Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I. Nr. 19. 13. Mai.

Apparate.

F. Scriba, *Einfacher Apparat für Flammenfärbungen und andere Veränderungen einer entleuchteten Flamme.* An eine Glasröhre *G* (Fig. 48) von ca. 20 cm Länge und 16 mm äußere Weite ist eine ca. 30 cm lange und 12 mm weite, umgebogene Glasröhre *SO* seitlich angeschmolzen. Der weiten Röhre aufgesetzt und mit ihr durch ein Schlauchstück *R* verbunden, ist ein ebenso weites, kurzes Kaliglasrohrstück; von unten in sie eingeführt u. durch ein Schlauchstück *C* befestigt, dient eine mit einer auswechselbaren Spitze *Sp* versehene oder auch nur einfach ausgezogene engere Röhre R_1 der Zuführung des Leuchtgases von *L* her. Das Gas brennt bei *K* nicht leuchtend, wenn Luft durch *S* hinzutritt, leuchtet aber, wenn die Öffnung *O* verschlossen wird. Bringt man in ein unter *S* gehaltenes Reagensrohr etwas Benzin auf Filtrierpapier, so wird die Bunsenflamme leuchtend und größer, CS_2 färbt intensiv blau, CO vergrößert die Flamme u. kühlt sie ab. Führt man das Rohr *S* in einen trockenen Kolben ein, in dem man eine Messerspitze fein gepulverter calcinierter Soda, Lithiumcarbonat, Kaliumchlorat, Bariumnitrat, Strontiumnitrat, entwässertes Kupfersulfat geschüttelt hat, so wird der Staub mitgerissen und färbt die Flamme charakteristisch. Mit Calciumcarbonat erhält man die Orangefärbung erst, wenn man in den Hals des Kölbchens ein mit konz. HCl getränktes Stückchen Filtrierpapier gebracht hat. Der App. wird von EHRHARD & METZGER, Darmstadt, geliefert. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **21**. 110—11. März. Darmstadt.) LEIMBACH.

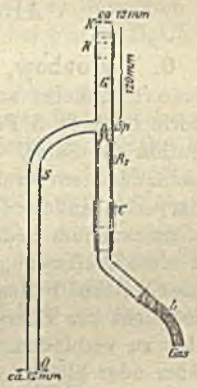


Fig. 48.

Gustav Kolbe, *Verkleiden von durchbohrten Korken mit Stanniol.* Der Vf. läßt, z. B. bei Destillierapp., ein konisch ausgezogenes Rohr von 100 mm Länge, welches an seinen beiden Enden 10, bezw. 13 mm Durchmesser hat, an seinem dünnen Ende in das entsprechend aufgeweitete untere Ende des zu benutzenden Destillieraufsatzes einschleifen, bohrt den Kork für das dicke Rohrende, schneidet eine Scheibe Stanniol so zu, daß sie etwa 3 mm über den Korkrand übersteht, u. versieht ihn mit einem 10 mm weiten Loche. Dann legt er das Stanniol auf den Kork und schiebt das dünne Rohr vorsichtig in den Kork, wobei das Stanniol sich umlegt und zwischen Kork und Rohr festpreßt. Der Schliff kann beim Anblasen nach dem Aufstecken wegfallen. (Chem.-Ztg. **32**. 421. 22/4.) BLOCH.

Korkensterilisierapparat. Der *Apparat*, „Subersanum" genannt, und von DÜHRINGS Patentmaschinengesellschaft in Berlin in den Handel gebracht, dient zum Reinigen, Sterilisieren u. Imprägnieren von Korken, die, so behandelt, keinen Ein-

fluß auf die mit ihnen in Berührung kommenden Fll. ausüben. — Zuerst werden die Korke trocken erwärmt, dann zentrifugiert (Korkmehl herausgeschleudert), dann wird ein Gemisch von Formaldehyd- und Alkoholdämpfen durch sie hierdurchgetrieben, dann das Sterilisierungsgas durch Luftdurchzug wieder ausgetrieben, zuletzt werden die Korke mit einer paraffinartigen Masse „Imprägnol" imprägniert. Solche gebrauchten Korke brauchen bei neuer Behandlung nicht eingeweicht zu werden. (Chem.-Ztg. **32**. 408—9. 18/4.) BLOCH.

O. Weidanz, *Zur Technik der sterilen Filtration.* Vf. beschreibt mehrere *Apparate*, die er nach Angabe von UHLENHUTH konstruiert und ausprobiert hat. Mittels dieser Apparate kann man kleinere und größere Menge von *Serum* und *Nährböden* nicht nur steril filtrieren, sondern auch steril abfüllen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **46**. 567—72. 18/4. Berlin. Kais. Gesundheitsamt.) PROSKAUER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Wyroubow, *Über die Valenztheorie und die Konstitution der Salze.* Vf. erläutert zunächst an der Hand von Beispielen die Unzulänglichkeit der Valenztheorie in ihren 3 Formen und entwickelt sodann seine Ansichten über die Konstitution der Salze. — Hält man die Begriffe der chemischen Energie und Valenz auseinander, so vereinfacht sich das Problem der Valenz und dasjenige der Molekularverbb. außerordentlich. Nimmt man an, daß bei dem Molekül $M(OH)_n$ n das Valenzmaximum bedeutet, welches das Molekül M erreichen kann, so ist es nach der alten Auffassung völlig abgesättigt. Die den verschiedenen Atomen, welche dieses Molekül bilden, eigene Energie ist aber keineswegs völlig gesättigt, vielmehr ermöglicht der Energierest dem Molekül, sich mit neuen Atomen oder selbst Molekülen zu verbinden. Es existiert also noch ein zweites Valenzmaximum n', welches größer oder kleiner als n sein kann. Die letztere Energie bezeichnet Vf. mit *Molekularvalenz*, die erstere, bisher Atomvalenz genannt, mit *Atomicität.*

Das vermöge der Atomicität des Atoms gebildete Molekül ist das Resultat einer einfachen Addition.

Nimmt man also an, daß die Valenz des Moleküls unabhängig von der Atomicität des Atoms ist, so fällt die Notwendigkeit der Gleichung:

$$M(OH)_n + {}_nHCl = MCl_n + {}_nH_2O$$

fort und man kann folgern, daß im komplexen, wie im einfachen Molekül sich die Verb. durch einfache Addition gemäß der Gleichung:

$$M(OH)_n + {}_nHCl = M(OH)_n \cdot {}_nHCl$$

vollzieht, und daß diese letztere Gleichung den natürlichsten u. normalsten Mechanismus der Verb. von zwei atomistisch abgesättigten Molekülen vorstellt. Bei den einfachsten anorganischen Verbb., den Salzen, findet nur eine Addition, aber kein Austausch von Valenzen und keine Substitution statt. Die Salze entstehen durch Neutralisation von zwei verschiedenen Funktionen ohne Austritt von W. und sind charakterisiert durch die Eigenschaft, Elektrolyte zu sein und zu doppelten Umsetzungen befähigt zu sein. Eine solche Auslegung setzt voraus, daß die Salze Konstitutionswasser in einer durch die Valenz der beiden Moleküle bestimmten Menge enthalten. Die wasserfreien Verbb. vereinigen sich demnach beim Lösen mit W. und gehen dadurch aus dem Zustand der Anhydride in denjenigen der wirklichen Salze über.

Im Gegensatz zu den Anhängern der Ionentheorie nimmt Vf. an, daß der Vor-

gang der *Auflösung* nicht nur einen Zerfall des festen Körpers in seine letzten Teilchen vorstellt, sondern daß derselbe noch von mehrfachen chemischen Umwandlungen, Zerss. oder Vereinigungen, begleitet sein kann, die sich durch Veränderungen der Funktionen und Eigenschaften zu erkennen geben. Die Auflösung eines wasserfreien Salzes in W. stellt einen dieser einfachsten Fälle dar, wo ein Molekül *MA* ohne bestimmte Funktion und mit der Molekularvalenz *n* sich mit $_nH_2O$ zu einem wirklichen Salzmolekül $M(OH)_n \cdot {}_nAH$ verbindet, in welchem zwei entgegengesetzte Funktionen neutralisiert sind, und welches durch die Ggw. dieses Konstitutionswassers die Fähigkeit zu doppelten Umsetzungen erhält und zu einem Elektrolyt wird. Diese im Widerspruch mit der Ionentheorie stehende Auffassung schließt keineswegs die beobachteten Tatsachen aus; die Zunahme des osmotischen Druckes und der elektrischen Leitfähigkeit mit der Verdünnung wird hier das Resultat der Ggw. einer immer größer werdenden Anzahl von Salzmolekülen. Die Salze sämtlicher organischer Basen bilden sich doch auch ohne Austritt von W. Wenn ein Molekül *MA* sich in W. löst, ohne sich mit demselben zu verbinden, so wird es nicht die Eigenschaften eines Salzes erhalten, also nicht zu doppelten Umsetzungen befähigt und kein Elektrolyt sein, wie dies z. B. bei $PbCl_2$, $HgCl_2$ und $HgBr_2$ mehr oder weniger der Fall ist.

Die anorganischen Verbb. besitzen ebenso komplizierte, aber noch weit verschiedenartigere Radikale, als es die organischen sind und zwar finden sich solche Radikale in den sogenannten komplexen Verbb. oder Pseudosalzen, welche keine Elektrolyte und nicht zu doppelten Umsetzungen befähigt sind. So müßte das *Platinchlorid*, wenn es ein Salz wäre, die Formel $Pt(OH)_4 \cdot 4HCl$ und 4 Mol. Konstitutionswasser besitzen. Die NORTONsche Verb. $PtCl_4 \cdot 5H_2O$ besitzt aber nur 2 Mol. Konstitutionswasser, außerdem keinen Salzcharakter, sondern zwei Säuregruppen, Diese Verb. muß also die Formel $Pt(OH)_2Cl_2 \cdot 2HCl$ besitzen und gemäß der Gleichung: $Pt(OH)_4 + 4HCl = Pt(OH)_2Cl_2 \cdot 2HCl + 2H_2O$ durch teilweise Substitution entstanden sein. Durch weitere Substitution:

$$Pt(OH)_2Cl_2 \cdot 2HCl + 2HCl = PtCl_4 \cdot 2HCl + 2H_2O$$

bildet sich die *Chloroplatinsäure*, welche ebenfalls 2 Säuregruppen, aber kein Konstitutionswasser mehr besitzt. Die NORTONsche Verb. und die Chloroplatinsäure leiten sich also, ebenso wie die intermediären Chloride, $Pt(OH)Cl_3 \cdot 2HCl$ und $Pt(OH)_3Cl \cdot 2HCl$, nicht von einer Platinsäure, $Pt(OH)_4 \cdot 4H_2O$, welche ein sechswertiges Pt voraussetzt, sondern von dem unter den üblichen Versuchsbedingungen nicht oder nur sehr wenig beständigen normalen Salz $Pt(OH)_4 \cdot 2HCl$ ab, welches nur ein vierwertiges Pt voraussieht. Es liegt also diesen Verbb. eine Base $Pt(OH)_4$ zugrunde, deren OH-Gruppen nicht die charakteristische basische Eigenschaft besitzen, saure Moleküle direkt anzulagern, sondern durch Säurereste ersetzt werden können, also Alkoholcharakter zeigen. — Noch komplizierter liegen die Verhältnisse beim Chromhydroxyd, welches mit der *Oxalsäure* ein normales, krystallinisches und ein nicht krystallinisches komplexes Salz bilden kann, bei dem also die OH-Gruppen je nach den Versuchsbedingungen basischen oder Alkoholcharakter besitzen. Das Pseudosalz bildet sich aus dem normalen Salz durch Austritt von W., z. B. beim Erhitzen oder unter der Einw. eines wasserentziehenden Mittels, wie z. B. Alkohol. Das anormale *Chromoxalat* ist indessen keine Säure, wie das NORTONsche Platinchlorid, sondern ein völlig neutraler Körper, der 6 Mol. Konstitutionswasser besitzt und gemäß der Gleichung:

$$Cr_2(OH)_6 + 3C_2H_2O_4 = Cr_2(C_2O_3)_3(OH)_6 + 3H_2O$$

entstanden ist. Diese 6 OH-Gruppen zeigen Alkoholcharakter.

Das aus dem komplexen grünen *Chromsulfat* von Recoura gewonnene Chrom-

BIBLIOTEKA GŁ. Lwów

hydroxyd verbindet sich nur noch mit 2 Mol. H_2SO_4 zu einem wirklichen Salz, während die beiden übrigen OH-Gruppen saurer Natur sind; dieses Chromhydroxyd besitzt also gemischte Funktionen, basische und saure und kann demnach zwei Reihen normaler Salze, $Cr_2(OH)_3(OH)_4 \cdot 2MOH$ u. $Cr_2(OH)_3(OH)_4 \cdot 2H_2SO_4$, bilden. — In dem *Chromhydroxyd* des grünen Sulfats von RECOURA, welches sich direkt von dem zweisäurigen normalen Sulfat ableitet, besitzen die Hydroxyle gleichzeitig sauren und Alkoholcharakter. Erhitzt man die Lsg. des grünen normalen Sulfats mit 1 Mol. H_2SO_4, so scheidet sich eine Verb. ab, die 5 Mol. W. und 3 Mol. S. enthält und seinem ganzen Verhalten nach ein sechswertiger Alkohol von der Formel $[Cr_2O(OH)_2(OH)_2(SO_2)_3](OH)_6$ ist, denn er verbindet sich leicht mit 1, 2 oder 3 Mol. H_2SO_4 unter Austritt von W. zu den 3 *Chromoschwefelsäuren* von RECOURA. Esterifiziert man diesen Alkohol durch 1 Mol. H_2SO_4, so gelangt man zu der ersten Chromoschwefelsäure von RECOURA, $[Cr_2O(OH)_2(OH)_2(SO_2)_3](OH)_4SO_2O(OH)_2$, erhitzt man ihn aber mit 4 oder 5 Mol. H_2SO_4 auf 120°, so erhält man die Sulfochromsäure, $[Cr_2O_2(OH)_2(OH)_2(SO_2)_4O_2](OH)_2$, eine energische, zweibasische S. ohne Alkoholcharakter. Diese beiden letzteren Verbb., die *Sulfochromsäure* und Chromoschwefelsäure, gehen durch Ein- oder Austritt von W. leicht ineinander über, besitzen aber nur eines gemeinsam, d. i. das Hydroxyd mit den gemischten Funktionen, $Cr_2(OH)_3(OH)_4$, denn bei der Zers. mit Natronlauge in Ggw. von 1 Mol. Cu liefern sie beide das Chromit $Cr_2(OH)_6Cu(OH)_2$. — Der durch Fällen des normalen violetten Chromsulfats mittels der Sulfochromsäure erzeugte Nd. ist ein wirkliches Salz von der Formel $[Cr_2O_2(OH)_2(OH)_2(SO_2)_4O_2]_3(OH)_6 \cdot Cr_2(OH)_6$. — Die scharfe Unterscheidung zwischen Atomicität und Valenz, zwischen der Additionsfähigkeit des Atoms und Moleküls, zwischen den Atom- und Molekularformeln, sowie die Einführung des der organischen Chemie entlichenen Begriffes der mehrfachen Funktionen ermöglichen es nach Ansicht des Vf., diese so verschiedenen Verbb. ohne neue Hypothesen richtig zu charakterisieren.

Zum Schluß wendet sich Vf. gegen die Ausführungen von COLSON (S. 1253). Nach seiner Ansicht ist die von ihm oben entwickelte Formel des normalen *violetten Chromsulfats* $Cr_2(OH)_6 \cdot 3H_2SO_4$ richtiger, als die von COLSON vorgeschlagene $Cr_2(OH)_6 \cdot 3SO_3$, da seine Formel nur ein dreiwertiges Cr verlangt. Die von COLSON dem grünen Sulfat zuerteilte Formel $Cr_2O_3 \cdot 3SO_3$ ist unannehmbar, weil dieses Sulfat, wie das violette, Konstitutionswasser enthält und nicht ohne gleichzeitige Veränderung seiner Natur entwässert werden kann. Weiter vermißt Vf. in der COLSONschen Arbeit genaue Angaben über die Eigenschaften der aus den grünen Chromsalzen abgeschiedenen Oxyde. (Ann. Chim. et Phys. [8] **13**. 523—61. April.)

DÜSTERBEHN.

B. Goßner, *Beiträge zur Kenntnis der Isomorphie.* (Vgl. Ztschr. f. Krystallogr. **42**. 474; **43**. 130; C. **1907**. I. 2; II. 118.) Der Vers., die mit dem Isomorphismus zusammenhängenden Erscheinungen auf eine einheitliche Grundlage zurückzuführen, ergab folgende Resultate: Die Molekularvolumina isomorpher Körper sind einander im allgemeinen sehr ähnlich, doch kann der Unterschied auch größer werden. Die Volumina der Teilbereiche, welche zu entsprechenden Atomen zweier isomorpher Körper gehören, und als deren Summe das Molekularvolumen erscheint, sind auch verschieden für die beiden Raumgittern gemeinsamen Atome, die Volumina der Teilbereiche sind also gewisser Änderungen fähig. Krystalle mit direkter Isomorphie können eine einheitliche Mischungsreihe mit einer Lücke bilden. Das Auftreten solcher Lücken steht im innigsten Zusammenhang mit der Verschiedenheit der Molekularvolumina. Unbewiesen ist, ob sich in isomorphen Mischkrystallen die beiden Komponenten in ihrem reinen unveränderten Zustande befinden, wahrscheinlich beeinflussen sich im Mischkrystall die Komponenten, und die hervorgerufenen Änderungen werden sich vorwiegend als Schwankungen der Molekularvolumina

äußern. — Ein isomorpher Mischkrystall charakterisiert sich als einheitlicher homogener Krystall, dessen Massenpunkte, analog denen der entsprechenden reinen Krystalle angeordnet, durch homogene Verteilung der Atome der beiden Komponenten besetzt werden unter gesetzmäßiger, geringer Änderung des Volumens dieser Atome. Ganz allgemein muß ein regelmäßiges Punktsystem die Fähigkeit besitzen, homogene Deformationen einzugehen, wenn an homogen verteilten Punkten eine geringe gleichmäßige Änderung der dort wirkenden Kräfte eintritt (Einführung einer Atomgruppe). Die Wrkg. dieser Änderung in den Kräften ist die *Morphotropie*, von der die Isomorphie den speziellen Fall der weitgehenden Mischbarkeit der Komponenten darstellt. Die Isomorphie basiert nach alledem auf der Eigenschaft homogener Strukturen, innerhalb geringer Grenzen Deformationen einzugehen. Diese werden hervorgebracht durch Substitution chemisch ähnlicher Elemente. Die Eigenschaften isomorpher Mischkrystalle sind schließlich notwendig kontinuierliche Funktionen der Eigenschaften der reinen Komponenten und des Mischungsverhältnisses, welches die gegenseitige Änderung der Volumina der Teilbereiche bedingt. (Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 417—518. 24/3. München.) ETZOLD.

Svante Arrhenius, *Über die Schützsche Regel bei Reaktionsgeschwindigkeiten.* Nach der SCHÜTZschen Regel (Ztschr. f. physiol. Ch. **9**. 577) sind die durch Pepsin verdauten Eiweißmengen der Quadratwurzel aus den Pepsinmengen anfangs proportional. In gleicher Weise hängt die Verdauungsgeschwindigkeit von der Zeit ab. Diese Regelmäßigkeiten finden sich auch bei der tryptischen Verdauung. Vf. folgert aus diesen Tatsachen, daß da, wo die SCHÜTZsche Regel gilt, die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. die aktive Menge, der umgesetzten Menge umgekehrt proportional ist. Umgekehrt ist die SCHÜTZsche Regel bei einer beliebigen Reaktion anwendbar, sobald einer von den reagierenden Körpern in der Weise von einem der Reaktionsprodd. beeinflußt wird, daß seine aktive Menge der Menge des Reaktionsprod. umgekehrt proportional ist. Dies trifft stets zu, wenn ein chemisches Gleichgewicht zwischen dem neugebildeten Prod. und einem der reagierenden Körper auf der einen Seite und einer Verb. von ihnen auf der andern Seite stattfindet. Vf. studiert die Einw. von *Ammoniak auf Essigsäureäthylester*, eine Rk., die diese Bedingung erfüllt, die Verhältnisse aber klarer überblicken läßt, als die komplizierten Verdauungsprozesse. Der Verlauf der Rk. wird durch eine Integralgleichung dargestellt. Aus dieser berechnet er die Umsetzungen, die mit den durch Widerstandsmessungen gefundenen Werten sehr gut übereinstimmen. Die SCHÜTZsche Regel liefert auch hier sehr gute Resultate, solange der Umsatz nicht 40 bis 50% überschritten hat. Die Grundbedingung für die Gültigkeit der SCHÜTZschen Regel ist im vorliegenden Beispiel erfüllt durch die B. des Ammoniumacetats und dessen Wrkg. auf das hydrolysierende Ammoniak. Bei der *Eiweißverdauung* muß nach der Ansicht des Vf. ein analoger Vorgang zugrunde liegen, indem die Reaktionsprodd. das Ferment nach dem Massenwirkungsgesetz binden. Dadurch wird die aktive Menge der Menge des Reaktionsprod. umgekehrt proportional. (Meddel. f. Vetenskapsakad. Nobelinst. **1**. No. 9. 17 Seiten. 12/2. Sep. vom Vf.) ABDERHALDEN.

J. Livingston R. Morgan u. Reston Stevenson, *Das Gewicht eines fallenden Tropfens und die Tateschen Gesetze. Die Bestimmung der Molekulargewichte und kritischen Temperaturen von Flüssigkeiten mit Hilfe von Tropfengewichten.* Das Gewicht eines fallenden Tropfens bestimmen Vff. mit dem App. Fig. 49. *D* ist ein kleiner Becher, in dem bei *L* ein Glasstopfer *R* eingeschliffen ist. Der Stopfen, der mittels Gummibändern von *Q* aus festgehalten wird, ist zu einer Röhre *TH* ausgezogen, durch die die Führung *G* des kleinen Näpfchens *F* hindurchläuft. Von *O* aus steht der Becher *D* mittels der Röhre *SB* und der mehrfach zuletzt bei *m*

umgebogenen Capillare BA, die ein oder mehrere Erweiterungen V hat, in Verb. mit einem Gummiballen, der Luft absaugen und einpressen kann. Der Becher D und das Näpfchen F werden mit der zur Unters. stehenden Fl. gefüllt. Die Röhre HT wird mit feuchtem Filtrierpapier ausgekleidet, so daß die Luft mit Dämpfen gesättigt ist, und nun wird die Capillare AB zwischen bestimmten Marken von O aus, das man durch Heben des Näpfchens F in die Fl. tauchen läßt, durch die Saugwrkg. des Gummiballons mit Fl. angefüllt. Danach senkt man das Näpfchen F wieder u. drückt mittels des Gummiballons einen Tropfen aus der Öffnung O, deren Aussehen durch besondere Zeichnung O' dargestellt ist, so daß er nach T herunterfällt. Das Volumen des Tropfens ermittelt man aus der Verschiebung des Flüssigkeitsmeniscus in der Capillare AB, die auf der Skala P befestigt ist, und deren Inhalt in allen ihren Teilen man vorher mittels Hg genau ermittelt hat.

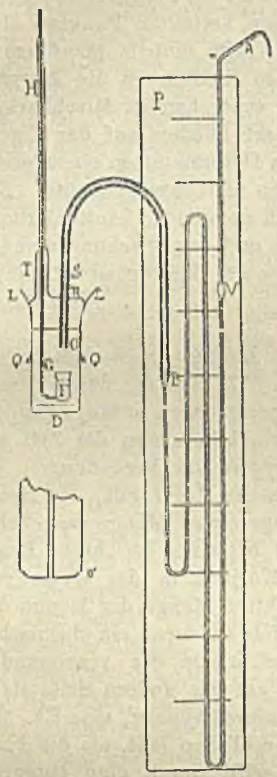


Fig. 49.

Die Unterss. mit diesem Apparat haben zu folgenden Ergebnissen geführt: Die Form des Röhrenrandes, von dem der Tropfen abfällt, ist zu beachten. Ist es, wie die Figur zeigt, unter einem Winkel von 45° abgeschrägt, so ist die Wrkg. dieselbe, wie sie TATE (Philos. Magazine [4] 27. 176) mit seiner „scharfen Schneide" erhalten hat. Der von einem Capillarröhrenende fallende und nicht der daran hängende Tropfen ist im Gewicht proportional dem Tropfen, der von einer dünn gewalzten Röhre mit scharfer Schneide abfällt. Mit ihrem App. konnten Vff. das zweite TATEsche Gesetz bestätigen, daß unter gleichen Bedingungen das Gewicht eines Tropfens der Oberflächenspannung einer Fl. gegenüber gesättigter Luft proportional ist. Ebenso bestätigt sich auch das dritte TATEsche Gesetz; das Gewicht des Tropfens nimmt ab mit wachsender Temperatur. Die Gewichte fallender Tropfen derselben Fl. bei zwei Temperaturen können in der RAMSAY u. SHIELDSschen Gleichung an Stelle der Oberflächenspannungen gesetzt und die *Molekulargewichte* in fl. Zustande mit derselben Genauigkeit berechnet werden. Umgekehrt kann man aber auch mit dieser Gleichung, wenn man das Mol.-Gew. der nicht assoziierten Fl., das Gewicht des fallenden Tropfens bei einer Temperatur und die D.D. kennt, das Gewicht des fallenden Tropfens bei einer anderen Temperatur berechnen, immer allerdings dasselbe Capillarende vorausgesetzt.

Kritische Temperaturen kann man mittels der Gleichung von RAMSAY und SHIELDS berechnen: $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = k(\tau - \sigma)$, wenn man für die Oberflächenspannung ein Tropfengewicht setzt und für k den molekularen Temperaturkoeffizient für das Tropfengewicht. Die Genauigkeit bleibt dieselbe, wenn nur die Tropfengewichte bei ebenso vielen und ebenso hohen Temperaturen bestimmt worden sind, wie die Oberflächenspannungen. Für abgeschrägte Capillarenenden, wenn der Durchmesser zwischen 4,68 und 7,12 mm beträgt, gilt auch TATEs erstes Gesetz, das Tropfengewicht jeder Fl. ist unter denselben Bedingungen dem Durchmesser der Tropf-

röhre proportional. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 360—76. März 1908. [Dez. 1907.] Columbia. Univ. HAVEMEYER Lab. of Physical Chemistry.) LEIMBACH.

Charles E. Fawsitt, *Über Viscositätsbestimmung bei hohen Temperaturen.* Der Vf. hat eine Methode zur Best. der Viscositäten von geschmolzenen Metallen und Salzen bei hohen Temperaturen ausgearbeitet, und zwar nach dem Prinzip von COULOMB, nach dem eine an einem vertikalen Draht aufgehängte Metallscheibe in horizontale Schwingungen versetzt wird. Bis zu Temperaturen von 400° kann die Scheibe aus Eisen, bei höheren Temperaturen aus feuerfestem Ton oder Graphit bestehen. Zur Eichung und Best. der zur Berechnung notwendigen Konstanten wurden Verss. in W. und einigen organischen Fll. bekannter Viscosität bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt, ferner zur Prüfung der Methode Verss. in *Quecksilber* u. geschmolzenem *Natriumnitrat* bis 450°. Da die erhaltenen Werte mit den Beststt. von GOODWIN und MAILEY (Am. Chem. Soc. Trans. **11**. 211) gut übereinstimmen, so kann die Methode als befriedigend bezeichnet werden. Versuche bei höheren Temperaturen sind im Gange. (Proc. Royal Soc. London **80**. Serie A. 290—98. 6/4. [13/2.*] Univ. of Glasgow.) SACKUR.

Harold Hartley, Norman Phillips Campbell u. Reginald Holliday Poole, *Die Bereitung von Leitfähigkeitswasser.* Vff. beschreiben einen App., in welchem man ohne vorherige chemische Behandlung oder besondere Vorsichtsmaßregeln durch eine einmalige Dest. von gewöhnlichem, destilliertem W. eine größere Menge W. mit einer Leitfähigkeit von $0,75 \times 10^{-6}$ reziproken Ohms erhalten kann. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 47. 28/2.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 428—31. März. Oxford. Balliol Coll. und Trinity Coll. Phys. Chem. Lab.) FRANZ.

Ladislas Złobicki, *Über den Einfluß des Radiums auf die elektrolytische Leitfähigkeit kolloidaler Lösungen.* Die Leitfähigkeit kolloidaler Lsgg. wurde nach der üblichen KOHLRAUSCHschen Methode gemessen; die Strahlen von 9,7 mg Radiumbromid fielen von unten durch die Glaswand in das Meßgefäß hinein, so daß nur die β- und γ-Strahlen wirksam waren. Zur Unters. gelangten kolloidale Metallsgg. nach SVEDBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3616; C. **1905**. II. 1775) in organischen Lösungsmitteln, und zwar von *Gold*, *Silber* u. *Kupfer*, in W., *Äthyläther*, *Alkohol* u. *Xylol*. Die Leitfähigkeit dieser Lsgg. ist — mit Ausnahme von Xylol — stets kleiner als die der reinen Lösungsmittel; in Xylol dagegen ist sie größer. In den erstgenannten Lsgg. tritt ferner eine deutliche Verminderung der Leitfähigkeit bei der Einw. der Ra-Strahlen ein, die aber erst nach etwa $^1/_2$ Stde. einen konstanten Endwert erreicht; in Xylol wird eine entsprechende Vergrößerung beobachtet. Nach Entfernung des Ra stellt sich der ursprüngliche Wert, ebenfalls nach etwa $^1/_2$ Stde., wieder ein. Auf die Leitfähigkeit von BREDIGschen Lsgg. scheinen Ra-Strahlen nicht die mindeste Wrkg. auszuüben, ebensowenig auf Lsgg. von Gummi arabicum oder Eiweiß in W. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 1009—16. [4/11.* 1907.] Physik. Inst. d. Univ. Krakau.) SACKUR.

William Duane, *Über die Ausstrahlung von Elektrizität durch die induzierte Aktivität des Radiums.* In einer Metallröhre *B* wurde ein konzentrischer Metallzylinder *A* isoliert aufgehängt; der Zwischenraum zwischen *A* und *B* betrug nur 0,44 mm u. wurde vollständig evakuiert. *A* wurde eine Zeitlang mit Ra-Emanation behandelt und dann der Strom zwischen *A* u. *B* gemessen, wenn abwechselnd an *B* kleine negative und positive Spannungen angelegt wurden. Die Differenz der hierbei auftretenden entgegengesetzten Ströme ergab, daß der aktive Beschlag auf *A* negative Elektrizität aussendet. Trägt man die abgegebene Elektrizitätsmenge

als Funktion der Zeit auf, so erhält man nicht die gleiche Kurve wie bei der graphischen Darst. des Sättigungsstromes in Luft, der durch Ra C hervorgerufen wird. Die Ursache hierfür ist, daß das Ra B, das fast gar keine Ionisation erzeugt, doch eine merkliche Menge negativ geladener Partikeln ausschleudert. Es läßt sich berechnen, daß bei der Umwandlung von Ra B in C ebensoviel negative Elektrizität abgegeben wird wie bei der Umwandlung von Ra C in D. Durch den Einfluß eines starken Magnetfeldes wird die Stromstärke verändert. Die zur Oberfläche senkrechte Geschwindigkeitskomponente muß $\leqq 4{,}10^8$ cm/sec sein.

