aus der wss. Phase bei konstanter Temperatur üben, wie HANTZSCH und SEBALDT (Z. physik. Ch. 30. 258; C. 99. II. 1011) u. GAUS (Z. anorg. Ch. 25. 236; C. 1900. II. 1057) gezeigt haben, Zusätze von starken Basen zu Ammoniak u. Aminen aus, einen Einfluß, der durch die Zurückdrängung der Dissociation allein nicht erklärt werden kann. Die Vff. umschreiben diese Erscheinung dadurch, daß sie den Hydroxylionen eine spezifische spaltende Wirkung auf die undissoziierten Ammoniumhydroxymoleküle $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$ im Gegensatz zu den Hydraten $\text{NH}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ zuschreiben. Analoge spezifische Wirkungen von Zusätzen wurden in anderen Fällen nicht beobachtet. Geprüft wurde der Einfluß von KCl, HCl und KOH auf die Verteilung von Äthylencyanid zwischen W. u. Chlf., von KCl u. HCl auf die Verteilung von Blausäure zwischen W. und Bzl., von KCl und H_2SO_4 auf die Verteilung von Essigsäure zwischen W. Ä., von Schwefelsäure auf die Verteilung von CO_2 zwischen W. und Luft und von Monochloressigsäure zwischen W. u. Ä., sowie von Salpetersäure auf die Verteilung von Eisenrhodanid zwischen W. u. Ä. (Z. physik. Ch. 38. 705—42. [1/11.]) BODL.

Franz Goldschmidt, *Physikalisch-chemische Studien an wässerigen Ammoniaklösungen (Berichtigung)*. In dem Referat auf S. 1033—34 sind einige Punkte richtig zu stellen. Das im II. Teil der Arbeit studierte Zurückbleiben der Leitfähigkeit von Gemischen hinter der berechneten Größe interpretiert Vf. nicht als eine Beeinflussung, welche das NH_3 erfährt, sondern als eine Einbusse, welche die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen des Neutralsalzes — wohl durch die viskositäts erhöhende Wirkung des NH_3 — erleiden. In diesem Sinne sind die Leitfähigkeitsabnahmen in Prozenten der Neutralsalzeleitfähigkeit berechnet. Auf S. 1034 Zeile 3 ist demgemäß zu lesen: K' wurde am schwächsten beeinflusst. Als auffällige Erscheinung beim Tetramethylammoniumchlorid ist nicht ein außergewöhnlich großer Rückgang der Leitfähigkeit zu bezeichnen, sondern der Umstand, daß dieses Salz trotz der Stärke der ihm zu Grunde liegenden Basis überhaupt eine merkliche isohydrische

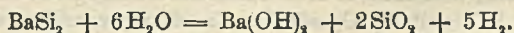
Beeinflussung erfährt, statt sich wie das Chlorid des in seiner Stärke analogen Kaliums zu verhalten. Auf S. 1034 Zeile 2 ist zu lesen 0,02 statt 0,2. Redaktion.

E. Mameli und M. Comella, Über ein Phänomen, das man bei der Umkehrung der Flamme beobachtet. (Schulversuch.) In dem von TECLU (J. pr. Chem. [2] 60. 396; C. 99. II. 1082) zur Demonstrierung der Umkehrung der Flamme angegebenen App., in welchem übrigens auch ein einfacher Asbestring statt des von TECLU vorgeschriebenen Speckateinringes benutzt werden kann, läßt sich folgender Vers. ausführen: Vermindert man höchst vorsichtig den Zufluß des Gases und verengt mittels einer durchlochten Asbestscheibe die obere Öffnung des Cylinders, in dem die Verbrennung stattfindet, so gelangt man zu einem Punkt, bei dem die Flamme die Luftöffnung zwar bereits verlassen, aber noch nicht die Gasöffnung erreicht hat und sich zwischen den beiden Röhren wie eine Ebene von vertikaler Richtung befindet. Schon bei grober Beobachtung kann man in dieser flachen Flamme einen äußeren bläulichen Rand und eine leuchtendere mittlere Zone unterscheiden; beim näheren Zusehen erkennt man, daß die Helligkeit dieser Zone nicht eine gleichmäßige ist, daß dieselbe vielmehr in einen breiteren bläulichen Teil, entsprechend der Mündung der Luft, und in einen engeren, leuchtenderen Teil, der Gasöffnung entsprechend, zerfällt, so daß man also gleichzeitig das Verbrennen von Gas in Luft und von Luft in Gas beobachten kann. (Gaz. chim. ital. 31. II. 255. 19/10. Cagliari. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

Organische Chemie.

Samuel Auchmuty Tucker und Herbert B. Moody, Erzeugung von Äthylen aus anorganischen Quellen. Vff. versuchten, eine Kombination von verschiedenen Carbiden oder Carbiden u. Siliciden zu finden, welche bei Einw. von W. oder verd. S. ein anderes Gas entwickelt, als jede der Komponenten für sich hervorbringt. So entwickelt Calciumcarbid mit W. Acetylen, Aluminiumcarbid dagegen Methan, ein Gemisch beider könnte durch Einw. der naszierenden Gase aufeinander Äthylen liefern. Doch ergaben die Verss., daß hierbei nur Methan und Acetylen entstehen.

Das gewünschte Resultat wurde erhalten durch Anwendung einer Mischung von Bariumcarbid mit Bariumsilicid. Letztere Verb. reagiert mit W. nach der Gleichung:

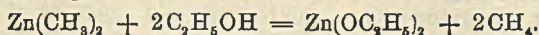


Der naszierende H vereinigt sich mit dem Acetylen zu Äthylen. So lieferte ein Prod., erhalten aus 100 g Witherit, 60 g SiO_2 und 43 g Koks einerseits und 150 g Witherit und 25 g Koks andererseits ein Gasgemisch, welches bis 15% Äthylen enthielt. Ersatz des Ba durch Sr oder Ca gab weniger gute Resultate. (J. Soc. Chem. Ind. 20. 971—72. 31/10. [25/10.*] New-York.) FAHRENHORST.

S. Tolkatschew, Über die Einwirkung von Zinkmethyl auf Alkohole. Nach BUTLEROW (Zeitschr. f. Ch. 1864. 402) bildet sich bei der Einw. von Zinkmethyl auf Methylalkohol je nach den Mengenverhältnissen $\text{Zn}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$ oder $\text{Zn}(\text{OCH}_3)_2$. DEMUTH und MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 394; C. 90. I. 583) bekamen dagegen bei der Einw. von Zinkäthyl auf A. kein Zinkäthylat. Zur Klarstellung dieser Rk. wurden die folgenden Verss. vorgenommen:

Zu 33 g A. werden unter sorgfältiger Kühlung in einem Stickstoffstrom 22 g Zinkmethyl gegeben. Hierbei entwickelt sich Methan, und nach dem Abdestillieren des A. im Vakuum verbleibt das Zinkäthylat als weißes, leichtes, in den gewöhnlichen Solvenzien unl. Pulver. Um die Rk. auch sicher zu Ende zu führen, erhitzt

man das Pulver nochmals mit A. am Rückfluskühler auf 40°. Die Rk. vollzieht sich nach der Gleichung:



Nach der Zers. des Zinkäthylats mit W. resultiert Äthylalkohol. Die Verb. zieht an der Luft schnell Feuchtigkeit an; sie kann im Vakuum bei 8 mm nicht destilliert werden.

Das *Zinkisobutylat* wird in ähnlicher Weise erhalten wie das Zinkäthylat. Man nimmt zur Rk. auf 10 g Zinkmethyl etwa 40 g Isobutylalkohol u. arbeitet anfangs unter Kühlung, später bei 70°. Nach der Entfernung des überschüssigen Isobutylalkohols hinterbleibt das Zinkisobutylat als feines, weißes, in Ä., Bzl., Chlf. etc. unl. Prod. Im Kohlensäurestrom darf keinesfalls gearbeitet werden, sondern in einer Stickstoff- oder Wasserstoffatmosphäre. Bei 200—300° destilliert, giebt die Verb. unter Zers. gasförmige und flüssige Prodd. Die ersteren bestehen hauptsächlich aus Wasserstoff u. ungesättigten KW-stoffen (Isobutylene); in geringer Menge sind auch CO, CO₂ und gesättigte KW-stoffe vorhanden. Die flüssigen Destillationsprodukte werden hauptsächlich aus Isobutyraldehyd, Isobutylalkohol und Isobuttersäureisobutylester gebildet. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 469—74. 18/10. St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

W. Ipatjew u. Grawe, *Über die Synthese von Dimethylpentadekylcarbinol und die Einwirkung von Brom auf dasselbe*. Die Unters. wurde mit der Absicht unternommen, den Einfluss des Molekulargewichts des Säurechlorids auf die Ausbeute an tertiärem Alkohol bei der bekannten Synthese von BUTLEROW zu studieren. Zu 258 g Zinkmethyl wurden 258 g Palmitylchlorid allmählich unter Kühlung gegossen. Das Reaktionsprod. zers. man mit W. Das in guter Ausbeute gewonnene *Dimethylpentadekylcarbinol*, (CH₃)₂:C(OH)·(CH₂)₁₄·CH₃, hat einen F. 34,5—35°; es ist in Ä., Bzl. ll. und im Dampfstrom schwer destillierbar. — Mit Br erhält man bei 60° das *Dibromid*, C₁₈H₃₆Br₂, in beinahe theoretischer Ausbeute. Im Vakuum nicht destillierbare Fl.; D^o. 1,162. Beim Kochen mit alkoh. Kali am Rückfluskühler wird der Verb. ein Molekül HBr entzogen, das zweite hingegen erst beim Erhitzen mit demselben Reagens in zugeschmolzenen Röhren auf 140—150°. Man erhält hierbei außer geringen Mengen eines festen Körpers einen *Kohlenwasserstoff*, C₁₈H₃₄, vom Kp. 185—188° u. D^o. 0,845, der wahrscheinlich die Struktur eines *Dimethyltridekylallens*, (CH₃)₂C:C:CH·C₁₃H₂₇, besitzt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 18/10. [25/9.] St. Petersburg. Lab. d. Michail. Artillerieakademie.) LUTZ.

W. Ipatjew und A. Ssolonina, *Über die Einwirkung von Nitrosylchlorid und über Nitrosate*. In einer früheren Arbeit (IPATJEW, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31. 426; C. 99. II. 176) wurde gezeigt, dass ungesättigte Verb., welche die Komplexe C=C besitzen, leicht Chlorisonitrosoverbb. und Nitrosate geben, während ungesättigte Verb., in denen die Gruppen CH=C, CH=CH und C=CH₂ vorkommen, ein anderes Verhalten zu Nitrosylchlorid zeigen. Um die Einw. von Nitrosylchlorid und die B. von Nitrosaten weiter zu studieren, wurden Verss. mit Isobutylene, Pseudobutylene, Diisobutylene, Methylpropyläthyläthylene und dem KW-stoff aus Dipropyläthylcarbinol angestellt.

Isobutylene wird in stark gekühltes Amylnitrit geleitet, zu dem man langsam konz. HCl tröpfelt. Die hierbei als Reaktionsprod. gewonnenen Krystalle vom F. 96 bis 97° stellen das Oxim des *Chlorisobutyraldehyds*, (CH₃)₂:CCl·CHNOH, vor. Leitet man das Isobutylene in eine stark abgekühlte Lsg. von Amylnitrit in CH₃·COOH und fügt tropfenweise HNO₃ (D. 1,38) hinzu, so resultiert das *Nitrosat*, (CH₃)₂:C(ONO₂)·CHNOH, vom F. 114—115° (cf. N. DEMJANOW S. 333). Dasselbe giebt mit einer alkoh. Lsg. von KCN das *Cyanid*, (CH₃)₂·C(CN)·CH·NOH, vom

Propylalkohol; F. 21–21,5°; $K_{P_{16}}$, 177–178°. — Di-*i*-propylester, $C_{12}H_{16}O_6$. Krystalle aus Ä.; F. 42–42,5°; $K_{P_{13}}$, 156–159°. — Di-*n*-butylester, $C_8H_{16}O_6(C_4H_9)_2$. Krystalle aus A.; F. 37–38°; $K_{P_{13}}$, 186–190°. — Di-*i*-butylester, $C_{14}H_{20}O_6$. Krystalle aus A.; F. 88°; $K_{P_{13}}$, 172–174°. — Di-*i*-amylester, $C_8H_{16}O_6(C_5H_{11})_2$. Krystalle aus A.; F. 37,5°; $K_{P_{16}}$, 207–211°. — Diese Ester lassen in ihren Kpp. und FF. gewisse Regelmäßigkeiten erkennen: Bei den Estern der normalen AA. zeigt sich im Kp. der einzelnen Glieder der homologen Reihe eine regelmäßige Differenz von 9 bis 12°; die Ester mit verzweigter Kette siedend erheblich niedriger, als die mit gerader Kette. — Dies entspricht der Beobachtung von TOLLENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 2. 84), daß eine kompaktere Lagerung der Einzelatome und besonders des Hydroxyls der AA. um den Mittelpunkt des Moleküls den Kp. zu erniedrigen pflegt. — Bezüglich der FF. gilt im allgemeinen das Entgegengesetzte von dem, was von den Kpp. gesagt wurde. Von den Isomeren schm. der Ester mit gerader Kette erheblich tiefer, als der mit verzweigter Kette. — *Das Verhalten der Dehydroschleimsäure und einiger analoger Verbindungen gegen Thiophen + Schwefelsäure*, das von A. VON BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 12. 1310) und V. MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 1477) eingeführte Reagens auf Thiophen- und Furfuranderivate, ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich; die Rk. wurde in der Art ausgeführt, daß man zu einer

	Temperatur	Färbung
<i>Brenxschleimsäure</i>	80–95°	Violettblau
<i>Brenxschleimsäureäthylester</i>	125–140°	„
<i>Dehydroschleimsäure und deren Ester</i>	145–155°	„
<i>Schleimsäure</i>	130–140°	Grün
<i>Zuckersäure</i>	140–150°	„
<i>Isozuckersäure</i>	130–140°	„
<i>Metazuckersäuredoppellakton</i>	150–160°	„
<i>Arabonsaures Calcium</i>	150–160°	Violett
<i>Rhamnohexonsäurelaktone</i>	115–130°	Weinrot
<i>Stärke, Milchwucker, d-mannonsaures Ca, Galaktosäurelaktone, gluconsaures Ca, Rhamnonsäure</i> }		{ Zers. sich mit dem Säuregemisch bei 170–190° unter Braun- u. Schwarzfärbung

Lsg. von 1–1,5 mg der Substanz in 2 ccm konz. Schwefelsäure ein Körnchen Isatin hinzugab und unter Kontrolle der Temperatur durch ein in die Lsg. eingesenktes Thermometer langsam erhitze. Wie sich aus der spektroskopischen Unters. der gefärbten Fll. ergab (vgl. die Dissertation von YODER, Göttingen 1901), findet meistens eine Verkürzung der Spektren statt; tritt grün auf, so sieht man zwei Absorptionsstreifen ungefähr bei den Linien α und β des Strontiums. Auf Zusatz von W. ändern sich die Färbungen; die grünen Lsgg. z. B. färben sich beim Verdünnen rot. —

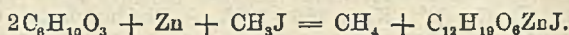
Verss. zur Reduktion der Brenxschleimsäure, $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{C}-\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array}$, schlugen fehl; eben-

sowenig gelang es, in diese S. noch eine Carboxylgruppe einzuführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3446–62. 26/10. [4/10.] Agrikulturchem. Inst. der Univ. Göttingen.)

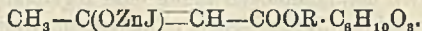
STELZNER.

S. Reformatski und N. Lukaschewitsch, *Über die Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Acetessigester und Jodmethyl oder Jodäthyl*. Ein Gemisch von Acetessigester und Jodmethyl wird auf frisch durchgeglühtes Zink gegossen. Es beginnt hierbei sofort eine ruhige Gasentw., und die Reaktionsm. scheidet bald Krystalle einer zinkorganischen Verbindung $C_{12}H_{16}O_6ZnJ$ vom F. 57–59° aus. Dasselbe Prod. wird erhalten, wenn man das CH_3J durch C_2H_5J ersetzt. Im ersten Fall

entwickelt sich bei der Rk. Methan, im zweiten Äthan. Die Rk. vollzieht sich nach der Gleichung:



Die Verb. löst sich in Ä., Bzl. und Essigester. Durch W. wird sie unter Ausscheidung von Acetessigester zersetzt. Auf Grund von Überlegungen und Analogieschlüssen geben die Vf. dem Prod. die Strukturformel:



(Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 436—47. 18/10. [6/4.] Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

J. Mauthner, *Beiträge zur Kenntnis des Cystins*. Vf. beschreibt zunächst ein Kupfersalz des Cystins, welches entweder durch Versetzen der salzsauren Lsg. des letzteren mit einem kleinen Überschuss von Kupferacetat oder durch Vermischen einer ammoniakalischen Cystinlsg. mit ammoniakalischer Kupferlsg. und raschen Zusatz von Essigsäure dargestellt wird. Es besitzt die Formel $C_8H_{10}CuS_2O_4$ und ist wohl mit dem von EMBDEN (Ztschr. physiol. Ch. 32. 94; C. 1901. I. 915) auf andere Weise erhaltenen Cystinkupfer identisch. Himmelblaue Nadelbüschel, swl. in W. Auch ohne vorherige Lsg. läßt sich das Cystin durch Zusatz von Kupferacetatlsg. fast quantitativ in das Kupfersalz überführen; bei mikroskopischer Beobachtung dieses Umwandlungsprozesses nimmt man sehr charakteristische Veränderungen der Cystinkristalle wahr, die Vf. durch eine Abbildung erläutert u. zum *mikrochemischen Nachweis des Cystins* empfiehlt. — Vf. beschreibt ferner drei Hg-Doppelverb. des Cystins, sowie das zwar bereits bekannte, aber bisher noch nicht analysierte Chlorhydrat $C_8H_{12}N_2S_2O_4 \cdot 2HCl$. — Die Reduktion von Cystin zu Cystein kann auch durch H_2S u. schweflige S. schon in der Kälte bewirkt werden; deshalb erhält man bei der Zerlegung von Cystinkupfer mit H_2S eine Fl., welche nicht Cystin-, sondern Cysteinrkk. giebt. Eine salzsaure Cystinlsg., die mit H_2S , resp. SO_2 gesättigt wird, zeigt eine starke Abnahme im optischen Drehungsvermögen, was gleichfalls auf die B. von Cystein hinweist. (Z. Biolog. 42. [Jubelband für C. VOIT]. 176—86. 6/11. Wien.)

BURIAN.

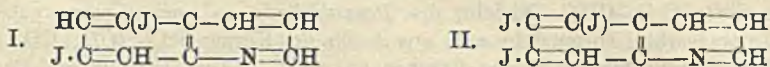
C. Willgerodt u. Waldemar Ernst, *Über Derivate des symm. Dijodnitrobenzols mit mehrwertigem Jod*. Zur Darstellung von *symm. Monojodnitrophenyljodidchlorid*, $C_6H_3J(NO_2) \cdot JCl_2$, stellt man eine gesättigte Lsg. von *symm. Dijodnitrobenzol* in 30° w. Eg. dar, vermischt dieselbe mit $\frac{1}{4}$ ihres Volums Chlf., kühlt mit Eis ab und leitet längere Zeit Chlor ein. Ausbeute ca. 50%. Gelbe, ll. Nadelchen, zers. sich an feuchter Luft, noch schneller beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäßen unter Abgabe von Chlor und Rückbildung von Dijodnitrobenzol. — Verss., ein *symm. Nitrophenylendijodid*tetrachlorid, $NO_2 \cdot C_6H_3(JCl_2)_2$, zu erhalten, schlugen fehl; dafs hierbei der Einfluß der stark elektronegativen Nitrogruppe maßgebend ist, folgt daraus, dafs einerseits das *symm. Trijodbenzol* mit Chlor leicht das *symm. Jodphenylendijodid*tetrachlorid liefert, andererseits aber das *o,p-Dinitrojodbenzol* sich überhaupt nicht mehr in ein Jodidchlorid verwandeln läßt. — Durch Einw. verd. Soda-lsg. auf das Chlorid erhält man das *symm. Monojodnitrojodosobenzol*, $C_6H_3J(NO_2) \cdot JO$; hellgelbes, unl. Pulver; F. 118° unter Zers.; verpufft beim Erhitzen über freier Flamme. — Acetat, $C_6H_3J(NO_2) \cdot J(O \cdot COCH_3)_2$. Durch Lösen der Jodosoverb. in k. Eg. bereitet; Blättchen aus Chlf., F. 172°; unl. in Ä., Lg.; wl. in A.; ll. in Eg., Chlf. — Basisches Sulfat, $[C_6H_3J(NO_2) \cdot J(OH)]_2SO_4$. Gallertartig; färbt sich bei 105° dunkel; F. 145° unter Zers.; wl. — Basisches Nitrat, $C_6H_3J(NO_2) \cdot J(OH) \cdot NO_3$. Amorphes Pulver; sintert bei 78°, bläht sich bei 104° auf u. zers. sich bei stärkerem Erhitzen, ohne zu schm.; beim Liegen an der Luft färbt es sich gelblich und geht innerhalb einiger Tage in die Jodoverb. über. — Ein basisches Chromat der Zus. $C_6H_3J(NO_2) \cdot J(OH) \cdot CrO_4 \cdot (HO)J \cdot (NO_2)C_6H_3J$ fällt als orangefarbiges, sehr unbestän-

diges Pulver vom Explosionspunkt 81° aus, wenn man $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. zu in wenig kaltem Eg. gelöstem symm. Jodnitrosobenzol fügt; die Anhydroverbindung $C_6H_5J(NO_2) \cdot J \left\langle \begin{array}{c} CrO_4 \\ O \end{array} \right\rangle J \cdot (NO_2)C_6H_5J$ dieses Chromats entsteht dagegen durch Verreiben einer Eg.-Lsg. der Jodosverb. mit Chromsäure. Braunes Pulver; Explosionspunkt 88° ; sehr zers. — Rührt man eine mit frisch bereitetem Jodnitrophenyljodidchlorid und einigen Tropfen Eßeigsäure versetzte Lsg. von unterchlorigsaurem Na 48 Stdn. durch, so erhält man *symm. Monojodnitrosobenzol*, $C_6H_5J(NO_2) \cdot JO_2$; gelbliches Pulver; explodiert bei 187° ; wl. in W., Eg., sonst unl.; liefs sich durch Oxydation von symm. Dijodnitrobenzol mit dem CARO'schen Reagens (Verf. von BAMBERGER und HILL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 533; C. 1900. I. 659) nicht gewinnen; die Nitrogruppe verhinderte auch hier die Oxydation des zweiten Jodatoms zur Jodogruppe. — *symm. Monojodnitrophenylphenyljodiniumhydroxyd*, $(C_6H_5J \cdot NO_2) \cdot (C_6H_5)J \cdot OH$, erhält man als alkal. reagierende, sich beim Eindunsten zers. Lsg. durch Einw. von Ag_2O auf sein Chlorid oder Jodid, sowie durch $\frac{1}{2}$ -tägiges Verreiben äquimolekularer Mengen von symm. Jodnitrosobenzol und Jodobenzol mit frisch gefälltem Silberoxyd und W. bei 60° . — Das Chlorid, $C_{12}H_8O_2N_2J_2Cl$, bildet sich durch Neutralisieren der Lsg. des Hydroxyds mit Salzsäure, sowie, neben Phenylquecksilberchlorid, $C_6H_5 \cdot Hg \cdot Cl$, durch Einw. von symm. Jodnitrophenyljodidchlorid auf Quecksilberdiphenyl in Ggw. von W. Zu sternförmigen Aggregaten vereinigte Nadeln aus wenig W., F. 131° ; auch in A. und Chlf. ll. — Bromid, $C_{12}H_8O_2N_2J_2Br$. Nadelchen aus W., F. 211° ; ll. in Chlf., schwerer in A.; unl. in Ä. — Jodid, $C_{12}H_8O_2N_2J_4$. Amorphes, weißes Pulver; färbt sich bei 120° dunkler, schmilzt bei 152° ; unl. in Ä.; wl. in A., leichter in Chlf., h. W. — Perjodid, $C_{12}H_8O_2N_2J_6$, aus dem Jodid u. alkob. Jodlag.; rote, diamantglänzende, würfelnähnliche Krystalle; zers. sich bei 160° unter Entw. von Joddämpfen. — Pyrochromat, $C_{24}H_{16}O_{11}N_4J_4Cr_2$. Orangefarbige Nadeln aus W.; explodiert bei 160° ; ll. in Chlf., Ä. — Nitrat, $C_{12}H_8O_2N_2J_2 \cdot NO_3$. Gelbe, verfilzte Nadelchen aus A.; F. 138° . — Pt-Salz, $C_{24}H_{16}O_4 \cdot N_4J_4 \cdot PtCl_6$. Gelblichrotes Pulver; F. 197° unter Aufschäumen; swl. — $HgCl_2$ -Doppelsalz, $C_{12}H_8O_2N_2J_2Cl \cdot HgCl_2$. Krystallin. Flocken aus W., F. 198° . — Durch mehrtägiges Durchrühren äquimolekularer Mengen α -Jodosonaphthalin u. symm. Jodnitrosobenzol mit W. u. Ag_2O entstand eine wss. Lsg. von *symm. Monojodnitrophenyl- α -naphtyljodiniumhydroxyd*, $(C_6H_5J \cdot NO_2)(C_{10}H_7)J \cdot OH$, u. -jodat. Das nur in Lsg. existenzfähige Hydroxyd wird rein erhalten durch Zerlegen des Jodids mit Silberoxyd. — Chlorid. Weißer, in A. l. Nd. — Pt-Salz, $C_{32}H_{20}O_4N_4J_4 \cdot PtCl_6$. Fleischfarbenes Pulver, F. 178° . — Bromid, $C_{16}H_{10}O_2N_2J_2 \cdot Br$. Gelblichweißes Nd., F. 168° ; wl. in h. W., A. — Jodid, $C_{16}H_{10}O_2N_2J_4$. Gelbes, sich am Licht bald dunkler färbendes Pulver; F. 89° unter Zers. — Pyrochromat, $C_32H_{20}O_{11}N_4J_4Cr_2$. Rötlichgelber Nd.; explodiert bei 154° . — Das Sulfat des *Monojoddi-symm.-jodnitrophenyljodiniumhydroxyds*, $(C_6H_5J_2 \cdot NO_2)(C_6H_5J \cdot NO_2)J \cdot OH$, erhält man nach dem Verf. von V. MEYER u. HARTMANN durch Eintragen von symm. Monojodnitrosobenzol in k. erhaltene konz. Schwefelsäure. — Das Hydroxyd ist nur in Lösung beständig. — Chlorid, $C_{12}H_8O_4N_2J_4 \cdot Cl$. Weißer, flockiger Nd.; F. 85° . — Bromid, $C_{12}H_8O_4N_2J_4 \cdot Br$. Gelber Nd.; F. 101° . — Jodid, $C_{12}H_8O_4N_2J_4 \cdot J$. Gelbes, sich am Licht rasch dunkel färbendes Pulver, das sich bei 66° zu zers. beginnt, aber erst bei 98° schmilzt. — Pyrochromat, $C_{24}H_{10}O_{15}N_4J_8Cr_2$. Orangefarbener Nd.; explodiert bei 72° ; unl. in W. — Pt-Salz, $C_{24}H_{10}O_8N_4J_8 \cdot PtCl_6$. Fleischfarbener Nd.; zers. sich bei 115° . — $HgCl_2$ -Doppelsalz, $C_{12}H_8O_4N_2J_4 \cdot HgCl_2$. Weißes Pulver, F. 113° . — Durch Verreiben von symm. Monojodnitrophenyljodidchlorid mit Acetylsilberchlorid und W. entsteht eine Lösung von *symm. Monojodnitrophenyldichloräthyljodiniumchlorid*, $(C_2H_5Cl_2)(C_6H_5J \cdot NO_2)J \cdot Cl$, die, ohne Zers. zu erleiden, auf dem Wasserbade eingedampft werden darf u. mit Silberoxyd eine leicht zers. Lsg. des Hydroxyds ergibt.