Die insgesamt von dem Zylinder *A* abgegebene negative Elektrizitätsmenge beträgt, wenn *A* aus Messing besteht, $^1/_{9000}$—$^1/_{3600}$ des Sättigungsstromes, den das auf *A* befindliche Ra C bei vollständiger Absorption seiner α-Strahlen in Luft erzeugen kann. Daraus läßt sich berechnen, daß auf jedes α-Teilchen 20—50 negative Elektronen von der Oberfläche abgeschleudert werden. Die Strahlung und Ionisation des Ra B ist in unmittelbarer Nähe der aktiven Oberfläche nahe ebensogroß wie die des Ra C. (Le Radium **5**. 65—71. März. [25/2.] Lab. v. Frau CURIE, Paris.) SACKUR.

W. H. Bragg und **J. P. V. Madsen**, *Eine Experimentaluntersuchung über die Natur der γ-Strahlen.* Man faßt die γ-Strahlen ebenso wie die X-Strahlen gewöhnlich als Ätherschwingungen auf; demgegenüber hat BRAGG die Vermutung ausgesprochen, daß sie aus materiellen Partikelchen, sogen. Neutralpaaren, bestehen (Philos. Magazine [6] **14**. 429; C. **1907**. II. 1580). Ist die erste Theorie richtig, so müßte die von einer ebenen Platte beim Aufprall von γ-Strahlen ausgehende Sekundärstrahlung nach beiden Seiten vollständig symmetrisch sein. Die Verss. zeigen, daß dies keineswegs der Fall ist, sondern daß die von der Front und der Rückseite der Platte ausgehenden Strahlen sich merklich unterscheiden. Dies wird auch durch die Unterss. anderer Forscher über die Absorption der Sekundärstrahlen bewiesen. Auf die Einzelheiten der Versuchsanordnungen kann im Referat nicht eingegangen werden, die Resultate bestätigen die materielle Natur der γ-Strahlen. (Chem. News **97**. 162—65. 3/4. Adelaide, Univ.) SACKUR.

G. A. Schott, *Über die Frequenzen freier Schwingungen quasipermanenter Systeme von Elektronen und über die Erklärung der Spektrallinien.* Teil I. (cf. Philos. Magazine [6] **12**. 21; **13**. 189; C. **1906**. II. 584.) Vf. diskutiert die verschiedenen Modelle von aus Elektronen zusammengesetzten *Atomen*, die man zur Erklärung der Spektrallinien aufstellen kann. Das Modell von NAGAOKA muß als unzulänglich bezeichnet werden (Philos. Magazine [6] **7**. 445). (Philos. Magazine [6] **15**. 438—67. April 1908. [29/4. 1907.] Bonn. Physik. Inst.) SACKUR.

Ed. Schloemann, *Wissenschaftliche Photographie.* Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiete. (Chem. Ztschr. **7**. 65—70. 1/4. 77—79. 15/4. Steglitz.) BLOCH.

Anorganische Chemie.

E. Paternò und **A. Mazzucchelli**, *Über die blaue Farbe des Schwefels und einiger seiner Verbindungen.* (Gaz. chim. ital. **38**. I. 129—42. — C. **1907**. II. 11.) ROTH-Cöthen.

F. Haber u. R. Le Rossignol, *Bestimmung des Ammoniakgleichgewichtes unter Druck.* Zwischen den Werten, die HABER u. LE ROSSIGNOL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2146; C. **1907**. II. 14) und NERNST u. JOST (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 521; C. **1907**. II. 1386) für das Gleichgewicht $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$ angegeben

haben, bestehen nicht unerhebliche Abweichungen, deren Aufklärung Gegenstand der vorliegenden Unters. ist. Die Vff. lassen sowohl Ammoniakgas, wie das durch Zers. von NH_3 an einem glühenden Pt-Draht entstandene, durch Waschen mit H_2SO_4 von NH_3 befreite stöchiometrische Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff unter einem Druck von 30 Atm. durch ein elektrisch von außen geheiztes Quarzrohr streichen, das mit Eisenasbest als Katalysator gefüllt ist. Besondere Verss. ergaben, daß das Quarzrohr selbst bei 1000° für diese Gase noch praktisch undurchlässig ist. Auf die Einzelheiten der Versuchsanordnung, die durch eine ausführliche Tafel erläutert wird, kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden; es ist durch eine Reihe sinnreicher Vorsichtsmaßregeln gelungen, die Gleichgewichtsversuche unter erhöhtem Druck ebenso bequem u. sicher auszuführen wie bei gewöhnlichem Druck. Die aus dem Rk.-Raum austretenden Gase wurden in HCl aufgefangen und mit Jodeosin titriert. Das Gleichgewicht wurde stets von beiden Seiten übereinstimmend erreicht, falls ganz reine Gase benutzt wurden. Bei der Verwendung von Stickstoff aus käuflichen Bomben, wie sie NERNST u. JOST angewendet haben, wurde jedoch ein zu geringer NH_3-Gehalt im Gleichgewicht gefunden. Als Ursache ergab sich ein geringer CO_2-Gehalt des Stickstoffs, der infolge Reduktion der CO_2 durch H_2 zur B. von W.-Tröpfchen in den Kapillaren Anlaß gibt.

Die Ergebnisse bestätigen durchaus die Angaben, die HABER u. LE ROSSIGNOL über die Lage des Gleichgewichtes gemacht haben. Die endgültigen Werte für die Gleichgewichtskonstanten $K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2}}$ sind:

° C.	K_p gef.	K_p ber.	° C.	K_p gef.	K_p ber.
700	6,80	6,84	901	2,13	2,17
750	4,68	4,89	930	2,00	1,90
801	3,56	3,60	1000	1,48	1,45
850	2,79	2,77			

Die Werte K_p ber. sind nach einer bereits vorher von HABER (Thermodyamics of Technical Gas-Reactions) abgeleiteten Formel:

$$\log K_p = \frac{2215}{T} - 3{,}626 \log T + 3{,}07 \cdot 10^{-4}\, T + 2{,}9 \cdot 10^{-7}\, T^2 + 4{,}82$$

berechnet worden. Die Differenzen gegen die Formel von NERNST beruhen daher nicht auf der ungenügenden experimentellen Best. des Ammoniakgleichgewichtes seitens HABER u. LE ROSSIGNOLS, sondern möglicherweise auf der Unsicherheit der in die NERNSTsche Formel eingehenden Wärmegrößen. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 181—96. 10/4. [15/3.] Inst. f. Physik. Chem. u. Elektrochem. Techn. Hochschule. Karlsruhe.) SACKUR.

John Kerfoot Wood, *Amphotere Metallhydroxyde.* Teil I. Eine gesättigte wss. Lsg. von Arsentrioxyd erhält man erst durch mehrwöchentliches Schütteln des oktaedrischen As_2O_3 mit W.; auf jodometrischem Wege wurde gefunden, daß bei 15° 100 ccm W. 1,495 g As_2O_3 auflösen. Ersetzt man in diesem Vers. das W. durch Salzsäure von allmählich steigender Konzentration, so nimmt die Löslichkeit des As_2O_3 zunächst ab, bis bei der 3,2-n. Säure das Minimum erreicht ist (1,11 g As_2O_3 in 100 ccm Lsg.); bei weiter steigender Konzentration nimmt die Löslichkeit wieder zu u. beträgt bei der 9,17-n. Säure 18,16 g in 100 ccm Lsg. Hieraus geht hervor, daß *K.* für *Arsenhydroxyd* als S. größer sein muß als die basische *K.*; erst wenn die durch die Salzsäure eingeführten $H^{\cdot}$ die saure Ionisation des $As(OH)_3$ unmöglich gemacht haben, löst sich As_2O_3 als Base in HCl. Durch Extrapolation des jenseits des Minimums liegenden Teiles der die Abhängigkeit der Löslichkeit des As_2O_3 von

der Konzentration der HCl darstellenden Kurve läßt sich ein Wert für die Löslichkeit in W. berechnen, aus dem sich nach LÖWENHERZ $K. = 1 \times 10^{-14}$ für $As(OH)_3$ als Base ergibt. Die saure $K.$ wurde aus der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat durch Natriumarsenit zu $6,3 \times 10^{-10}$ gefunden; die Best. der Leitfähigkeit einer wss. Lsg. von As_2O_3 ergab den beträchtlich höheren Wert $K. = 26,5 \times 10^{-10}$ (vgl. v. ZAWIDZKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1427; C. **1903**. I. 1291.)

Aluminiumhydroxyd ist eine schwache Base. Durch Vergleichung der Verseifungsgeschwindigkeiten des Methylformiats durch eine $AlCl_3$-Lsg. u. eine $^1/_{100}$-n. HCl wurde die Konzentration von HCl in der $AlCl_3$-Lsg. gefunden; da aber die Prodd. der Hydrolyse des $AlCl_3$ nicht bekannt sind, konnte aus der Größe der Hydrolyse die basische $K.$ des $Al(OH)_3$ nicht ermittelt werden. Als Säure bildet $Al(OH)_3$ Metaaluminate; denn wss. NaOH löst Aluminiumpulver in solcher Menge auf, daß in der Lsg. etwas mehr Alkali vorhanden ist als zur B. des Metaaluminates erforderlich ist, was auf die Hydrolyse des Salzes zurückzuführen ist. Dasselbe Mengenverhältnis stellt sich zwischen $Al(OH)_3$ und NaOH ein, wenn man zu einer Natronlauge Aluminiumsulfat bis zum Auftreten eines bleibenden Nd. hinzufügt. Die durch Auflösen von Aluminiumpulver in NaOH erhaltenen Lsgg. von Metaaluminat sind bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig; beim Erwärmen scheidet sich $Al(OH)_3$ ab, bis ein Gleichgewicht für eine Temperatur eingetreten ist. Aus den Resultaten zweier Gleichgewichtsverss. läßt sich ein theoretischer Wert für die Löslichkeit der Metaaluminiumsäure ableiten u. daher die Hydrolysenkonstante des Salzes berechnen. Hieraus ergibt sich für $Al(OH)_3$ als Säure $K. = 6,3 \times 10^{-13}$. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 15. 25/1.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 411—23. März. Dundee. Univ. College.) FRANZ.

A. Gutmann, *Über Verbindungen von Antimonsulfat mit Metallsulfaten.* (Vgl. GUTMANN, Arch. der Pharm. **236**. 477; METZL, Ztschr. f. anorg. Ch. **48**. 140; WEINLAND, KÜHL, Ztschr. f. anorg. Ch. **54**. 244; C. **98**. II. 1115; **1906**. I. 526; **1907**. II. 524.) Der Vf. hat nun die *Doppelsalze des Antimonsulfats mit Lithium-, Rubidium-, Caesium-, Silber-* und *Thalliumsulfat dargestellt.* — *Lithiumsalz*, $(SO_4)_2SbLi$ (Mol.-Gew. 319,15); man löst 11 g Li_2SO_4 in 100 ccm konz. h. H_2SO_4, fügt der kochend h. Lsg. in kleinen Portionen so viel Sb_2O_3 zu, als sich leicht löst, konz. durch Eindampfen und läßt langsam erkalten; glänzende Nadeln, zers. sich mit W. unter Abscheidung von basischen Antimonsulfaten. — *Rubidiumsalz*, $(SO_4)_2SbRb$ (397,62); aus 5 g Rb_2SO_4, 50 ccm konz. H_2SO_4 und 5 g Sb_2O_3; kleine, wasserhelle Krystallnadeln. — *Caesiumsalz*, $(SO_4)_2SbCs$ (445,02); aus 4 g Cs_2SO_4, 50 ccm H_2SO_4 u. 2,8 g Sb_2O_3. Nadeln, werden wie die Rb-Verb. von W. langsam zersetzt. — *Silbersalz*, $(SO_4)_2SbAg$ (420,05); aus 6 g Ag_2SO_4, 80 ccm H_2SO_4 und 5,6 g Sb_2O_3; lanzettliche, häufig zu Rosetten vereinigte Krystallbündel, werden von k. W. langsam zers.; eine unter Zusatz von saurem weinsauren Ammonium hergestellte Lsg. des Salzes zers. sich mit NaOH nach $Sb_2O_3 + 2Ag_2O = Sb_2O_5 + 4Ag$. — *Thalliumsalz*, $(SO_4)_2SbTl$ (516,22); man löst 5,1 g Thallosulfat in etwa 100 ccm verd. H_2SO_4, bringt in die h. Lsg. 2,9 g Sb_2O_3, dampft die milchigweiße Fl. ein und läßt erkalten, wenn sie klar geworden ist. Weiße, lanzettliche Krystalle, zers. sich mit k. W. langsam unter B. von basischen Antimonsulfaten; zerfällt beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 in die Komponenten. Bei der Analyse enthält der $BaSO_4$-Nd. etwas Tl_2O von mitgerissenem $TlNO_3$. Zur Entfernung desselben digeriert man $BaSO_4$ einige Zeit mit verd. HNO_3, filtriert, glüht wieder. Das $BaSO_4$ ist dann meist rein weiß. (Arch. der Pharm. **246**. 187—90. 8/4. [27/1.].) BLOCH.

Clare de Brereton Evans, *Spuren eines neuen Elementes der Zinngruppe im Thorianit.* Beim Aufarbeiten großer Mengen von Eisenrückständen u. eines Teiles

der Bleirückstände von Thorianit aus Ceylon wurde ein dem As_2S_3 ähnliches Sulfid beobachtet, das die Lsg. in $(NH_4)_2CO_3$ tiefbraun färbt. Die konz. Lsg. in HNO_3 ist stark goldbraun gefärbt und hinterläßt bei 120° ein braunes, hygroskopisches Oxyd, das bei 250—300° im H-Strom schwarz wird und bei höherer Temperatur zu einem dunkelgrauen, nicht flüchtigen, bei Rotglut schm. Metall reduziert wird. Die Menge des Metalles im Thorianit ist sehr gering. Ferner wurden As, Hg, Bi, Mo u. Se im Thorianit nachgewiesen. — Löst man *Thor-Uranoxalat* in wss. Ammoniumoxalat, so erhält man beim Eindunsten der Lösung grüne Krystalle der Zus. $ThU_2 5(NH)_3(C_2O_4)_{10}, 14H_2O$, welche an der Luft H_2O u. NH_3 verlieren. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 60—61. 17/3.; Journ. Chem. Soc London **93**. 666—68. März. Univ. College.) FRANZ.

Florence Isaac, *Die Temperaturen der spontanen Krystallisation gemischter Lösungen und ihre Bestimmung mittels des Brechungsexponenten. Mischungen von Natriumnitrat- und Bleinitratlösungen.* Jede Mischung von Natriumnitrat, Bleinitrat und W. hat eine genau bestimmte Temperatur spontaner Krystallisation, oberhalb welcher sie nur durch Impfen zum Krystallisieren gebracht werden kann. Diese Temperatur ist an der B. eines Krystallschauers und am Erreichen des Maximums des Brechungsexponenten (vgl. MIERS, ISAAC, Journ. Chem. Soc. London **89**. 413; C. **1906**. I. 1478) zu erkennen. Es wurden zwei Versuchsreihen angestellt, indem einmal das Verhältnis Bleinitrat : Wasser bei wechselnden Mengen Natriumnitrat konstant 3 : 10 war, das andere Mal aber Natriumnitrat : Wasser konstant 3 : 4 war. In jeder Reihe bilden die Maximalpunkte die „Überlöslichkeitskurve"; die beiden ermittelten Kurven können als ebene Schnitte durch die Überlöslichkeitsoberfläche angesehen werden, die die Maximalpunkte sämtlicher möglicher Mischungen der drei Bestandteile enthält. Die Löslichkeitskurven der beiden Reihen sind fast gerade Linien, die dem unteren Teil der Überlöslichkeitskurven fast parallel laufen. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 30. 14/2.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 384—411. März. Oxford. University Museum. Mineralog. Departm.) FRANZ.

G. Baborovsky u. B. Kuzma, *Über das sogenannte Silberperoxyd.* (Vorläufige Mitteilung.) Elektrolysiert man Silbernitratlsgg. an Pt-Anoden mit einer Stromdichte von 0,07 Amp./qcm, so erhält man kleine Krystalle, die als Silberperoxyd angesprochen worden sind. Wahrscheinlich bildet sich primär ein schwerlösliches Pernitrat, $AgNO_4$, welches sich sekundär in ein Peroxyd zers. Dafür spricht der Nachweis, daß im Augenblick der Stromunterbrechung in der Anodenlsg. 2 Mol. freie Salpetersäure auf 1 Mol. Ag und 1 Mol. Salpetersäure im Nd. kommen. Im Waschwasser des Nd. findet sich immer ein Überschuß von Salpetersäure. Das Verhältnis des aktiven Sauerstoffs zum Silber schwankt nach älteren Angaben zwischen 1 u. 1,44. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 196—97. 10/4. [24/3.] Prag. Chem. Inst. d. böhm. Univ.) SACKUR.

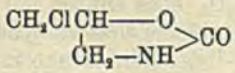
André Lancien, *Untersuchungen über die Molybdouranverbindungen.* (Vgl. Bull. d. Sciences Pharmacol. **14**. 404; C. **1907**. II. 784.) Trägt man in eine Lsg. von überschüssigem Ammoniumheptamolybdat Uranylnitrat ein u. kocht den resultierenden Nd. mit etwas Molybdänsäure, so erhält man *Uraniheptamolybdat*, $7MoO_3 \cdot 3UO_3$, amorphes, gelbes Pulver, l. in allen Mineralsäuren mit grünlichgelber Fluorescenz, unl. in k. und h. W., Chlf., Bzl., Ä., Essigester, zerfällt aber unter dem Einfluß von überschüssigem W. in $2MoO_3 \cdot UO_3 + UO_3 + 5MoO_3$. Liefert bei starkem Erhitzen grünes U_3O_8 und schwarzes U_2O_5, beim Glühen mit Kohle metallisches Uran, wird durch die Alkohole u. Eg. zu grünem Uranomolybdat, $U(MoO_4)_3$, reduziert, durch längeres Kochen mit NH_3, Kali- oder Natronlauge in Alkaliuranat,

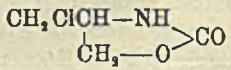
z. B. $2UO_3 \cdot Na_2O$, verwandelt. Durch Sonnenbestrahlung wird der Körper dunkelgelb gefärbt u. ist dann durch die Alkohole nicht mehr reduzierbar. Nach 30-stdg. Belichtung wird das Salz bei der Einw. von HNO_3 weiß und ist zum Teil in der S. unl.; der unl. Anteil besteht aus wasserfreiem *Uranioctomolybdat*, $8MoO_3 \cdot UO_3$. Fällt man Ammoniumheptamolybdat mit Uranylnitrat, löst den Nd. sofort in reiner HNO_3 und dampft die Lsg. bis zur Krystallhaut ab, so scheiden sich prismatische Nadeln des Hydrats $8MoO_3 \cdot UO_3 \cdot 13H_2O$ ab. Das gleiche Uranioctomolybdat bildet sich im Laufe einiger Tage, wenn eine gesättigte salpetersaure Lsg. des Uranihepta molybdats sich selbst überlassen bleibt.

Wird Ammoniumheptamolybdat durch Uranylnitrat gefällt und der Nd. mit überschüssigem Eg. behandelt, so resultiert eine äußerst lichtempfindliche M., die sich rasch unter B. von Uraniacetat, Uranosouranihydrat u. Mo_2O_5 vorübergehend bläut. Studiert wurde im Anschluß hieran die Schnelligkeit der Umwandlung der essigsauren Lsg. unter dem Einfluß der verschiedenen Farben des Sonnenspektrums; die Resultate sind graphisch wiedergegeben. — Bezüglich der *Radioaktivität* der einzelnen Verbb., das Ionisierungsvermögen von 3 g U_3O_8 als Einheit angenommen, ergaben sich folgende Werte. $7MoO_3 \cdot 3UO_3$: 0,38, 30 Stunden belichtetes Heptamolybdat: 0,28, bei dieser Belichtung in HNO_3 unl. gewordener, aus Octomolybdat bestehender Rückstand: 0,07, durch Sättigen von HNO_3 mit Heptamolybdat gewonnenes Octomolybdat: 0,06, Na-Uranat: 0,37. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 132—40. März.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

E. Paternò u. M. Cingolani, *Untersuchungen über einige Derivate des Epichlorhydrins.* A. THOMSEN erhielt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 2136) durch Erhitzen von Epichlorhydrin mit einer wss. Lsg. von Kaliumcyanat eine *Verb.* $C_3H_6ClNO_2$, der er die Formel I. gab. Vff. haben zunächst festgestellt, daß durch Einw. von durch Erhitzen der Cyanursäure bereiteter Cyansäure auf Epichlorhydrin unter Kühlung ebenfalls die THOMSENsche Verb., F. 105°, entsteht. Die besten Bedingungen zu ihrer Darst. sind, wenn man gleiche Mengen von Kaliumcyanat (in wss. Lsg.) und Epichlorhydrin aufeinander wirken läßt (Höchstausbeute 37% der theoretischen). Das *Epichlorhydrincyanat* bildet (aus Acetanhydrid) Prismen, F. 105°, l. in sd. W. und A., wl. in Chlf., ll. in konz. NaOH, daraus durch SS. wieder ausfällbar; beim Erhitzen mit verd. Alkalien oder Erdalkalien oder mit Carbonaten sich zers. unter B. von Glycerin, Chloriden und Zers.-Prodd. von Cyansäure; l. in k. konz. H_2SO_4; l. in rauchender HNO_3 unter B. eines *Nitroderivats* $C_4H_5O_4N_2Cl$ (Ausbeute fast theoretisch), Nadeln (aus sd. W.), F. 70°, l. in A. u. ähnlichen Solvenzien, dem wahrscheinlich die Konstitution eines Nitramins zukommt. Denn bei der Behandlung der alkoh. Lsg. dieser Verb. nach Zusatz von Essigsäure mit Zinkpulver entsteht ein allerdings nicht isoliertes *Hydrazin*, das in äth. Lsg. mit Benzaldehyd die *Verb.* $C_3H_5ClOCONN:CHC_6H_5$, gelbe Blättchen (aus sd. A.), F. 191°, gab. In wss. Lsg. (8 g in 250 ccm W.) unter Kühlung mit KNO_2 (6 g) und HCl bildet das Cyanat ein *Nitrosoprod.*, gelbes, nicht völlig rein erhaltenes Öl, sich leicht zers. Vff. gewannen auch das bereits von THOMSEN beschriebene *Acetylprod.* des Epichlorhydrincyanats, F. 180°. u. ferner durch Reduktion in alkoh. Lsg. mit Na *Isopropylamin*, charakterisiert durch sein Pt-Salz. Danach würde dem Cyanat statt der von THOMSEN angenommenen Formel I. eher die Formel II. zukommen. Das Cyanat läßt

I. 

II. 

sich nach den Vffn. in geringer Menge auch aus Kaliumcyanat in absolut alkoh. Lsg. gewinnen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 237—41. 1/3.; Gaz. chim. ital. **38**. I. 243—47. 23/3.) ROTH-Cöthen.

E. E. Blaise und I. Herman, *Über die α,α-dialkylierten β-Ketonalkohole. Wanderung unter dem Einfluß der Alkalien.* Vff. haben das bei der Einw. von Alkali auf Oxypseudobutyläthylketon u. a. entstehende *Methovinylisopropylketon*, $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot C(:CH_2) \cdot CH_3$ (S. 1530), Kp_{60}. 55—56°, nach der Methode von BLAISE und MAIRE wie folgt dargestellt:

$$CH_3 \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5 + CH_2O + Zn \longrightarrow CH_2OH \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5 \longrightarrow$$
$$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH \longrightarrow$$
$$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COCl + (CH_3)_2CHZnJ \longrightarrow$$
$$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3 \cdot C(:CH_2) \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$$

und so die Konstitution desselben sichergestellt. — *Semicarbazon*, F. 90,5°; *p-Nitrophenylhydrazon*, F. 89°. — Die Annahme, daß sich das Methovinylisopropylketon durch Spaltung des Oxypseudobutyläthylketons in Formaldehyd u. Äthylisopropylketon, durch darauffolgende Kondensation des Formaldehyds mit diesem Keton u. Abspaltung von W. aus dem resultierenden Ketonalkohol gebildet hat, erwies sich als unhaltbar, weil sich das Äthylisopropylketon mit Formaldehyd in Ggw. von Alkali nicht kondensieren ließ. Es blieb also nur die Annahme einer molekularen Umlagerung übrig, die in folgendem Sinne vor sich gegangen sein dürfte:

$$CH_2OH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2OH \longrightarrow$$
$$(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot C(:CH_2) \cdot CH_3.$$

Außer dem Methovinylisopropylketon und einem Polymeren desselben entsteht bei der Einw. von Kalilauge auf das Oxypseudobutyläthylketon eine geringe Menge einer *Verb.* vom Kp_{15}. 62—63°, welcher die Konstitution $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot C(OH)(CH_3)_2$ zukommt, welche ferner durch Anlagerung von W. an das Methovinylisopropylketon entstanden ist u. durch Wasserabspaltung mittels 50%ig. H_2SO_4 letzteres regeneriert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 700—2. [30/3.*].) DÜSTERBEHN.

Andrew Norman Meldrum, *Eine β-Lactonsäure aus Aceton und Malonsäure.* Fügt man zu dem Gemisch von 104 g Malonsäure, 116 g Aceton u. 204 g Essigsäureanhydrid 5 ccm H_2SO_4, so geht die Malonsäure bald in Lösung; nach 24 Stunden haben sich 65—70 g des *β-Lactons der β-Oxyisopropylmalonsäure* abgeschieden; $C_6H_8O_4 = (CH_3)_2 \cdot C \cdot CH \cdot CO_2H$ (O—CO) bildet vierseitige Tafeln oder Prismen aus Aceton, F. 97° (oberhalb F. Zers.), in h. W., Ä., A., Chlf. leichter l. als in den k. Fll.; k. wss. HBr oder w. Barytwasser spalten Malonsäure ab; beim Erhitzen mit Anilin entsteht Acetanilid, Aceton und CO_2; ist eine einbasische S. — $K \cdot C_6H_7O_4 + H_2O$, Prismen, sll. in W. — $Na \cdot C_6H_7O_4$, sechsseitige Tafeln, sll. in W. — $Ag \cdot C_6H_7O_4$, weißer Nd. Das Ba-Salz ist sll. in W. und zers. sich beim Kochen. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 31—32. 14/2.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 598—601. März. Manchester. Univ. Chem. Departm.) FRANZ.

Eberhard Rimbach u. Edmund Heiten, *Über Eigenschaften, insbesondere das Drehungsvermögen des Saccharins und der Alkalisaccharinate.* Die Vff. untersuchten bei Gelegenheit einer anderen Arbeit das PÉLIGOTsche *Saccharin*, $C_6H_{10}O_5$, das Lacton der Saccharinsäure (C. r. d. l'Acad. des sciences **89**. 920; **90**. 1141) bezüglich seiner physikalischen Eigenschaften. Dargestellt wurde das *Saccharin* nach der Vorschrift von KILIANI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**. 2954) durch monatelanges

Stehenlassen einer mit Kalkhydrat versetzten Invertzuckerlsg. Das Saccharin bildet große, gut ausgebildete Krystalle vom F. 160—161°. Nach der Best. von A. FOCK sind dieselben rhombisch, a : b : c = 0,9294 : 1 : 1,3531, prismatisch nach der Achse a. Die Hauptformen sind q = (011), r = (101), l = (102). Spaltbarkeit deutlich nach r (101). Für das Drehungsvermögen wurden folgende Werte gefunden. (Von den zahlreichen Beobachtungen des Originals können hier nur einige wiedergegeben werden.)

p	Lösungsmittel	[α] bei 20°: Rot λ = 665,5	D. λ = 589,3	Grün λ = 533,0	Hellblau λ = 488,5	Dunkelblau λ = 448,2
1,47	W.	74,86	93,82	123,63	148,36	180,87
16,06		70,89	93,13	119,22	144,84	175,00
3,05	Methylalkohol	74,88	98,28	125,75	148,54	188,01
11,05		73,41	96,43	123,27	145,08	183,01
1,55	A.	75,15	96,97	125,26	150,72	183,85
4,00		72,02	95,93	121,93	148,24	182,35
1,55	Aceton	82,06	106,31	135,82	163,31	202,11
1,92		80,49	104,28	132,82	160,66	199,76
1,33	Eg.	80,31	101,18	133,38	157,08	194,94
1,66		74,47	98,78	126,63	150,66	185,71

Der Übergang des Saccharins in wss. Lsg. in Saccharinsäure erfolgt so langsam, daß sie für die Drehungsbestst. praktisch nicht ins Gewicht fällt. Aus genau abgewogenen Mengen Saccharin und titrierten Carbonatlsgg. wurden folgende Salze der *Saccharinsäure* dargestellt: Na-Salz, $C_6H_{11}O_6Na$. Krystallisiert schwer. Wird aus konz. Lsg. durch A. gefällt. Weiße, fadenziehende M., die, bei 100° getrocknet, ein weißes Pulver bildet. — K-Salz, $C_6H_{11}O_6K$. Monokline Krystalle. a : b : c = 1,2658 : 1 : 0,8306. Formen: a = (100), c = (001), p = (111), o = ($\bar{1}$11). Meist dicktafelförmig nach c (001). Spaltbarkeit vollkommen nach a (100), deutlich nach c (001). — Rubidiumsalz, $C_6H_{11}O_6Rb$. Monokline Krystalle. a : b : c = 1,2297 : 1 : 0,8171. Formen: c = (001), p = (111), o = ($\bar{1}$11) u. a = (100). Meist tafelförmig nach c (001). Vollkommen spaltbar nach c (001). Die Salze zeigten folgende Drehungen:

t	c	Salz	[α] in Wasser: Rot	D.	Grün	Hellblau	Dunkelblau
20°	5,34	Na	—4,05	—5,71	—7,12	—8,62	—11,52
20°	28,00		—4,62	—6,20	—8,61	—9,82	—12,45
40°	24,08	Na	—2,93	—4,09	—5,94	—7,58	—9,80
60°	23,77		—1,75	—2,63	—4,08	—5,03	—7,59
20°	10,02	K	—3,59	—5,54	—7,23	—8,98	—12,27
20°	25,05		—4,57	—6,39	—8,54	—10,22	—13,47
40°	24,79	K	—2,84	—4,26	—6,07	—7,22	—9,62
60°	24,47		—1,35	—2,40	—3,29	—4,58	—6,25
20°	8,00	Rb	—2,02	—3,71	—4,34	—5,51	—7,45
20°	24,00		—3,58	—5,25	—6,82	—8,40	—11,13

Die Leitfähigkeitsbestst. der Saccharinate ergeben folgende Werte für 25°:

K-Salz:					
v =	8	16	32	64	1024
1000 x =	8,210	4,512	2,465	1,287	0,096 87
Λ =	65,68	72,20	78,87	82,35	99,19

Rb-Salz:	v =	8	16	32	64	1024
	1000 x =	8,1514	5,3707	2,8352	1,4715	0,101 84
	Λ =	65,21	85,95	90,73	94,18	104,29

Da die einbasische Natur der Saccharinsäure als sicher gelten kann, ist dieselbe hiernach eine recht schwache Säure, deren Alkalisalze bereits einer starken Hydrolyse unterliegen. (LIEBIGS Ann. **359**. 317—35. 15/4. [19/1.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

W. Manchot u. J. Newton Friend, *Über die Cuproverbindungen des Kohlenoxyds.* Zur Aufklärung der eigentümlichen Fähigkeit des Hämoglobins, als metallhaltiger Komplex, Gase wie Sauerstoff, Kohlenoxyd, Stickoxyd u. a. zu binden, untersuchen die Vff. die dissoziablen Verbb. von Metallsalzen mit solchen Gasen eingehender. Gleichzeitig soll durch diese Studien die primäre Wrkg. des freien Sauerstoffs auf ungesättigte Metallverbb. näher beleuchtet werden (vgl. S. 1026). Die Vff. untersuchen daher die Kohlenoxydverbb. des Kupferoxyduls nach gleichen Gesichtspunkten, wie früher (MANCHOT, ZECHENTMAYER, LIEBIGS Ann. **350**. 368; C. **1907**. I. 608) die Ferroverbb. des Stickoxyds. Es muß sich ein Gleichgewicht einstellen zwischen Bindung und Abspaltung von Kohlenoxyd, in welchem man entweder durch Vermehrung des Kupferchlorürs eine gegebene Menge CO praktisch vollständig an CuCl binden, oder aber durch Vermehrung des CO eine gegebene Menge CuCl vollständig in die CO-Verb. überführen kann. Da es kaum möglich ist, das gebundene CuCl vom nicht gebundenen zu trennen, so bleibt erstere Möglichkeit, die Verschiebung des Gleichgewichtes zu bewirken, auf die Gasanalyse beschränkt, und man ist, wie bei den Ferroverbb. des Stickoxyds, vornehmlich auf die zweite Möglichkeit angewiesen. In Wirklichkeit hat sich die Sachlage als verwickelter herausgestellt, als es zuerst schien.