— Chlorid. Weißes, krystallin., sich am Licht dunkler färbendes Pulver aus W.; F. 170°. — Bromid, $C_8H_8O_2NCl_2J_2$. Br. Gelblicher Nd.; F. 159°. — Jodid, $C_8H_8O_2N \cdot Cl_2J_2$. J. Gelber Nd.; F. 108°. — Nitrat, $C_8H_8O_2NCl_2J_2 \cdot NO_3$. Gelbe, kurze, derbe Nadeln aus Wasser, die sich zu Rosetten vereinigen; F. 148°. — Pyrochromat, $C_{16}H_{12}O_{11}N_2Cl_4J_4Cr_2$. Gelbrotes, amorphes Pulver; explodiert bei 107° mit schwachem Knall. — Pt-Salz, $C_{16}H_{12}O_4N_2Cl_{10}J_4Pt$. Fleischfarbener Nd.; F. 162° unter Zers. — HgCl₂-Doppelsalz, $C_8H_8O_2NJ_2Cl_2Hg$. Weißer, amorpher Nd.; F. 160°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3406—16. 26/10. [9/10.] Freiburg i. B.) STELZNER.

C. Willgerodt u. Emil Arnold, Bearbeitung des p-Nitranilins auf Trijod- und Tetrajodbenzole, auf das Pentajodbenzol, sowie auf alle zu diesen Verbindungen führenden Zwischenprodukte. Durch Einleiten von dampfförmigem Chlorjod in Salzsäure-, bezw. Chlf.-Lsgg. des p-Nitranilins haben MICHAEL u. NORTON (Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 113) bereits das 2-Jod- und 2,6-Dijod-4-nitroanilin dargestellt; besser ist jedoch das folgende Verfahren. *Darst. von 2-Jod-4-nitroanilin*, $NO_2 \cdot C_6H_3J \cdot NH_2$. Man läßt in eine kalt gesättigte Lsg. von 10 g p-Nitranilin in Eg. unter Umrühren eine Eg.-Lsg. von 11,77 g Chlorjod in Eg. einfließen, gießt nach kurzer Zeit in 1 l sd. W. ein, kocht auf und filtriert. Gelbe Nadeln; F. 105°. — Das bei dieser Rk. nur in geringen Mengen entstehende 2,6-Dijod-4-nitroanilin, $NO_2 \cdot C_6H_2J_2 \cdot NH_2$, bildet sich in reichlichem Maße, wenn man 50 g p-Nitranilin in 300 ccm 60–80° w. Eg. l. und zu dieser Fl. 115 g Chlorjod, gel. in 200 ccm ca. 50° w. Eg. unter ständigem Umrühren hinzufügt, nach dem Ablauf der ersten, ziemlich lebhaften Rk. noch 2 Stunden erwärmt, dann in 3 l sd. W. eingießt und durch Einleiten von Dampf etwa frei gewordenes Jod, sowie den größten Teil der Salzsäure abtreibt. Citronengelbe Nadeln aus Essigester; F. 243–244°. — Durch allmähliches Zufügen von 10–12 g festem Na-Nitrit zu einer Lsg. von 30 g 2,6-Dijod-4-nitroanilin in 50 ccm konz. Schwefelsäure bei 5°, ein- bis zweistündiges Durchrühren der M. und langsames Eintragen derselben in 250 ccm sd. A. entstand 3,5-Dijodnitrobenzol, $C_6H_3J_2 \cdot NO_2$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 95–96°; gut l. in Ä., A., Chlf., h. Eg., Bzl.; flüchtig mit Wasserdampf. — Die Reduktion des 3,5-Dijodnitrobenzols mit SnCl₂ in alkoh. salzsaurer Lsg. gab 3,5-Dijodanilin, $C_6H_3J_2 \cdot NH_2$; wasserhelle, lichtempfindliche Nadeln aus A.; F. 105°; die Salze werden von sd. W. nicht zerlegt. — Sulfat. Glänzende, lichtempfindliche Blättchen aus verd. Schwefelsäure; zers. sich oberhalb 200° unter Abscheidung von Jod. — Chlorhydrat. Lichtempfindliche Nadeln aus Salzsäure; zers. sich oberhalb 200°. — Pt-Salz, $C_{12}H_{12}N_2Cl_4J_2Pt$. Gelbe Nadeln. — Acetylverb., $C_6H_3J_2(NH \cdot COCH_3)$, durch fünf- bis sechsständiges Kochen der Base mit Eg. dargestellt; Nadelchen; F. 101–102°; l. in Eg., A., Ä. — 1,3,5-Trijodbenzol, $C_6H_3J_3$, entstand, als eine eisgekühlte Lsg. von 10 g 3,5-Dijodanilin in 50 ccm konz. Salzsäure mit 3 g Na-Nitrit allmählich versetzt, die entstandene Diazolsg. noch 1 Stunde durchgerührt, mit 8 g KJ in 20 ccm Eiswasser vermischt und allmählich auf 50° erwärmt wurde. Biegsame, weiße Nadeln aus Eg.; F. 180°; sublimierbar; flüchtig mit Wasserdampf; zwl. in Ä., Chlf., CS₂, Bzl., k. A., leichter in sd. Eg. — Auf ähnlichem Wege wurde aus mit konz. Salzsäure verriebenen 2,6-Dijod-4-nitranilin durch Diazotieren und Einw. von KJ das 3,4,5-Trijodnitrobenzol, $C_6H_2J_3 \cdot NO_2$, erhalten; gelbe Nadeln aus A.; F. 105°; ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., h. Eg.; sublimierbar; flüchtig mit Wasserdampf. — Die Reduktion dieses Verb. zum 3,4,5-Trijodanilin, $C_6H_2J_3 \cdot NH_2$, vollzieht sich, wenn man eine h. alkoh. Lsg. von 50 g derselben allmählich zu einer Lsg. von 70 g Sn-Chlorür in 150 ccm konz. h. Salzsäure hinzugeibt. Weiße, äußerst lichtempfindliche Nadeln aus Ä.; F. 78°; ll. in A., Ä.; flüchtig mit Wasserdampf. Die aus alkoh. Lsgg. der Base durch konz. SS. fällbaren Salze zers. sich beim Erhitzen, Aufbewahren, sowie Kochen mit W. — Sulfat. Blättchen. — Chlorhydrat. Nadelchen. — Pt-Salz, $C_{12}H_{10}N_2Cl_4J_3Pt$. Rötliche Nadeln. —

Acetylverb. Nadeln aus A.; F. 135°. — Die SKRAUP'sche Synthese wandelt das 3,5-Dijodanilin in *m-ana-Dijodchinolin* (I.); (sublimierbare Nadeln aus A.; F. 132°; die Salze krystallisieren aus verd. SS.; Chlor- u. Jodmethylat schm. oberhalb 250° unter Zers.) und das 3,4,5-Trijodanilin in *m-p-ana-Trijodchinolin* (II.); (Nadeln aus A.; F. 102°) um; das 2,6-Dijod-1,4-phenylendiamin zersetzt sich bei der Einw. von



Glycerin + Schwefelsäure. — Das 3,4,5-Trijodanilin wird von konz. Schwefelsäure zers., löst sich aber in einem Gemisch aus gleichen Teilen dieser S. und absol. A. diazotieren; die bei höchstens 5° erhaltene Diazolsg. gab beim Verkochen mit A. 1,2,3-Trijodbenzol, $\text{C}_6\text{H}_3\text{J}_3$. Weiße, lichtempfindliche Nadeln aus A. + W.; F. 86°; sublimierbar; sl. in A., Ä., Chlf. — Mit KJ reagiert diazotiertes 3,4,5-Trijodanilin unter B. von 1,2,3,5-Tetrajodbenzol, $\text{C}_6\text{H}_2\text{J}_4$. Krystalle aus Eg. oder Ä.; F. 148°; sublimierbar; wl. in A., Ä., Chlf.; ll. in sd. Eg. — Durch Erwärmen von 2,6-Dijod-4-nitroanilin mit $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ wurde 2,6-Dijod-1,4-phenylendiamin, $\text{C}_6\text{H}_2\text{J}_2(\text{NH}_2)_2$, erhalten; weiße, sehr lichtempfindliche Nadeln aus W.; F. 108°; ll. in A., Ä.; liefs sich mit Eg. nicht acetylieren; lieferte keine Salze; wird von Chromsäure zu 2,6-Dijodchinon, $\text{C}_6\text{H}_2\text{J}_2(\text{O})_2$, oxydiert. Goldglänzende Blättchen; F. 178°. — Chlorjod wandelt in w. Eg. das 2,6-Dijod-p-phenylendiamin in 2,3,5,6-Tetrajod-1,4-phenylendiamin, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2$, um; äußerst lichtempfindliche Krystalle aus Ä.-A., die gegen 152° schm.; swl. in h. W.; ll. in A., Ä. — Gab beim Entamidieren 1,2,4,5-Tetrajodbenzol, $\text{C}_6\text{H}_2\text{J}_4$; weiße, sublimierbare Nadeln aus Ä.; F. 165°; wl. in A., Ä.; etwas lichtempfindlich. — Durch Zufügen von 7 g Chlorjod, gel. in 20 ccm Eg., zu einer gekühlten Lsg. von 20 g 3,4,5-Trijodanilin in 100 ccm konz. Salzsäure bildet sich 2,3,4,5-Tetrajodanilin, $\text{C}_6\text{H}_2\text{J}_4 \cdot \text{NH}_2$; Nadeln aus A.; F. 92°; ll. in A., Ä.; färbt sich am Licht bald violett. — Durch Entamidieren wurde die Base in 1,2,3,4-Tetrajodbenzol, $\text{C}_6\text{H}_2\text{J}_4$, übergeführt; sublimierbare, in A., Ä., Chlf. ll. Krystalle vom F. 114°. — Von den drei Tetrajodbenzolen der Vff. (F. 148°, 165°, 114°) stimmt keines im F. mit den beiden Tetrajodbenzolen ISTRATI's (F. 220°, 247°) überein, während wie bekannt in diesem Fall nur drei Isomere möglich sind. — Die Diazoverbindung des 2,3,4,5-Tetrajodanilins setzte sich mit KJ unter B. von Pentajodbenzol, C_6HJ_5 , um; weiße Nadeln aus A.; F. 172°; sublimierbar; wl. in k. A., Ä.; leichter l. in Chlf., h. Eg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3343—54. 26/10. [3/10.] Freiburg i. B.) STELZNER.

Arthur Rosenheim und Wilhelm Stellmann, *Über die Pentahalogenide des Antimons und ihre Doppelverbindungen*. Im Verlaufe größerer Studien über Doppelsalze und Molekularverb. der Halogenide von Elementen mit sehr geringer Elektroaffinität, beobachteten die Vff., daß die Antimonpentahalogenide sich sehr leicht mit tertiären Aminen, sowie mit zahlreichen Klassen sauerstoffhaltiger organischer Substanzen vereinigen. — Leitet man in eine eisgekühlte alkoh. Lsg. von Antimonpentachlorid und Pyridinchlorhydrat HCl-Gas ein, so scheidet sich die Doppelverbindung $3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$, 2SbCl_5 als brauner Krystallbrei ab. Goldglänzende, braune Nadeln aus A., die von k. W. unter Abscheidung von Antimonsäure zerlegt werden. — Aus Chinolin- und Dimethylanilinchlorhydrat entstehen analoge Doppelverb. als farblose Nadeln. — Sättigt man Ä. unter Eiskühlung und Lichtabschluß mit HBr und trägt trockne Antimonsäure ein, so entsteht eine tiefbraune Lsg. von Antimonpentabromid; dieselbe giebt mit Pyridinbromhydrat die Doppelverbindung $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HBr}$, SbBr_5 (schwarze Blättchen), neben gelben Nadeln des Doppelsalzes $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HBr}$, SbBr_3 . Löst man den Nd. unter Zugabe von etwas Brom in w. Ä., so erhält man ausschließlich die schwarzen Krystalle. — Aus Chinolin- und Dimethylanilinbromhydrat liefsen sich die analogen Verb. in gelblichweißen Nadeln darstellen. — Daß Alkohole

und Äther sich mit SbCl_5 vereinigen, hat schon WILLIAMS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 9. 1135) gezeigt; die Vff. gewannen durch Zutropfen von *Acetaldehyd* zu einer eiskühlten Lsg. des SbCl_5 in Chlf. die *Doppelverbindung* $\text{SbCl}_5, \text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ in gelblich-weißen, zu Drusen vereinigten Nadeln, die aus Chlf. umkrystallisierbar waren, sich an feuchter Luft aber rasch zersetzten. — Wesentlich beständiger ist das entsprechende Derivat $\text{SbCl}_5, \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$ (Nadeln) des *Benzaldehyds*. — Auch Ketone geben mit SbCl_5 Doppelverb.; so entsteht z. B. aus *Aceton* der Körper $\text{SbCl}_5, (\text{CH}_3)_2\text{CO}$; grobe, durchsichtige, sehr hygroskopische Prismen aus Chlf. — Aus Chinonen und Phenolen waren definierbare Derivate bisher nicht zu erzielen; Säureester, -chloride, -amide und -anhydride traten dagegen leicht mit SbCl_5 zusammen. *Doppelverbindung des Benzölsäureäthylesters*, $\text{SbCl}_5, \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Glänzende, durchsichtige, rhombische Tafeln. — *Doppelverbindung des Benzoylchlorids*, $\text{SbCl}_5, \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$. Nadeln aus Chlf. — *Acetamidverbindung*, $2\text{SbCl}_5, 3\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Krystallinische, sehr wenig luftbeständige, stark hygroskopische Krusten aus Chlf. — *Phtalsäureanhydridverbindung*, $2\text{SbCl}_5, 3\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{O}$. Sehr hygroskopische Krystallkrusten aus Chlf. — Durch Einw. von in Chlf. gel. SbCl_5 auf die äquimolekulare Menge wasserfreier Oxalsäure erhielten ANSCHÜTZ und EVANS (LIEBIG'S ANN. 239. 293) unter Entw. von viel Salzsäure und wenig CO_2 eine Verb., welche sie $\text{Sb}_2\text{Cl}_8\text{C}_2\text{O}_4$ formulierten und als *Ditetra-chlorstiboniumoxalat*, $\text{SbCl}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{SbCl}_4$, auffaßten. — Als die Vff. die Rk. in der Kälte wiederholten, schied sich, ohne daß HCl entwickelt wurde, ein Krystallgemenge der Zus. $\text{SbCl}_5, \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ab; beim Erwärmen mit Chlf. erfolgte dann unter starker Entw. von HCl und CO_2 B. einer *Verbindung* $\text{Sb}_2\text{Cl}_8\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. — Ersatz der leicht oxydablen Oxalsäure durch die beständigere *Bernsteinsäure* ergab ein Krystallgemenge, welches sich unter Hinterlassung der Hälfte der angewendeten S. ohne Gasentw. in h. Chlf. l. Beim Erkalten schied die Chlf.-Lsg. dünne Nadeln der Zus. $2\text{SbCl}_5, \text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$ ab. — Eine analoge Verb. $2\text{SbCl}_5, \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ liefs sich nunmehr auch aus Oxalsäure gewinnen; sie schied sich in wasserklaren Prismen ab, als 1 Mol.-Gew. der S. mit 2 Mol.-Gew. in Chlf. gel. SbCl_5 zusammengebracht wurde. — Das nach ANSCHÜTZ und EVANS in der Kälte erhaltene Prod. erwies sich als Gemisch von $2\text{SbCl}_5, \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ mit freier Oxalsäure; beim Erhitzen dieses Gemisches wird die freie Oxalsäure oxydiert und die Hälfte des SbCl_5 reduziert. Man erhält einen Körper der Zus. $\text{Sb}_2\text{Cl}_8, \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, dessen Formel vielleicht $\text{SbCl}_5, \text{SbCl}_5, \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ist, der aber auch ein Gemisch der beiden Verb. $2\text{SbCl}_5, \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ u. $2\text{SbCl}_5, \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ sein kann. — Mit *Essigsäure*, *Buttersäure* und *Milchsäure* waren analoge Verb. erhältlich. — *Nitrobenzol* vereinigt sich nach GATTERMANN und STOCKHAUSEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 3522) mit AlCl_3 in äquimolekulare Menge; mit SbCl_5 wurde eine *Doppelverbindung* $2\text{SbCl}_5, 3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$ (gelbe Nadeln aus Chlf.) gewonnen.

Diese Verss. zeigen, daß gerade diejenigen Gruppen sauerstoffhaltiger organischer Verb., welche nach BAEYER und VILLIGER (S. 973) sich durch besonders leichte Salzbildung auszeichnen (Ketone, Äther, Säureester), auch ebenso leicht Molekularverb. geben. Die Ggw. einer Doppelbindung, welche nach BAEYER und VILLIGER die basische Natur der Sauerstoffverb. verstärkt, wirkt auch hier in gleicher Richtung: *Zimmtaldehyd*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$, reagiert mit SbCl_5 äußerst heftig; doch gelingt es unter geeigneten Bedingungen, eine krystallisierte Doppelverb. herzustellen. — KW-stoffe setzen sich mit SbCl_5 unter Entw. von HCl und B. von Derivaten des SbCl_5 um; nebenher entstehen auch chlorhaltige organische Substanzen. — Die *Doppelverbindung des Benzols mit Antimontrichlorid*, $3\text{SbCl}_5, \text{C}_6\text{H}_6$, krystallisiert aus Chlf. in großen, klaren Prismen; nach WATSON und SMITH (J. Chem. Soc. London 1882. 411) sollte sie $3\text{SbCl}_5, 2\text{C}_6\text{H}_6$ zusammengesetzt sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3377—84. 26/10. [14/10.] Wissenschaftl. chem. Lab. Berlin-N.) STELZNER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

R. und W. Albert, *Chemische Vorgänge in der abgetöteten Hefezelle*. Nach R. ALBERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3775; C. 1901. I. 469) gelingt es, frische Hefe durch geeignete Behandlung mit einem Gemenge von A. und Ä. in ein haltbares Pulver überzuführen, das die Zymase in unverändertem Zustande enthält. W. ALBERT hat inzwischen über die medizinische Bedeutung der sterilen „Dauerhefe“ berichtet (Centr.-Bl. f. Gynäkol. 1901. 417). Neben der Zymase konnte in der Dauerhefe auch noch das gleichzeitige Vorhandensein kräftig wirkender proteolytischer Enzyme festgestellt werden. Auf diese Thatsache wurde W. ALBERT durch das Verhalten der mit Zuckerlsg. angesetzten Dauerhefe zu GRAM'scher Lsg. (u. Nachfärbung mit Safraninlsg.) hingewiesen, wobei sich eine Reihe der verschiedensten mikroskopischer Bilder ergab. Diese lassen eine Veränderung der Hefezellen erkennen, und zwar ist bei Dauerhefe, die sich durch ihr tinktorielles Verhalten nicht von lebender Hefe unterscheidet, vor Beginn der Gärung das mikroskopische Bild ein ganz anderes, als bei Dauerhefe nach beendeter Gärung. In letzterem Falle läßt sich die Hefe nicht nach GRAM deutlich färben, u. man erhält Präparate, in welchen nur noch rot gefärbte Kerne sichtbar sind; jedoch deutet der weite Abstand der vermeintliche Zellen voneinander darauf hin, daß sich die leere ungefärbte Zellhülle noch dazwischen befindet. Bei der direkten Methylenblaufärbung hingegen ist die Zellmembran, die den dunkler gefärbten Kern umgibt, noch scharf zu sehen.

Die Veränderungen haben mit der alkoh. Gärung an sich direkt nichts zu thun; denn, wenn man Dauerhefe statt in Zuckerlsg. in dest. W. bei 40—45° aufstellt, so treten die Erscheinungen ebenfalls, und zwar noch viel rascher nach einander auf. Antiseptica (Toluol, Thymol, Chlf.) in den gebräuchlichen Mengen äußern keinen Einfluß, hingegen verhindern Formaldehyd u. HgCl₂ das Eintreten der Erscheinungen. Dieselben sind auf die Ggw. der proteolytischen Enzyme der Hefe (Endotrypsin von HAHN und GERET, Z. Biolog. 40. 419; C. 1900. II. 641) zurückzuführen, denn suspendiert man Dauerhefe in dest. W. und läßt sie unter Toluolzusatz im Thermostaten stehen, so nimmt die Menge gelöster Eiweißkörper, sowohl der koagulierbaren, als auch der schon hydrolysierten von Stunde zu Stunde zu. Nach 48 Stunden ist keine Spur koagulierbaren Eiweißes im Filtrate mehr vorhanden, während die Rk. mit MILLON's Reagens an Intensität noch zunimmt. Es sind die proteolytischen Enzyme mit den Eiweißkörpern aus der Zelle herausgewandert und wirken nun außerhalb derselben weiter. Die durch ein Berkefeldfilter nach 48 Stunden filtrierte Hefesuspension lieferte ein Filtrat, in dem die von HAHN u. GERET für den Hefepresssaft beschriebenen Veränderungen bemerkt wurden. Auch die Albumosen verschwinden schließlic, u. der nach dem Eindampfen verbleibende Rückstand besteht aus einem Krystallbrei von Leucin, Tyrosin u. a. Durch diese Vorgänge lassen sich auch nunmehr die verschiedenen Bilder erklären, die man bei abgetöteter und nach GRAM gefärbter Hefe vor und nach der Suspension in W. oder vor und nach der Gärung erhält. Durch das Verschwinden des Eiweißes infolge der Einw. der proteolytischen Enzyme werden zunächst die schwerer verdaulichen Körnchen, welche an die von HERONYMUS in der Hefezelle entdeckten Protoplasmakörnchen nukleärentiger Natur erinnern, sichtbar gemacht; bei den in der Zelle verbleibenden, dunkler gefärbten Kernen handelt es sich wahrscheinlich um Stoffe, die ihrer chemischen Zus. nach wesentlich von dem übrigen Protoplasma der Hefezelle unterschieden sind.