Experimentelles. Verss. mit Salzsäure zeigten, daß die Absorption (bezogen auf 1 Mol. CuCl) von vier Faktoren abhängt: Sie steigt mit abnehmender HCl-Konzentration, mit zunehmender Cu-Konzentration, mit zunehmendem CO-Druck und mit sinkender Temperatur. Bezüglich der zahlenmäßigen Resultate und ihrer Darst. in Diagrammen muß auf das Original verwiesen werden. Die Verss. mit Wasser zeigten, daß die Absorption mit zunehmender Wassermenge abnimmt. *Kupferhydroxydul* bindet kein CO. Beim Zusammenbringen von CuCl mit Natronlauge u. CO tritt keine Absorption ein. Schwefelsäure und neutrale Salze zeigten keine besondere Einw. Mit steigender Temperatur nimmt die Absorption konstant ab. Andeutungen für die Existenz einer Verb. $(CuCl)_2$ + CO konnten nicht gefunden werden.

Es wurde weiter die feste Kohlenoxydverb. dargestellt, indem in eine Lsg. von CuCl in Salzsäure bei 0° CO bis zur Sättigung eingeleitet wurde. Es krystallisieren farblose, glänzende Blättchen aus, welche beim Herausnehmen aus der CO-Atmosphäre sehr rasch CO verlieren. Sie sind ll. in Salzsäure zu einer braunschwarzen Fl. A., konz. H_2SO_4 und Lauge entwickeln stürmisch CO, im letzteren Falle unter B. von Cu_2O. Nach den ausgeführten analytischen Verss. hat die Verb. die Zus. *$CuCl, 2H_2O, CO$*. Eine Verb. CuCl,HCl,CO existiert nicht. In sehr verd. Ammoniak entsteht dieselbe Verb. wie in Salzsäure und W. In stärkerem Ammoniak fällt dagegen die Absorption mit zunehender Cu-Konzentration. Bei Verwendung von *Anilin*, *o-Toluidin* und *Piperidin* als Lösungsmittel beträgt die Absorption schon unter gewöhnlichem Druck ein CO auf ein CuCl. Eine Abhängigkeit von der Kupferkonzentration konnte nicht beobachtet werden. Kupferbromür und -jodür ergaben analoge Werte, wie Kupferchlorür. Die Verss. ergeben für die Gasanalyse, daß man auf je 20 ccm CO ca. 8 g CuCl anwenden muß, um eine sichere vollständige Absorption zu erreichen.

Die Verss. ergaben, daß stets Verbb. von gleichem Typus entstehen, und zwar in Ggw. von W., HCl, verd. NH_3 und verd. NaOH eine *Verb.* $CuCl, CO, 2H_2O$. Diese Verbb. sind dissoziabel. Der Dissoziationsgrad ist abhängig von Temperatur, CO-Druck, Cu-Konzentration und von der Natur des Lösungsmittels. Eine Verb. $CO(CuCl)_2$ existiert nicht. Wasserfreies CuCl oder CuCl in A. bindet kein CO, und die theoretischen Unterlegungen machen es wahrscheinlich, daß CuCl selbst gar kein CO absorbiert, sondern, daß die Verbb. von CuCl mit H_2O, NH_3, Anilin etc. dies tun. Kupferchlorür bindet also CO nur bei Ggw. von W. oder von solchen Substanzen, welche an die Stelle von W. treten können. Dies erklärt auch, daß manche Rkk., so die Verbrennung von CO nur bei Ggw. von W. vor sich gehen, und erklärt die merkwürdige Synthese von Harnstoffen beim Erhitzen von CO mit NH_3 oder organischen Basen bei Ggw. von CuCl. (LIEBIGS Ann. **359**. 100—28. 26/3. [6/1.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Gilbert T. Morgan und Frances M. G. Micklethwait, *Derivate des p-Diazoiminobenzols.* Neben den Arylsulfonyl-p-diazoimiden (Journ. Chem. Soc. London **87**. 1302; C. **1905**. II. 1334) konnte eine neue Gruppe von p-Diazoimiden erhalten werden, in welcher ein H durch Radikale von Nitrophenolen ersetzt ist. Die Beständigkeit dieser Verbb. ist um so größer, je stärker sauer das vorhandene Radikal ist; denn während die Pikrylverb. in Beständigkeit und Bildungsweise der Arylsulfonylverb. vergleichbar ist, nimmt die Beständigkeit über die Dinitroverbb. zu den Mononitroverbb. hin ab; gleichzeitig müssen zur Umwandlung der Diazoniumchloride in die Diazoimide immer stärker basische Agenzien angewendet werden. Hiermit ist ein Übergang zu dem explosiven Phenyl-p-diazoimid (HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 888; C. **1902**. I. 866) gegeben.

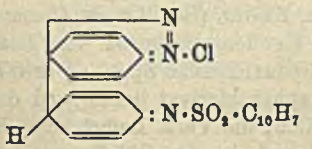
Experimentelles. *2,4,6-Trinitrophenyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (vgl. WEDEKIND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 426; C. **1900**. I. 593), entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von 9 g p-Phenylendiamin, 13 g Pikrylchlorid und 6 g wasserfreiem Natriumacetat in Toluol, schwarze Prismen aus Essigester, F. 185—187°, krystallisiert auch aus Amylalkohol oder Eg.; löst sich in konz. HCl unter B. eines wl. Chlorhydrats. — Beim Arbeiten mit molekularen Mengen Diamin und Pikrylchlorid entsteht als Nebenprod. *Bis-2,4,6-trinitrophenyl-p-phenylendiamin* (s. Dipikryl-p-phenylendiamin), $C_{18}H_{10}O_{12}N_8$, rotes Krystallpulver aus Nitrobenzol, das nicht unter 260° schm., l. in wss. Alkali. — *2,4,6-Trinitrophenyl-p-phenylendiazoimid*, $C_{12}H_6O_6N_6 = C_6H_4 < N_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3$, entsteht beim Einfiltrieren einer frisch bereiteten Lsg. von diazotiertem Pikryl-p-phenylendiamin in wss. Natriumacetat, braunrote Krystalle aus Bzl. auf Zusatz von PAe., welche bei 120—130° explodieren; beim Erwärmen mit β-Naphthol und etwas Pyridin entsteht *2,4,6-Trinitrophenyl-p-aminobenzolazo-β-naphthol*, $C_{22}H_{14}O_7N_6 = (NO_2)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, rotbraunes Krystallpulver aus Toluol auf Zusatz von A., F. 217° (bei 190° Schwärzung); aus Trinitrophenyl-p-aminobenzoldiazoniumchlorid und alkal. β-Naphthol konnte der Azokörper nicht erhalten werden.

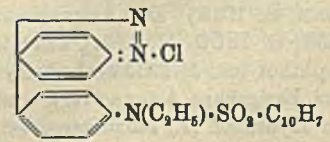
2,4-Dinitrophenyl-p-phenylendiamin (Darst. nach NIETZKI, ERNST, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 1852), rote Krystalle aus Bzl., F. 190°, liefert beim Diazotieren seines swl. Chlorhydrats *2,4-Dinitro-p-aminobenzoldiazoniumchlorid*, $C_{12}H_8O_4N_6Cl \cdot H_2O = C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl \cdot H_2O$, goldgelbe Nadeln aus verd. HCl, die anscheinend durch W. zers. werden; beim Kuppeln mit alkal. β-Naphthol entsteht *2,4-Dinitrophenyl-p-aminobenzolàzo-β-naphthol*, $C_{22}H_{15}O_5N_5 = C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, rotes Krystallpulver aus A., F. 230°, etwas l. in Bzl., Toluol. — Das Diazoniumchlorid wird nicht durch Natriumacetat, sondern erst durch Kaliumdicarbonat in *2,4-Dinitrophenyl-p-phenylendiazoimid*, $C_{12}H_7O_4N_5$, rote Krystalle, welche bei 110—115° explodieren, umgewandelt; sehr lichtempfindlich, zers. sich zum Teil

beim Umkrystallisieren aus Bzl.; verbindet sich mit β-Naphthol zum eben beschriebenen Azokörper. — *4-Nitrophenyl-p-phenylendiamin* (Darst. nach BANDROWSKI, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1900**. 186; C. **1900**. II. 852), rote Blättchen aus Bzl., F. 205°, liefert beim Diazotieren des wl. gelben Chlorhydrats eine Lsg., aus welcher erst NH_3 das *4-Nitrophenyl-p-phenylendiazoimid*, $C_{12}H_8O_2N_4 = C_6H_4 < N_2 \cdot C_6H_4NO_2$, in roten Krystallen abscheidet, die beim Reiben oder Erwärmen auf 60 bis 65° explodieren; in Ggw. von Pyridin verbindet es sich mit β-Naphthol zu *4-Nitrophenyl-p-aminobenzolazo-β-naphthol*, $C_{22}H_{16}O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, schwarze Prismen aus Bzl., F. 266°, welche sich in H_2SO_4 mit roter Farbe lösen. — *2-Nitrophenyl-p-phenylendiazoimid*, aus 2-Bromnitrobenzol und p-Phenylendiamin analog der 4-Nitroverb. dargestellt, rötlichschwarze Krystalle aus Bzl., F. 105—106°; das durch NH_3 aus der Diazolsg. abgeschiedene *2-Nitrophenyl-p-phenylendiazoimid*, $C_{12}H_8O_2N_4$, ist amorph, färbt sich bei 30° dunkel und explodiert bei 85—90°; zers. sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und kann daher nicht umkrystallisiert werden; vereinigt sich mit β-Naphthol zu *2-Nitrophenyl-p-aminobenzolazo-β-naphthol*, $C_{22}H_{16}O_3N_4$, ziegelroter Nd. aus Bzl. durch PAe., F. 158—160° (bei 130° Schwärzung). — *Phenyl-p-phenylendiazoimid* (l. c.) verbindet sich mit β-Naphthol zu *Phenyl-p-aminobenzolazo-β-naphthol*, $C_{22}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, bräunlichschwarze Blättchen aus Bzl., F. 168—170°; derselbe Azokörper entsteht, wenn man das Diazoimid durch HCl wieder in das Diazoniumchlorid zurückverwandelt und dieses mit β-Naphthol kuppelt. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 48—49. 28/2.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 602—13. März. London. Royal College of Science.) FRANZ.

Gilbert T. Morgan u. **Frances M. G. Micklethwait**, *Eine Studie über die Diazoreaktion in der Diphenylreihe.* Nach den bei den Diazoimiden des p-Phenylendiamins (vgl. vorstehendes Ref.) gemachten Erfahrungen sollte man erwarten, daß das Benzolsulfonylbenzidin wesentlich leichter als das Benzidin selbst (vgl. VAUBEL, SCHEUER, Ztschr. f. Farbenindustrie **5**. 61; C. **1906**. I. 936) in das entsprechende Diazoimid übergeht. Bei dahin gehenden Verss. wurde früher (MORGAN, HIRD, Journ. Chem. Soc. London **91**. 1505; C. **1907**. II. 1517) zwar eine den Diazoimiden sehr ähnliche Verb. erhalten, welche aber zum Unterschied von diesen 2 Mol. festgebundenen Wassers enthielt. Eine ganz analoge Verb. entsteht nun auch aus Naphthalin-β-sulfonylbenzidin. Diese Dihydrate können nun entweder als Monohydrate von primären Nitrosaminen (I.) oder als Dihydrate von Diazoimiden aufgefaßt werden; I. würde die Alkalilöslichkeit der Körper erklären, während II. das Ausbleiben der B. ähnlicher Körper aus a. alkylierten Sulfonylbenzidinen verständlich macht. — Die Diazoniumsalze des a. Naphthalin-β-sulfonyläthylbenzidins IV. sind beträchtlich weniger gefärbt als die nicht äthylierten III.; dieser gradweise Unterschied

I. $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot NH \cdot NO, H_2O \\ | \\ C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7 \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot N_2 \\ | \\ C_6H_4 \cdot N \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7, H_2O \end{matrix}$

III. 

IV. 

in der Färbung kann vielleicht dadurch ausgedrückt werden, daß in den stärker gefärbten Verbb. zwei chinoide Gruppen vorhanden sind bei gleichartiger Konstitution der Diazogruppe. Die für letztere angenommene CAINsche Formulierung müßte aber dahin erweitert werden, daß ein Gleichgewichtszustand zwischen der

p-chinoiden und den beiden o-chinoiden Formen zum Ausdruck käme (vgl. ORTON, REED, Journ. Chem Soc. London **91**. 1561; C. **1907**. II. 1785).

Experimentelles. *Naphthalin-β-sulfonyl-p-nitroaminodiphenyl*, $C_{22}H_{16}O_4N_2S$ = $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, analog der Benzoylverb. (l. c.) aus p-Nitroaminodiphenyl und Naphthalin-β-sulfochlorid dargestellt, rotbraune Krystalle aus A., F. 164—165°; die wl. Na-Verb. bildet orangegelbe Tafeln. — Bei mehrstündigem Kochen mit Fe u. verd. HCl wird die Nitroverb. zu *Naphthalin-β-sulfonylbenzidin*, $C_{22}H_{18}O_2N_2S$ = $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, reduziert; farblose Nadeln aus Bzl., F. 185—186°. — *Naphthalin-β-sulfonylaminodiphenyldiazoniumchlorid*, $C_{22}H_{16}O_2N_3ClS$ = $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N_2Cl$, fällt durch Ä. aus der alkoh. Lsg. des Benzidins nach Zusatz von Amylnitrit u. alkoh. HCl in gelben Krystallen aus; zers. sich bei 140—145°. Bromid, $C_{22}H_{16}O_2N_3BrS$, gelbes Salz, zers. sich bei 120 bis 124°. Sulfat, $C_{22}H_{16}O_2N_3S \cdot HSO_4$, entsteht beim Diazotieren der Base in Eg. mit Amylnitrit in Ggw. von H_2SO_4; gelbe Nadeln, zers. sich bei ca. 125°. — Wss. Natriumacetat erzeugt aus diesen Diazoniumsalzen *Verb.* $C_{22}H_{15}O_2N_3S, 2H_2O$ (I., II.), dunkelbraune Krystalle, zers. sich beim Erhitzen, wird bei 100° gelb und erweicht nach dem Dunkelwerden bei ca. 130°; wl. in W., A.; HCl regeneriert die Diazoverb.; verbindet sich mit β-Naphthol in Ggw. von etwas Pyridin zu einem Azokörper, dunkelrotes Krystallpulver aus A., F. 200—201°.

Naphthalin-β-sulfonylnitroäthylaminodiphenyl, $C_{24}H_{20}O_4N_2S$ = $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; aus Naphthalin-β-sulfonylnitroaminodiphenyl, Äthyljodid und alkoh. KOH; orangegelbe Nadeln aus A., F. 152—153°; gibt beim 8-stdg. Kochen mit Fe u. verd. HCl *a. Naphthalin-β-sulfonyläthylbenzidin*, $C_{24}H_{22}O_2N_2S$ = $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, braunes Krystallpulver aus Bzl. + PAe., F. 165—166°. — Nach Zusatz von alkoh. HCl zur alkoh. Lsg. der Base u. Amylnitrit fällt Ä. gelbliche Nadeln von *a. Naphthalin-β-sulfonyläthylaminodiphenyldiazoniumchlorid*, $C_{24}H_{20}O_2N_3ClS$ = $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl$; zers. sich bei 116—117°. Bromid, $C_{24}H_{20}O_2N_3BrS$, gelbliche Nadeln, zers. sich bei 113 bis 116°. Sulfat, $C_{24}H_{20}O_2N_3S \cdot HSO_4$. Diese Diazosalze bilden ein Azo-β-naphthol, F. 155—157°. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 51. 28/2.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 614—21. März. London. Royal College of Science.) FRANZ.

A. LWOW, *Über eine Reaktion zwischen Diazokörpern und Azofarbstoffen.* Unter gewissen Bedingungen traten Diazoverbb. substituierend in Azofarbstoffe ein unter Verdrängung von Diazoresten. *p-Benzolsulfosäureazo-β-naphthol* gibt mit *p-Nitrodiazobenzol* p-Nitrobenzolazo-β-naphthol, mit *o-Chlor-p-nitrodiazobenzol o-Chlor-p-nitrobenzolazo-β-naphthol*, $C_{16}H_{11}O_3N_3Cl$ = $Cl(NO_2)C_6H_3 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, F. 279° (aus Nitrobenzol). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1096—97. 11/4. [26/3.] Jena. Chem.-techn. Univ.-Lab.) HÖHN.

Richard Möhlau, *Über die Konstitution des acetylierten Kondensationsprodukts von Benzolazo-α-naphthol mit Tetramethyldiaminobenzhydrol.* (Vgl. AUWERS, EISENLOHR, S. 1048.) Die Angabe von MÖHLAU u. KEGEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 2858; C. **1900**. II. 1104), daß das acetylierte Kondensationsprod. von Benzolazo-α-naphthol und MICHLERschem Hydrol bei der reduzierenden Spaltung mit Zinkstaub und Essigsäure Acetanilid und ein Aminonaphtholderivat liefere und deshalb als ein Hydrazon (I.) aufzufassen sei, war irrtümlich; die Verb. liefert beim Erwärmen mit Zinkstaub und verd. Essigsäure Anilin und *in der OH-Gruppe methyliertes p-Aminonaphtholtetramethyldiaminodiphenylmethan* (II.); amorph, färbt sich von 115°

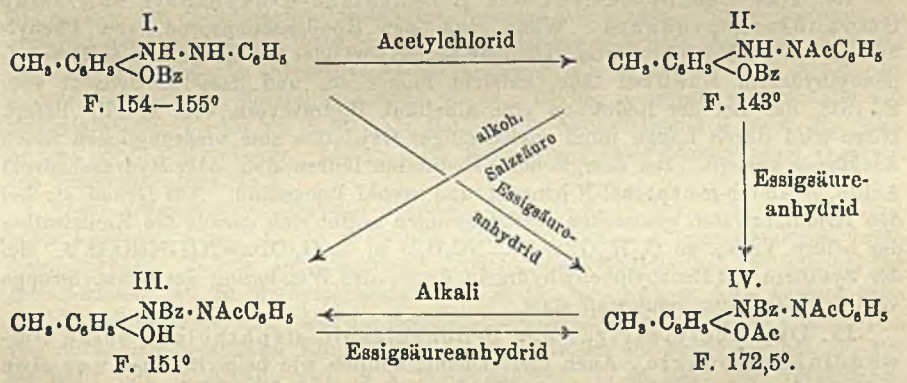
I. $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_5 < {}^{O}_{CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2}$

II. $CH_3 \cdot CO \cdot O > {}_{H_2N} C_{10}H_5 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$

ab dunkler, sintert bei 131—132°, zers. sich bei höherem Erhitzen. — Durch diese Feststellung ist der letzte stichhaltige Grund gegen die Auffassung der *p-Oxyazoverbb.* als Phenolderivate beseitigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41.** 989—90. 11/4. [17/3.] Dresden.) HÖHN.

K. Auwers und M. Eckardt, *Über Acylderivate des Benzolazo-p-kresols und β-Benzolazo-α-naphthols und ihre Umwandlungsprodukte. Ein Beitrag zur Kenntnis molekularer Umlagerungen.* Auf Grund der Ergebnisse früherer Arbeiten (AUWERS, LIEBIGS Ann. **332.** 159; C. **1904.** II. 207. 1592) über Wanderung von Säureresten, unternehmen die Vff. eine erneute Unters. der acylierten Oxyazokörper um über die Natur dieser Verbb. Klarheit zu schaffen.

I. Das Benzoylderivat des Benzolazo-p-kresols und seiner Umwandlungsprodukte. Für diesen Körper kommen die Formeln $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot (OBz)(N{=}NC_6H_5)$ u. $CH_3 \cdot C_6H_3({=}O)({=}N \cdot NBzC_6H_5)$ in Betracht. Bei der Reduktion liefert diese Verb. die entsprechende Hydrazoverb. von der Konstitution $CH_3 \cdot C_6H_3(OBz)(NH \cdot NHC_6H_5)$ oder $CH_3 \cdot C_6H_3(OH)(NH \cdot NBz \cdot C_6H_5)$. Es gelang nun, für diese Hydrazoverb. die erstere der beiden Formeln als richtig zu erweisen, u. zwar durch folgende Verss.: 1. Beim Erhitzen in Eg. entsteht durch gleichzeitige Oxydation u. Reduktion Benzolazo-p kresolbenzoat u. o-Amino-p-kresol-N-benzoat (aus primär entstandenem O-Benzoat durch Umlagerung), aber kein Benzanilid. 2. In alkoh. Lsg. findet unter dem Einfluß von HCl Benzidin- oder Semidinumlagerung statt, u. es entsteht eine Anhydrobase $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_2(CH_3) < {O \atop N} > C \cdot C_6H_5$, deren B. nur aus der O-Benzoatformel zu erklären ist. 3. Die Unters. der Acetylierungsprodd. des hydrierten Benzoats gestaltete sich verwickelter, indem hier eine unvorhergesehene Verschiebung des Benzoyls eintrat. Die Umsetzungen konnten im Sinne des folgenden Schemas aufgeklärt werden:



4. Nachdem durch reduktive Spaltung des durch Einführung eines zweiten Benzoylrestes entstehenden *Dibenzoats* nachgewiesen war, daß dasselbe in o-Amino-p-kresol-N-benzoat u. Benzanilid zerfällt, wurde analog ein *Benzoylanisoylhydrazoderivat* dargestellt und gespalten. Der glatte Verlauf im Sinne der Gleichung:

$$CH_3 \cdot C_6H_3 < {NH \cdot NAn \cdot C_6H_5 \atop OBz} + H_2O = CH_3 \cdot C_6H_3 < {NHBz \atop OH} + NHAnC_6H_5$$

beweist ebenfalls die angenommene Konstitution des Benzoylhydrazoderivats. Aus Überlegungen, die sich im kurzen Ref. nicht wiedergeben lassen, folgt dann ferner, daß auch das *Benzoylbenzolazo-p-kresol* ein O-Ester sein muß.

II. Das Acetylderivat des Benzolazo-p-kresols und seine Um-

wandlungsprodukte. Das durch Reduktion des acetylierten Benzolazo-p-kresols entstehende Hydrazoderivat löst sich in Natronlauge zunächst nachweislich unzersetzt und erleidet erst später Verseifung. Aus dem hieraus hervorgehenden Phenolcharakter, sowie aus der Tatsache, daß die reduktive Spaltung ausschließlich Acetanilid und freies o-Amino-p-kresol liefert, geht hervor, daß in dem Hydrazoacetat im Gegensatz zum entsprechenden Hydrazobenzoat der Säurerest nicht am Sauerstoff, sondern am β-ständigen Stickstoff haftet, daß ihm also die Konstitution $CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} NH \cdot NAcC_6H_5 \\ OH \end{matrix}$ zukommt. Während demnach die beiden Hydrazoderivate ungleiche Struktur besitzen, sind die Stammsubstanzen augenscheinlich gleich konstituiert, u. die Ungleichheit der Hydrazokörper erklärt sich daraus, daß das Acetyl seinen Platz viel leichter wechselt als das Benzoyl. Auch die reduktive Spaltung des *Acetylbenzylazo-p-kresols* spricht für dessen Konstitution als eines O-Esters.

Es gelang nicht, das eben erwähnte Hydrazoacetat zu einem chinoiden Acetat $CH_3 \cdot C_6H_3(=O)(=N \cdot NAcC_6H_5)$ zu oxydieren, und die daraus folgende Unbeständigkeit derartiger acylierter o-Chinonhydrazone erklärt das Verhalten der verschiedenen acylierten Hydrazoverbb. bei der Verseifung. Die Verb. V. wird in normaler Weise nur am Sauerstoff verseift, weil die Acyle am Stickstoff sehr fest haften. Trotzdem wird die Verb. VI. leicht verseift, weil sie offenbar zunächst eine unbeständige chinoide Verb. bildet, was bei V. ausgeschlossen ist, und sich dann zum O-Acetat umlagert. Die Verb. VII. wird partiell verseift, das entstandene Prod. oxydiert sich, lagert sich um und erleidet abermals Verseifung.

V. $CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} NBz \cdot NAcC_6H_5 \\ OAc \end{matrix}$ VI. $CH_3 \cdot C_6H_4 < \begin{matrix} NH \cdot NAcC_6H_5 \\ OH \end{matrix}$ VII. $CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} NH \cdot NAcC_6H_5 \\ OBz \end{matrix}$

III. Das Benzoylderivat des β-Benzolazo-α-naphthols und seine Umwandlungsprodukte. Wenn man das Kondensationsprod. von Phenylhydrazin mit β-Naphthochinon irgendwie benzoyliert oder auf das Chinon as. Benzoylphenylhydrazin einwirken läßt, entsteht immer ein und dasselbe Benzoat vom F. 191°, das bei der Reduktion eine alkaliunl. Hydrazoverb. vom F. 170° liefert. Diese wird durch Lauge unter gleichzeitiger Oxydation zum ursprünglichen freien Azokörper verseift. Bei energischerer Reduktion liefern Azo- oder Hydrazobenzoat Anilin, β-Amino-α-naphthol-N-benzoat und wenig Benzanilid. Auf Grund der bei den Kresolderivaten gemachten Beobachtungen ergibt sich daraus die Konstitution der beiden Verbb. zu $C_{10}H_6(OBz)^{\alpha}(N{=}NC_6H_5)^{\beta}$ u. $C_{10}H_6(OBz)^{\alpha}(NH \cdot NHC_6H_5)^{\beta}$. Bei der Synthese mit Benzoylphenylhydrazin findet also Wanderung der Benzoylgruppe vom Stickstoff zum Sauerstoff statt.

IV. Das Acetylderivat des β-Benzolazo-α-naphthols u. seine Umwandlungsprodukte. Auch hier scheint, ähnlich wie beim Benzoat, nur eine Acetylverb. existenzfähig zu sein. Sowohl beim Acetylieren des sogenannten „β-Naphthochinonphenylhydrazons" als auch bei der Kondensation von β-Naphthochinon mit as. Acetylphenylhydrazin entsteht stets dasselbe Acetat vom F. 120 bis 121°. Auch hier ergibt sich die Konstitution des Acetats bei der Reduktion als O-Ester, und bei der B. aus as. Acetylphenylhydrazin muß demnach Umlagerung eingetreten sein. Nach den bisherigen Erfahrungen darf daher als feststehende Regel angesehen werden, daß die Acylderivate der Oxyazokörper allgemein O-Ester sind (über Ausnahmen von dieser Regel vgl. S. 1047).

Experimenteller Teil. *O-Benzoylbenzolazo-p-kresol.* Aus Benzolazo-p-kresol u. etwas mehr als der äquivalenten Menge Benzoylchlorid bei 130—140°. F. 113°. Wird von alkoh. Lauge, Piperidin etc. leicht, schon in der Kälte verseift. Liefert

beim Kochen mit Zinkstaub und Eg. Benzanilid u. o-Amino-p-kresol-N-benzoat in wechselnden Mengen, sowie Anilin u. wohl auch freies o-Aminokresol. — *O-Benzoylbenzolhydrazo-p-kresol* (I.). 10 g Benzolazo-p-kresolbenzoat werden in 126 ccm Essigester + 14 ccm Eg. heiß gelöst und bis zur Entfärbung mit Zinkstaub versetzt. Weiße Nadeln. F. 154—155°; unl. in NaOH. Liefert beim Kochen mit Pyridin hauptsächlich Azobenzoat zurück, neben wenig N-Benzoyl-o-amino-p-kresol. Beim Erhitzen mit Eg. entsteht durch gleichzeitige Oxydation und Reduktion ebenfalls Azobenzoat u. o-Amino-p-kresolbenzoat. Beim Kochen mit Zinkstaub u. Eg. entsteht o-Amino-p-kresolbenzoat und Benzanilid, mit alkoh. Natronlauge Benzanilid, Benzolazo-p-kresol und o-Amino-p-kresol. Löst man 10 g des Hydrazobenzoats in 250 ccm sd. A. u. versetzt dann bei 40° mit 25 ccm konz. Salzsäure, so tritt beim Stehen Benzidinumlagerung ein, u. es entsteht das Chlorhydrat einer *Anhydrobase* (vgl. Einleitung), aus dem die Base selbst mit NH_3 erhalten wird. — *Anhydrobase* $C_{20}H_{16}ON_2 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CH_3) < {O \atop N} > C \cdot C_6H_5$. Kurze, sternförmig verwachsene Nädelchen aus Bzl. + Lg. F. 154—155°. Unzersetzt destillierbar. — $C_{20}H_{16}ON_2HCl$. Blättchen. F. 260°. — Sulfat. Seideglänzende Nadeln. F. ca. 250°. — *O-Benzoyl-Nβ-acetylbenzolhydrazo-p-kresol*, $C_{22}H_{20}O_3N_2$ (II.). 1 g Hydrazobenzoat in 10 ccm Pyridin wird bei —5° mit 2,2 g Acetylchlorid versetzt u. nach 4 Stdn. in verd. H_2SO_4 eingetragen. Prismen oder verfilzte Nadeln aus A. F. 143°; zll. in Bzl., zwl. in Methylalkohol, unl. in Alkali. Liefert mit Piperidin schon in der Kälte Benzolazokresol. Umlagerung mit alkoh. Salzsäure siehe weiter unten. — *O,Nβ-Diacetyl-Nα-benzoylbenzolhydrazo-p-kresol*, $C_{24}H_{22}O_4N_2$ (IV.). Entsteht aus dem Hydrazobenzoat (I.), sowie aus dessen Monoacetat (II.) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Weißes, krystallinisches Pulver oder Prismen aus A. F. 173°; zll. in A. und Bzl., zwl. in Methylalkohol, wl. in Lg. Der Vers. einer reduktiven Spaltung gelang nicht. — *Nβ-Acetyl-Nα-benzoylbenzolhydrazo-p-kresol*, $C_{22}H_{20}O_3N_2$ (III.). 2 g der eben beschriebenen Verb. werden mit 1 ccm 10%iger Natronlauge erwärmt oder mit 18 ccm A. u. 2 ccm konz. Salzsäure 1 Stde. gekocht. Entsteht auch aus dem isomeren O-Benzoyl-Nβ-acetylkörper (II.), wenn man 3,8 g mit 20 ccm A. und 5 ccm konz. Salzsäure 3 Stdn. kocht. Derbe, quadratische Krystalle aus Methylalkohol. F. 151,5°; ll. in A. u. Bzl., zll. in Methylalkohol u. verd. Eg., zwl. in Lg., ll. in Natronlauge. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ebenfalls das Diacetylbenzoat (IV.).

O,Nβ-Dibenzoylbenzolhydrazo-p-kresol, $C_{27}H_{22}O_3N_2$ (VIII.). Aus 4 g Benzoylbenzolhydrazo-p-kresol in 16 g Pyridin bei —5° mit 4 g Benzoylchlorid durch 4-stdg. Stehen. Schräg abgeschnittene Prismen aus Methylalkohol. F. 92°, bei 93° Aufschäumen; zll. in Methylalkohol; ll. in A. u. Bzl., zwl. in Lg. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein *Acetyldibenzoylbenzolhydrazo-p-kresol*, $C_{29}H_{24}O_4N_2$, von noch nicht bekannter Konstitution. Derbe Prismen aus Methylalkohol. F. 195 bis 196°; unl. in Alkali, zwl. in k. Methylalkohol, ll. in Bzl. Das vorstehende Dibenzoat liefert beim Kochen mit Eg. u. Zinkstaub oder mit alkoh. Alkali o-Amino-p-kresol-N-benzoat und Benzanilid. — *O-Benzoyl-Nβ-anisoylbenzolhydrazo-p-kresol*, $C_{28}H_{24}O_4N_2$ (IX.). Aus 2 g Benzoylbenzolhydrazo-p-kresol in 15 ccm Pyridin mit

VIII. $CH_3 \cdot C_6H_3 < {NH \cdot NBzC_6H_5 \atop OBz}$ IX. $CH_3 \cdot C_6H_3 < {NH \cdot NAnC_6H_5 \atop OBz}$

2,2 g Anissäurechlorid durch 3-stdg. Stehen. Derbe Pyramiden aus Methylalkohol oder A. F. unscharf bei 95—100° unter völliger Zers.; zll. in Methylalkohol; ll. in A. und Bzl. Liefert beim Kochen mit Eg. und Zinkstaub oder mit alkoh. Alkali o-Amino-p-kresol-N-benzoat und Anisanilid. *O-Acetylbenzolazo-p-kresol.* Aus 50 g Benzolazo-p-kresol bei mehrstündigem Kochen mit 125 g Essigsäureanhydrid.

Orangegelbe Nadeln. F. 86—87°; unl. in verd. Alkali; k., alkoh. Alkali liefert Benzolazokresol zurück. Liefert beim Kochen mit Zinkstaub u. Salmiaklsg. Anilin, Acetanilid, o-Amino-p-kresol u. dessen N-Acetat. — *Nβ-Acetylbenzolhydrazo-p-kresol.* 50 g Benzolazo-p-kresolacetat werden in 900 ccm A. u. 100 ccm Eg. bei ca. 35° unter Durchleiten von CO_2 mit 1,5 kg $2^1/_2$%igem Natriumamalgam reduziert. Grauweiße Nädelchen. F. 119°. Ist zuerst in Alkali unzersetzt l., schon nach wenigen Augenblicken beginnt aber Zers. unter B. von Benzolazo-p-kresol. Beim Kochen mit Zinkstaub und Salmiaklsg. entsteht Aminokresol und Acetanilid. Mit Benzoylchlorid u. Pyridin entsteht O-Benzoyl-Nβ-acetylbenzolhydrazo-p-kresol (II.).

Oxydiert man 10 g Nβ-Acetylbenzolhydrazo-p-kresol in 4 l A. in der Kälte mit einer äth. Lsg. von 200 g $FeCl_3$, so entsteht in guter Ausbeute Acetylbenzolazo-p-kresol u. als alkalilösliches Nebenprod. eine *Verb. unbekannter Konstitution* von höherem Molekulargewicht (gef. 425). Kupferrote Nadeln oder Blättchen aus Methylalkohol; ll. in den meisten Lösungsmitteln außer Lg. u. PAe., ll. in verd. Natronlauge, l. in konz. H_2SO_4 mit malvenblauer Farbe. F. 87°. Erstarrt dann wieder u. schm. bei 185—187° zum zweiten Male. Durch längeres Erhitzen auf 140° verliert der Körper, ohne Gewichtsabnahme zu erleiden, die Fähigkeit, bei 87° zu schm. Liefert eine *Benzoylverb.* Hellgelbe Prismen oder Tafeln aus Lg. F. 174 bis 176°; unl. in Natronlauge, l. in konz. H_2SO_4 mit indigoblauer Farbe. Mit Zinkstaub u. Eg. liefert diese Benzoylverb. ein *Reduktionsprod.* Farblose Tafeln aus verd. Methylalkohol. F. 171,5—172°; sll. in A. u. Bzl., zwl. in Lg. und PAe.

Benzoylbenzolazo-α-naphthol, $C_{23}H_{16}O_2N_2$, entsteht am besten aus 20 g β-Benzolazo-α-naphthol in 100 ccm Pyridin bei 0° mit 15 g Benzoylchlorid. Rubinrote, derbe Prismen u. Rhomben, F. ca. 191° bei schnellem Erhitzen; unl. in k. Methylalkohol u. Lg., swl. in A., Ä., Pyridin, zll. in Bzl. u. Eg. Ist trotz verschiedenen Aussehens identisch mit der nach anderen Benzoylierungsmethoden entstehenden, gelben Verb. Liefert beim Kochen mit Zinkstaub u. Eg. N-Benzoyl-β-amino-α-naphthol u. Anilin. — *O-Benzoyl-β-benzolhydrazo-α-naphthol.* Aus 5 g Benzoylbenzolazo-α-naphthol in 20 g Eg. + 180 g Essigester mit Zinkstaub. Farblose, verfilzte Nadeln. F. 167° unter Rotfärbung bei schnellem Erhitzen. Liefert mit Alkali in der Wärme leicht Benzolazonaphthol. Acylierung, Benzidinumlagerung u. Spaltung gelangen wegen der leichten Oxydierbarkeit nicht. — *O-Acetyl-β-benzolazo-α-naphthol.* Aus β-Naphthochinon u. as. Acetylphenylhydrazin in Eg. oder aus 1,3 g β-Benzolazo-α-naphthol in 14 ccm Pyridin mit 0,8 g Acetylchlorid bei 3-stdg. Stehen. Hellgelbe Nadeln aus Lg. F. 120—121°. Schließlich wurden noch einige Acetylderivate des 2-Amino-1-naphthols dargestellt. *2-Amino-1-naphthol-N-acetat.* F. 117,5°. — *2-Amino-1-naphtholdiacetat.* F. 129,5—130°. — *2-Amino-1-naphthol-N-acetat-O-benzoat.* Aus dem N-Acetat nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode. Farblose Nadeln aus Methylalkohol oder Benzol. F. 185°. — *2-Amino-1-naphthol-O,N-dibenzoat,* $C_{24}H_{17}O_3N$. Aus Aminonaphthol durch Erwärmen mit Benzoylchlorid. Feine Nadeln aus A. F. 180—180,5°; ll. in Bzl. u. Eg., wl. in A. und Lg. Liefert durch partielle Verseifung mit Natronlauge *2-Amino-1-naphthol-N-benzoat* vom F. 191°. (LIEBIGS Ann. 359. 336—82. 15/4. [24/1.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. Auwers u. A. Dombrowski, *Über Kondensationsprodukte von Dibrom-p-oxybenzylbromid und aromatischen Basen.* AUWERS hat schon mehrfach darauf hingewiesen, daß der Verlauf chemischer Rkk. u. die Reaktionsfähigkeit verschiedener Glieder bestimmter Klassen von Verbb. nicht selten durch den Eintritt von Methylgruppen in das Mol. der reagierenden Stoffe stark beeinflußt werden. Derartige Beobachtungen machten die Vff. auch gelegentlich anderer Verss. bei der Einw. von *Dibrom-p-oxybenzylbromid* auf Anilin und seine Homologen. Dibrom-p-oxypseudocumylbromid war mit einer Reihe einfach und mehrfach methylierter aromatischer

Basen im allgemeinen glatt kombiniert worden. Als dagegen analoge Verss. mit dem Dibrom-p-oxybenzylbromid angestellt wurden, nahmen die Umsetzungen einen komplizierteren Verlauf, und es resultierten gelbe bis purpurrote Schmieren, die an der Luft Cantharidenglanz annahmen. Bei Verwendung von Anilin u. p-Toluidin ließen sich aus diesen Schmieren die schon bekannten *Dibrom-p-oxybenzylidenderivate* des Anilins und p-Toluidins isolieren, und auch ein Vers. mit m-Toluidin verlief analog. Das zu erwartende Benzylanilinderivat war also zur entsprechenden Benzylidenverb. oxydiert worden. Aus o-Toluidin und Pseudocumidin entstanden dagegen hauptsächlich die normalen farblosen Reaktionsprodd. Wahrscheinlich hatte also das o-ständige Methyl die Oxydation dieser normalen Prodd. verhindert. Verss. mit p-Xylidin u. as-m-Xylidin bestätigten diese Vermutung, indem sie ebenfalls keine Oxydationsprodd. lieferten. Die gleiche schützende Wrkg. des o-ständigen Methyls scheint auch zur Geltung zu kommen, wenn das Methyl im anderen Benzolkern in o-Stellung zu CH_2Br steht. Auch das Lösungsmittel ist bei diesen Kondensationen von Einfluß. Der beschriebene Verlauf der Rkk. tritt nur in Ä. ein. In Bzl. entsteht aus Dibrom-p-oxybenzylbromid und p-Toluidin als Hauptprod. das Biderivat, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_2Br_2OH)_2$. Ein solches entsteht auch neben dem normalen Prod., wenn man anstatt des Phenolbromids dessen Acetat nimmt. Auch wenn man das Acetat des normalen Prod. verseift, entsteht neben p-Toluidin das Biderivat. Eine ganz analoge Umwandlung erleidet auch das Tetrabrom-p-oxybenzylanilin in sd. alkoh. Lsg., namentlich bei Zusatz einiger Tropfen Eg.

Experimenteller Teil. Zur Gewinnung der Kondensationsprodd. läßt man 1 Mol. Bromid und 2 Mol. Base in reichlicher Menge k. Ä. gel. 1—2 Tage stehen. Die Reaktionsprodd. werden durch Verreiben mit Bzl. und Umkrystallisieren gereinigt oder direkt mit Essigsäureanhydrid behandelt. Hierdurch werden die Benzalderivate schon in der Kälte in Aldehyd und Acetylverb. der Base gespalten, während die Oxybenzylaniline in ihre N-Acetate übergeführt werden. Auch durch verd. w. Salzsäure werden die Benzylidenderivate leicht gespalten, die Oxybenzylaniline dagegen nicht verändert. — *Dibrom-p-oxybenzalanilin* und *Dibrom-p-oxybenzal-p-toluidin* bildeten blaurote, schillernde Krystalle mit 1 Mol. A. (PAAL, KROMSCHRÖDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 3234; C. **96**. I. 428). Nur der F. der letzteren Verb. $C_6H_2Br_2(OH)CH:N \cdot C_6H_4CH_3 + C_2H_5OH$ war 187°, nicht wie angegeben 157°. — *Dibrom-p-oxybenzal-m-toluidin*, $C_{17}H_{11}ONBr_2$. Dunkelrotes Krystallpulver aus A. Enthält keinen Krystallalkohol, ll. in den meisten h. Lösungsmitteln außer Lg. und PAe., F. 155,5—157°. Entsteht auch aus dem betreffenden Aldehyd und m-Toluidin.

Dibrom-p-oxybenzyl-o-toluidin, $C_{14}H_{13}ONBr_2$. Weißes Krystallpulver aus Lg. F. 117,5—119°, ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *N-Acetat*, $C_{16}H_{15}O_2NBr_2$, entsteht mit Essigsäureanhydrid in der Kälte, durch Verdunsten der Lsg. in der Kälte. Derbe Nadeln, ll. in Aceton, Chlf., wl. in A., Eg., Bzl., swl. in Lg. und PAe. — *N-Acetat des Dibrom-p-oxybenzyl-as-m-Xylidins*, $C_{17}H_{17}O_2NBr_2$. Weißes Krystallpulver aus A. + Methylalkohol. Blättchen aus Eg., F. 175°. — *N-Acetat des Dibrom-p-oxybenzol-p-xylidins*, $C_{17}H_{17}O_2NBr_2$. Krystalle aus Xylol, F. 240—241°, swl. in den meisten Lösungsmitteln. — *Dibrom-p-oxybenzal-m-xylidin*, $C_{15}H_{13}ONBr_2$. Durch Kondensation von Aldehyd und Amin dargestellt. Rotes Pulver aus verd. A., F. 161°. — *Dibrom-p-oxybenzylpseudocumidin*, $C_{16}H_{17}ONBr_2$. Feine Nädelchen aus Eg., F. 123—125°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *N-Acetat*, $C_{18}H_{19}N_2NBr_2$. Krystalle aus Bzl., wl. in den meisten Lösungsmitteln, F. 205°.

Bis-[dibrom-p-oxybenzyl]-p-toluidin, $C_{21}H_{17}O_2NBr_4$. Aus p-Toluidin u. Dibrom-p-oxybenzylbromid in Bzl. in der Kälte. Krystalle aus verd. A., F. 134—135° nach vorherigem Erweichen. — *Dibrom-p-acetyloxybenzyl-p-toluidin*, $C_2H_3O \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, entsteht neben dem Acetat des vorstehenden Biderivats aus

p-Toluidin und Dibrom-p-acetyloxybenzylbromid in sd. benzolischer Lsg., F. 109°. Liefert bei der Verseifung ebenfalls das Biderivat. — *Tetrabrom-p-oxybenzylanilin*, $C_{13}H_9ONBr_4$. Aus Anilin und Tetrabrom-p-oxybenzylchlorid in h. Bzl. Perlmutterglänzende Blättchen aus Bzl. + Lg., F. 126—127°, ll. in Chlf., zwl. in Bzl., A., wl. in Lg. Liefert beim Kochen in alkoh. Lsg., besser bei Zusatz von etwas Eg. *Bis-[tetrabrom-p-oxybenzyl]-anilin.* $C_{20}H_{11}O_2NBr_8$. Feines, sandiges Pulver, F. 212°. Läßt sich aus Eg., Xylol und Nitrobenzol umkrystallisieren, wl. in den meisten Lösungsmitteln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41.** 1053—58. 11/4. [28/3.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

P. Lemoult, *Theoretische und experimentelle Untersuchungen über die Verbrennungs- und Bildungswärmen der organischen Verbindungen.* II. *Hydrazoverbindungen.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1907.** I. 337.) Nachzutragen ist folgendes. *Asymm. Methylphenylhydrazin:* Mol. Verbrennungswärme: gefunden 1042,05 Cal. (konst. Vol.), 1042,9 Cal. (konst. Druck), berechnet 1039 Cal., Bildungswärme: —37,8 Cal. — Der verhältnismäßig große Wert von 37 Cal. für die N·N-Bindung steht in Übereinstimmung mit der Unbeständigkeit der Hydrazonverbb., insbesondere des Phenylhydrazins. — Die Verbrennungswärme des wasserfreien *Hydrazins* dürfte etwa 160 Cal., seine Bildungswärme etwa —22 Cal. betragen. Die Differenz zwischen der wahrscheinlichen Verbrennungswärme von 160 Cal., wie sie sich aus den experimentell gefundenen Werten des Phenylhydrazins und Hydrazobenzols ergibt, und der berechneten von 140 steht im Einklang mit der Diaminnatur des Hydrazins u. seiner nahen Verwandtschaft zum Ammoniak. (Ann. Chim. et Phys. [8] **13.** 562—74. April.) DÜSTERBEHN.

E. Léger, *Über das Trichlorphenol OH(1)Cl(2,4,6) und seine Umwandlung in chlorierte Chinone.* Zur Darst. des Trichlorphenols nach CHANDELON (Bull. Soc. Chim. Paris **38.** 123) verwendet man besser das im Handel befindliche konz. Eau de Javelle an Stelle der NaOCl-Lsg. u. verfährt wie folgt. 10 g Phenol löst man in der Wärme in 20 g W. und 10 g Natronlauge, gießt die Lsg. in 400 ccm konz. Eau de Javelle, welches pro l etwa 30 l aktives Cl enthält, erhitzt die Fl. auf dem Wasserbade, bis sie sich bei 75—80° trübt, u. kühlt sie darauf rasch ab. Bisweilen scheiden sich bei 80° voluminöse Nadeln der Na-Verb. des Trichlorphenols ab. Man löst das Prod. durch Zusatz von W., versetzt die k. Fl. mit so viel Na-Disulfitlsg., D. 1,30 (ca. 30 ccm), bis sie auf Zusatz von HCl keinen roten, sondern einen weißen Nd. liefert, fällt das Trichlorphenol durch HCl völlig aus, schm. es auf dem Wasserbade in der Mutterlauge und reinigt das beim Erkalten zu einer festen M. erstarrende Prod. durch Wasserdampfdest. Ein Überschuß an Eau de Javelle ist zu vermeiden. Das reine Trichlorphenol, dessen Na-Verb. in alkal. und NaCl-haltigem W. schwerer l. ist, als in reinem W., schmilzt nach dem Trocknen über H_2SO_4 bei 66—67° (korr.). — Durch HNO_3 allein wird das Trichlorphenol zu Dichlorchinon, durch ein Gemisch von HNO_3, D. 1,41, mit etwas HCl zu einem Gemisch von Tri- und Tetrachlorchinon oxydiert, welches durch fraktionierte Krystallisation aus 95%ig. A. — nicht ganz vollkommen — getrennt werden kann. Das *Trichlorchinon* erweicht bei 166° und schm. bei 168° (korr.). Das *Tetrachlorchinon* (*Chloranil*) verflüchtigt sich, ohne zu schm. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146.** 694—97. [30/3.*].) DÜSTERBEHN.

Tiffeneau und Fourneau, *Über das Styroloxyd.* Das Styroloxyd entsteht durch Einw. von pulverisiertem KOH auf eine äth. Lsg. des Styroljodhydrins in einer Ausbeute von höchstens 50%; Kp. 191—192° (korr.), Kp_{15}. 84—85°, D^0. 1,0633, D^{16}_4. 1,0523, Mol.-Refr. 35,61. Beim Erhitzen im Rohr über seinen Kp. bleibt das

Styroloxyd nahezu unverändert. Verd. sd. SS. verwandeln das Styroloxyd nur langsam in Phenylacetaldehyd; 20%ige H_2SO_4 liefert als Hauptprod. das entsprechende Diäthylenoxyd. Bei der Reduktion des Styroloxyds durch Na in Ggw. von wss. Ä. entsteht als Hauptprod. primärer *Phenyläthylalkohol*, während Methylphenylcarbinol unter den Reaktionsprodd. nicht nachzuweisen war. HJ reagiert mit dem Styroloxyd unter B. des *Jodhydrins*, $C_6H_5 \cdot CHJ \cdot CH_2OH$, vom F. 79°. Wasserfreie HCN bildet mit Styroloxyd im Rohr in der Kälte das *Cyanhydrin des Phenylacetaldehyds* und nicht das α-Phenylhydracrylsäurenitril. Durch PBr_5 wird das Styroloxyd in *Styrolbromid* verwandelt. Mit den Organomagnesiumverbb. reagiert das Styroloxyd wie der korrespondierende Aldehyd unter B. der Benzylalkohole $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot R$ und nicht normal, wie Vff. früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 439; C. **1907**. II. 1320) glaubten. So entsteht bei der Einw. von CH_3MgBr und C_2H_5MgBr *Methylbenzylcarbinol* und *Äthylbenzylcarbinol*. Beim Erhitzen mit einer Benzollsg. von Dimethylamin im Rohr bildet das Styroloxyd quantitativ den korrespondierenden *Aminoalkohol*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Das Styroloxyd verhält sich also bei diesen Rkk. bald normal, indem es die binären Verbb. s. anlagert, bald umgekehrt, indem es sich wie der isomere Phenylacetaldehyd verhält, ohne daß es möglich wäre, zu entscheiden, ob sich dieser Aldehyd intermediär bildet, oder ob sich die binäre Verb. gleich mit der Wanderung des H an den Rest $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH{<}^{O-}$ anlagert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 697—99. [30/3.*].)

DÜSTERBEHN.

S. Avery und **G. R. Mc Dole**, *Die Einwirkung von Natriumbenzylcyanid auf Zimtsäureester*. MICHAEL (Journ. f. prakt. Ch. [2] **35**. 352) hat gezeigt, daß sowohl Natracetessigester, als auch Natriummalonsäureester mit den Estern ungesättigter SS. Additionsprodd. liefern. Vff. haben die *Einw. von Natriumbenzylcyanid auf Zimtsäureester* untersucht und fanden, daß Benzylcyanid, das sich nach den Unterss. von V. MEYER und seiner Mitarbeiter in vieler Beziehung wie die genannten Ester verhält, kein entsprechendes Additionsprod. liefert. Die Rk. ist vielmehr von einer Verseifung des Esters begleitet, und als Hauptprodd. entstehen *β,γ-Diphenyl-γ-cyanbuttersäure*, $(CN)(C_6H_5)CH : CH(C_6H_5) \cdot CH_2CO_2H$, und eine *Verb.* $C_{26}H_{21}O_3N$, welcher wahrscheinlich die Formel $\begin{array}{l} C_6H_5CH \cdot C(C_6H_5)(CN) \cdot CHC_6H_5 \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH_2CO — O — OCCH_2 \end{array}$ zukommt, u. die demnach das Anhydrid einer S. darstellt, die durch Vereinigung von 2 Mol. Zimtsäure mit 1 Mol. Benzylcyanid entstanden ist. Gegen die Annahme, daß die Verb. ein Anhydrid ist, spricht nur der Umstand, daß zwar bei Einw. von konz. alkoh. KOH, aber nicht bei der Einw. von Soda oder NH_3 in wss. oder alkoh. Lsg. eine S. erhalten werden kann.

Experimentelles. *β,γ-Diphenyl-γ-cyanbuttersäure*, $C_{17}H_{15}O_2N$. B. 20 g Benzylcyanid mischt man mit 30 g Zimtsäureester und fügt unter Rühren die 4 g Na entsprechende Menge Natriummethylat (oder auch festes NaOH) hinzu. Nach scheinbarer Beendigung der Einw. erwärmt man 2 Stdn. lang auf dem Wasserbade, säuert vollkommen mit HCl an, wäscht das gebildete NaCl aus und löst den halbkrystallinischen Rückstand in h. Bzl. Ausbeute fast 80% der Theorie. Haarförmige Nadeln, F. 161,5°, ll. in A., Ä., h. Bzl.; wl. in h., fast unl. in k. W. — *α,β-Diphenylglutarsäure*, $C_{17}H_{16}O_4$, wurde zuerst durch Verseifung des aus äquimol. Mengen Benzylcyanid und Zimtsäureester und 1 Atom Na (in A.) entstandenen Reaktionsprod. mit HCl dargestellt. Leichter erhält man sie in reiner Form durch 3-stdg. Erhitzen von β,γ-Diphenyl-γ-cyanbuttersäure mit konz. HCl im Rohr auf 150°. Nadeln (aus 50%ig. A.), F. 223—224°. Ag-Salz, $C_{17}H_{14}O_4Ag_2$. Verss. zur Darst. des Anhydrids verliefen negativ, dagegen wurde durch Einw. von Acetylchlorid, Abdampfen des überschüssigen Acetylchlorids und Behandeln mit der ber. Menge

Anilin *α,β-Diphenylanilinoglutarsäure*, $C_{23}H_{21}O_3N$, erhalten. Flache, perlmutterglänzende Nadeln (aus verd. A.), F. 230—232°, l. in Ä. u. A. — *Verb.* $C_{26}H_{21}O_3N$. B. Die 4 g Na entsprechende Menge trockenen Natriummethylats versetzt man mit 20 g Benzylcyanid, erhitzt auf 140°, fügt 30 g h. Zimtsäureester hinzu und erhält unter beständigem Rühren die Temperatur 10 Minuten lang bei 140°. Die erkaltete M. wird mit konz. HCl angesäuert, mit W. gut ausgewaschen u. dann mit 95%ig. A. gekocht. Dabei tritt teilweise Lsg. u. Ausscheidung weißer Krystalle ein. Die letzteren werden mit etwas A., dann mit etwas Bzl. gewaschen, nach dem Trocknen mit Sodalsg. gekocht und nach nochmaligem Trocknen aus Amylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 9 g. Lange, schief zugespitzte, nadelartige Platten, F. 231—232°, unl. in NH_3, Sodalsg., PAe.; wl. in A., Ä., Bzl.; l. in h. Eg., Amylalkohol. Bleibt bei 5-stdg. Erhitzen mit konz. HCl im Rohr unverändert. Bei 10 Minuten langem Erhitzen mit sehr konz. alkoh. KOH wird die Verb. unter B. einer *Säure* $C_{26}H_{23}O_4N$ verseift. Rechtwinklige Platten (aus 50%ig. A.), F. 213°, l. in A., Ä., wl. in Bzl., sd. W. Gibt ein unl., weißes, am Licht sich langsam schwärzendes Ag-Salz, $C_{26}H_{21}O_4NAg_2$. Verss., durch Verseifung der CN-Gruppe zu einer Tricarbonsäure zu gelangen, verliefen negativ. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 595—600. April. Lincoln. Univ. of Nebraska. Chem. Lab.) ALEXANDER.

S. Avery und Fred W. Upson, *Die Synthese gewisser aromatischer Bernsteinsäuren.* Bei der Aufarbeitung der Mutterlaugen der *α,β*-Diphenylglutarsäure (vgl. das vorst. Ref.) war eine niedriger schmelzende S. (F. 205°) erhalten worden, die anfangs für eine stereoisomere Modifikation der höher schm. S. gehalten worden war, sich aber später als etwas N-haltig u. identisch mit der höher schm. S. erwies. Da die Rk. im Sinne der Gleichung:

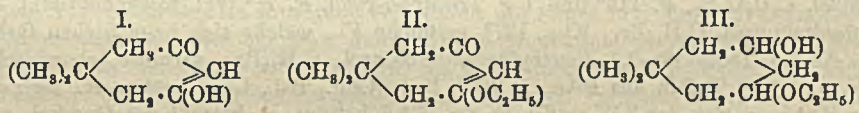
$$C_6H_5CH:CHCO_2R + C_6H_5CHNaCN = C_6H_5CHNaCH[CH(C_6H_5)(CN)]CO_2R$$

verlaufen sein konnte, und dieser Ester bei der Verseifung die noch unbekannte *Benzylphenylbernsteinsäure*, $C_6H_5CH_2CH[CH(C_6H_5)CO_2H]CO_2H$, geben müßte, so wurde versucht, diese S. auf anderem Wege darzustellen. 25 g Natriumbenzylmalonester wurden mit 21 g Bromphenylessigester kondensiert. Das braune, ölige Kondensationsprod. gab beim Erhitzen mit HCl im Rohr kein krystallinisches Prod., doch wurden reichliche Mengen CO_2 abgespalten, u. aus dem öligen Reaktionsprod. konnte in geringer Menge durch Auskochen mit KOH u. Ansäuern die gewünschte S. $C_{17}H_{16}O_4$ isoliert werden. Feine Nadeln (aus Ä. + Chlf.), F. scharf 176°, wl. in h., fast unl. in k. W., l. in Ä., A., unl. in Chlf., PAe., wl. in Bzl.