Die Dauerhefe zeigt ferner noch die Erscheinungen der Selbstgärung. Diese tritt ein, wenn das Hefepulver in W. suspendiert ca. $\frac{1}{2}$ Stunde bei 35° steht; es läßt sich bei Dauerhefe ebenfalls, wie bei lebender Hefe und Hefepresssaft, ein Zu-

sammenhang zwischen Glykogen und Selbstgärung erkennen. Die letztere vollzieht sich im Inneren der Zelle, die somit neben der Zymase auch noch ein diastatisches, Glykogen hydrolysierendes Enzym enthält. Glykogen vermag ebensowenig, wie diese Diastase, durch die Zellwand der Dauerhefe zu diffundieren. Ferner wiesen Vf. nach, daß die Zymase ohne Zerstörung der Zellwand nicht extrahiert werden kann. Die beschränkte Wirkungsdauer der Zymase im Presssaft ist nur auf die gleichzeitige Ggw. der proteolytischen Enzyme zurückzuführen. Sobald man eine Methode gefunden hat, beide zu trennen oder letztere auszuschalten, wird man Prodd. mit höherer Gärkraft als bisher erhalten.

Schließlich liefs sich schon nach 1 Stunde im klaren Filtrate der Dauerhefe-suspension die Ggw. von Invertase nachweisen; Vf. halten es daher für nicht ausgeschlossen, aus Dauerhefe reine Invertase gewinnen zu können. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 7. 737—42. 15/10. Chem. Lab. landw. Hochschule Berlin u. Kgl. Frauenklin. Dresden.) PROSKAUER.

Th. Bokorny, *Über die Natur der Enzyme*. Die Ähnlichkeit der Enzyme mit dem Protoplasma kennzeichnet erstere als Eiweißstoffe aus der Gruppe der Nukleoalbumine, und zwar als aktive Eiweißstoffe (Protoplasmaprotein). In einer Tabelle (vergl. auch PFLÜGER's Arch. 85. 257; C. 1901. I. 1208) wird das Verhalten des Protoplasmas demjenigen der Enzyme gegenübergestellt. Die Enzyme werden aus dem lebenden Protoplasten abgesondert, sind in ihm enthalten u. können in beliebiger Menge neu gebildet werden. (Pharm. Centr.-H. 42. 681—84. 31/10.) PROSKAUER.

E. Friedberger, *Über die Bedeutung anorganischer Salze und einiger organischer kristalloider Substanzen für die Agglutination der Bakterien*. Im Anschluß an die Unterss. von JOOS (Z. Hyg. 36. 422; C. 1901. I. 1382) hat Vf. nicht nur den Einfluß des Kochsalzes nachgeprüft, sondern stellte auch denjenigen von Phosphaten, Nitraten, Sulfaten, Oxalaten, Acetaten, Bromiden und Jodiden, ferner von Rhodan ammonium, Traubenzucker, Milchzucker, Harnstoff und Asparagin auf die Agglutination bei Cholera- u. Typhusbakterien fest. Die Agglutination kam bei gänzlichem Fehlen von kristalloiden Substanzen in der Suspensionsfl. nicht zustande. Von den angewandten Substanzen waren die anorganischen die wirksamsten, verhielten sich jedoch untereinander bezüglich des Grades der Wirksamkeit verschieden. Die Schnelligkeit des Eintritts der Agglutination dialysierter Kulturen ist von dem Salzgehalt der Suspensionsfl. abhängig und diejenige in einer Bakterienemulsion abhängig von ihrem Kochsalzgehalte. — Die Wirkung der Salze bei der Agglutination ist keine chemische. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. 30. 336—46. 16/9. Königsberg i. Pr. Hyg. Inst.)

PROSKAUER.

C. Lubenau, *Hämolytische Fähigkeit einzelner pathogener Schizomyceten*. Nach NEISSER und WECHSBERG (Z. Hyg. 36. 299; C. 1901. I. 1012) ist das Hämolysin ein konstantes Merkmal des typischen Staphylococcus aureus. Vf. hat die für den Nachweis dieses Befundes angestellten Verss. nachgeprüft und die Unterss. auf 7 Diphtherie-, 10 Streptokokkenstämme, sowie auf andere Schizomyceten, darunter den Bac. pyocyaneus und Mikroccoccus tetragenus, ausgedehnt. Auf Wunsch von J. PETRUSCHKY wurde schließlich die hämolytische Wirkung einzelner Substanzen, die als Stoffwechselprodd. der Bakterien auftreten können, geprüft.

Verschiedene Staphylococcusstämme variierten sehr in der Menge des erzeugten Staphylolysin; Hämolysinproduktion und Virulenz für Mensch und Kaninchen scheinen unabhängig voneinander zu sein. Das Hämolysin wird in seiner Wirkung durch 20 Minuten langes Erhitzen auf 56° zerstört und bei 48° geschädigt. Die in der Luft, in den Schleimhäuten, in Ekzemen vorkommenden Staphylokokken aurei sind bezüglich ihrer Produktion von Hämolysin untereinander nicht verschieden. Das

Hämolsin des Aureus und Albus ist das gleiche. Im übrigen werden die Angaben von NEISSER und WECHSBERG bestätigt. — Von den 7 angewandten Diphtheriestämmen hämolysierten 6; der nicht hämolysierende Stamm scheint kein echter Diphtheriebacillus zu sein. Das Vermögen echter Diphtheriebacillen zu hämolysieren, läßt sich als differentialdiagnostisches Moment gegenüber den Pseudodiphtheriebacillen verwerten.

Das Hämolysierungsvermögen der Streptokokken blieb hinter demjenigen der Staphylokokken u. Diphtheriebacillen beträchtlich zurück. (Schluß folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. 30. 356—67. 21/9. Danzig. Bakteriolog. Anst.) PROSKAUER.

A. Stutzer, *Über den Einfluss der Bakterien auf die Knochenzersetzung*. Vf. kommt auf die von STOKLASA (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 6. 526 u. 554; C. 1901. I. 269) veröffentlichten Verss. zurück, die eine überraschend günstige Wirkung der Bakterien im Boden lieferten, für die STOKLASA keine Erklärung giebt. Namentlich fällt es dem Vf. auf, daß Knochenmehl unter dem Einfluß von Megaterium bei einer Pflanze von kurzer Vegetationsdauer besser, als Superphosphat und NaNO_3 wirkte. Es bleiben nach den Verss. von STOKLASA eine ganze Reihe wichtiger Fragen offen, die sich u. a. auf den günstigen Einfluß des genannten Bakteriums und der Kultur von *Bac. mykoides* beziehen. So z. B. fragt es sich, warum diese im Boden bereits vorhandenen Bakterien nicht in gleicher Weise wirksam sind. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 7. 752—54. 15/10. Königsberg.) PROSKAUER.

Walther Brehme, *Über die Widerstandsfähigkeit der Cholera vibrionen und Typhusbacillen gegen niedere Temperaturen*. Die in flüssigen Nährsubstraten der Kälte ausgesetzten Kulturen von Cholera vibrionen hielten sich bei ununterbrochener Einw. von -16° 57 Tage lang. Wurden die Keime einem wiederholten Wechsel zwischen -15 und $+15^\circ$ unterworfen, so waren einzelne Exemplare nach 40maligem Gefrieren und Auftauen in 32 Stdn. noch am Leben. Die Typhusbacillen widerstanden einem fortdauernden Froste von 140 Tagen, bei 40mal wiederholtem Verbringen auf -15 und $+15^\circ$ hatten sie nach 32 Stdn. ihre Lebensfähigkeit noch nicht alle eingebüßt. Beide Bakterienarten besitzen demnach eine große Resistenz gegen niedere Temperaturen. Die einzelnen Stämme der gleichen Arten verhielten sich darin nicht gleich. — Eine Angewöhnung einzelner Stämme an die Kälte, wodurch deren Widerstandsfähigkeit gegen niedere Temperaturen erhöht wurde, ließ sich durch direkte Verss. nicht nachweisen. (Arch. Hyg. 40. 319—46. Straßburg. Inst. f. Hyg. u. Bakteriolog.) PROSKAUER.

A. Hegeler, *Einfluss der chemischen Reaktion auf die bakterizide Serumwirkung*. Aktives Kaninchenserum wurde in seiner bakteriziden Leistung gegen Typhusbazillen durch kleine u. kleinste Alkalizusätze (Na_2CO_3) nicht nachweisbar verändert, weder gesteigert, noch geschwächt. Dagegen übten bereits kleinste Zusätze von Natriumcarbonat zum inaktiven Serum eine direkt hemmende Wirkung auf die Vermehrung der Typhusbakterien aus. — Auch durch geringe Zusätze von S. (H_2SO_4) bis zur schwach sauren Rk. wird Kaninchenserum in seiner bakteriziden Leistung gegen Typhusbazillen nicht nachweisbar verändert; sobald jedoch die Rk. deutlich sauer ist, haben die Alexine des Serums ihre bakterizide Wirkung verloren. Die Abnahme der Koloniezahlen bei diesen Verss. war nicht durch Agglutinationsvorgänge bedingt, sondern beruhte auf wirklicher Keimverminderung. (Arch. Hyg. 40. 375—87. München. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Richard Trommsdorff, *Können von lebenden Leukocyten Alexine sezerniert werden?* Vf. kommt durch seine Verss. zu dem Schlusse, daß in der That die lebenden Leukocyten die bakteriziden Stoffe abgeben; die Entstehung der bakteriziden

Fll. auf Kosten der toten Leukocyten ist auszuschließen. (Arch. Hyg. 40. 382—93. München Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

Fritz Altenberg, *Einige Versuche über die Umwandlung des Jodoforms in freies Jod*. Urin, Blut und Eiter sind nicht im stande, aus Jodoform Jod abzuspalten, wohl aber Organteile, wenn sie mit Jodoform mazeriert werden. Die Fähigkeit ist nicht etwa an die Ggw. von zellulären Elementen gebunden, sondern tritt u. a. auch in sterilen Fll. auf. Drüsige Organe, vornehmlich die Hoden, zers. am stärksten das Jodoform. (Arch. intern. Pharmakodynamie u. Therap. 8. 106; Therap. Monatsh. 15. 545. Ref. IMPENS.) PROSKAUER.

Dioscoride Vitali, *Über die Ausscheidung der Kakodylsäure und über ihren Nachweis in Vergiftungsfällen*. Kakodylsäure wird in neuerer Zeit als Arsenpräparat therapeutisch verwendet. Vf. zeigt, daß diese Verb. als solche in den Harn übergeht und nicht etwa in Form einer anorganischen Verb. Um die S. aus dem Harn zu gewinnen, wird derselbe konzentriert, mit etwa dem gleichen Volum Chlf. und dann mit so viel A. versetzt, daß klare Lsg. entsteht. Giebt man nun wiederum W. hinzu, bis das Chlf. ausfällt, so enthält letzteres einen großen Teil der Kakodylsäure, welche durch Eindunsten gewonnen werden kann. Die so isolierte Verb. giebt bei der Behandlung mit naszierendem Wasserstoff im MARSH'schen Apparat keinen Arsenspiegel, wohl aber einen solchen, wenn sie vorher 6 Stunden mit konz. H_2SO_4 gekocht wird. (Boll. Chim. Farm. 40. 657—65. 25/10. Bologna. Chem. Toxikol. Univ.-Lab.) FROMM.

Hans Vogt, *Ein Stoffwechselversuch bei akuter Gicht*. Vf. wies nach, daß bei Gicht eine Stickstoffretention vorhanden ist, welche man nicht als eine Folge von Fleischansatz auffassen kann. Das Nukleïn gelangt in toto zur Aufnahme und wird im Organismus gespalten; der Phosphor aber kommt, wie beim Gesunden, zur Ausscheidung, während der N zurückgehalten wird. Ob der zurückgehaltene Stickstoff „Eiweiß-“ oder „Purin“stickstoff ist, läßt sich aus der Harnsäureausscheidung schließen. Beim Gichtiker werden die Nukleïne, soweit sie resorbiert sind, zwar wie in der Norm zerfallen, ihre P_2O_5 kommt bald, die aus ihnen entstehende Harnsäure aber verspätet zur Ausscheidung. Immerhin muß obige Frage bis zur Bestimmung der gesamten Purinkörperausscheidung als unentschieden angesehen werden. (Arch. für klin. Med. 71. 21—28. Marburg.) PROSKAUER.

Midori Ito, *Über das Vorkommen von echtem Pepton (Kühne) im Harn*. Vf. nahm bei seinen Unterss. die Abscheidung des Peptons und seine Trennung von den Albumosen durch Aussalzen aus saurer, alkal. und neutraler Lsg. mittels Ammoniumsulfat vor; das schließlich erhaltene Filtrat wurde mit Wasser verdünnt und mit frisch bereiteter Tanninlösung versetzt. Der hierbei entstandene Nd. wurde nach 24 Stdn. gesammelt und im Exsikkator getrocknet. Nach seiner Zers. mit Baryt wurde die Biuretreaktion vorgenommen; gefärbte Filtrate wurden vorerst mittels Bleiacetat vom Farbstoff befreit.