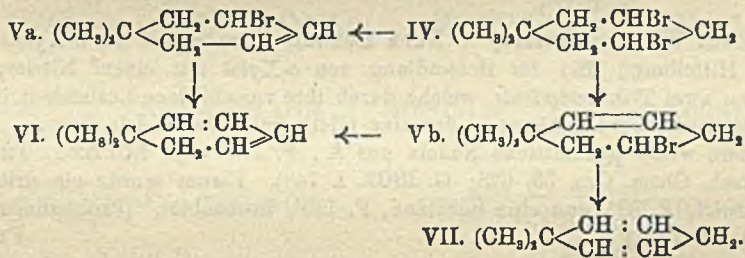
Im Verlauf dieser Unterss. wurde von HIGSON u. THORPE (Journ. Chem. Soc. London **89**. 1455; C. **1906**. II. 1561) mitgeteilt, daß sich Natriumcyanessigester glatt mit Aldehydcyanhydrinen kondensieren lasse, und daß durch Verseifung der entstandenen Estersalze mit HCl Alkylderivate der Bernsteinsäure erhalten werden können. Vff. versuchten deshalb, ob ähnliche Produkte durch *Kondensation von Benzylcyanid mit Aldehydcyanhydrinen* dargestellt werden können. Tatsächlich verhält sich Natriumbenzylcyanid vollkommen analog wie Natriumcyanessigester. Durch Kondensation von 47,7 g Benzalcyanhydrin mit 49 g Natriumbenzylcyanid und mehrstündigem Erhitzen des Kondensationsprod. mit wenig überschüssiger H_2SO_4 wurde das von KNOEVENAGEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 289; C. **92**. I. 429) beschriebene *Diphenylbernsteinsäurenitril* (F. 239—240°) und aus diesem durch 5-stdg. Erhitzen mit HCl im Rohr die *Diphenylbernsteinsäure* (F. 229°) (LIEBIGS Ann. **258**. 87) erhalten. Wird Natriumbenzylcyanid in gleicher Weise mit dem Cyanhydrin des Isobutylaldehyds kondensiert und das Kondensationsprod. einige Zeitlang mit wenig überschüssiger H_2SO_4 auf dem Wasserbade erwärmt, so wird gleichzeitig die eine Nitrilgruppe verseift, u. man erhält das *Halbnitril der Phenyl-*

isopropylbernsteinsäure, $C_{13}H_{15}O_2N = (CH_3)_2CHCH(CO_2H)CH(C_6H_5)CN$. Federige Krystalle (aus PAc. + Chlf.), F. 126°. Durch Erhitzen mit HCl im Rohr wurde das Halbnitril zur *Phenylisopropylbernsteinsäure*, $C_{13}H_{16}O_4$, verseift. Mkr. Platten (aus Bzl.), F. 178°, ll. in Ä., A., Essigester; l. in Bzl., Chlf., h. W.; fast unl. in PAc., k. W. Die Verseifbarkeit der CN-Gruppen wird durch benachbarte Gruppen und besonders durch die C_6H_5-Gruppe stark beeinflußt. Während beim Nitril der Phenylisopropylbernsteingruppe die der Isopropylgruppe benachbarte CN-Gruppe mit großer Leichtigkeit verseift wird, ist das der C_6H_5-Gruppe benachbarte CN bedeutend schwerer verseifbar. Bei der Verb. $C_6H_5CH(CH_2CO_2H)CH(C_6H_5)CN$ (vgl. das vorst. Ref.) ist die CN-Gruppe nur mit großer Schwierigkeit und bei der Verb. $C_6H_5CH(CH_2CO_2H)C(C_6H_5)(CN)CH(C_6H_5)CH_2CO_2H$ überhaupt nicht mehr verseifbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 600—4. April. Lincoln. Univ. of Nebraska. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Arthur William Crossley und **Nora Renouf**, *Substituierte Dihydrobenzole.* Teil II. *1,1-Dimethyl-$\Delta^{2,4}$-dihydrobenzol und 1,1-Dimethyl-$\Delta^{2,5}$-dihydrobenzol.* (Teil I. Journ. Chem. Soc. London **81**. 821; C. **1902**. II. 449.) HARRIES und ANTONI (LIEBIGS Ann. **328**. 88; C. **1903**. II. 244) hatten Konstitution und Zus. des durch Reduktion von 3,5-Dichlor-1,1-dimethyl-$\Delta^{2,4}$-dihydrobenzol erhaltenen 1,1-Dimethyl-$\Delta^{2,4}$-dihydrobenzols angezweifelt. Es wurden daher Verss. gemacht, den KW-stoff noch auf einem anderen Wege darzustellen, um die früheren Angaben prüfen zu können. Hierbei wurde wiederum Dimethyldihydroresorcin I. als Ausgangsmaterial gewählt, das nach Umwandlung in den Äthyläther II. durch Reduktion 3-Oxy-5-äthoxy-1,1-dimethylhexahydrobenzol III. liefert. Bei der Einw. von rauchender HBr



geht letzteres in Dibromdimethylhexahydrobenzol IV. über, das teils freiwillig, teils beim Erhitzen mit Chinolin nach folgendem Schema HBr abspaltet:



Es entsteht also ein Gemisch von 1,1-Dimethyl-$\Delta^{2,4}$-dihydrobenzol (VI.) und 1,1-Dimethyl-$\Delta^{2,5}$-dihydrobenzol (VII.). Die nicht voneinander zu trennenden KW-stoffe lassen sich durch folgende Rkk. nachweisen: Nitrosylchlorid erzeugt das bekannte Nitrosochlorid von VI.; HBr liefert ein Mono- und ein Dihydrobromid; ersteres ist identisch mit dem Hydrobromid von 1,1-Dimethyl-$\Delta^{2,4}$-dihydrobenzol (l. c.), während das Dihydrobromid offenbar von der $\Delta^{1,5}$-Verb. stammt, welche 2HBr addieren kann, da ihre Doppelbindungen nicht konjugiert sind; ebenso führt die Addition von Brom zum Dibromid von VI. und zu einem Tetrabromid, das wieder von der $\Delta^{2,5}$-Verb. abzuleiten ist (vgl. das gleichartige Verhalten von $\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzol, Journ. Chem. Soc. London **85**. 1403; C. **1904**. II. 1736, und $\Delta^{1,4}$-Dihydrobenzol, BAEYER, LIEBIGS Ann. **278**. 96); die Oxydation des Gemisches mit

Permanganat liefert hauptsächlich a. Dimethylbernsteinsäure (aus VI.) u. Dimethylmalonsäure (aus VII.); schließlich entstehen bei der Einw. eines Nitriergemisches zwei Trinitro-o-xylole, welche aus VII. gebildet sein müssen, da aus VI. keine Nitroprodd. erhalten werden können.

Experimentelles. *1,1-Dimethyldihydroresorcinäthyläther* (II.) (Journ. Chem. Soc. London **75**. 771; C. **99**. II. 620) erhält man am besten bei 7-stdg. Erhitzen von 50 g Dihydroresorcin mit 150 g A. und 15 g konz. H_2SO_4, Krystalle aus PAe., F. 60°. — 20 g des Äthers reduziert man in 400 ccm A. durch allmählichen Zusatz von 33 g Na; beim Fraktionieren des Prod. erhält man zuerst eine kleine Menge *3-Oxy-1,1-dimethyl-Δ^4-tetrahydrobenzol*, $C_8H_{14}O$, farblose, nach Campher riechende Fl., Kp_{23}. 85°, bildet ein Acetyl- und Benzoylderivat, und 3-Keto-1,1-dimethyl-Δ^4-tetrahydrobenzol; *3-Oxy-5-äthoxy-1,1-dimethylhexahydrobenzol*, $C_{10}H_{20}O_2$ (III.), sd. bei 131° (unter 25 mm) (Journ. Chem. Soc. London **91**. 63; C. **1907**. I. 1038). Die Einw. von HBr (Journ. Chem. Soc. London **87**. 1487; C. **1905**. II. 1672) führt zu einem Prod., das durch Dest. in das Gemisch der *Bromdimethyltetrahydrobenzole*, $C_8H_{13}Br$ (V.), Kp_{40}. 92—93°, und in *Dibromdimethylhexahydrobenzol*, $C_8H_{14}Br_2$ (IV.), Kp_{25}. 135—138°, zerlegt werden kann. — Die Bromide wurden zweimal mit dem doppelten Gewicht Chinolin zum Sieden erhitzt; nach $1^1/_2$ Stdn. wurde bis 200° abdestilliert u. der KW-stoff durch Wasserdampfdest. aus schwefelsaurer Lsg. vom Chinolin getrennt; das erhaltene *Dimethyldihydrobenzol*, C_8H_{12}, hat nach dem Destillieren über Na: Kp_{749}. 111,2°, D^{15}_{15}. 0,8147, magnetische Rotation^{15,7} 1,4977, Mol.-Refr.$^{16,3}{}_{H_\alpha}$ 60,251, Dispersion$_{H_\gamma - H_\alpha}$ 2,526 (W. H. PERKIN SEN.). — Aus 3 g des KW-stoffes erhält man durch Einw. eines Nitrierungsgemisches 0,4 g *Trinitro-o-xylol*, $C_8H_7O_6N_3$, F. 115° und 1 g *Trinitro-o-xylol*, F. 71° (vgl. folgendes Ref.). — *Dihydrobromid*, $C_8H_{14}Br_2$, Kp_{25}. 137°, gelbliche Fl., welche sich beim Stehen färbt. — *2,3,5,6-Tetrabrom-1,1-dimethylhexahydrobenzol*, $C_8H_{12}Br_4$, farblose, rhombische (W. J. POPE) Tafeln aus PAe., F. 102°, ll. in Chlf., Bzl., l. in Aceton, A., Eg.; da die Molabsorption des KW-stoffes in Eg. 235,6 beträgt, so besteht das Gemisch aus annähernd gleichen Teilen VI. und VII. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 59. 17/3.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 629—52. März. London. Pharmaceut. Society.) FRANZ.

Arthur William Crossley u. Nora Renouf, *Nitroderivate des o-Xylols.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei der Behandlung von *o-Xylol* mit einem Nitriergemisch entstehen zwei *Trinitroderivate*, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in konz. H_2SO_4 getrennt werden können; das eine bildet gelbliche Nadeln aus A., F. 71°, das andere weiße prismatische Nadeln aus A., F. 115° (vgl. NÖLTING, THESMAR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 628; C. **1902**. I. 748). Ferner wurde ein drittes *Dinitro-o-xylol*, F. 82°, und eine Substanz, F. 115°, beobachtet. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 58. 17/3.) FRANZ.

Gino Abati, *Über die Hydrophthalsäuren. Die $\Delta^{2,5}$-Dihydrophthalsäure. Erörterung über ihre Konstitution und über die der $\Delta^{1,3}$-Säure.* IV. Mitteilung. (Gaz. chim. ital. **38**. I. 152—61. — C. **1907**. I. 886.) ROTH-Cöthen.

G. Abati und S. Minerva, *Über die Hydrophthalsäuren. Die Reduktion der Phthalsäure mit Natriumamalgam.* V. Mitteilung. (Gaz. chim. ital. **38**. I. 161—90. — C. **1907**. I. 887.) ROTH-Cöthen.

Walter Norman Haworth u. William Henry Perkin jun., *Versuche über die Synthese von Terpenen.* XII. Teil. *Synthese der Terpine, Terpineole u. Terpene, die sich von Methylisopropylcyclopentanen, $CH_3 \cdot C_5H_8 \cdot CH(CH_3)_2$, ableiten.* Aus dem

Verhalten seines Methylderivates bei der Hydrolyse geht hervor, daß in dem aus Butan-α,β,δ-tricarbonsäureäthylester durch Einw. von Natrium entstehenden Cyclopentanondicarbonsäureester die Carboxäthyle in 2 u. 3 stehen, und nicht in 2 u. 4, wie KAY und PERKIN (Journ. Chem. Soc. London **89**. 1640; C. **1907**. I. 343) annahmen. Die Hydrolyse des Cyclopentanon-2,3-carbonsäureesters I. mittels verd. H_2SO_4 führt aber zu derselben Cyclopentanon-3-carbonsäure II., die auch aus der 2,4-Verb. entstehen würde. Der Äthylester der letzteren liefert mit Methylmagnesiumjodid eine kleine Menge 1-Methyl-3-isopropenolcyclopenten III., dessen doppelte Bindung Δ^5 auch in Δ^1 stehen kann. Dieses Terpineol der Cyclopentanreihe geht beim Schütteln mit verd. H_2SO_4 in das entsprechende Terpin, 1-Oxy-1-methyl-3-isopropenolcyclopentan IV., über; das dazu gehörige Dipenten V., in dem die Stellung der Doppelbindung im Ring wieder unsicher ist, ist ein Nebenprod. des Terpineols. Die Na-Verbindung des Cyclopentanondicarbonsäureesters gibt mit CH_3J 2-Methylcyclopentanon-2,3-dicarbonsäureester VI., der bei der Hydrolyse mit verd. HCl nur zum kleineren Teil in 2-Methylcyclopentanon-3-carbonsäure VII. übergeht, hauptsächlich aber zu Pentan-β,γ,ε-tricarbonsäure VIII. aufgespalten wird, deren Konstitution durch die Synthese aus Cyan-β-methylbernsteinsäureester u. β-Jodpropionsäureester bewiesen wird:

$$C_2H_5O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CNa(CN)\cdot CO_2C_2H_5 + JCH_2\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5 \longrightarrow$$
$$C_2H_5O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C(CN)(CO_2C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5 \longrightarrow$$
$$HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H. \quad \text{VIII.}$$

Der Ester dieser S. wird durch Na zum 2-Methylcyclopentanon-3,5-dicarbonsäureester kondensiert, aus dem bei der Hydrolyse wieder 2-Methylcyclopentanon-3-carbonsäure VII. entsteht. Na-Amalgam verwandelt die Säure in 2-Methylcyclopentanol-3-carbonsäure, aus welcher man durch HBr 5-Brom-1-methylcyclopentan-2-carbonsäure erhält. Sd. Diäthylanilin bewirkt die Abspaltung von HBr, wobei die beiden möglichen ungesättigten Säuren gebildet werden, deren Trennung durch Ausnutzung der großen Differenz der Veresterungsgeschwindigkeiten gelang. 1-Methyl-Δ^5-cyclopenten-2-carbonsäure IX. wird nur schwierig verestert und gibt bei der Oxydation

I. $CO<\begin{smallmatrix}CH_2 — CH_2\\ CH(CO_2C_2H_5)\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2C_2H_5$ II. $CO<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ — CH_2 —\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$

III. $CH_3\cdot C<\begin{smallmatrix}CH\cdot CH_2\\ — CH_2 —\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3)_2OH$ IV. $HOC(CH_3)<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ — CH_2 —\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3)_2OH$

V. $CH_3\cdot C<\begin{smallmatrix}CH\cdot CH_2\\ — CH_2 —\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$ VI. $CO<\begin{smallmatrix}CH_2 — CH_2\\ C(CH_3)(CO_2C_2H_5)\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2C_2H_5$

VII. $CO<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH(CH_3)\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$ IX. $CH<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ C(CH_3) —\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$

X. $CH<\begin{smallmatrix}CH\cdot CH_2\\ CH(CH_3)\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$ XI. $CH<\begin{smallmatrix}CH\cdot CH_2\\ CH(CH_3)\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3)_2OH$

XII. $HO\cdot CH<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH(CH_3)\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3)_2OH$ XIII. $CH<\begin{smallmatrix}CH\cdot CH_2\\ CH(CH_3)\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$

XIV. $CH<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ C(CH_3) —\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3)_2OH$ XV. $CH<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ C(CH_3) —\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$

mit Ozon in alkal. Lösung γ-Acetobuttersäure; 1-Methyl-Δ^4-cyclopenten-2-carbon-

säure X. wird leicht verestert u. zu α-Methyltricarballylsäure oxydiert. Der Ester von X. wird durch Methylmagnesiumjodid in 1-Methyl-2-isopropenol-Δ^4-cyclopenten XI. verwandelt, das leicht in 5-Oxy-1-methyl-2-isopropenolcyclopentan XIII. übergeht. Letzteres unterscheidet sich vom Terpineol durch die geringe Tendenz zur Abspaltung von W., so daß bei den notwendigen stärkeren Eingriffen gewöhnlich polymerisierte KW-stoffe erhalten wurden; nur bei Verwendung von Bernsteinsäureanhydrid als Anhydrisierungsmittel gelang es, kleine Mengen von 1-Methyl-2-isopropenyl-Δ^4-cyclopenten XIII. zu isolieren. Aus der anderen ungesättigten S. konnte in kleiner Menge 1-Methyl-2-isopropenol-Δ^5-cyclopenten XIV. und weiterhin 1-Methyl-2-isopropenyl-Δ^5-cyclopenten XV. gewonnen werden; letzteres hat die Konstitution, die SEMMLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2045; C. **1902**. II. 123) dem KW-stoff aus Sabinenketon zugeschrieben hat, doch konnte die Identität wegen Materialmangel nicht festgestellt werden.

Experimentelles. *2-Methylcyclopentanon-2,3-dicarbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{18}O_5$ (VI.), entsteht aus 23 g Na in 300 ccm A. gel., 228 g *Cyclopentanon-2,3-dicarbonsäureäthylester* (bisher als 2,4-Verb. aufgefaßt) und 150 g CH_3J; nach 2-stündigem Stehen erwärmt man 1 Stunde auf dem Wasserbade und scheidet den Ester durch W. ab; Kp_{18}. ca. 170°. Der Ester wird durch 8-stünd. Digerieren mit 3 Vol. verd. HCl (1 Vol. konz. HCl u. 9 Vol. W.) hydrolysiert; die beiden entstandenen Säuren werden nach dem Sättigen der Lsg. mit Ammoniumsulfat ausgeäthert und durch Dest. ihrer Ester getrennt: bei Kp_{20}. 130—135° destilliert *2-Methylcyclopentanon-3-carbonsäureäthylester*, $C_9H_{14}O_3$, bei Kp_{20}. 180—185° geht *Pentan-β,γ,ε-tricarbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{24}O_6$, über. Letzterer gibt bei 6-stünd. Hydrolyse mit HCl *Pentan-β,γ,ε-tricarbonsäure*, $C_8H_{12}O_6$ VIII., farbloses Pulver aus Salzsäure, F. 177°; diese entsteht auch bei der Hydrolyse von *γ-Cyanpentan-β,γ,ε-tricarbonsäureäthylester*, $C_{15}H_{23}O_6N$, farbloses Öl, Kp_{25}. 212°, mit konz. HCl; der Cyanester wurde aus 35,5 g Cyan-β-methylbernsteinsäureäthylester (BONE, SPRANKLING, Journ. Chem. Soc. London **75**. 839; C. **99**. II. 610), 3,9 g Na, in 60 ccm A. gel., u. 38 g β-Jodpropionsäureäthylester dargestellt. — 23 g fein verteiltes Na verwandeln 144 g Pentantricarbonsäureester in 150 g Bzl. in die Na-Verb. des *2-Methylcyclopentanon-3,5-dicarbonsäureäthylesters*, der durch Eis u. verd. HCl frei gemacht wird; $C_{12}H_{18}O_5$, farbloses Öl, Kp_{25}. ca. 180°, $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. violett. — Durch Hydrolyse dieses Esters oder der 2,3-Verb. (s. oben) mit 10%ig. HCl kommt man zur *2-Methylcyclopentanon-3-carbonsäure*, $C_7H_{10}O_3$ (VII.), Krystalle aus Ä., F. 95°, Kp_{20}. 190—193°, sll. in W. und vielen organischen Mitteln, swl. in k. PAe. — *Semicarbazon*, $C_8H_{13}O_3N_3$, Krystallpulver aus W., das sich bei 200—202° zersetzt. — *Oxim*, $C_7H_{11}O_3N$, Krystallkrusten aus Ä., erweicht bei 140° und schm. bei ca. 155° (Zers.), ll. in A., W., wl. in Ä., Chlf., Bzl.

2-Methylcyclopentanol-3-carbonsäure, $C_7H_{12}O_3$, aus 30 g der Ketosäure in Soda gelöst bei der Reduktion mit 1,5 kg frisch bereitetem Na-Amalgam unter zeitweiligem Zusatz von HCl; nach dem Sauermachen sättigt man mit Ammoniumsulfat u. äthert aus; zäher Sirup, Kp_{20}. 182—185°, ll. in W.; bildet kein Lacton. $^1/_2$-stdg. Erhitzen der Oxysäure mit 3 Vol. bei 0° gesättigter wss. HBr verwandelt sie in *5-Brom-1-methylcyclopentan-2-carbonsäure*, $C_7H_{11}O_2Br$, die nicht in reiner Form erhalten werden konnte; ihr Äthylester, Kp_{50}. ca. 145°, Kp_{100}. 160—165° ist ebenfalls durch ungesättigte Verbb. verunreinigt. Zur Abspaltung von HBr wird der gebromte Ester mit 3 Vol. Diäthylanilin 2 Stdn. lang gekocht; das Prod. vermischt man mit viel Ä., schüttelt die äth. Lösung mit HCl, verdampft den Äther und destilliert das Öl bei Kp_{100}. 120—130°. 52 g des Estergemisches wird mit einer kalten Lösung von 30 g KOH in Methylalkohol vermischt, wobei die Temperatur nicht über 20° steigen soll: nach dem Stehen über Nacht verdünnt man mit Wasser, äthert den unveränderten Ester aus und säuert die wss. Lösung an; die ab-

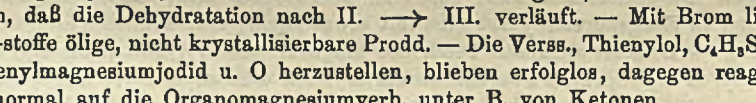
geschiedene S. läßt man 12 Stdn. mit 200 ccm Methylalkohol und 10 ccm H_2SO_4 stehen, verd. mit W., äthert den gebildeten Ester aus, schüttelt die äth. Lsg. mit verd. Na_2CO_3 und säuert diese an, wobei ein Teil der Δ^5-Säure erhalten wird; das Verf. wird fünfmal wiederholt. In diesem Prozeß wird die *1-Methyl-Δ^5-cyclopenten-2-carbonsäure* teils frei, teils als Ester gewonnen, welcher ebenfalls verseift wird; $C_7H_{10}O_2$ (IX.) Nadeln aus PAe., F. 130—131°, ll. in Ä., A., h. PAe., wl. in W., k. Ameisensäure; addiert Brom, wird durch Permanganat oder konz. H_2SO_4 oxydiert; HBr wird nicht addiert; wird durch konz. KOH nicht verändert. — *Äthylester*, $C_9H_{14}O_2$, aus 12 g Säure bei 3-stdg. Digerieren mit 100 ccm A. und 3 ccm H_2SO_4, unangenehm riechendes Öl, Kp_{100}. 133°. — *1,5-Dibrom-1-methylcyclopentan-2-carbonsäure*, $C_7H_{10}O_2Br_2$, aus 0,5 g der Δ^5-Säure in 10 ccm Chlf. und 0,63 g Br in Chlf., Krystalle aus PAe., wird bei ca. 150° dunkel und zers. sich bei ca. 164°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., wl. in PAe., Ameisensäure; zers. sich beim Kochen mit Ameisensäure; wird durch Kochen mit methylalkoh. KOH leicht zers.; $AgNO_3$ gibt schon in der Kälte AgBr. — Beim Einleiten von Ozon in die Lsg. der Δ^5-Säure in Soda entsteht *γ-Acetobuttersäure*, die in Form ihres Hydrates, $C_6H_{10}O_3 \cdot H_2O$, F. 36°, u. ihres *Semicarbazons*, $C_7H_{13}O_3N_3 \cdot H_2O$, Nadeln aus W., F. 174—176°, identifiziert wurde. — *1-Methyl-Δ^4-cyclopenten-2-carbonsäure* wird bei dem Trennungsverf. als *Äthylester*, $C_9H_{14}O_2$, unangenehm riechendes Öl, Kp_{100}. 120—122°, gewonnen; durch Hydrolyse mit methylalkoh. KOH erhält man die freie Säure $C_7H_{10}O_2$ (X.), zähes Öl, Kp_{100}. 164 bis 165°; 1,35 g Säure in 3 Vol. Chlf. addieren bei —10° 1,65 g Brom unter B. von *4,5-Dibrom-1-methylcyclopentan-2-carbonsäure*, $C_7H_{10}O_2Br_2$, Krystallkrusten aus PAe., F. (unscharf) 106—108°. Durch Oxydation mit Ozon u. darauf mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entsteht aus der Δ^4-Säure α-Methyltricarballylsäure, F. 177°.

50 g *Cyclopentanon-3-carbonsäure* (II.) werden durch 6-stdg. Digerieren mit 180 g einer 3%ig. alkoh. HCl verestert; der *Äthylester*, $C_8H_{12}O_3$, ist ein farbloses Öl, Kp_{40}. 142—143°. 30 g Ester läßt man unter Kühlung mit Kältemischung und Umrühren in eine äth. Lsg. von Methylmagnesiumjodid (aus 20 g Mg) eintropfen; nach 4 Tagen zers. man mit Eis und sehr verd. HCl, extrahiert mit Ä. und destilliert den Extrakt mit Dampf; das übergetriebene Öl kann durch fraktionierte Destst. in zwei Teile zerlegt werden: *1-Methyl-3-isopropenylcyclopenten*, C_9H_{14} (V.), farbloses, nach Pfefferminz riechendes Öl, Kp. ca. 150°, addiert Brom u. Bromwasserstoff; *1-Methyl-3-isopropenolcyclopenten*, $C_9H_{16}O$ (III.), zähes Öl, Kp_{30}. 100—105°, wl. in W.; die Lsg. in Essigsäureanhydrid wird durch 1 Tropfen H_2SO_4 tiefrot. Beim Schütteln mit 5%ig. H_2SO_4 geht es als *1-Oxy-1-methyl-3-isopropenolcyclopentan*, $C_9H_{18}O_2$ (IV.), Krystalle aus sehr wenig W., F. 75° (bei 70° Erweichen) in Lsg., das nach dem Sättigen mit Ammoniumsulfat durch Ä. ausgezogen wird; sll. in W., zwl. in Ä.; die Lsg. in Essigsäureanhydrid gibt mit etwas H_2SO_4 eine schnell verblassende Rotfärbung — Zersetzt man das Prod. aus Magnesiummethyljodid (12 g Mg) und 26 g 1-Methyl-Δ^4-cyclopenten-2-carbonsäureester nach 4 Stdn. mit W. und verd. HCl u. läßt den Rückstand der äth. Lsg. über Nacht mit methylalkoh. KOH stehen, so erhält man *1-Methyl-2-isopropenol-Δ^4-cyclopenten*, $C_9H_{16}O$ (XI.), farbloses Öl, Kp_{30}. 95°; die Lsg. in Essigsäureanhydrid wird durch H_2SO_4 rotbraun. — 10 g des Alkohols gehen bei mehrtägigem Schütteln mit 600 ccm W. u. 3 g H_2SO_4 in *5-Oxy-1-methyl-2-isopropenolcyclopentan* über, $C_9H_{18}O_2$ (XII.), farblose Nadeln aus Ä., F. 70—72°, sll. in W., A., wl. in Bzl., PAe. — Bei ¼-stündigem Erhitzen mit der doppelten Menge Bernsteinsäureanhydrid entsteht *1-Methyl-2-isopropenyl-Δ^4-cyclopenten*, das mit Wasserdampf übergetrieben wird, C_9H_{14} (XIII.), farbloses Öl, Kp_{770}. 143 bis 145°, oxydiert sich schnell an der Luft; die Lösung in Essigsäureanhydrid wird durch H_2SO_4 blutrot, beim Erwärmen violettschwarz gefärbt, dunkelbraune Prodd. von Versuchen zur Wasserabspaltung sind wahrscheinlich das Polymere $(C_9H_{14})_2$, Kp_{20}. 170—175°. — Das Einwirkungsprod. von Methylmagnesiumjodid auf 1-Methyl-

Δ^5-cyclopenten-2-carbonsäure kann in drei Fraktionen zerlegt werden: Kp_{40}. 80—120°, Kp_{18}. 170—172°, Kp_{15}. 225—230°. Die erste enthält einen KW-stoff, Kp. ca. 147°, der wahrscheinlich das Terpen ist und eine kleine Menge *1-Methyl-2-isopropenol-Δ^5-cyclopenten*, $C_9H_{16}O$ (XIV.), Öl, Kp_{30}. 97—100°; die zweite ist ein KW-stoff $(C_9H_{14})_2$, der sehr schnell an der Luft oxydiert wird. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 64. 17/3.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 573—97. März. Manchester. Univ.) FRANZ.

L. Marchlewski u. **St. Piasecki**, *Über eine einfache Methode zur Darstellung des Phylloporphyrins.* (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1908**. 127—29. März. — C. **1908**. I. 1462.) BLOCH.

V. Thomas, *Über einige Derivate des Thiophens.* Magnesium löst sich sehr leicht in α-Jodthiophen in Ggw. von wasserfreiem Ä.; das gebildete *Thienylmagnesiumjodid* (I.) reagiert in den meisten Fällen wie das Phenylmagnesiumjodid. Der Vf. beschreibt hier kurz die Einw. des Thienylmagnesiumjodids auf aliphatische und aromatische *Ketone.* Die fetten Ketone reagieren normal unter B. von tertiären Alkoholen, die sehr leicht, z. B. bei der Dest., auch unter vermindertem Druck, manche schon bei gewöhnlicher Temperatur, H_2O verlieren und in Äthylenkohlenwasserstoffe übergehen. Das Gemisch von Alkohol u. KW-stoff ist sehr mühsam zu trennen, bisweilen gelang diese Trennung dem Vf. überhaupt nicht. Bei der Rektifikation der Rohprodd. polymerisieren sich die KW-stoffe, die mehr oder minder ölige, farblose, bei —60° nicht erstarrende Fll. vorstellen, allmählich zu schwärzlichen, festen Massen. — Aceton u. Methyläthylketon liefern ein Gemisch von KW-stoff u. Alkohol, Methylamylketon gibt hauptsächlich den Äthylenkohlenwasserstoff, Butyron, $(CH_3CH_2CH_2)CO$, fast ausschließlich den tertiären

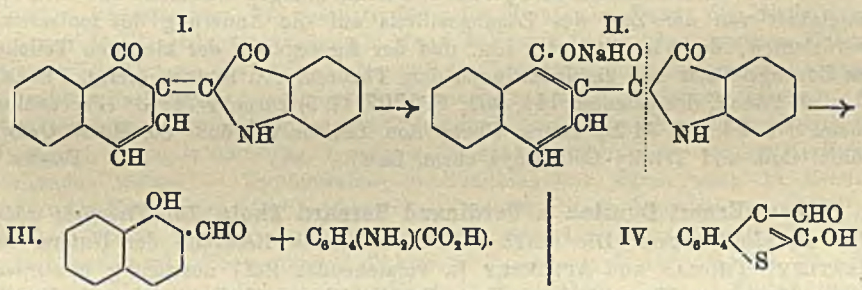


Alkohol. — Von aromatischen u. gemischten Ketonen liefert Acetophenon, normal reagierend, den tertiären Alkohol, der sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in den Äthylenkohlenwasserstoff verwandelt. Benzophenon liefert Diphenylthienylcarbinol, das sehr beständig ist und keine Neigung zur Dehydratation zeigt; ebenso reagieren die Derivate des Benzophenons, z. B. gibt MICHLERS Keton (Tetramethyldiaminobenzophenon) *Thiophengrün*, $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C(OH)\cdot C_4H_3S$. Da der mit Acetophenon gebildete Carbinol sich sehr leicht dehydratisiert, dagegen Diphenylthienylcarbinol bemerkenswert beständig ist, nimmt der Vf. vorläufig an, daß die Dehydratation nach II. ⟶ III. verläuft. — Mit Brom liefern die KW-stoffe ölige, nicht krystallisierbare Prodd. — Die Verss., Thienylol, $C_4H_3S(OH)$, aus Thienylmagnesiumjodid u. O herzustellen, blieben erfolglos, dagegen reagieren Nitrile normal auf die Organomagnesiumverb. unter B. von Ketonen.

Thienylmagnesiumjodid, C_4H_3SMgJ, muß mit einem geringen Überschuß von Mg hergestellt werden. — *Verbindung* $C_7H_{10}OS = (CH_3)_2C(OH)\cdot C_4H_3S$; Nadeln, F. 33°, Kp_{25}. 103—104°; l. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, geht bei gewöhnlicher Temperatur in eine viscose, pikant riechende Fl. über. — *Verbindung* $C_7H_8S = CH_3\cdot C(:CH_2)\cdot C_4H_3S$; farblose, angenehm riechende Fl., Kp_{727}. 166 bis 167°, Kp_{35}. 98—99°; polymerisiert sich leicht zu einer pikant riechenden Masse. — Der Alkohol u. KW-stoff aus *Methyläthylketon* konnten nicht rein isoliert werden. — *Verb.* $C_{11}H_{16}S = CH_2:C(C_5H_{11})\cdot C_4H_3S$; wenig ölige, ekelhaft riechende Fl., Kp_{62}. 165 bis 168°. — *Verb.* $C_{11}H_{18}OS = (C_3H_7)_2C(OH)\cdot C_4H_3S$; ziemlich angenehm riechende Fl., Kp_{45-46}. 160—163°, zers. sich beim Dest. unter gewöhnlichem Druck teilweise in W. u. den ungesättigten KW-stoff. — *Verb.* $C_{12}H_{12}OS = CH_3C(C_6H_5)OH\cdot C_4H_3S$;

Nadeln, F. 50°, l. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; verflüssigt sich zum Teil beim Stehen, wahrscheinlich unter B. des ungesättigten KW-stoffs. — *Diphenylthienylcarbinol*, $C_{17}H_{14}OS = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_4H_3S$; anscheinend hexagonale Krystalle, F. 125°, wl. in W., l. in H_2SO_4, HNO_3, HCl u. organischen SS. (Eg.); die Lsgg. in neutralen Mitteln sind ungefärbt, die Lsgg. in SS. sehr stark gelb gefärbt. Auch *Triphenylcarbinol* gibt gelbe Lsgg. mit HNO_3, mit HCl aber keine Färbung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 642—45. [23/3.*].) BLOCH.