Vf. wählte für seine Unterss. die Harne von Krankheiten, bei denen die Ausscheidung von Deuteroalbumosen bereits erwiesen war. Bei kroupöser Pneumonie wurden unter acht Fällen zweimal, bei Pleuritis suppurativa niemals, bei Lungenphthise unter fünf Fällen einmal, bei Ulcus ventric. unter acht Fällen niemals, bei Wöchnerinnen unter 13 Fällen einmal und bei zwei Schwangeren niemals Pepton nach obigem Verf. aufgefunden. Es gelang dieser Nachweis also unter 38 Fällen achtmal. — Mittels der Methode der Alkoholfällung ließ sich dabei siebzehnmal (in

dem aufgelösten Alkoholnd.) die Biurettrk. erhalten. Darnach ist echtes Pepton seltener im Harn vorhanden, als die Deuteroalbumosen. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß sich das erstere mit Albumosen gemeinsam im Harne vorfindet. Das echte Pepton verschwindet mit den Albumosen zusammen aus dem Harn, wenn die Ursache für sein Bestehen aufgehört hat. (Archiv f. klin. Med. 71. 29—36. Würzburg. LEUBE'sche Klinik.)

PROSKAUER.

Franz Mittelbach, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Alkaptonurie*. WOLKOW u. BAUMANN hatten nachgewiesen, daß Tyrosin nach Verabreichung an einen mit Alkaptonurie Behafteten im Harn als Homogentisinsäure wieder erschien (Ztschr. physiol. Chem. 15. 266; C. 91. I. 981). Sie nahmen an, daß das im Eiweißmolekül enthaltene oder aus ihm abgespaltene Tyrosin durch den im Darm ablaufenden Fäulnisprozess in Alkaptonsäure umgewandelt werde. Vf. hat die Bestimmungen der Homogentisinsäure nach dem BAUMANN'schen Verf. ausgeführt u. dabei festgestellt, daß der durch die Ggw. der Harnsäure hervorgebrachte Fehler im frischen Harn im Mittel 6,1% beträgt und von dem Gehalt an Harnsäure abhängig ist. Für die genaue absolute Bestimmung der Homogentisinsäure wird es sich empfehlen, den Harn einmal direkt mit ammoniakalischer Silberlg. und dann nach Abscheidung der Harnsäure durch Sättigen mit NH_4Cl zu titrieren.

Weitere Unterss. erstreckten sich auf die Ermittlung des Einflusses, welchen die Ernährung auf die Ausscheidung der Alkaptonsäure ausübt, und in wieweit fremde Stoffe die Alkaptonurie beeinflussen. Hierbei wurde festgestellt, daß die Überführung des Tyrosins in Homogentisinsäure in dem von WOLKOW u. BAUMANN beobachteten Umfange keine konstante Erscheinung ist. Um die Veränderungen, die das Tyrosin durchmacht, zu erfahren, wurden diesem verwandte Körper, Phenyllessigsäure und Phenylpropionsäure, mit der Nahrung dem Organismus zugeführt. Die letztere übte keinen Einfluss auf die Reduktionsfähigkeit des Harns aus, dagegen war dies bei der Phenyllessigsäure der Fall. Beide Verbb. verhielten sich im Organismus des Alkaptonpatienten nicht anders, wie beim Gesunden. Vf. sucht am Schlusse eine Erklärung für die beobachteten Thatsachen zu geben. (Arch. f. klin. Med. 71. 50—72. Leitmeritz.)

PROSKAUER.

Arthur Böhm, *Zur Frage der Darmfäulnis bei Gallenabschlus vom Darne*. Bei Ikteruskranken fand Vf. mitunter eine erhebliche Vermehrung der absoluten Menge der Ätherschwefelsäuren. Die vom Vf. und der Mehrzahl der von Anderen gleichartig angestellten Verss. sprechen ausnahmslos für eine Erhöhung der Darmfäulnis bei Gallenabschlus vom Darne. (Arch. f. klin. Med. 71. 73—78. München. Med. Univ.-Poliklinik von Prof. MORITZ.)

PROSKAUER.

Analytische Chemie.

H. Droop Richmond, *Über die Verwendung teilweise sterilisierter Milchkulturen zur Beurteilung der Reinheit eines Wassers*. KLEIN hat empfohlen, die Verunreinigung eines W. durch Prüfung auf den Bacillus sporogenes enteritidis festzustellen. Er impft 10 ccm sterilisierter Milch mit 1 ccm W., erhitzt 15—20 Minuten auf 80° und hält dann anaërobisch bei 37°. Flockige Caseinausscheidung mit starker Gasentw. und ein eigenartiger Geruch charakterisieren den genannten Bacillus. Neben dieser Probe hat Vf. 10 ccm sterile Milch mit 1 ccm W. 10 Minuten lang auf 50° erhitzt und dann aërobisch bei 37° gehalten. Auf Anwärmezeit sind 2½ Minute zu rechnen.

Mit diesen beiden Methoden hat Vf. eine große Anzahl Wasserproben geprüft. Ihrer Gewinnung nach einwandfreie WW. waren auf die bei 50° sterilisierte Milch

ohne Einfluss. Jedes W., welches diese Milch in zwei Tagen oder noch kürzerer Zeit gerinnen läßt, ist einer Verunreinigung dringend verdächtig. 6 unter 20 notorisch verunreinigten WW. reagierten gleichwohl nicht auf Milch, zwei davon, welche sich nach ihrer chemischen Zus. u. bei der Lokalbesichtigung als ganz grob verunreinigt erwiesen, waren nahezu steril. Umgekehrt brachten chemisch ganz einwandfreie WW. die Milch zum Gerinnen und erwiesen sich dadurch als infiziert. Vf. hält die Arbeitsweise nach seinem Vorschlage mit Milch, welche bei 50° sterilisiert ist, für praktisch wertvoller als die KLEIN'sche Prüfung nur auf obigen Bacillus. (The Analyst 26. 262—68. Oktober. [5/6.*].) Wox.

Walter F. Sutherst, *Über die Löslichkeit von Düngerphosphaten in einigen organischen Säuren.* 1 g Substanz wurden in einem 100 ccm-Kölbchen mit 1 g reiner krystallisierter Citronensäure versetzt und zu 100 ccm aufgefüllt. In gleicher Weise wurde die äquivalente Menge Essigsäure und Weinsäure je 24 Std. unter öfterem Schütteln einwirken gelassen. Sodann wurden die Fl. filtriert und die gel. P₂O₅ in 50 ccm bestimmt:

	Prozente P ₂ O ₅ in der Substanz	Davon gel. in Prozenten der Gesamtmenge P ₂ O ₅ durch:		
		Essigsäure	Weinsäure	Citronensäure
Coprolithen	39,67	12,01	43,41	20,36
Basische Schlacke	13,31	42,22	54,41	67,50
Basisches Superphosphat	13,01	65,29	87,38	99,26
Präzipitat	37,03	54,15	96,76	88,28

Weinsäure wäre der Citronensäure als Lösungsmittel vorzuziehen. (Chem. News 84. 199—200. 25/10. Agricultural College Holmes Chapel.) Wox.

Alfred C. Chapman, *Arsen in Kohlen und Koks.* Die Notwendigkeit, in Mälzereien ein möglichst arsenfreies Feuerungsmaterial zu verwenden, hat dazu geführt, daß Arsenbestimmungen in Kohlen und Koks in England zu alltäglichen Analysen geworden sind. Gleichwohl sind die bisher ausgearbeiteten Methoden noch nicht voll befriedigend. Das Arsen ist in den Kohlen höchst wahrscheinlich als Arsenpyrit vorhanden. Vf. mischt 0,5—2 g möglichst fein zerkleinerter Substanz mit je 2 g gebrannter Magnesia und 0,5 g calc. Soda in einem Platin- oder noch besser Silbertiegel, erhitzt unter gelegentlichem Umrühren mit einem Platindraht etwa eine Stunde auf dunkle Rotglut, giebt dann 0,5 g reines Ammonitrat zu und erhitzt 5 Minuten lang etwas stärker. Es hinterbleibt eine pulverige M., welche mit verd. Schwefelsäure in ein Becherglas übergespült, zur Vertreibung etwa verbliebener salpetriger S. aufgekocht und dann nach MARSH-BERZELIUS geprüft wird. Die entstehenden Arsenspiegel werden mit Standartproben verglichen. Bei irgend erheblicherem Arsengehalte wird das Arsen sodann durch Fällung bestimmt. Die Schätzung der Arsenspiegel giebt recht zufriedenstellende Resultate. Vf. fand in Kohlen 0,007 bis 0,020 % As. Zwischen Gesamtarsen und der in der Kohlenasche verbleibenden Arsenmenge ließen sich gesetzmäßige Beziehungen nicht feststellen. (The Analyst 26. 253—56. Oktober. [5/6.*].) Wox.

G. Denigès, *Qualitative und quantitative Bestimmung von Spuren Antimon in Gegenwart großer Mengen Arsen.* Taucht man in eine 25%ige, salzsaure Lsg. einer Antimonverb., welche sich in einer Platinschale befindet, einen zugespitzten Zinnstreifen, so daß die Platinschale berührt wird, so scheidet sich sofort ein brauner

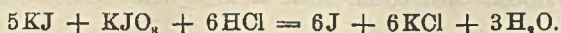
Nd. von Antimon auf dem Pt aus, wenn nicht weniger als 1 mg Sb in 1 ccm der Lsg. enthalten ist. Bei geringeren Mengen hängt die Schnelligkeit des Erscheinens und die Intensität des Antimonfleckens von dem Gehalt der Lsg. an Sb und der Dauer der Rk. ab. Die Empfindlichkeitsgrenze ist: 0,002 mg Sb in 20 ccm Lsg. bei einer Dauer der Rk. von $\frac{1}{2}$ Stunde. Verlängert man die Dauer der Rk. auf 1 Stunde, so kann 0,001 mg nachgewiesen werden. — Eine salzsaure Lsg. von arseniger Säure giebt erst einen Nd. bei dieser Rk., wenn der Gehalt 5 mg pro Kubikzentimeter Lsg. beträgt, und die Rk. $\frac{1}{2}$ Stunde dauert. Lsgg., welche gleichzeitig As u. Sb enthalten, verhalten sich wie die Lsgg. der beiden Elemente allein. Man kann also durch dieses Verf. 0,002 mg Sb in Ggw. einer 125 mal größeren Menge As nachweisen. Zur quantitativen Bestimmung vergleicht man die Rk. mit Antimonlsgg. in 25%iger HCl, welche 0,002, 0,004, 0,008 mg Sb in $\frac{1}{10}$ ccm enthalten.

Verfahren mit Cäsiumsalzen. Setzt man einen Tropfen einer Lsg. von 1 g Jodkalium und 3 g Cäsiumchlorid in 10 ccm W. zu einem Tropfen einer Antimonlsg. in 25%iger HCl oder 10%iger H_2SO_4 und prüft die Einw. u. Mkr. nach 1—2 Min., so beobachtet man hexagonale, gelbe oder granatrote Prismen von Antimoncäsiumjodid. Mittels dieser Rk. läßt sich $\frac{1}{10,000}$ mg Sb in 10%ig. H_2SO_4 gel. nachweisen. In Ggw. von As kann noch 0,001 mg Sb in Mischung mit 500 mal mehr As nachgewiesen werden, vorausgesetzt, daß nicht mehr als 5 mg As in $\frac{1}{10}$ ccm Lsg. enthalten sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 688—89. [28/10.*]) HESSE.

Frank B. Gatehouse, *Die Bestimmung von Cyaniden neben Chloriden.* Auf Zusatz von $AgNO_3$ zu einer KCN-Lsg. entsteht bei Ggw. von KCl zunächst kein Nd., da ein l. Doppelsalz, $KCN \cdot AgCN$, gebildet wird. Erst nach Zusatz einer für B. dieses Doppelsalzes genügenden Menge Silbernitrat fällt Cyansilber aus. Vf. titriert deshalb zuerst bis zu der ersten bleibenden Trübung, wobei 1 ccm $\frac{1}{10}$ n. $AgNO_3 = 0,013036$ g KCN anzeigt, giebt dann die gleiche Menge Silberlsg. zu und titriert nunmehr nach Zusatz von Kaliumchromat zu Ende. Der letzte Silberverbrauch giebt die Menge des vorhandenen Chlors. (Chem. News 84. 197. 25/10. [16/10.] Bristol. Merchant Venturers Technical College.) Woy.

Ferd. Schulz, *Über Silikatanalysen.* STOERMER hat (S. 898) eine Methode für Silikatanalysen veröffentlicht, welche dazu beitragen soll, große Abweichungen in den Analysenergebnissen zu vermeiden, aber soweit abgekürzt ist, daß von einer Genauigkeit nicht mehr die Rede sein kann. SiO_2 wird durch eine einzige Abscheidung nicht vollständig erhalten, meist bleiben etwa 0,48% in Lsg. Den stark geglühten Nd. von Eisenoxyd und Thonerde mit Flußsäure und Schwefelsäure auf etwaigen Gehalt von Kieselsäure zu prüfen, ist auch keine genaue Methode, zumal Eisensulfat mit Laboratoriumshilfsmitteln kaum auf analytisch reines Eisenoxyd ausgeglüht werden kann. Bei der jodometrischen Eisenoxydbestimmung soll die jodhaltige Fl. bei zuverlässiger Analyse vor Abnahme der letzten Spur der Färbung mit Thiosulfat auf etwa 70° erhitzt werden, um die oxydierende Wirkung von Jod auf Ferrosalze aufzuheben. Magnesia muß, um alkalifrei erhalten zu werden, doppelt gefällt werden. Die völlige Ausscheidung von Thonerde und Eisenoxyd durch 2—3-stündiges Stehen mit NH_3 ist fraglich, der Nd. wird dabei schleimig und sehr schwer auswaschbar. Die Schwefelsäure wird besser in einem Anteil der gelösten Schmelze bestimmt. (Chem.-Ztg. 25. 953—54. 30/10.) Woy.

Anguste Lumière, Louis Lumière u. Henri Barbier, *Über die Bestimmung des Alkaligehaltes des Blutes.* Vf. legen dar, daß die bisherigen Methoden zur Bestimmung des Alkaligehaltes des Blutes falsche u. unter einander sehr abweichende Resultate geben. Sie empfehlen die Anwendung einer jodometrischen Methode nach der Gleichung:



Bei der Titration einer 0,3%igen KOH-Lsg. wurde bei Anwendung von Lackmus als Indikator erhalten: 4%, mit Phenolphthalein: 2%, mit Corallin: 2% und bei Anwendung der jodometrischen Methode: 0,2%. Die Fehlerquellen, welche von der veränderlichen Einw. der HCl auf die Eiweißstoffe herrühren, wurden dadurch konstant u. vergleichbar gemacht, daß der zu untersuchenden Blutmenge proportionale Mengen Säure zugesetzt wurden. Während bei einem konstanten Volum S. bei wechselnden Mengen Blut der Unterschied verschiedener Titrationsen ca. 24% betrug, war dieser Unterschied bei proportionalen Mengen S. nur 1,4%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 692—95. [28/10.*]) HESSE.

Paul Nicolardot, *Über die Abscheidung des Eisens.* Bei längerem Erhitzen auf 125° bildet Eisenchlorid eine Verb., in welcher das Verhältnis Fe : Cl = 1 : 1 ist. Das Sulfat dieser Verb. ist unl. Diese Eigenschaft benutzt Vf. zur vollständigen Abscheidung des Eisens: die Legierung wird in Königswasser gel., die Lsg. in Ggw. von HCl zur Trockne verdampft u. 4 Stunden auf 125° erhitzt. (Die Angaben des Erhitzens, der Verdünnung etc. beziehen sich auf ca. 1 g Fe.) Der Verdampfungsrückstand wird in 500 ccm W. gel., zum Kp. erhitzt u. mit 1 g (NH₄)₂SO₄ versetzt u. nach ¼ Stde. sofort durch ein dichtes Filter filtriert. — Die Chloride von Hg u. Cd sind bei 125° flüchtig. In diesem Falle wird mit NH₃ neutral gemacht, (NH₄)₂SO₄ zugesetzt, gekocht, filtriert und von neuem bis zur B. eines Nd. neutralisiert, welcher ein kondensiertes Eisenoxysulfat ist. Die Fl. bleibt noch sauer. Man kocht von neuem ohne Zusatz von Sulfat, dann ist die Abscheidung vollständig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 686—88. [28/10.*]) HESSE.

Hugh Ramage, *Volumetrische Bestimmung des Mangans.* Neuere Verss. haben gezeigt, daß die von REDDROP und RAMAGE (J. Chem. Soc. London 1895. 268; C. 95. I. 1042) angegebene volumetrische Bestimmungsmethode des Mangans genaue Resultate liefert. Bei Stahl, Roheisen oder Schmiedeeisen arbeitet man am besten folgendermaßen: Man löst 1,1 g in HNO₃, so daß die S. ca. ¼ normal ist, oxydiert bei 16° mit 2 g „Natriumwismutat“, rührt 3 Minuten und filtriert in eine trockene Flasche durch ein Asbestfilter. Zum Filtrat fügt man H₂O₂-Lsg. (ca. 1/10 n. in 1/1 n. HNO₃), bis die rötliche Färbung verschwindet, u. dann noch 1,5—3 ccm im Überschuss, und titriert mit 1/10 n. KMnO₄-Lösung zurück. Jeder reduzierte Kubikzentimeter 1/10 n. H₂O₂-Lsg. ist gleich 0,1% Mangan.

Ein kleiner Fehler der Methode liegt darin, daß H₂O₂ und Ferrinitrat in unbekannter Weise aufeinander einwirken, und eine geringe Reduktion der ersteren Verb. stattfindet. Ein zweiter Fehler, welcher dem ersteren entgegenwirkt, beruht auf einer während und nach der Filtration eintretenden geringen Reduktion der Übermangansäure u. macht ca. 0,01—0,015% aus. Man kann ihn durch möglichst vollkommene Oxydation in siedender Lsg. vermeiden. (Chem. News 84. 209—10. 1/11. Cambridge. St. JOHN'S College.) FAHRENHORST.

Zdenko Černý, *Zum Nachweis des Harnpeptons.* STOKVIS hat (Z. Biolog. 34. 466) gezeigt, daß das Urobilin bei der DEVOTO'schen Harnpeptonprobe sich mit ausscheidet und die gleiche Biuretreaktion gibt, BANG ist es gelungen (Dtsch. med. Wchschr. 24. 117; C. 98. I. 448) diesen Fehler dadurch zu beseitigen, daß sich das Urobilin aus dem Ammonsulfatnd. mit A. wegwaschen läßt. Bei der Fällung durch Phosphorwolframsäure gelingt ein Fortwaschen nicht, da das Urobilin, wie Vf. zeigt, eine Verb. mit Phosphorwolframsäure eingeht. Schüttelt man aber den mit Barythydrat zersetzten Phosphorwolframnd. nach Analogie eines von HOFMEISTER herführenden Verf. anhaltend mit Luft, so oxydiert sich das Urobilin, etwa verbleibende Spuren desselben stören dann den Nachweis des Peptons nicht mehr. (Z. anal. Ch. 40. 592—93. Oktober. Med.-chem. Inst. d. k. k. deutschen Carl-Ferdinands Univ. in Prag.) Wox.

Curtel, *Über einige Fehlerquellen bei Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein*. Eine Fehlerquelle liegt darin, daß neutrale Salz flüchtiger SS. beim Erwärmen in Ggw. von Weinstein einen Teil ihrer Säure abgeben. Zum Überspülen und als Wasserdampfquelle darf nur frisch ausgekochtes, destilliertes W. genommen werden, da sonst die CO_2 des W. den Befund an flüchtiger S. erhöht. Auch vorhandene Ester der Essigsäure können durch Spaltung freie Essigsäure im Destillat liefern. Vf. bestimmt daher die flüchtigen SS. aus der Differenz. Durch 25 ccm Wein und 25 ccm W. wird 1 Stunde lang unter Vermeidung einer Volumveränderung Wasserdampf durchgeleitet. Die Differenz der verbleibenden Säure gegen die Gesamtsäure des Weines nach Abzug der CO_2 giebt die flüchtige Säure des Weines. (Ann. Chim. anal. appl. 6. 361—64. 15/10. Inst. oenologique de Bourgogne.) Woy.

H. Pellet, *Ein neues Verfahren zum Nachweis und Bestimmung der Salicylsäure*. Vf. benutzt die Flüchtigkeit der Salicylsäure bei der Dest. saurer Lsgg. zum Nachweis dieser S. im Destillat und bestimmt deren Menge aus der Menge anzuwendender Substanz, um im Destillat eine Rk. von bestimmter Stärke zu erhalten (vgl. HEFELMANN, Z. öffent. Ch. 3. 171; C. 97. II. 228, der Ref.). (Ann. Chim. anal. appl. 6. 364—65. 15/10.) Woy.

L. Vanino und E. Seitter, *Zur quantitativen Bestimmung des Formaldehyds*. Die Bestimmung des Formaldehyds durch KMnO_4 nach SMITH (The Analyst 21. 148; C. 96. II. 266) leidet unter der schweren Erkennbarkeit des Endpunktes der Rk. Vf. haben gefunden, daß man in stark schwefelsaurer Lsg. unter Zuhilfenahme von H_2O_2 gute Resultate erhält. Man bringt 35 ccm $\frac{2}{10}$ n. Kaliumpermanganatlsg. am besten in eine gut schließende Glasstöpselflasche von ca. 250 g Inhalt, verd. mit einer zuvor hergestellten und abgekühlten Mischung von 30 g konz. Schwefelsäure und 50 g W. u. läßt in diese Fl. 5 ccm einer ca. 1%igen Formalinlsg., welche man zuvor durch Verdünnen von 10 ccm käuflichem Formalin auf 400 ccm erhalten hat, langsam unter stetem Umschütteln eintropfen. Man verschließt nun die Flasche, stellt unter zeitweiligem Umschütteln 10 Minuten bei Seite u. mißt den Überschuß von KMnO_4 mit einer empirischen, gegen KMnO_4 eingestellten, etwa $\frac{1}{10}$ n. H_2O_2 zurück. (Z. anal. Ch. 40. 587—89. Oktober.) Woy.

Duyk, *Nickelsalze als Reagens für reduzierende Zucker*. Als Reagens benutzt Vf. eine Mischung von 25 ccm 20%iger Nickelsulfatlsg., 25 ccm Natronlauge D. 1,33 und 50 ccm einer 3%igen wss. Lsg. von Weinsäure. Die grünliche Fl. ist von sehr großer Haltbarkeit auch in der Wärme. Mit reduzierenden Zuckern aufgeköcht, bräunt sich oder schwärzt sich das Reagens alsbald. Diese Rk. ist sehr empfindlich. Zuckerfreier Harn giebt keine Rk. mit dem Reagens. Eine das gleiche Thema behandelnde Arbeit von SOLLMANN (Pharm. Ztg. 46. 662) hat Vf. erst nachträglich kennen gelernt. (Ann. Chim. anal. appl. 6. 364. 15/10.) Woy.

Jos. Hanuš, *Die Anwendung von Jodmonobromid bei der Analyse von Fetten und Ölen*. Vf. ersetzt das von EPHRAIM (Z. f. angew. Ch. 1895. 254; C. 95. I. 1192) vorgeschlagene Jodmonochlorid durch Jodmonobromid, welches leicht durch gegenseitige Einw. von Brom und Jod im Verhältnisse ihrer Atomgewichte herstellbar ist. In ein Becherglas mit fein geriebenem Jod (20 g) läßt man aus einem Scheidetrichter unter Rührung und Kühlung auf 5—8° allmählich Brom (13 g) hinzufliessen, rührt tüchtig, damit nicht die M. plötzlich fest wird, verjagt nach etwa 10 Minuten das überschüssige Brom durch einen CO_2 -Strom u. hebt die graue metallglänzende Substanz in einem Glasgefäß mit eingeschlifftem Stöpsel auf, worin sie vollkommen haltbar ist.

0,6—0,7 g bei festen Fetten, 0,2—0,25 g bei Ölen von einer Jodzahl unter 120

und 0,1—0,15 g bei Ölen von höherer Jodzahl als 120 werden in ein Fläschchen mit eingeschliffenem Glasstopfen von 200 ccm Inhalt eingeführt u. in 10 ccm Chloroform gel. Sodann fügt man 25 ccm der Jodbromlsg. (10 g Jodbrom auf 500 ccm Eg.) deren Wert bekannt ist, hinzu, verschließt das Fläschchen und läßt $\frac{1}{4}$ Stunde (bei Ölen von niedriger Jodzahl als 100 nur 10 Min.) unter zeitweiligem Durchschütteln stehen. Nach der Vollendung der Rk. fügt man 15 ccm Jodkaliumlsg. (1 : 10) hinzu, woraus das Brom die äquivalente Menge Jod frei macht, und titriert mit Natriumthiosulfatlsg. von bekanntem Gehalt den Jodüberschuß zurück. Da der Umschlag der gelb gefärbten Fl. in die farblose ein sehr genauer ist, ist die Anwendung von Stärke als Indikator überflüssig.