P. Friedländer, *Über das Verhalten von indigoiden Farbstoffen und Indigo gegen Alkalien.* Vorläufige Mitteilung. Analog dem Indigo, der mit starken Alkalien salzartige, beim Erhitzen mit Alkalien sich unter B. von Anthranilsäure zersetzende Verbb. liefert, bilden die meisten der bis jetzt dargestellten indigoiden Farbstoffe (vgl. S. 1462) mit NaOH zunächst Additionsverbb., die bei energischerer Einwirkung zerfallen. 2,2-Bisthionaphthenindigo und 2-Thionaphthen-2-indolindigo sind gegen NaOH widerstandsfähiger als Indigo, während 2-Naphthalin-1-indolindigo und noch leichter 1-Naphthalin-2-indolindigo von wässeriger verdünnter NaOH ohne Veränderung mit grüner Farbe gelöst u. beim Kochen leicht zersetzt werden. Außer von der Natur des Ringsystems, in dem sich die Gruppe —CO·C=C·CO— befindet, hängt die Alkalibeständigkeit der indigoiden Farbstoffe auch wesentlich von der Anwesenheit substituierender Gruppen ab. Die Sulfogruppe vermindert, die Methoxygruppe erhöht die Beständigkeit. Die Konstitution der Alkaliverbb. entspricht wahrscheinlich dem Beispiel II.:



2-Naphthalin-2-indolindigo (I.) gibt beim Kochen mit der 10-fachen Menge 10%ig. NaOH in glatter Rk. Anthranilsäure u. *1-Oxy-2-naphthaldehyd*, $C_{11}H_8O_2$ (III.); lange, schwach grünlichgelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 59°; wl. in k., leichter l. in h. W., ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; ist leicht flüchtig mit Wasserdampf, riecht angenehm zimtartig. Steht in seinem Verhalten dem Salicylaldehyd viel näher als der isomere 2-Oxy-1-naphthaldehyd. Die wss. Lsgg. der Alkalisalze sind gelb. $FeCl_3$ gibt eine grüne Färbung, Phenylhydrazin ein gut krstallisierendes Hydrazon. Beim Schütteln der h., alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat entsteht *1-Methoxy-2-naphthaldehyd;* weiße Prismen (aus A.), F. 47°. — Aus 1-Naphthalin-2-indolindigo (Darst. aus β-Naphthol + Isatinchlorid) erhält man mit NaOH neben Anthranilsäure *2-Oxy-1-naphthaldehyd*, $C_{11}H_8O_2$, aus 4-Methoxy-2-naphthalin-2-indolindigo (Methyl-1,4-dioxynaphthalin + α-Isatinanilid) den mit Wasserdampf flüchtigen, citronengelben *4-Methoxy-1-oxy-2-naphthaldehyd*, F. 100°, aus 3-Thionaphthen-2-indolindigo (Indoxyl + Thionaphthenchinon) *2-Oxy-3-thionaphthenaldehyd* (IV.) (F. 130°, mit Wasserdampf flüchtig, Geruch ähnlich dem Naphtholäther, die wss. Lsg. wird mit $FeCl_3$ dunkelblau), aus 4-Methoxy-2-benzol-2-indolindigo (Resorcinmonomethyläther + Isatinchlorid) *4-Methoxysalicylaldehyd.* Der p-chinoide Farbstoff aus α-Naphthol und Isatinchlorid gibt *4-Oxy-1-naphthaldehyd*, der Farbstoff

aus 2-Chlor-α-naphthol in Isatinchlorid *2-Chlor 4-oxy-1-naphthaldehyd*, F. 220° unter Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1035—39. 11/4. [25/3.] Wien. Chem. Lab. d. Technolog. Gewerbemuseums.) HÖHN.

M. Padoa, *Katalytische Wirkungen von fein verteilten Metallen auf Stickstoffverbindungen.* (Gaz. chim. ital. **38**. I. 228—33. — C. **1907**. II. 468.) ROTH-Cöthen.

M. Padoa u. **U. Fabris**, *Katalytische Wirkungen von fein verteilten Metallen auf Stickstoffverbindungen.* (Gaz. chim. ital. **38**. I. 233—36. — C. **1907**. II. 612.) ROTH-Cöthen.

M. Padoa u. **C. Chiaves**, *Katalytische Wirkungen von fein verteilten Metallen auf Stickstoffverbindungen.* (Gaz. chim. ital. **38**. I. 236—40. — C. **1908**. I. 648.) ROTH-Cöthen.

Harold Hartley, Noel Garrod Thomas und **Malcolm Percival Applebey**, *Einige physikalisch-chemische Eigenschaften von Pyridin-Wassermischungen.* Die Dichtigkeit-Konzentrationskurven für Gemische von *Pyridin und Wasser* bei 0° und 25° zeigen in der Nähe von 30 Mol.-% ein Maximum; ebenso verhalten sich die Viscosität-Konzentrationskurven, ohne daß die von DUNSTAN, THOLE und HUNT (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1728; C. **1907**. II. 2060) angegebenen Knickpunkte beobachtet werden konnten. Die Oberflächenspannung der Mischungen wurde nach der Methode von WHATMOUGH (Ztschr. f. physik. Ch. **39**. 129; C. **1902**. II. 92) bestimmt. Schließlich wurde die molekulare Leitfähigkeit von *Lithiumnitratlsgg.* verschiedener Konzentration in Pyridin-Wassermischungen bestimmt und ihre Abhängigkeit von der Zus. des Lösungsmittels auf die Änderung des Ionisationskoeffizienten, der Viscosität der Lsg. und der Aggregation der kleinsten Teilchen des Lösungsmittels und die Ionen nach dem Theorem von STOKES (vergl. PELLAT, (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 902; C. **1907**. II. 3) zurückgeführt. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 22. 14/2.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 538—60. März. Oxford. Balliol Coll. und Trinity Coll. Phys.-chem. Lab.) FRANZ.

Albert Ernest Dunstan u. **Ferdinand Bernard Thole**, *Die Viscosität wässeriger Pyridinlösungen.* Die durch die abweichenden Resultate der Unters. von HARTLEY, THOMAS und APPLEBEY (s. vorstehendes Ref.) notwendig gewordene Nachprüfung der Viscositätskurve von Pyridin-Wassermischungen ergab die Bestätigung der früher ermittelten Knickpunkte. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 59. 17/3.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 561—63. März. East Ham Techical College.) FRANZ.

W. Gößling, *Alkaloidchemie.* Bericht über die Fortschritte. (Chem.-Ztg. **32**. 389—90. 15/4. 406—8. 18/4. 420—21. 22/4.) BLOCH.

Gärungschemie und Bakteriologie.

S. Hata, *Über eine einfache Methode zur aerobischen Kultivierung der Anaeroben, mit besonderer Berücksichtigung ihrer Toxinproduktion.* Die Kultivierung der Anaeroben unter Luftzutritt gelingt in einer Bouillon, die ein Reduktionsmittel und feste Partikelchen enthält. In SMITH-TAROZZIS Organbouillon und in gekochter Kartoffelbouillon nach WEZOSEK wirken die Reduktionsfähigkeit der Zellen u. die Zellen selbst als feste Körperchen zusammen mit, um die Anaeroben zum ersten Wachstum bei Luftzutritt anzuregen. In einer Bouillon mit 0,3—0,7% Na_2SO_3 wachsen ebenfalls die Anaeroben, wenn sie mit Agarstückchen zusammen eingeführt ind, und produzieren oft noch mehr Toxin, wie gewöhnliche Bouillonkultur unter

H-Atmosphäre. Bei Ggw. von Eisenpulver oder $FeSO_4$ findet zwar kräftiges anaerobes Wachstum statt, jedoch verlieren die Anaeroben ihre Virulenz. Durch Zusatz von wenig frischem Blutserum zur Na_2SO_3-haltigen Bouillon kann die B. der Toxine gesteigert werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **46**. 539—53. 18/4. Tokio. Inst. f. Infekt.-Krankh.) PROSKAUER.

Hugo Raubitschek, *Zur Kenntnis der alkohollöslichen Bakterienhämolysine.* Im Anschluß an seine mit LANDSTEINER veröffentlichten Versuche (S. 1191) teilt Vf. weitere Unterss. nach dieser Richtung mit, wozu farbstoffbildende Mikroben, deren Farbstoff im allgemeinen den Lipochromen nahesteht, ferner Mikroorganismen aus der Gruppe der säurefesten Bazillen dienten. Aus allen diesen Bakterien ließen sich durch entsprechende Behandlung mit A. resp. Ä. Stoffe extrahieren, die hämolytische Wrkg. besaßen. Emulsionen von feinzerriebenen Tuberkelbazillen wirkten nicht nur schwach lösend auf Kaninchenblut, sondern das hämolytische Vermögen nahm auch nach 10 Minuten langem Kochen bedeutend zu. Viel stärker war der Alkohol-, resp. Ätherextrakt dieser Tuberkelbazillen. Nastin, das Extrakt aus Streptothrix leproides, besitzt ebenfalls stark hämolytische Wrkg. Positiv waren ferner die Resultate bei Kapselbazillen, Typhus- und Colibazillen, Choleravibrionen, verschiedenen pathogenen und nicht pathogenen Blastomyceten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **46**. 508—9. 18/4. [Ende Januar.] Wien. Bakteriol. Lab. d. K. u. K. Militärsanit.-Komités.) PROSKAUER.

H. Pusch, *Experimentelle Untersuchungen über die Eigenschaften der elektrolytischen Bleichlaugen.* Vf. benutzte für seine Verss. zur Darst. der Bleichlaugen den von der Elektrizitätsgesellschaft HAAS & STAHL in Aue hergestellten Elektrolyseur. Die Unterss. erstreckten sich auf den bleichenden Einfluß der Bleichlaugen gegenüber Farbstoffen synthetischer Herkunft, als auch tierischen Ursprungs. — *Abwässer*proben wurden bei einem Chlorgehalt von 2‰ schon nach 10 Minuten sterilisiert, wogegen im 2%ig. Lysolgemisch nach 24 Stdn. noch vereinzelte Keime vorhanden waren. — Typhuskeime in Bouillonkultur waren nach 15 Minuten dauernder Einw. von 0,24‰ Chlorgehalt getötet, Staphylokokken schon 0,1‰; Milzbrandsporen wurden nach 24-stdg. Einw. einer Bleichlauge von 0,5‰ Chlorgehalt vernichtet. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **46**. 520—39. 18/4. Bromberg. Medizinaluntersuchungsstelle d. Regierung.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. Seligmann, *Über den Desinfektionswert der neuen Kresolseifen des Ministerialerlasses vom 19. Oktober 1907.* Gelegentlich von Unterss. über den Desinfektionswert verschiedener Kresolpräparate des Handels wurden auch die Kresole vom Kp. 199—204° geprüft, die neuerdings durch den preußischen Ministerialerlaß vorgeschrieben sind. Die nach dieser Vorschrift aus Kresolen verschiedenen Bezugs hergestellten Kresolseifen wurden mit einem aus dem Handel bezogenen Lysolpräparat hinsichtlich ihrer Desinfektionskraft verglichen. Bei niedrigen Konzentrationen ($^1/_2$—1%igen Lsgg.) sind sämtliche Präparate gleichmäßig unwirksam (gegenüber Staphylokokkencolibazillen an Fäden und in Aufschwemmungen). Eine Überlegenheit dieser Kresolseifen gegenüber Lysol in den wirksamen Konzentrationen war nicht zu konstatieren. Die geprüften neuen Kresolseifen zeigten auch untereinander keine ganz gleichmäßige Desinfektionskraft, so daß es zweifelhaft erscheint, ob die Kresole vom Kp. 199—204° überhaupt stets gleiche Zus. haben. Auch im Vergleich zu den Kresolseifen des Deutschen Arzneibuches waren

die neuen Präparate nicht von wesentlich höherer Desinfektionskraft. (Berl. klin. Wchschr. **45.** Nr. 16. Berlin. Städt. Unters.-Amt f. hyg. u. gewerbl. Zwecke; Sep. vom Vf.) PROSKAUER.

A. Blanchi, *Über die Sterilisation von Lösungen zum subcutanen Gebrauche, welche bei hoher Temperatur veränderlich sind.* Vf. schlägt vor, für Salzlsgg. zum subcutanen Gebrauch, die der unterbrochenen Sterilisation = *Tyndallisation* unterworfen werden sollen, sich als Lösungsmittel des Serums, der Gelatine etc. zu bedienen, um so eine sichere Entw. der Sporen zu erreichen. (Boll. Chim. Farm. **47.** 148—50. März 1908. [9/12. 1907.] Cuneo.) HEIDUSCHKA.

G. Fendler, *Nahrungsmittelchemie.* Bericht über den Stand in den Jahren 1906 und 1907. (Ztschr. f. angew. Ch. **21.** 721—32. 17/4. 769—77. 24/4.) BLOCH.

H. Droop Richmond, *Zusammensetzung der Milch.* Im Laboratorium der Aylesbury Dairy Company wurden 1907 31143 *Kuhmilchproben* untersucht, von denen 14967 von Farmen stammten. Letztere hatten die durchschnittliche D. 1,0322 und enthielten 12,69% feste Stoffe, 3,75% Fett und 8,94% feste Nichtfette. Der Fettgehalt der Morgen- und Abendmilch differiert um 0,38%, wie dies ähnlich auch früher (The Analyst **32.** 141; C. **1907.** II. 171) beobachtet war; ebenso ist er im Juni am niedrigsten und im November am höchsten. Der Gehalt an festen Nichtfetten war im Juli und August geringer. Der Fettgehalt von 3,75% war wenig höher als in den vergangenen drei Jahren, und während der letzten drei Monate 1907 war die Milch erheblich besser als früher. — 8 Proben menschlicher Milch schwankten in ihrer Zus. folgendermaßen: D. von 1,0274—1,0320, feste Stoffe von 10,10—13,32%, Fett von 1,70—5,17%, Zucker von 6,87—7,24%, Eiweiß von 0,98 bis 1,37%, Asche von 0,17—0,26%, feste Nichtfette von 8,15—8,69%, Säuregrad von 2,8—9,3°; bemerkenswert sind die großen Schwankungen im Fettgehalt. — Die STEINEGGERsche *Aldehydzahl* (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **10.** 659; C. **1906.** I. 286) gibt bei Anwendung von $^1/_{10}$-n. Strontian als Alkali mit 0,171 multipliziert den %-Gehalt an Eiweißstoffen in der Milch; bei eingetrockneter Milch ist der entsprechende Faktor (n. Alkali auf 1 g bezogen) durchschnittlich 0,175; in menschlicher Milch schwankte er zwischen 0,124 und 0,153 und betrug im Durchschnitt 0,136; es ist daher die Aldehydzahl immerhin wichtig zur raschen, wenn auch nicht allzu genauen Best. der Eiweißstoffe. — Die *Aldehyd- und die Säurezahl* differierten in vielen Proben frischer Milch nur um 2,0°; eine natürliche hohe S. wird an der gleichfalls hohen Aldehydzahl erkannt, während bei sauer gewordener Milch die Differenz größer ist. (The Analyst **33.** 113—17. April [4/3.*].) DITTRICH.

A. Scheibe, *Die Zusammensetzung der Walfischmilch.* Die Milch gehörte einem Wale der Familie der Balaeniden an; das Tier befand sich im 12. Lactationsmonate. Die Milch war von schwach rötlicher Farbe und hatte einen starken fischigen Geruch; sie enthielt:

W.	Trockensubst.	Fett	Eiweiß	Asche
69,80	30,20	19,40	9,43	0,99%

und war frei von Milchzucker oder anderen Zuckerarten. Sie kann auch andere Kohlehydrate nicht in nennenswerter Menge enthalten, da die Menge des Fettes, Eiweißes u. der Asche mit derjenigen der Trockensubstanz fast übereinstimmen. — Die *Aschenbestandteile* der Walfischmilch waren folgende:

P_2O_5	Cl	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
20,08	26,50	14,95	4,70	10,56	20,95%.

Das *gelbe Fett* der Walfischmilch hatte folgende Merkmale: F. 32°, E. 21°, REICHERT-MEISSLsche Zahl 1,6, Verseifungszahl 195, Jodzahl 95,9. (Münch. med. Wchschr. **55**. 795—96. 14/4. München. Agrik.-chem. Lab. Techn. Hochschule.) PROSKAUER.

H. Lührig, *Zur Kenntnis des Wacholderextraktes.* Die technische Herst. von Wacholderextrakt (Wacholdersaft, Wacholdermus) weicht von der im Arzneibuch angegebenen Methode mitunter ab. Vielfach werden die bei der äth. Ölgewinnung aus Wacholderbeeren hinterbleibenden Destillationsrückstände zur Bereitung der Extrakte benutzt. Vf. untersuchte im Laufe des letzten Jahres 13 als rein bezeichnete Wacholderextrakte, die Resultate waren folgende:

	Extrakt (%) (indirekt)	Mineralstoffe (%)			Alkalität der Mineralstoffe = ccm n. S.		
		Gesamt	wasserl.	wasserunl.	Gesamt	wasserl.	wasserunl.
Höchst.	76,0	4,16	3,21	0,95	44,65	31,15	14,65
Niedrigst	69,5	2,66	2,16	0,44	27,05	17,33	8,38
Mittel	72,8	3,22	2,65	0,57	34,01	23,19	10,82

Die Polarisation der 10%ig. Lsgg. (200 mm-Rohr S—V°) schwankten bei direkter Ablesung zwischen —1,2 bis —3,8°, nach der Inversion zwischen —0,6 bis —3,4° und nach dem Vergären zwischen —0,7 bis +0,4°. (Pharm. Zentralhalle **49**. 277—78. 9/4. [März.] Breslau. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) HEIDUSCHKA.

Paula Köpcke, *Über Wacholdersäfte.* Verfasserin untersuchte 4 Säfte von bekannten Handels- u. Fabrikationsfirmen u. zum Vergleich 2 (Nr. 5 u. 6) aus italien. u. ungarischen Beeren nach Vorschrift des Deutschen Arzneibuches selbst hergestellte Säfte. 2 der Handelssäfte zeigten charakteristische Unterschiede in den Werten für Asche, Alkalität und Polarisation, sie enthielten offenbar einen erheblichen Zusatz von Stärkezucker. Die anderen 2 Handelssäfte standen dagegen in guter Übereinstimmung mit 6, bei dieser Probe ist zum Unterschiede zu 5 der erste Auszug der zerquetschten Beeren mit k. W. gewonnen worden (vgl. DIETERICH, N. pharmaz. Manual). Die Resultate von 5 und 6 sind folgende:

Nr.	Trockensubstanz %	Mineralstoffe %	Alkalität der Mineralstoffe in ccm n. S.	Zucker als Invertzucker %	S. in ccm n. S.	N	P_2O_5
5	68,75	5,60	73,52	63,62	29,3	0,14	0,265
6	77,85	3,73	50,57	76,84	15,5	0,08	0,182

Die Polarisation berechnet auf die Lsg. von 1 g Trockensubstanz zu 10 ccm (200 mm-Rohr) betrug —2,09 und —2,11. (Pharm. Zentralhalle **49**. 279—80. 9/4. [Mai.] Dresden.) HEIDUSCHKA.

Pharmazeutische Chemie.

Adolf Jolles, *Über Heilmittel und Gifte.* Zusammenfassender Vortrag. (Monatsblätter des wissensch. Klubs in Wien **29**. 45—52. 28/2. [13/1.] Sep. v. Vf.) RONA.

G. Frerichs, *Sal Carolinum factitium. Künstliches Karlsbader Salz.* Vf. untersuchte 4 Proben von künstlichem Karlsbader Salz, die aus verschiedenen Großhandlungen stammten, keine entsprach den Anforderungen des Deutschen Arzneibuches IV. (Apoth.-Ztg. **23**. 135—36.) HEIDUSCHKA.

Hermann Matthes und Hermann Serger, *Über künstliches, krystallisiertes Karlsbader Salz* (siehe vorsteh. Ref.). Vff. untersuchten 5 Proben von künstlichem, krystallisiertem Karlsbader Salz von verschiedenen Firmen des Großhandels. Sie bestanden alle nur aus unreinem Glaubersalz. Vff. schlagen daher vor, die Vorschrift für Sal Carol. fact. cryst. aus dem Ergänzungsbuch zum D. A. B. III. für das neue Arzneibuch aufzunehmen. (Apoth.-Ztg. **23**. 255. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.) HEIDUSCHKA.

E. Fullerton Cook, *Bemerkungen über die zusammengesetzte Resorcinsalbe, N. F.* Vf. schlägt vor, die N. F.-Vorschrift zur Herst. der fraglichen Salbe wie folgt abzuändern. Man löse 6 Tle. Resorcin in 10,5 Tln. w. W., erweiche 24,5 Tle. wasserfreies Wollfett gelinde auf dem Wasserbade und rühre in die M. die Resorcinlsg. ein. Hierauf verreibe man 6 Tle. Wismutsubnitrat und 6 Tle. Zinkoxyd mit dem Wollfett, setze das zuvor geschmolzene Gemisch von Paraffin und Vaseline hinzu und rühre schließlich 12 Tle. Cadeöl in die M. ein. Wegen der rasch eintretenden Verfärbung der fertigen Salbe, die auf die gemeinsame Ggw. des Resorcins und des Cadeöles zurückzuführen ist, empfiehlt Vf., das Cadeöl erst direkt vor der Abgabe der Salbe zuzusetzen. (Amer. Journ. Pharm. **80**. 120—22. März.) DÜSTERBEHN.

J. Warin, *Untersuchungen und Betrachtungen über den Alkaloidreichtum des nach der internationalen Vorschrift dargestellten Belladonnaextraktes.* Vf. hat zunächst den Alkaloidgehalt von Extrakten bestimmt, die aus Belladonnablättern verschiedener Herkunft hergestellt worden waren, und sodann den Einfluß der Gegend, der Kultur, des Alters der Pflanze, der Zeit der Ernte (Sommer oder Herbst) und der Natur des Bodens auf den Alkaloidreichtum des Extraktes studiert. Die Resultate waren folgende. Die kultivierten Pflanzen gaben ein alkaloidreicheres Extrakt als die wilden Pflanzen, doch rührte dies von der geringeren Extraktausbeute her, welche die ersteren lieferten. Der Alkaloidgehalt der Pflanze selbst war bei den wildwachsenden Sorten größer als bei den kultivierten. In bezug auf Alkaloidreichtum standen die Pflanzen aus der Somme an erster Stelle, hierauf folgten diejenigen aus den Ardennen und sodann diejenigen aus Belgien. Die Belladonnasorten aus Österreich und Italien waren zu arm an Alkaloiden; erstere enthielt Blätter von Scopolia atropoides, letztere solche von Phytolacca decandra. Die Verss. hinsichtlich des Einflusses des Alters der Pflanze und der Natur des Bodens ließen sichere Schlüsse noch nicht zu. Das aus dem Saft der frischen Belladonna gewonnene wss. Extrakt enthielt nahezu ebensoviel Alkaloid als das alkoh. Extrakt der gleichen Belladonnasorte.

In pharmakologischer Hinsicht ergab sich, daß der von der internationalen Vorschrift verlangte Wassergehalt des Extraktes von 10% zu gering ist und besser durch einen solchen von 15% zu ersetzen wäre, und daß bei alkaloidreichen Extrakten die Verdünnung auf den vorgeschriebenen Gehalt von 1,5% besser mit Hilfe eines indifferenten Extraktes als durch Milchzucker vorgenommen werden sollte. Da das wss.-alkoh. Extrakt alle Alkaloide des alkoh. Extraktes enthielt, könnte ersteres mit Vorteil zur Herst. klarer, wss. Extraktlsgg. verwendet werden. Die alkoh. Extrakte enthielten keine Spur von freiem Alkaloid. — Das vollständige Erschöpfen der Pflanze erhöht die Ausbeute an Extrakt, vermindert aber diejenige an Alkaloid. Das gleiche Resultat erreicht man einfacher, indem man den in der

Pflanze zurückgebliebenen A. durch W. verdrängt. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **27**. 321—32. 1/4.) DÜSTERBEHN.

E. J. Hart, *Einige vorläufige Bemerkungen über die Giftwirkung von Digitalisblättern.* Vf. hat Tinkturen aus Blättern einjähriger (A) und zweijähriger (B) Digitalispflanzen derselben Art, die unter ähnlichen Verhältnissen auf gleichem Standorte gewachsen waren, hergestellt. Sie wurden von HAYNES auf ihren Wirkungswert geprüft. Die Blätter der einjährigen Pflanze waren giftiger, wie die der zweijährigen, und zwar verhielt sich ihre relative Stärke wie 1 : 0,8. Ferner wurde eine Tinktur (C) aus schlecht getrockneten Blättern u. eine (D) aus Blättern bei welchen die Stiele u. der größere Teil der Mittelrippe entfernt waren, bereitet die Blätter beider Tinkturen stammten von denselben Pflanzen wie bei B. Beim Vergleich mit B hatte C eine relative Stärkte wie 1 : 0,75 und D wie 1 : 0,92. Es zeigte sich also, daß die Blätter sorgfältig getrocknet werden müssen, und daß die Tinktur aus dem ganzen Blatt stärker war, als eine solche nur aus der Blattfläche bereitete. (Pharmaceutical Journ. [4] **26**. 440.) HEIDUSCHKA.

Horatio C. Wood jr., *Stellt Digitoxin die therapeutische Wirksamkeit der Digitalis dar?* Vf. verneint diese Frage aus bekannten Gründen, insbesondere wegen der Unlöslichkeit des Digitoxins in W. und seiner kumulativen Wrkg. Vgl. hierzu u. a. A. FRÄNKEL, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 84; C. **1904**. I. 471. (Amer. Journ. Pharm. **80**. 107—10. März.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Adolf v. Liebenberg, *Düngungsversuche mit Kalkstickstoff zu Wintergetreide und Zuckerrübe.* Vf. erstattet einen eingehenden Bericht über die von ihm in den Jahren 1903—1906 ausgeführten vergleichenden Düngungsverss. Eine Wiedergabe der einzelnen Ergebnisse in kurzem Auszuge ist nicht angängig. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **11**. 153—80. März. Wien. Landw. Lab. u. Versuchswirtsch. d. Hochsch. f. Bodenkultur.) MACH.

Harry Snyder, *Einfluß von Düngemitteln auf die Zusammensetzung des Weizens.* Unterss. des Vfs. zeigen, daß nicht nur der Ernteertrag an Weizen, sondern auch dessen Backwert durch Düngung des Bodens gesteigert werden kann, und daß die Qualität u. der Backwert des Weizens zu dem Gehalt des Bodens an ausnutzbaren Nährstoffen in naher Beziehung stehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 604—6. April. St. Paul. Minn. Agr. Exp. Station.) ALEXANDER.

K. Andrlik, V. Batoš und **J. Urban**, *Der Einfluß der Fremd- und Selbstbefruchtung auf den Zuckergehalt der Nachkommen der Zuckerrübe.* Durch ausgedehnte Anbauverss., die den Zweck hatten, die Bedingungen und Umstände ausfindig zu machen, unter welchen eine Mutterrübe ihre guten Eigenschaften auf die Nachkommenschaft besser zu vererben befähigt ist, die also eine günstige Wrkg. auf Qualität und Beschaffenheit ausüben, andererseits die Umstände zu erkennen, die zur Degenerierung führen, gelangten Vff. zu nachstehenden Resultaten. Eine Fremdbefruchtung der Mutterrüben findet bei der Zucht in geringer, etwa 30 cm betragender Entfernung durch andere Mutterrüben statt. Dieselbe äußert sich durch eine merkliche Veränderung gewisser Eigenschaften, besonders des Zuckergehalts, wahrscheinlich auch des Gewichts und des Charakters der Blätter. Zum Nachweis des Einflusses der Fremdbefruchtung ist es notwendig, die Vererbungs-

fähigkeiten der wechselseitig geschlechtlich auf sich einwirkenden Mutterrüben zu kennen und äußere störende Einflüsse sorgfältig fernzuhalten. Unter den von Vff. eingehaltenen Bedingungen äußerte sich der Einfluß der Fremdbefruchtung auf den Zuckergehalt der Nachkommen mit 16—53%. Die Nachkommenschaft aus Selbstbefruchtung zeigte teilweise Neigung zur Degenerierung, die im Vorkommen roter und gelber Rüben zutage trat. Die Nachkommen zuckerreicher Mütter aus Selbstbestäubung waren von kleinerem Gewicht als jene zuckerarmer Mütter. Kreuzungsprodd. wiesen ein Durchschnittsgewicht auf, welches die Mitte hielt zwischen den Gewichten beiderlei Nachkommen aus Selbstbefruchtung. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **32**. 373—87. April. Prag. Versuchsstation für Zuckerindustrie.) BRAHM.

Mineralogische und geologische Chemie.

V. Goldschmidt, *Über Quarz.* JENZSCHs Zwickauer Gesetz der Zwillingsbildung wird gesichert, sein Verhältnis zu BREITHAUPTs Gesetz klargelegt u. eine Zwillingsbildung nach dem Japaner Gesetz beschrieben. (Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 407—16. 24/3. Heidelberg.) ETZOLD.

V. Goldschmidt u. B. Mauritz, *Über Kalomel.* Krystallographische Beschreibung von Material aus Terlingua (Texas) und Avala (Serbien). (Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 393—406. 24/3. Heidelberg.) ETZOLD.

S. Stevanović, *Covellin (Kupferindig) und Enargit von Bor in Serbien.* Der blaue *Covellin* ist in Pyrit enthalten u. nicht, wie seither angenommen, hexagonal, sondern monoklin (0,5746 : 1 : 0,6168, $\beta = 90^0 46'$). Alle Krystalle sind verzwillingt. D^{18}. 4,668. Die Analyse ergab 33,45 S, 65,49 Cu, 0,25 Fe. Große, krystallographische Ähnlichkeit mit Kupferglanz und besonders Domeykit. — Der *Enargit* bildet kurze, eisengraue Prismen und bestand aus 33,23 S, 15,88 As, 1,54 Sb, 49,00 Cu. (Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 349—54. 24/3. Belgrad.) ETZOLD.

Wold. Isküll, *Über den Rhodusit vom Flusse Asskys (Bergbezirk Minussinsk in Sibirien).* Vf. untersuchte u. analysierte 3 Handstücke von faseriger bis stengliger Beschaffenheit u. graublauer bis dunkelblauer Farbe. Aus 2 Analysen ergab sich etwa die Formel $H_2O \cdot Na_2O \cdot 4(Mg,Fe,Ca)O \cdot Fe_2O_3 \cdot 9SiO_2$, aus der 3. folgte keine einfache Formel. Auf Grund einer eingehenden im Original nachzulesenden Erörterung identifiziert Vf. das Mineral mit dem von FOULLON aus dem unteren eocänen Mergel der Insel Rhodus beschriebenen Rhodusit, welch letzterer sich als fast Al_2O_3-freier Ferriglaukophan mit der Formel $Na_2Fe_2Si_4O_{12} \cdot 5(Mg,Fe,H_2,Ca,Mn) \cdot SiO_3$ ergibt. Das Konstitutionswasser ist wie die metallischen Elemente gebunden. Ist der Rhodusit die Mischung zweier Silicate, so greift HCl das eine $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$ stärker an als $5(Mg,Fe,H_2,Ca,Mn)SiO_3$, welch letzteres FeO ausscheidet und teilweise in Talk übergeht. Auch bei dem natürlichen Zerfall erscheint Talk. Zum Schluß weist Vf. darauf hin, daß TSCHIRWINSKY vom gleichen Fundort einen Krokydolith beschrieben hat (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1907**. 425; C. **1907**. II. 628), der dem Rhodusit offenbar sehr ähnelt, aber chemisch abweicht. Die drei Analysen des Vfs. lauten:

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
54,01	Sp.	0,23	15,70	9,42	0,14	1,52	10,01	6,22	0,35	2,25	99,85
54,38	Sp.	0,28	15,12	9,21	0,11	1,28	10,54	6,86	0,31	2,16	100,25
55,06	Sp.	0,18	14,54	7,17	0,09	1,17	12,30	6,52	0,23	2,44	99,64

(Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 370—89. 24/3. Petersburg.) ETZOLD.

O. C. Farrington, *Zoisit vom unteren Californien.* Die in weiße, körnige Prehnitmassen eingeschlossenen Gruppen langprismatischer Krystalle bestanden aus 38,15 SiO_2, 29,50 Al_2O_3, 4,60 Fe_2O_3, 0,55 MnO, 22,71 CaO, 0,63 MgO, 3,76 H_2O, Summa 99,90. Die hierausfolgende Formel $H_4Ca_4Al_6Si_6O_{27}$ enthält 1 Mol. W. mehr als die gewöhnliche. Vf. meint, da das eine H_2O-Molekül erst wegging, als das Mineral bereits schmolz, könne es wohl in älteren Analysen übersehen worden sein. (Field Columbian Museum, Publication **112**; Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 539. 24/3. Ref. Ford.) Etzold.

W. Lindgren u. F. L. Ransome, *Geologie und die Goldlager des Cripple Creek-Distriktes, Colorado.* Das Gold findet sich gewöhnlich als Umwandlungsprod. eines Tellurids, oft in Pseudomorphosen nach einem solchen. Als *neues Mineral* wurde ein *basisches, wasserhaltiges Strontiumsulfat* beobachtet. Nach der Analyse 25,1 SrO, 15,1 CaO, 13,9 Al_2O_3, 2,5 MgO, 13,9 SO_3, 24,1 H_2O, Summa 94,6 ist die Formel vielleicht $CaO \cdot SrO \cdot Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 5H_2O$. (U. S. Geol. Survey, Professional Paper **54**; Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 541—42. 24/3. Ref. Ford.) Etzold.

Adalbert Holý, *Das Goldvorkommen bei Kasejovic in Böhmen.* Inhalt ähnlich wie in der Arbeit von Želízko (S. 1417). (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **56**. 165—66. 4/4.) Etzold.

José J. Bravo, *Das Vanadium von Minasragra.* Im Hangenden eines asphaltartigen unreinen Kohlenflötzes tritt als kompakte, im frischen Bruche hellbleigraue, an der Luft rasch dunkelnde, 1—2 m mächtige M., eine Mischung von Schwefel, Ton, kohligen Substanzen u. Schwefelvanadium auf. Eine Analyse ergab 22,22 SiO_2, 1,08 Fe, 8,32 Al, 15,36 Va, 41,81 S, 0,33 CaO, 10,88 Kohle u. dgl. Das als Naturprod. unbekannte Schwefelvanadium wird *Rizopatronit* genannt. D. 2,456, Härte 3,5, vollkommen amorph, sich rasch verlierender Metallglanz, rasch dunkelnde, bleigraue Farbe, in k. Alkalilsgg. und w. Ammoniak l., dabei in der Kalilsg. charakteristisch rot, vor dem Lötrohr verbrennt es, liefert SO_2 und einen gelbroten Rückstand von Vanadinsäure. Zus. 32,80 V, 67,20 S, entsprechend VS_3. Durch Oxydation des Rizopatronits ist Anlaß zur Ablagerung einer erdigen, grünen, gelben, roten, violetten M. von hauptsächlich (30%) Vanadinanhydrid gegeben worden, die auch abbaufähig ist. Der Umfang der Lagerstätte beträgt nicht über 100 m, dafür ist das Vork. das bei weitem reichste. Ähnliche können in der Nachbarschaft auf einem 15 km langen und 1—2 km breiten Landstriche vorhanden sein. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **56**. 166—68. 4/4.) Etzold.

T. Hewett, *Ein neues Vorkommen von Vanadin.* Das in der Nähe von Cerro de Pasco 1905 entdeckte Mineral ist dunkelgrün, spaltet uneben bis muschelig, hat grünlichschwarzen Strich, Härte 3,5, D. 2,65. Eine vorläufige Analyse ergab 10,88 SiO_2, 3,85 Al_2O_3, 2,45 Eisen, 16,08 Vanadin, 54,06 S, 0,50 Molybdänoxyd. Die Oxydationsstufe des Vanadins und Eisen ist nicht genauer bekannt, der nicht aufgeführte Rest ist vorwiegend kohlige Substanz. Wahrscheinlich ist das Vanadin als Sulfid in Form eines neuen Minerals vorhanden (s. vorhergeh. Ref.). Das grüne wird von einem braunen Mineral begleitet, offenbar einem Oxydationsprod., welches viel V in der fünfwertigen Oxydationsstufe enthält, es scheint eher ein Gemenge als eine bestimmte Mineralspezies zu sein. Vf. schlägt dafür den Namen *Patronit* vor. (Eng. Min. Journ. **82**. 9. 386; Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 542. 24/3. Ref. Ford.) Etzold.

Fr. Plzák u. V. Rosický, *Über Fichtelit von Borkovic in Böhmen.* Der Fichtelit imprägniert im Torf ziemlich gut erhaltene Kiefernstämme, bildet farblose bis gelbliche, monokline (hemimorphe) Täfelchen mit 1,4330 : 1 : 1,7563 und $\beta =$

126° 47′ 15″, ist geruch- und geschmacklos, weicher als Talk, nach d deutlich, nach c noch besser spaltbar u. hat D. 1,009. Die Analysenresultate 86,79 C u. 13,02 H stimmen befriedigend mit der Formel $C_{18}H_{32}$ überein, als Molekulargewicht wurde 254,2 gefunden, F. 46°. Die Rotation wurde in Chlf.-Lsg. bestimmt ($[\alpha]_D^{20}$ = +18,08°). Nach Oxydation durch Chromsäure in Eg.-Lsg. gelang die Darst. eines der Formel $C_{15}H_{20}O_6Ag_2$ entsprechenden Salzes (gefunden wurden 35,36% C, 4,53 H, 42,34 Ag), näheres über die darin enthaltene S. konnte nicht ermittelt werden. In der wss. Lsg., aus der diese erste S. mit Ä. ausgeschüttelt wurde, blieb eine weitere S. gelöst, deren Silbersalz $C_8H_5O_3Ag$ 18,28 C, 2,56 H, 54,79 Ag enthält. Ein noch übrig bleibendes Öl scheint der Zus. des Fichtelits sehr nahe zu stehen, es ergab 87,18 C u. 12,19 H. (Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 332—43. 24/3. Prag.) ETZOLD.

Deprat, *Magmatische Parameter der Eruptionsreihe des Monte Ferru (Sardinien).* Die S. 164 gegebene Eruptionsfolge, welche sich auf den Nordwesten Sardiniens bezog, kehrt, fast noch schärfer ausgesprochen, am eigentlichen Monte Ferru wieder. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 702—4. [30/3.*].) ETZOLD.

Analytische Chemie.

L. Medicus, *Analytische Chemie.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1906. (Chem. Ztschr. **7**. 53—57. 15/3. Würzburg.) BLOCH.

Hartwig Franzen, *Zur Analyse hochprozentiger Gase.* Der in Fig. 50 dargestellte App. soll dazu dienen, das bei der Analyse hochprozentiger Gase erforderliche *Sammeln größerer Mengen des nicht absorbierbaren Gasrestes* zu erleichtern. Rohr *A* trägt eine Marke, bis zu welcher das Rohr, von unten nach oben gerechnet, ca. 50 ccm faßt. Zur Ausführung der Analyse füllt man *A* vollständig mit W., läßt das zu untersuchende Gas durch die mit W. beschickte Waschflasche *B* streichen (bis die Luft verdrängt, und das W. gesättigt ist) und verbindet dann unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln zur Auschließung von Luft durch Schlauch *e B* mit *A*. Durch Regulierung von *a* und *b* füllt man nun *A* bis zur Marke mit Gas, entfernt mittels einer BUNTEschen Saug- und Druckflasche den Rest W. aus A., läßt dafür Absorptionsmittel eintreten und schüttelt *A* bei geöffnetem Hahn *a*. Das Durchperlen des Gases in *B* zeigt die Schnelligkeit der Absorption an; das Absorptionsmittel muß eventuell wiederholt erneuert werden, bis in *A* nur nicht absorbierbares Gas vorhanden ist. Zur weiteren Unters. überführt man dasselbe dann in einen der gebräuchlichen gasanalytischen Apparate, indem man *b* durch Schlauch mit einer Niveauflasche verbindet. Für die Unters. von *Sauerstoff* empfiehlt Vf. alkal. Natriumhydrosulfitlsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2069; C. **1906**. II. 357); zu verwerfen ist alkal. Pyrogallollsg., da diese bei ihrer Erschöpfung CO abspaltet. (Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 395—97. 27/3. [21/1.] Heidelberg. Chem. Lab. der Univ.) JOST.

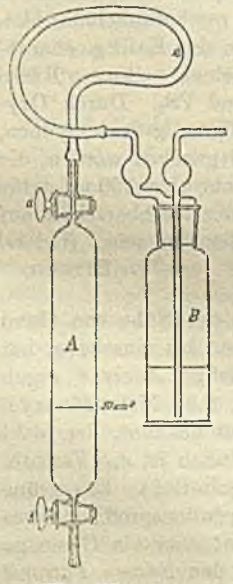


Fig. 50.

W. Siepermann, *Ein Vorschlag zur Beseitigung der elektrischen Störungen beim*

Wägen. (Vgl. BORNEMANN, S. 885. 1209 u. 1486.) Der Vf. macht zur Beseitigung solcher Störungen folgenden Vorschlag: Man verreibt etwas Uranpecherz oder das daraus dargestellte stärker radioaktive Bariumsulfat mit einem Klebstoff, streift die M. auf einen Papierstreifen und befestigt diesen an der Säule der Wage. Dann ist die Luft im Gehäuse der Wage stets ein Leiter für Elektrizität; in ihr können keine Spannungsunterschiede entstehen, und auf die Wagschalen aufgesetzte, elektrisch geladene Gegenstände werden ihre Ladung in kürzester Zeit verlieren. (Chem.-Ztg. **32**. 408. 18/4.) BLOCH.

Richard B. Moore und **Ivy Miller**, *Eine Trennung von Eisen und Mangan.* Versetzt man eine freie HCl enthaltende Lsg. von $FeCl_3$ mit Pyridin in geringem Überschuß, so wird Fe vollkommen gefällt. Al, Cr, Zn werden unter den gleichen Bedingungen unvollkommen ausgeschieden, während Mn, Co und Ni in Lsg. bleiben. Aus einer neutralen Lsg. eines Manganosalzes fällt Pyridin kein Mn aus, beim Erwärmen wird die Lsg. langsam oxydiert, und Mn beginnt auszufallen. Die Geschwindigkeit der Oxydation ist aber nur ein Drittel so groß, als wenn unter den gleichen Bedingungen eine Manganosalzlsg. mit NH_4Cl und NH_3 behandelt wird. Eine vor dem Zusatz von wenig überschüssigem Pyridin mit etwas HCl angesäuerte Manganosalzlsg. kann 10 Minuten lang erhitzt werden, ohne daß Oxydation erfolgt. Pyridin bietet deshalb bei der *Trennung von Fe und Mn* große Vorteile vor NH_3, besonders, wenn große Mengen Mn zugegen sind. Beim Auswaschen des gefällten $Fe(OH)_3$ geht Fe in kolloidaler Form durch das Filter, sobald das überschüssige Pyridin entfernt ist. Dies wird vermieden, wenn mit Pyridinwasser (1 : 500) ausgewaschen wird. Bei den Verss. der Vff. wurde reines Fe in 10 ccm 4-n. HCl gelöst, durch Erwärmen mit einigen Tropfen konz. HNO_3 oxydiert, auf 100 ccm verd. und sofort oder nach Zusatz wechselnder Mengen Manganochloridlsg. Pyridin aus einer Bürette in geringem Überschuß zugefügt. Die Beleganalysen, bei denen 0,0790—0,1268 g Fe und 0,0698—0,1145 g Mn angewendet wurden, zeigen, daß sowohl die Fällung des Fe, als auch die Trennung von Mn vollkommen quantitativ verlaufen. Mn kann aus der h. Lsg. bei Ggw. von Pyridin durch Bromwasser nicht vollkommen gefällt werden. Die Fällung wurde in der üblichen Weise durch K_2CO_3 oder durch NaOH bewirkt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 593—94. April. Indianopolis. BUTLER Coll. Chem. Lab.) ALEXANDER.

L. W. Mc Cay, *Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf alkalische Lösungen von Zinksalzen.* Kein Werk über analytische Chemie verzeichnet die bemerkenswerte Tatsache, daß *Zinksulfid* oder *-hydrosulfid*, in alkal. Lsgg. von Zinksalzen durch NaSH oder KSH gefällt, im Überschuß dieser Fällungsmittel l. sind, oder daß sie sich auch lösen, wenn die Fällung aus alkal. Lsg. mit H_2S erfolgt ist, und H_2S weiter eingeleitet wird. Die Lsg. des ZnS ist eine kolloidale, das Zink geht nicht durch Pergamentpapier. Analog der Rk. bei der Lsg. des Oxyds in Alkalien könnte die Rk. $Zn(SH)_2 + 2RSH = R_2ZnS_2 + 2H_2S$ eintreten, doch müßte das gebildete Alkalisulfozinkat sehr unbeständig sein, denn konz. Lsgg. von Mineralsalzen fällen aus dieser Lsg. nur ZnS oder möglicherweise $Zn(SH)_2$; auch scheidet sich aus der Lsg. beim Stehen allmählich schleimiges ZnS ab. — Trennt man Mn von Zn durch Zusatz von überschüssiger KOH oder NaOH und Abscheidung des $Mn(OH)_2$ und behandelt die alkal. Zinklsg. 15—20 Minuten lang mit einem raschen Strom von H_2S, so kann sich der zuerst gebildete Nd. von ZnS wieder auflösen, je kleiner der Gehalt an ZnS und NaCl, und je rascher der H_2S-Strom, um so schneller, und das *Zink* kann, wenn man nicht auf das Wiederausfallen beim Stehen wartet, übersehen werden. Der Vf. weist das nach an solcher alkal. Zn-Lsg., an einer wenig $MnSO_4$-haltigen und an einer alkal. Zn-Lsg., die viel Mn,

Co und Ni enthält. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 376—78. März 1908. [23/12. 1907.] Princeton, N. J.) BLOCH.

A. H. LOW, *Technische Methode zur Bestimmung von Blei in Erzen.* 0,5 g des Erzes behandelt man in einer 200 ccm-Flasche in der üblichen Weise, um Bleisulfat zu erhalten. Das Bleisulfat sammelt man in einem 9 cm-Filter und löst es durch Auswaschen mit heißer, in einer Spritzflasche befindlicher Natriumacetatlsg. Die Natriumacetatlsg. wird aus einer kalt gesättigten Lsg. von käuflichem Natriumacetat durch Verdünnen mit dem gleichen Volumen W. und Zusatz von 40 ccm 80%ig. Essigsäure pro l hergestellt. Zur Prüfung, ob die Extraktion des Bleisulfats vollständig ist, fängt man etwas von dem Filtrate in einem kleinen Becherglase auf und setzt etwas Kaliumdichromatlsg. hinzu. Wird Bleichromat gebildet, so vereinigt man den Anteil mit der Hauptmenge des Filtrates und setzt die Extraktion fort. Das in der Flasche befindliche Filtrat erhitzt man, um etwa entstandenen Nd. wieder zu lösen, fügt 10 ccm einer 5%ig. Lsg. von käuflichem Kaliumdichromat hinzu, erhitzt zum Sieden und erhält einige Minuten lang in gelindem Sieden, bis der Nd. basisch und leicht filtrierbar wird, was an dem Auftreten der gelbroten Färbung zu erkennen ist. Dann wird h. filtriert, die Flasche mit h. W. ausgespült, und der Nd. nur einmal mit h. W. gewaschen, damit nur der obere Rand des Filters rein ist. Das Filter breitet man offen in einem weithalsigen Trichter aus und spült das Bleichromat mit 25—40 ccm h. Oxalsäurelsg. in die Flasche zurück. Die Oxalsäurelsg. besteht aus einer k. gesättigten Lsg. der käuflichen S. (1 + 3 W.). Das Gemisch in der Flasche wird mit A. versetzt und gekocht, bis alle Chromsäure reduziert, und Pb in das Oxalat übergeführt ist. Nun setzt man 30 ccm k. W. hinzu, kühlt unter dem Wasserhahn vollkommen ab, filtriert nach dem Erkalten durch ein 11 cm-Filter, spült die Flasche mit k. W. aus und wäscht Filter und Nd. 10 mal mit k. W. In die Flasche bringt man dann 5 ccm konz. H_2SO_4, verd. zuerst mit etwas k., dann mit h. W. auf ca. 125 ccm, bringt das Filter mit dem Nd. dazu und titriert mit $KMnO_4$-Lsg. bis zur Rosafärbung. Die für Fe gebräuchliche $KMnO_4$-Lsg. ist für genaue Pb-Beststs. zu stark. Theoretisch gibt der Oxalsäure-($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$-)Wert, multipliziert mit 1,642, den Pb-Wert. Da aber geringe Verluste als Sulfat, Oxalat etc. entstehen, und das Oxalat nicht vollkommen rein ist, so gibt der Faktor 1,669 richtigere Resultate. Unter dieser Voraussetzung entspricht 1 ccm einer Lsg., die 1,5185 g $KMnO_4$ im l enthält, 1% Pb in 0,5 g der Probe.

Die Ggw. von Ca und von Sb beeinträchtigen die Best. nicht, Bi nur in so geringem Grade, daß die Ggw. kleiner Mengen vernachlässigt werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 587—89. April. Denver, Colo.) ALEXANDER.

Eugene E. Dunlap, *Vergleich zweier Proben für Mennige.* Zur Bestimmung der freien *Bleiglätte* (PbO) in *Mennige* werden zwei Methoden angewendet, die Bleiacetatprobe und die Bleiperoxydprobe. Bei der letzteren wird das beim Erwärmen mit HNO_3 gebildete Bleiperoxyd entweder direkt gravimetrisch oder indirekt volumetrisch bestimmt. Die Bleiacetatprobe beruht auf der Löslichkeit von PbO in Bleiacetatlsg. Eine gewogene Menge Mennige versetzt man in einem Becherglase mit einer Lsg. der gleichen Menge krystallisierten Bleiacetats in ca. 150 ccm W. und kocht unter Rühren 10—30 Minuten lang. Der Rückstand wird gut ausgewaschen, getrocknet u. gewogen. Der Gewichtsverlust ist gleich dem in der Mennige enthaltenen freien PbO. Vf. berichtet über vergleichende Verss. mit beiden Proben und zeigt, daß die Peroxydprobe bedeutend weniger zuverlässig ist, als die Bleiacetatprobe, weil bei der Behandlung mit HNO_3 Verluste durch Lsg. eintreten. Mennige ist nie reines Pb_3O_4. Es wird aus Rohblei durch erschöpfende Oxydation

mit h. Luft dargestellt u. besteht neben einer geringen Menge von Verunreinigungen, wie Bleisulfat, Kieselsäure, Eisenoxyd etc., aus verschiedenen Oxyden des Bleies, namentlich dem Protoxyd, PbO, dem Sesquioxyd, Pb_2O_3, und zum geringsten Teil aus Pb_3O_4. Der Gehalt an Pb_2O_3 beeinflußt die physikalischen Eigenschaften der Mennige nicht. Dagegen wirkt ein großer Gehalt an PbO ungünstig auf diese ein. Die Best. des PbO ist deshalb sowohl für den Käufer, als auch für den Fabrikanten, dessen Nutzen durch einen großen Gehalt au PbO beeinträchtigt wird, von Wichtigkeit. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 611—13. April. Philadelphia, Pa.) ALEX.

Enrico Rimini, *Zur Wertbestimmung des Mercurichlorids in den Pastillen.* Vf. findet die Methoden der Sublimatbeststs. von LESCOEUR (Bull. Soc. Chim. Paris **17**. 706. 796; C. **97**. II. 530), von SAPORETTI (S. 682) und seine eigene früher angegebene (Gaz. chim. ital. **34**. 227) nicht geeignet für die pharmazeutische Praxis. Folgende 2 Beststs. gibt er jetzt an: 1. Man mischt 20 ccm einer Hydrazinsulfatlsg. (12,005°/₀₀), die 1 g $HgCl_2$ entsprechen nach der Gleichung:

$$2HgCl_2 + N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 6KOH = K_2SO_4 + 4KCl + 2Hg + N_2 + 6H_2O$$

mit der Lsg. einer Pastille und macht mit NaOH oder KOH alkalisch. Enthielt die Pastille genau 1 g $HgCl_2$, so ist im Filtrat kein Hydrazin mittels FEHLINGscher Lsg. oder $HgCl_2$-Lsg. nachweisbar. 2. (vgl. Rendiconti d. R. Accademia d. Lincei **15**. [2] 323.) Man löst eine Pastille in wenig w. W. u. gibt eine k. gesättigte Lsg. von Hydrazinsulfat hinzu (auf 1 g $HgCl_2$ ca. 20 ccm), die unter Zusatz von Methylorange neutralisiert worden war, und versetzt mit 10 ccm n. NaOH, schüttelt um, läßt absitzen, filtriert und wäscht mit w. W. nach. Nach folgender Gleichung:

$$N_2H_4NaHSO_4 + 2HgCl_2 + 5NaOH = 4NaCl + Na_2SO_4 + 2Hg + N_2 + 5H_2O,$$

entspricht 1 ccm n. NaOH = 0,108 36 $HgCl_2$. Der Überschuß von NaOH wird mit $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 zurücktitriert. Die Färbung der Pastillen stört nicht. Als untere Grenze schlägt Vf. einen Gehalt von 0,95 g $HgCl_2$ für die Sublimatpastillen vor. (Boll. Chim. Farm. **47**. 145—47. März. Pharm.-chem. Lab. d. K. Univ. Sassari.) HEIDUSCHKA.

F. J. Metzger und **H. T. Beans**, *Die elektrolytische Bestimmung des Wismuts.* Bei allen bisher vorgeschlagenen Methoden zur *elektrolytischen Best. des Wismuts* bereitet der Umstand Schwierigkeiten, daß nicht nur metallisches Bi an der Kathode, sondern auch gleichzeitig Peroxyd an der Anode niedergeschlagen wird, und daß sich das Metall in schwarzer, schwammiger Form ausscheidet, so daß es nur schwer ohne Verlust ausgewaschen werden kann. Vff. fanden, daß diese Schwierigkeiten vermieden werden können, wenn eine mit Essigsäure versetzte Wismutnitratlsg. elektrolysiert wird, und daß die Beschaffenheit des Nd. günstig durch einen gleichzeitigen Zusatz von Borsäure beeinflußt wird. Auf die Genauigkeit der Best. hat die Ggw. von Borsäure keinen Einfluß. Eine mit Essigsäure versetzte Wismutnitratlsg. kann mit W. sehr stark verd. werden, ohne daß das Nitrat hydrolysiert wird, auch kann man die freie HNO_3 durch NaOH bis zur alkal. Rk. abstumpfen und das gefällte Wismuthydroxyd durch Essigsäure wieder in Lsg. bringen. Bei den Verss. wurde der von GOOCH u. MEDWAY (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **15**. 320; C. **1903**. I. 1372) angegebene App. mit rotierender Kathode angewendet. Die nutzbare Kathodenoberfläche betrug 40 qcm, die Umdrehungsgeschwindigkeit ca. 700 Umdrehungen pro Minute. Die Ausführung geschah in der folgenden Weise:

Eine bekannte Menge einer Wismutnitratlsg., deren Bi-Gehalt gravimetrisch ermittelt worden war, wurde mit Phenolphthalein und dann tropfenweise bis zur alkal. Rk. mit NaOH versetzt. Der entstandene Nd. wurde durch Essigsäure wieder

in Lsg. gebracht, dann 2 g Borsäure zugesetzt, auf 70—80° erhitzt und unter den folgenden Bedingungen elektrolysiert: 50%ige Essigsäure, 20 ccm bei niedrigerem, 30 ccm bei höherem Bi-Gehalt, Gesamtvolumen 250 ccm, ND^{3}_{40} = 0,2—0,15, V. 1,7—2,8, Zeit $^{3}/_{4}$—$3^{1}/_{2}$ Stdn., vorhandene Menge Bi 0,03956—0,3969 g. Die Differenzen zwischen der angewandten u. gefundenen Menge Bi sind sehr gering. Die Schwankung der Spannung während der Elektrolyse kann als zuverlässiger Führer dienen. Sie bleibt konstant, bis nur noch eine Spur Bi in der Lsg. enthalten ist, dann steigt sie schnell auf ein Maximum, bei dem sie wieder konstant bleibt. Bei diesem Maximalpunkt setzt man die Elektrolyse noch 5—10 Minuten lang fort. Essigsäure wirkt so langsam auf das niedergeschlagene Bi ein, daß die Fl. am Ende des Vers. nicht abgehebert zu werden braucht. Es genügt, wenn man, ohne Strom u. Rotator zu unterbrechen, schnell ein Glas mit reinem W. untersetzt. Die Kathodenscheibe wird dann entfernt, mit A. u. Ä. gewaschen, getrocknet, 10 Minuten lang auf der Wage stehen gelassen und gewogen. Die Tara der Scheibe wird am besten in der Weise ermittelt, daß man nach dem Vers. den Metallnd. durch Eintauchen in HNO_3 entfernt und die Scheibe in derselben Weise wie zuvor wäscht, trocknet u. wägt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30.** 589—93. April. [Jan.] Columbia Univ. HAVEMEYER Lab. Analytical Lab.) ALEXANDER.

W. A. Pearson, *Bestimmung des Alkohols im konzentrierten Salpetrigsäureester.* Der im Äthylnitrit enthaltene A. kann unter gewissen Bedingungen nach dem Verf. von DUPRÉ (Journ. Americ. Chem. Soc. **20.** 495) bestimmt werden. Man wägt 20—35 g des Esters in einem kleinen, zu etwa $^{1}/_{4}$ mit Eiswasser gefüllten Erlenmeyerkolben unter den notwendigen Vorsichtsmaßregeln ab und läßt ihn im Laufe von 3 Tagen derart verdunsten, daß seine Dämpfe durch W. hindurchstreichen müssen. Nachdem der Ester verdunstet ist, verdünnt man die wss. alkoh. Fl. derart, daß in 20 ccm 0,1—0,3 ccm A. enthalten sind, ermittelt durch $^{1}/_{10}$-n. $KMnO_4$ die noch vorhandene Menge Äthylnitrit, oxydiert diesen, sowie den A. nach DUPRÉ durch Chromsäuregemisch, destilliert die gebildete Essigsäure ab und berechnet aus deren Menge den Alkoholgehalt. Etwa vorhandener Aldehyd, der als A. mitbestimmt wird, muß in einer besonderen Probe nach einem der üblichen Verff. ermittelt werden. Der durch den noch vorhandenen Ester bedingte Fehler kann vernachlässigt werden; eventuell ist die Estermenge mit Hilfe des Nitrometers zu bestimmen. (Amer. Journ. Pharm. **80.** 101—5. März. Untersuchungslab. der SMITH, KLINE & FRENCH Co.) DÜSTERBEHN.

J. Bauer, *Über biologische Milchdifferenzierung.* Nach SACHS und BAUER (Arbb. a. d. Kgl. Inst. f. experim. Therap. Frankfurt a. M. 3. Hft. 85; C. **1907.** II. 1983) gelingt es, mittels der Komplementablenkungsmethode den Nachweis von Eiweißbeimengungen in Lsgg. einer anderen Eiweißart zu führen. Dieses Verf. läßt sich auch zum Nachweis der Verfälschung einer Milch mit der Milch einer anderen Tierart verwenden. Ebenso wie bei der Differenzierung des Serumeiweißes versagt auch bei der des Milcheiweißes die Präzipitation; zudem ist die Präzipitationsmethode durch die Trübung der Milchverdünnungen eine sehr unsichere. Das Ablenkungsverf. beruht auf der Tatsache, daß durch das Zusammenwirken von Lactoserum und der betreffenden Milch Komplement gebunden wird, das dadurch später zugesetztem, mit spezifischem Amboceptor geladenem Blute (Hammelblut) entzogen wird (vgl. l. c. 71; C. **1907.** II. 1983). Die Ansicht PFAUNDLERS und MOROS (Ztschr. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **4.** Hft. 2), daß nicht das Medium der Milch als solches und ausschließlich die Hemmung bewirkt, sondern daß mit den Blutkörperchen durch das Verweilen in der Milch eine Veränderung vor sich geht, welche ihre Angreifbarkeit durch die wirksamen Bestandteile des hämolytischen

Systems herabsetzt, bezw. den hämolytischen Effekt verzögert, kann Vf. nicht bestätigen. Die Hemmung der Hämolyse durch Milch, insbesondere durch Frauenmilch, soweit sie nicht durch das Medium bedingt ist, beruht vielmehr auf einer Komplement hemmenden Eigenschaft derselben. Die Komplementablenkungsmethode weist nicht allein die Milchverfälschung als solche nach, sondern sie läßt auch mit Hilfe eines austitrierten Serums die Menge der in betrügerischer Absicht zugegossenen Milch annähernd bestimmen. (Münch. med. Wchschr. **55**. 847—48. 21/4. Düsseldorf. Akadem. Klin. f. Kinderheilkunde.) PROSKAUER.

Untersuchung *und gesundheitspolizeiliche Behandlung des in das Zollinland eingehenden Fleisches.* Die unterm 22/2. d. J. für das deutsche Reich erlassene Bekanntmachung betreffend Änderung der Ausführungsbestimmungen zum Schlachtvieh- und Fleischbeschaugesetze enthält eine Anzahl Anlagen, in denen sich auch folgende, die Chemiker interessierende Bestimmungen befinden: Nicht eingeführt werden darf Fleisch, welches mit Borsäure und deren Salzen, Formaldehyd und solchen Stoffen, die bei ihrer Verwendung Formaldehyd abgeben, mit Alkali- und Erdalkalihydroxyden und Carbonaten, SO_2, deren Salzen, sowie unterschwefligsauren Salzen, Fluorwasserstoff, Fluoriden, Salicylsäure und deren Verbb., Chloraten, Farbstoffen jeder Art, jedoch unbeschadet ihrer Verwendung zur Gelbfärbung der Margarine, sofern diese Verwendung nicht anderen Vorschriften zuwiderläuft, oder einer vorstehende Stoffe enthaltenden Zubereitung behandelt worden ist.

Für die Ausführung der Unterss. sind ferner Anweisungen für die Probenahme zur chemischen Unters. von Fleisch einschließlich Fett, sowie für die Vorprüfung zubereiteter Fette und für die Beurteilung der Gleichartigkeit der Sendungen, und ferner noch für *die chemische Unters. von Fleisch und Fetten* erlassen.