Zum Abmessen der Jodbromlsg. ist es vorteilhaft, Büretten anzuwenden, wobei auch das unangenehme Pipettieren der Essigsäurelsg. fortfällt. Die Eisessiglsg. empfiehlt sich als lange haltbar, so daß es nicht notwendig ist, vor und nach jeder Bestimmung einen blinden Vers. auszuführen. Die Lsg. reagiert sehr schnell, die Addition ist in $\frac{1}{4}$ Stunde vollendet, so daß man rasch eine große Anzahl von Verss. anstellen und in kurzer Zeit vollenden kann, und die gefundenen Zahlen stimmen mit den mittels der HÜBL'schen Lsg. ermittelten gut überein. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 4. 913—20. 15/10. Chem. Inst. d. böhm. techn. Hochschule zu Prag.) Woy.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 121. Nr. 125389 vom 15/4. 1900. [13/11. 1901].

Emile Jolicard, Lyon, Verfahren zur Verarbeitung von Kochsalz auf Soda und Salzsäure im ununterbrochenen Betriebe. Durch eine Reihe von Ofenkammern bewegt sich ein Strom von geschmolzenem Kochsalz und ihm entgegen ein Gasstrom aus Wasserdampf und Kohlensäure, welch' letztere im Ofen selbst durch Verbrennung von gas- oder staubförmigem kohlenstoffhaltigen Material erzeugt wird, wobei ein Teil des Kochsalzes verdampft und so der Rk. ($2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + 2\text{HCl}$) noch besonders zugänglich gemacht wird. Die Kammern sind durch wehrartige Überläufe so miteinander in Verb. gebracht, daß nur immer das unter dem geschm. Kochsalz befindliche geschm. Natriumcarbonat in die nächste Kammer u. schließlich aus der letzten Ofenkammer abfließt, während aus der ersten Kammer, in welcher das Kochsalz eingebracht wird, das gebildete Salzsäuregas in Mischung mit Kohlensäure und unzersetztem dampfförmigen Kochsalz entweicht.

Kl. 121. Nr. 125986 vom 17/3. 1901. [9/11. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 123862 vom 18/8. 1900.; vgl. S. 748.)

Eduard Besemfelder, Charlottenburg, Verfahren zur Darstellung von Oxyden, insbesondere ätzenden Oxyden aus den betreffenden Haloid- oder Sauerstoffsalzen. Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, daß auf die abwechselnde Einw. von Wasserdampf und Luft auf das in den Generator eingefüllte kohlenstoffhaltige Gemisch, also auch auf die Erzeugung von Wassergas und Generator- oder Abgas und damit auf die Trennung der verschiedenen, der aufeinander folgenden Einw. von Wasserdampf und Luft ihre Entstehung verdankenden, gasförmigen Prodd. verzichtet wird, vielmehr das wie in dem Hauptpatent für die Rk. im Generator vorbereitete Gemisch der gleichzeitigen Einw. von Wasserdampf u. Luft ausgesetzt wird, wodurch nur ein Gas (Kraftgas begleitet von gemischten gas- oder dampfförmigen SS. u. Elementen, stammend aus dem angewendeten Salz) gebildet u. die Apparatur nur von innen durch transportierte Wärme beheizt wird.

Kl. 12i. Nr. 125987 vom 24/3. 1901. [9/11. 1901].

Salzbergwerk Neu-Stafsfurt, Neu-Stafsfurt bei Stafsfurt, *Verfahren zur Reinigung des nach dem Magnesiumverfahren dargestellten Kaliummagnesiumcarbonats*. Bei der Darst. des zur *Kaliumcarbonatgewinnung* dienenden *Kaliummagnesiumcarbonats* scheiden sich gleichzeitig mit letzterem schlammige Bestandteile, welche aus dem verwendeten Chlorkalium und Magnesiahydrat stammen, ab, welche die vor der Zerlegung des Kaliummagnesiumcarbonats erforderliche Waschung (zwecks Entfernung des gebildeten Chlormagnesiums) sehr erschweren. Um diese schlammigen Bestandteile zu entfernen, läßt man gemäß vorliegender Erfindung die chlorkaliumhaltige Chlormagnesiumlsg. aus welcher sich das Kaliummagnesiumcarbonat gebildet hat, kurze Zeit klären und trennt dann die Fl. von dem abgeschiedenen Doppelsalze. Es ist dabei notwendig, zu beobachten, wann sich das Doppelsalz genügend abgesetzt hat, und wann die Abscheidung des Schlammes beginnt. Sobald die erste Schlammabscheidung stattfindet, zieht man die trübe Fl. ab und entfernt somit die Hauptmenge des Schlammes mit der Chlormagnesiumlsg. Eine dünne Schlamm-schicht, die sich auf dem Doppelsalze abgeschieden hat, kann man durch Handarbeit abnehmen, und man erhält dann das Kaliummagnesiumcarbonat von solcher Reinheit, daß die weitere Reinigung von anhängender Chlormagnesiumlsg. durch Waschen mit W. oder kohlen-säurehaltigem W. oder gemäß Patentschrift 55 182 (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. R. 427) mit einer Lsg. von Magnesiumcarbonat in kohlen-säurehaltigem W. leicht ausführbar ist.

Kl. 12i. Nr. 126242 vom 1/7. 1900. [15/11. 1901].

Willi Schacht, Niederlösnitz b. Dresden, *Ofenfutter für Natron- und Sulfat-schmelzöfen der Zellstofffabrikation*. Das Ofenfutter besteht aus einer Mischung von event. Magnesia-, Eisen-, Thonerdesalze haltigem Ätzkalk mit wasserfreiem (destilliertem) Teer.

Kl. 12o. Nr. 125391 vom 5/7. 1900. [12/11. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von 1,4-Nitroacetylamidoanthrachinon und 1,4-Nitroamidoanthrachinon*. Beim Nitrieren von *Acetyl-1-amidoanthrachinon* entsteht in glatter Weise 1,4-Nitroamidoanthrachinon, bezw. dessen Acetyl-derivat. Infolge der p-Stellung der Nitro- und Amidogruppe ist das so erhaltene Nitroamidprod. ein wertvolles Ausgangsmaterial zur Darst. von wichtigen Farbstoffen, welche aus dem Amidoanthrachinon nicht darzustellen sind (s. z. B. Patentschrift 125 578; C. 1901. II. 1188). Auch gelangt man, davon ausgehend, zu dem bisher unbekanntem p-Diamidoanthrachinon.

Führt man die Nitrierung des Acetyl- α -amidoanthrachinons bei 15° aus, so entsteht *Acetyl-1,4-nitroamidoanthrachinon*, ein goldgelbes Krystallpulver (aus Eg. oder Pyridin), lange rötlich gelbe Nadeln (aus Epichlorhydrin), F. 256—258°; unl. in W., verd. SS. und Alkalien, swl. in A., Ä. und Lg., l. in Eg., Anilin, Pyridin etc. mit goldgelber Farbe; die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist rein gelb.

Erwärmt man die Nitrierungsschmelze auf 90—100° oder verseift man die fertige Acetylverb. durch Erhitzen mit Schwefelsäure (60° Bé.) auf 90—100°, so entsteht *1,4-Nitroamidoanthrachinon*, ein rotes Pulver, gelbrote Nadeln (aus Epichlorhydrin), F. 290—295°; unl. in W., swl. in A.; die Lsg. in Schwefelsäure ist gelb. 1,4-Nitroamidoanthrachinon läßt sich in *1,4-Diamidoanthrachinon* u. in *Chinixarin* überführen.

Kl. 12p. Nr. 125916 vom 19/1. 1901. [15/11. 1901].

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung einer Schwefligsäure-verbinding des α -Isatinanilids*. Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine wss.-alkoh. Lsg. von α -Isatinanilid entfärbt sich die dunkelbraune Lsg. unter Erwärmung und scheidet eine zu gleichen Mol. aus α -Isatinanilid und schwefliger S. (H_2SO_3) bestehende Verb. in Form eines gelblichweißen, krystallinischen, in W. und S. swl. Pulvers ab. Die trockne Substanz hat keinen bestimmten F., beim stärkeren Erhitzen

tritt ein allmählicher Zerfall in die Komponenten ein; dasselbe findet beim Erhitzen mit A. statt. Beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure entweicht Schwefeldioxyd unter Aufschäumen.

Wendet man statt α -Isatinanilid das α -Isatinanilidchlorhydrat an, so läßt man statt schwefiger S. saure schweflige Alkalien einwirken.

Das Schwefligsäureadditionsprod. soll als Zwischenprod. zur Darst. von künstlichem Indigo dienen.

Kl. 12_q. Nr. 125988 vom 21/8. 1900. [13/11. 1901].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Salicylglykolsäure*. Die Salicylglykolsäure wird erhalten, wenn man den von SENFF (LIEBIG'S Ann. 208. 273) zuerst erhaltenen Salicylglykolsäureester der Verseifung mittels Alkalien bei niederen Wärmegraden (5–10°) unterwirft. Die Salicylglykolsäure krystallisiert z. B. aus Chlf. oder Bzl. in schönen prismatischen oder blätterigen Krystallen mit annähernd paralleler Auslöschung des polarisierten Lichts. F. ca. 132°. Mit Eisenchlorid entsteht mehr oder weniger violette oder rötliche Färbung. Die S. löst sich in Sodalsg. unverändert, giebt aber bei längerem Erwärmen mit Alkalien oder SS. oder bei der künstlichen Darmverdauung Salicylsäure. Gegen Magensaft ist sie beständig. Charakteristisch für die Salicylglykolsäure ist die B. schön krystallisierter saurer Alkalisalze. Gießt man z. B. zu einer wss. Lsg. von je 1 Mol. freier Salicylglykolsäure und deren Natronsalz eine kleine Menge Kochsalzlg., so erstarrt alsbald die M. zu Krystallnadeln, welche sich aus A. umkrystallisieren lassen, mit reinem W. aber wieder zerfallen. U. Mkr. erscheinen sie wie freie Salicylsäure mit schiefer Auslöschung des polarisierten Lichts, F. ca. 203°, während das neutrale Salz bei 260° unter Schäumen schmilzt. Die Salze der Erdalkalien sind in k. W. verhältnismäßig wl.; sie krystallisieren in schönen Nadeln. Mit den meisten Schwermetallen, z. B. Eisen, Silber, Wismut, Quecksilber, giebt die S. schwer l. Verbb. Das Eisenoxydsalz bildet einen voluminösen, lila gefärbten Nd. Die Salze der Salicylglykolsäure schmecken nicht süß wie salicylsaures Natrium, sondern meist schwach bitter. Die Salicylglykolsäure und ihre Salze sollen therapeutische Verwendung finden.

Kl. 12_q. Nr. 125989 vom 16/9. 1900. [15/11. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 125988 vom 21/8. 1900; vgl. vorstehend.)

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Salicylglykolsäure*. Die nach dem Hauptpat. die Darst. der Salicylglykolsäure bezweckende Verseifung des Salicylglykolsäureesters kann auch mittels SS. bewirkt werden, u. zwar liegt die günstige Temperatur, z. B. für die Verseifung mit 80%iger Schwefelsäure oder mit 25%iger Salzsäure bei ca. 40°, während die Verseifung mit Essigsäure zweckmäßig bei 100° erfolgt.

Kl. 18_a. Nr. 126091 vom 20/2. 1901. [14/11. 1901].

A. J. Rossi, J. M. Naughton u. W. D. Edmonds, New-York, *Verfahren zur Gewinnung des Titans aus titanhaltigen Eisenerzen*. Die titanhaltigen Erze werden mit so viel Kohle, wie zur Reduktion der in den Erzen enthaltenen Eisenoxyde und Kieselerde erforderlich ist, sowie mit so viel basischen Erden, z. B. Kalk, daß sie zusammen mit der Titansäure zur B. eines basischen Titanats der betr. Erden hinreichen, vermischt, worauf das Gemisch so hoch erhitzt wird, daß nur das Eisenoxyd und die Kieselerde reduziert werden, dagegen die *Titansäure* nicht, welche sich hierbei mit der basischen Erde zu einem Titanat verbindet, welches als Schlacke auf dem siliciumhaltigen Eisen schwimmt u. leicht davon getrennt werden kann. Hierzu genügt eine Temperatur von etwa 1700° C., welche am besten mittels des elektrischen Stromes erzeugt wird, dessen Spannung indessen nicht so groß sein darf, daß die Kohle das Titanoxyd in der Mischung reduzieren kann.

Schluss der Redaktion: den 11. November 1901.