Die Vorprüfung zubereiteter Fette (Margarine, Kunstspeisefett u. dgl.) soll sich erstrecken auf Kontrolle der Bezeichnung, Farbe, Konsistenz, des Geruches u. Geschmackes. — Die Anweisung für die chemische Unters. zerfällt in zwei Abschnitte, 1. *Unters. von Fleisch* ausschließlich zubereiteter Fette, 2. von *zubereiteten Fetten.* Bei der Unters. zu Abschnitt 1 kommt z. Z. lediglich der *Nachweis von Pferdefleisch* in Frage, wofür die Best. des Brechungsvermögens des durch Ausschmelzen bei 100° oder Auskochen mit W. aus dem fetthaltigen Bindegewebe gewonnenen Fettes mittels des ZEISS-WOLLNYschen Refraktometers bei 38—42°, und die Feststellung der Jodzahl vorgeschrieben wird. Auf die Ggw. von Pferdefleisch ist zu schließen, wenn beide Verff. zu einem positiven Ergebnisse geführt haben. (Refraktometerzahl über 51,5 bei 40°, Jodzahl 70 und mehr.)

Die Vorschriften für Unters. auf verbotene Zusätze betreffen die oben angeführten Konservierungsmittel. Für den *Nachweis der Borsäure* ist die Probe mit Curcuminpapier und die Flammenrk. vorgeschrieben. — *Formaldehyd* soll man in dem durch Wasserdampf erhaltenen Destillat von 30 g der zerkleinerten Fleischmasse, die mit 200 ccm W. in der Kälte $^1/_2$ Stde. behandelt war, feststellen. Die Dest. hat unter Zusatz von H_3PO_4 zu geschehen. Bei nicht geräuchertem Fleische werden 5 ccm des (50 ccm betragenden) Destillates mit 2 ccm frischer (formaldehydfreier) Milch, 7 ccm HCl (D. 1,12), welche auf 100 ccm 0,2 ccm einer 10%igen Fe_2Cl_6-Lsg. enthält, geprüft. Bei geräucherten Fleischwaren ist ein Teil des Destillates mit der 4-fachen Menge W. zu verd. u. 5 ccm der Verdünnung in derselben Weise zu behandeln. Tritt Violettfärbung ein, so ist der Rest des Destillates mit NH_3 einzudampfen: Auftreten der Krystalle von Hexamethylentetramin, Prüfung derselben mit $HgCl_2$ und mit Kaliumquecksilberjodid. In nicht geräucherten Fleischwaren darf die Ggw. von CH_2O als erwiesen betrachtet werden, wenn der erhaltene Rückstand die Rk. mit $HgCl_2$ gibt, in geräucherten Fleischwaren ist sie erst dann nachgewiesen, wenn beide Rkk. eintreten. — Für

den *Nachweis von SO_2, Sulfiten und Hyposulfiten* ist die Rk. mit Jodstärkepapier (mit einer Lsg. von 0,1 Kaliumjodat, 1 g l. Stärke in 100 ccm W. bereitet) vorgeschrieben. Tritt Bläuung des Papierstreifens ein, so wird die Dest. im CO_2-Strome, Auffangen der SO_2 in Jodlsg. u. qualitative Prüfung auf — event. auch quantitative Best. — gebildete H_2SO_4 verlangt. Zum Nachweise von Hyposulfiten wird das Fleisch (50 g) mit Sodalsg. ausgelaugt, der Auszug unter Zusatz von NaCl mit HCl versetzt, der Nd. nach dem Auswaschen mit Br und Natronlauge behandelt und in dieser Lsg. die H_2SO_4-Rk. ausgeführt. — *Fluoride* werden in der Asche des mit Kalkmilch behandelten Fleisches durch die Glasätzung festgestellt. — Der *Salicylsäure*nachweis geschieht durch Extrahieren des Fleisches mit Soda, Ausschütteln der Salicylsäure aus dem angesäuerten Filtrate mit einer Mischung von Ä. und PAe. und schließlich Rk. mit Fe_2Cl_6. — Zum *Nachweis von Chloraten* werden 30 g der zerkleinerten Fleischmasse mit 100 ccm W. eine Stunde lang ausgelaugt, dann bis zum Kochen erhitzt; nach dem Erkalten wird filtriert und das Filtrat mit $AgNO_3$-Lsg. im Überschusse versetzt. 25 ccm der von dem Nd. abfiltrierten klaren Fl. werden mit 1 ccm einer 10%igen Lsg. von Na_2SO_3 und 1 ccm konz. HNO_3 versetzt und darauf zum Sieden erhitzt. Ein hierbei entstehender Nd., der in W. unl. ist und aus AgCl besteht, zeigt die Ggw. von Chloraten an. — Zum *Nachweis von Farbstoffen* oder *Farbstoffzubereitungen* werden 50 g zerkleinerte Fleischmasse mit einer Lsg. von 5 g salicylsaurem Natrium in 100 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen W. u. Glycerin ½ Stde. lang unter zeitweiligem Umrühren auf dem Wasserbade erhitzt. Die Fl. wird nach dem Erkalten abgepreßt und klar filtriert. Ist das Filtrat nur gelblich und nicht rötlich gefärbt, so bedarf es einer weiteren Prüfung nicht. Im anderen Falle bringt man den dritten Teil der Fl. in einen Glaszylinder und fällt mit Alaunlsg. und NH_3. *Carmin* wird durch Absetzen eines roten Bodensatzes erkannt. Zum Nachweis von *Teerfarbstoffen* wird mit dem Rest des Filtrates unter Zusatz von 10 ccm einer 10%igen $KHSO_4$-Lsg. und einigen Tropfen Essigsäure die Färbeprobe an einem ungebeizten, entfetteten Wollfaden angestellt. — Es folgt schließlich eine Anweisung zur *Best. des Gehaltes an NaCl im Pökelfleisch.*

Der zweite Abschnitt enthält die *Methoden zur Unters. von zubereiteten Fetten* auf Borsäure, Formaldehyd und dieses abgebenden Stoffen, Alkali- und Erdalkalihydroxyden u. Carbonaten, SO_2, Sulfiten, Fluoriden, Salicylsäure u. fremden Farbstoffen, ferner auf ihre Abstammung und Unverfälschtheit, bezw. darauf, ob sie den Anforderungen des Reichsgesetzes vom 18. Juni 1897 entsprechen. Bei allen tierischen Fetten, ausgenommen Margarine und Kunstspeisefett (z. B. bei Schmalz, Talg Oleomargarine), ist in allen Fällen außer der Best. des Brechungsvermögens die Prüfung auf Pflanzenöle (Sesamöl, Baumwollsamenöl) auszuführen, bei Schmalz auch die Prüfung nach BELLIER. Die Prüfung auf Phytosterin hat nur in einem bestimmten Umfange, die Best. der Verseifungszahl bei mindestens je einer Probe einer Sendung und die Best. der Jodzahl abgesehen von besonderen Verdachtsfällen nur dann zu erfolgen, wenn bei 40° die Refraktometerzahl von Schmalz außerhalb der Grenzen 48,5—51,5, von Talg außerhalb 45—48,5 und von Oleomargarin außerhalb 46—50 liegt. Die Verff. sind mit Abänderungen sonst die gleichen, wie die durch den Reichskanzler unterm 1. April 1898 veröffentlichten. (Veröffentl. Kais. Gesundh.-Amt **32**. (Beilage.) 411—37. 8/4.) PROSKAUER.

F. Eckhardt, *Soll die Malzanalyse mit Feinmehl oder Grobschrot ausgeführt werden?* Eine kritische Würdigung der den Gegenstand behandelnden Arbeiten, die den Vf. im Verein mit eigenen Untersuchungen zu der Schlußfolgerung führt, daß in erster Linie die Feinmehlanalyse auszuführen ist, welche die zuverlässigsten Resultate und das Maximum des gewinnbaren Extraktes angibt. Für die Entscheidung über den Charakter und die Qualität des Malzes bedarf die Feinmehlanalyse

jedoch noch der Ergänzung durch die physikalischen Unterss., deren weiterer Ausbau erwünscht wäre. Auch ist der Vergleichswert der Grobschrotanalyse, bei der die Bedingungen für gleichmäßiges Schroten und die Fehlerquellen beim Schrotsortieren noch näher zu studieren sind, nicht zu verkennen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **31**. 118—22. 21/3. 125—28. 27/3. 139—42. 3/4. 153—58. 10/4.) MACH.

O. Linde, *Zur maßanalytischen Bestimmung der Alkaloide.* Entgegnung an C. KIPPENBERGER (S. 1215). (Apoth.-Ztg. **23**. 266—67. 8/4. Braunschweig.) BLOCH.

Charles D. Howard, *Die Abscheidungsmethode zur Bestimmung von Ölen in Würzextrakten und pharmazeutischen Präparaten.* 10 ccm des Extraktes pipettiert man in eine gewöhnliche BABCOCKsche Milchflasche und fügt in der angegebenen Reihenfolge 25 ccm k. W., 1 ccm HCl (D. 1,2) und 0,5 ccm Chlf. hinzu. Man verschließt dann die Öffnung der Flasche mit dem Daumen und schüttelt wenigstens eine Minute lang um. Die Flasche wird nun $1^1/_2$—2 Minuten lang zentrifugiert u. die überstehende klare Fl. bis auf 3—4 ccm durch ein enges, mit einem Saugapp. verbundenes Glasrohr entfernt. Den Rückstand versetzt man mit 1 ccm Ä., schüttelt gut um und hält dann die Flasche genau 1 Minute lang mit geringer Neigung und unter langsam rotierender Bewegung bis an den Hals in den Dampfraum eines sd. Wasserbades. Der Ätherzusatz bewirkt, daß das Chlf. gleichmäßig und bis auf die letzte Spur entfernt wird, ohne daß ein merkbarer Verlust an Öl eintritt. Die Flasche wird nun abgekühlt und bei Zimmertemperatur mit W. gefüllt, so daß das Öl in den graduierten Hals der Flasche gelangt. Dann wird $^1/_2$ Minute lang zentrifugiert und am höchsten Punkt des Meniscus abgelesen. Die abgelesene Zahl, mit 2 multipliziert, gibt den Prozentgehalt an Öl. Bei schwereren Ölen werden statt W. spezifisch schwerere Fll. angewendet. Salzlsgg. sind nur bei Zimt- u. Cassiaöl anwendbar, bei den anderen Ölen können verd. Glycerin oder Zuckerlsg. benutzt werden. Bei Wintergrünöl werden nur mit verd. H_2SO_4 (1 : 2) befriedigende Ergebnisse erhalten. Wenn Schütteln vermieden wird, und die Temperatur des Säuregemisches 25° nicht übersteigt, so wird durch die Einw. der S. auf das Öl kein merkbarer Fehler verursacht.

Durch eine große Reihe von Verss. wurde festgestellt, daß nicht nur in 1, 3, 5 und 10%igen alkoh. Lsgg. praktisch die theoretische Menge Öl (mit Ausnahme von Mandelextrakt) gefunden werden kann, sondern daß auch bei Citronen- und Orangenextrakten die Ergebnisse fast immer auf $^1/_{10}$% mit den polarimetrisch ermittelten Zahlen übereinstimmen, wenn der von MITCHELL u. LEACH angegebene Faktor 3,4 benutzt wird. Da in Citronen- u. Orangenextrakten die polarimetrische Methode zuweilen durch die Ggw. anderer optisch aktiver Substanzen beeinflußt wird, so ist es empfehlenswert, die polarimetrisch ermittelten Zahlen durch die angegebene Abscheidungsmethode zu kontrollieren. Beleganalysen mit vom Vf. dargestellten alkoh. Lsgg. von Citronen-, Pfefferminz-, Nelken-, Cassia-, Wintergrün-, Bittermandelöl u. reinem, optisch inaktivem Citral, sowie mit käuflichen Extrakten von Citronen, Pfefferminz, Zimt, Teebeeren (Gaultheria) und Rosen zeigen die Genauigkeit der Methode. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 608—11. April. Concord. New Hampshire. Lab. of Hygiene.) ALEXANDER.

E. D. Reed u. Charles E. Vanderkleed, *Die Einstellung der Digitalispräparate auf physiologischem und chemischem Wege.* Vff. empfehlen, die Wertbest. der Digitalispräparate sowohl auf physiologischem, wie auch auf chemischem Wege durchzuführen. Für die physiologische Prüfung schlagen sie vor, an 240 g schweren Meerschweinchen die innerhalb $1^1/_2$—2 Stdn. tödlich wirkende Dosis festzustellen und diese Dosis als Normalmaß zu betrachten. Die chemische Prüfung besteht in

einer Best. des Digitoxingehaltes nach KELLER. Die zwischen dem Digitoxingehalt u. der Wrkg. des Präparates sich ergebende Gesetzmäßigkeit ist aus der folgenden Tabelle zu ersehen.

Präparat	Chemische Prüfung	Physiolog. Prüfung
Tinktur	0,0377 g in 100 ccm	0,6 ccm
„	0,023 „ „ „	1 bis 1,25 ccm
„	0,0277 „ „ „	0,75 ccm
„	0,0254 „ „ „	1 ccm
Fettfreie Tinktur	0,027 „ „ „	1 bis 1,25 ccm
Fluidextrakt	0,264 „ „ „	0,1 ccm
„	0,2405 „ „ „	0,09 bis 0,1 ccm
„	0,234 „ „ „	0,08 ccm
Pulverisiertes Extrakt	1,061 g in 100 g	0,019 bis 0,025 g

Der Digitoxingehalt der Digitalisblätter schwankte in 4 Jahren von 0,171 bis 0,455% und betrug im Mittel 0,313%. — Das Fluidextrakt scheint pro Jahr um ca. 11% an Wert abzunehmen. (Amer. Journ. Pharm. **80**. 110—20. März. [7/1.] Untersuchungslab. der H. K. MULFORD Co.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Adalbert Zoellner, *Zur Frage nach der chemisch-physikalischen Natur des Porzellans.* Auf Veranlassung von O. N. WITT studierte der Vf. die Wechselwirkung von Feldspat, Quarz und Tonsubstanz bei den Temperaturen des Porzellanfeuers und suchte durch physikalisch-chemische Methoden die Zus. der Komponenten des Porzellans, der Glasbasis und des gerüstbildenden krystallinischen Anteiles, zu ermitteln. Er baute synthetisch verschiedene Massekompositionen auf in einer den Verhältnissen der Technik angepaßten Korngröße der Materialien, Mischung derselben, Brenntemperatur und Brenndauer und analysierte die fertig gebrannten Prodd. optisch und chemisch. Bei Feldspat und Tonerde liegt die Sättigungsgrenze zwischen 2,5 und 3,5% Al_2O_3 entsprechend der Molekularformel K_2O 1,15—1,2 Al_2O_3 6 SiO_2, es zeigt sich keine Krystallbildung. Bei Feldspat und Tonsubstanz (Zettlitzer Kaolin) liegt die Sättigungsgrenze bei 13—14% Tonsubstanz entsprechend der Molekularformel K_2O 1,3·Al_2O_3 6,6 SiO_2; die höheren Glieder dieser Reihe zeigen porzellanartigen Charakter, muschelig glänzenden Bruch und trockene Biskuitoberfläche. U. Mk. zeigen sich unmittelbar oberhalb der Sättigungsgrenze Ausscheidungen kleiner Krystallnadeln, welche bald die ganze Glasmasse erfüllen. Feldspat und Quarz: Feldspat nimmt 64—70% Quarz auf entsprechend der Molekularformel K_2O Al_2O_3 12—12,5 SiO_2. Feldspat, Quarz und Tonerde: Die Sättigungsgrenzen entsprechen der Formel K_2O 1,15 Al_2O_3 12 SiO_2. Feldspat, Quarz und Tonsubstanz: Auch hier zeigt sich die Sättigungsgrenze gegenüber Zettlitzer Kaolin nicht erhöht, sogar schon unter dieser Grenze zeigen sich krystallinische Ausscheidungen. — Doch dürfte tatsächlich im Porzellan die Glasbasis weit basischer und der Feldspat mit bedeutend mehr Tonsubstanz angefüllt sein, als hier gefunden.

Die mkr. Unters. der Dünnschliffe dieser Proben und einer Anzahl verschiedenartiger Porzellane und Entglasungsprodd. ergab — Abbildungen siehe Original —, daß das hochgebrannte Feldspatporzellan ein Gemenge von glasiger Grundsubstanz, unaufgelöstem Quarz und zahllosen, stäbchenförmigen, filzartigen, ungemein zäh ineinander verknüpften Kryställchen ist. Der unaufgelöste Quarz ist überall da vorhanden, wo Quarz über seine Sättigungsgrenze der Masse zugesetzt wurde. Die

Kryställchen sind *Sillimanit*, Al_2SiO_5. Man erhält auch künstlich Sillimanit durch Zusammenschmelzen molekularer Mengen Al_2O_3 und SiO_2 im Borsäurefluß und Auslaugen der Schmelze, oder wenn man Feldspat auf toniger Grundlage wiederholt brennt. *Feldspat* erleidet bei wiederholtem Brennen, entgegen BÜNZLIS Ansicht, weder einen Gewichtsverlust, noch eine Änderung der chemischen Zus.

Eine Trennung der Glasbasis vom krystallinischen Anteil erreicht man durch 3—8-tägige Einw. von 25—50%ig. *Fluorwasserstoff* auf größere Stücke Porzellan. Weichporzellan und Emaillen zerfallen damit zu einem weißen, lockeren Pulver, Hartporzellan mit Ton statt Tonerde behält vollkommen seine Gestalt. Gutes Porzellan der Technik hinterläßt, wenn man den Flußsäurerückstand mit 5 bis 10%ig. NH_3 erwärmt und den beim Filtrieren in Lsg. gegangenen Rückstand mit verd. NaOH in Lsg. bringt und diese Operationen wiederholt, ein reines, krystallinisches Pulver von Sillimanit zu etwa 8—10%. Flußsäurerückstände und niedrig gebrannte Massen zeigen keine ausgebildeten Krystallisationen. Die Krystallbildung beginnt erst von 1400° an (Segerkegel 13), die Krystalle wachsen mit zunehmender Temperatur und Dauer der Erhitzung. Die Tonsubstanz wird bei höheren Temperaturen derart verändert, daß sich eine molekulare Spaltung in krystallinisches Al_2SiO_5 und in kieselsäurereichere, amorphe, glasartige Tonerdesilicate vollzieht. Im hochgebrannten Ton ist daher unveränderte Tonsubstanz nicht vorhanden. — Zum Schlusse faßt der Vf. die Fortschritte zusammen, welche die Flußsäuremethode in der Frage nach dem Wesen des Porzellans zu erreichen ermöglicht. (Chem. Ind. **31**. 212—17. 1/4. [3/3.] Techn.-chem. Lab. der Techn. Hochschule Berlin.) BLOCH.

F. Wüst, *Beitrag zum Einfluß des Phosphors auf das System Eisen-Kohlenstoff.* Die Ergebnisse der Arbeit werden dahin zusammengefaßt: 1. Die Temperatur der beginnenden Erstarrung gesättigter Eisen-Kohlenstoff-Legierungen wird durch Zusatz von Phosphor erniedrigt. Im Durchschnitt erniedrigt 1% P dieselbe um ca. 27° Diese Wrkg. des P reicht indessen nur bis zu einem Gehalt von 6,7%; ein weiterer Zusatz dieses Körpers hat eine Steigerung der Temperatur der beginnenden Erstarrung zur Folge. 2. Durch den Zusatz von P entsteht in der Abkühlungskurve des Roheisens ein neuer Haltepunkt, dessen Lage bei 950° unabhängig vom P-Gehalt ist. Die Intensität dieses Haltepunkts wächst bis zu einem Gehalte von 6,7% P. Weiterer P-Zusatz hat eine Verminderung der Intensität desselben zur Folge. Bei einem Gehalt von ca. 15% P, entsprechend der Verb. Fe_3P, verschwindet dieser Haltepunkt wieder. 3. Der Perlitpunkt wird in seiner Lage durch einen P-Zusatz nicht verändert. Die Intensität nimmt indessen ab und wird, vermutlich auch erst bei 15% P gleich Null.

4. Die Löslichkeit des Fe für C wird durch einen P-Zusatz erniedrigt. Dieselbe läßt sich durch eine Kurve darstellen, welche bei einem P-Gehalt von 6% einen Knickpunkt besitzt. 5. Durch die Ggw. von P wird in der mit C gesättigten Legierung ein leichtschmelziges ternäres Eutektikum erzeugt, dessen Zus. mit ziemlicher Genauigkeit zu P = 6,7%, C = 2,0%, Fe = 91,3% angenommen werden kann, und dessen E. bei 950° liegt. 6. Das Gefüge gesättigter Eisen-Kohlenstoff-Legierungen wird in der Weise verändert, daß bis zu einem Gehalte von 6,7% P ein neuer Bestandteil, das ternäre Eutektikum auftritt. Bei noch höheren Gehalten bis zu ca. 15% P bemerkt man wachsende Mengen freien Phosphids Fe_3P. (Metallurgie 5. 73—87. 8/2. Aachen. Eisenhüttenmännisches Inst. d. Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

P. Weiller, *Über das Huntington-Heberleinsche Verfahren.* Bei diesem Verf. des *Bleihüttenprozesses* wird das zerkleinerte Erz mit etwa 16% Kalk vermengt, in einem mechanischen oder Handfortschaufelungsofen bei etwa 750° vorgeröstet und

noch heiß in einen Konverter gebracht und verblasen. Die noch lose aus dem Flammenofen kommende M. sintert unter Entw. von SO_2 zusammen. Das Konverterprod. wird auf den Hüttenboden gestürzt, zerschlagen und im Schachtofen reduzierend verschmolzen. Bei guter Führung des Betriebes entstehen tatsächlich, was beabsichtigt ist, nur sehr geringe Steinmengen, die Bleisulfatbildung wird verhindert. — Eine zwanglose Erklärung des Verf. läßt sich durch folgende Rkk. geben:

1. $PbS + 4O = PbSO_4$. 2. $PbS + 3O = PbO + SO_2$.
3. $PbS + CaO = CaS + PbO$. 4. $CaS + PbSO_4 = CaSO_4 + PbS$.

Das gebildete PbS regiert nun wieder mit dem Luftsauerstoff nach 1. und 2., so daß der S teils in $CaSO_4$ übergeht, teils als SO_2 entweicht. Rkk. 1 und 2 sind altbekannt, 4 durch DOELTZ (Metallurgie 5. 406; C. 1906. I. 326) nachgewiesen. Zum Nachweis der Rk. 3 — sie hat bei gewöhnlicher Temperatur eine kleine negative Wärmetönung (—6,4), die bei hoher Temperatur leicht positiv werden kann — erhitzte der Vf. ein gepulvertes Gemisch von 16 g *Bleisulfid*, 4 g *Kalk* und 2 g Zuckerkohle im Tontiegel im N-Strom mit dem HERAEUSschen Tiegelofen, der unter einer durch nasse Tücher gekühlten Glocke stand, auf 750°. Die Kohle reduziert das gebildete PbO zum metallischen Pb, das von H_2S nur wenig angegriffen wird, und verschiebt durch das Wegschaffen des PbO oder des CaS beim HUNTINGTON-HEBERLEINschen Verf. das Gleichgewicht nach rechts. In dem aus dem Tiegel entfernten, kaum gesinterten Gemenge wurde dann CaS durch Kochen mit W. im CO_2-Strom zers. u. der gebildete H_2S in Cadmiumacetatlsg. aufgefangen. Eine zweite Probe, mit HCl versetzt, ergab den Gesamtsulfidschwefel. Es zeigte sich, daß in der Tat eine beträchtliche, wenn auch nicht die quantitative Menge S nach dieser Gleichung umgesetzt wurde.

Das Vorröstprod. enthielt 8,79% CaS-Schwefel und 10,16% Sulfatschwefel, das Konverterprod. 2,11% Sulfatschwefel und 0,10% Sulfidschwefel. Angenommen, daß die Charge etwa 15% S enthält, so ist nach dem Vorrösten die Hälfte des S umgesetzt, das Fertigröstprod. enthält beinahe allen S als Sulfat, und zwar nicht als $PbSO_4$, weil das Prod. bei der Röstung keinen Stein liefert. Das Fertigröstprod. enthält eine beträchtliche Menge von metallischem Pb. Wahrscheinlich oxydiert sich im Konverter unter Einw. des Luftstromes wieder PbS zu PbO, $PbSO_4$ u. SO_2; es erfolgt eine weitere B. von $PbSO_4$, und bei der entstehenden hohen Temperatur wirken auch $PbSO_4$ und PbO auf PbS und geben metallisches Pb. Die beim HUNTINGTON-HEBERLEINschen Verf. zugesetzte Kieselsäure dürfte die Rk. kaum beeinflussen, weil sie eben genügen würde, einen Teil des Kalkes zu binden. (Chem.-Ztg. **32**. 342—43. 1/4.) BLOCH.

K. Bornemann, *Über die Konstitution des Nickelsteins.* Da von den *Nickelsulfiden* im geschmolzenen Zustand nur Ni_3S_2 existiert (vgl. S. 1670), so nahm der Vf. ein Schmelzdiagramm von diesem Sulfid mit Schwefeleisen, FeS, auf. Wenn nun weiter ein Körper, Ni_2S, dessen Existenz in der Literatur bisher behauptet wurde, im freien Zustande nicht beständig ist, so könnte er doch in Verb. mit FeS existenzfähig sein. Daher nahm der Vf. auch ein Schmelzdiagramm zwischen FeS und einem Schwefelnickel von der Zus. $2Ni + S$ auf.

I. System FeS-Ni_3S_2. Es wurden Verss. mit sehr wenig FeS (4 und 11%) durch Zusammenschmelzen von vorher hergestelltem Ni_3S_2 mit FeS ausgeführt; bei den übrigen wurde FeS mit Ni-Pulver u. überschüssigem S zusammengeschmolzen, wobei vom Ni meist so viel S aufgenommen wurde, als der Formel Ni_3S_2 entspricht. Das Ni-Pulver zeigte 94% Ni, 4,81% O (von NiO), 0,45% Glühverlust im N_2-Strom und 0,22% Fe, der Rest war Sand etc. Zur Reduktion des NiO wurde eine hin-

reichende Menge reinster pulverisierter Zuckerkohle zugesetzt. Das *Schwefeleisen* stellte der Vf. selbst *rein* her, indem er Fe-Pulver gemischt mit überschüss. Schwefel zur Rk. und dann zum Schmelzen brachte in einem Graphittiegel, der seinerseits in einen Graphittiegel eingesetzt war. Der Zwischenraum zwischen beiden war mit Holzkohle ausgefüllt, über der Schmelze war wieder eine dicke Holzkohlendecke. Das so erhaltene Prod. wurde noch zweimal mit krystallinischem S gemahlen und eingeschmolzen, das dann resultierende Material von anhaftender Kohle gereinigt und gemahlen. — Die bei den Verss. bei 1350° erhaltenen Resultate faßt der Vf. folgendermaßen zusammen:

S-reiche Schwefelnickel und Schwefelnickel-Schwefeleisen-Schmelzen verlieren durch Dissoziation ihren S ziemlich schnell, bis Ni als Ni_3S_2 vorliegt; weiterhin findet zwar auch noch merkliche S-Abgabe statt, aber wesentlich langsamer. FeS kann beim Einschmelzen geringe Mengen S durch Dissoziation verlieren, andererseits aber auch durch Einschmelzen mit überschüssigem S um einige Zehntel-% höher geschwefelt werden. Der F. des höher geschwefelten FeS liegt höher als der des reinen (1194°). Im erstarrten Zustande ist das höher geschwefelte FeS als feste Lsg. von FeS_2 (oder Fe_2S_3) in FeS anzusehen. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des FeS beträgt 1035, die Schmelzwärme von 1 g FeS 31,9 cal. — Aus dem Diagramm FeS-Ni_3S_2, sowie aus ergänzenden spezifischen Gewichtsbestst. ergibt sich das Vorhandensein der Verb. $(FeS)_2Ni_3S_2$ mit dem F. 840°. Ni_3S_2 bildet mit dieser Verb. eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen, FeS nur solche von sehr geringer Konzentration. In der Schmelze ist diese Verb. sehr stark dissoziiert (in $2FeS + Ni_3S_2$) anzunehmen. — All' diese Legierungen erleiden im festen Zustande komplizierte Umwandlungen, welche jedoch wegen des nicht immer hinreichend genau auf Ni_3S_2 stimmenden S-Gehalts zu starke Unregelmäßigkeiten aufweisen, um näher diskutiert werden zu können. — Durch mikrographische Unters. wurden die Resultate des Diagramms bestätigt.

II. System FeS-„Ni_2S". Das als Ausgangsmaterial dienende Nickelsulfid hatte die Zus. 70,92% Ni, 28,07% S, 0,39% Fe u. wurde mit so viel Ni-Pulver u. Zuckerkohle vermischt, daß die Zus. $2Ni + S$ war; durch Schmelzen dieser Mischung entsteht ein Prod. von der Zus. 98,93% Ni_2S u. 0,55% FeS. — Aus dem eingestellten Diagramm und den bei diesem erhaltenen Resultaten, welche durch Unters. von Schliffen und spez. Geww. bestätigt und erweitert wurden, sowie aus der Berechnung der molekularen Gefrierpunktserniedrigung des FeS ergibt sich, daß ein Körper „Ni_2S", wiewohl er im freien Zustande nicht beständig ist, doch in Form von Verbb. mit FeS existieren kann. Aus der Schmelze scheidet sich nur eine Verb., $(FeS)_2Ni_2S$, bei 886° aus, welche jedoch nur bei höherer Temperatur beständig ist und selbst durch Abschrecken nicht festgehalten werden kann; sie zers. sich bei 575° zu $(FeS)_3(Ni_2S)_2$ und FeS. Bei noch tieferer, aber nicht bestimmbarer Temperatur vereinigt sich diese letzte Verb. mit überschüssigem FeS zu $(FeS)_4Ni_2S$. Ein merklicher thermischer Effekt tritt dabei nicht auf. Dieser Körper ist nur auf dem Wege der mikrographischen und der spez. Gew.-Unters. erkannt worden. Infolge der Unbeständigkeit des Ni_2S liegt bei Legierungen, welche weniger FeS enthalten als $(FeS)_2Ni_2S$ (54% FeS), oberhalb 575°, bei solchen mit weniger als $(FeS)_3(Ni_2S)_2$ (47% FeS), unterhalb 575°, kein binäres System mehr vor. Zur eingehenden Unters. dieses Teiles des Diagramms wären weitere Verss. im ternären System Fe-Ni-S nötig. Nur so viel läßt sich unter Berücksichtigung der Resultate des Systems Ni-S aus den Schliffen schließen, daß nach der Seite des „Ni_2S" zu in wachsender Menge freies Ni auftritt.

Zum Schluß betont der Vf.: Die hier konstatierten Verbb. sind bislang in natürlichen Vorkommen nicht beobachtet worden. — Bezüglich der Nickelsteine folgt, daß die Angaben in der metallurgischen Literatur (SCHNABEL, Metallhütten-

kunde II, 2. Aufl., 649), nach denen in den Steinen Ni immer als NiS, nie als Ni_2S vorkommt, falsch sind. Ni kommt in ihnen nie als NiS vor; dagegen in den FeS-freien oder -armen Steinen als Ni_3S_2 neben event. ausgeschiedenem, freiem Ni. In den FeS-reichen Steinen liegt es ebenfalls als Ni_3S_2 (verbunden mit FeS) vor, solange der S-Gehalt ausreicht (ein höherer S-Gehalt ist nicht möglich). Reicht der S-Gehalt hierfür nicht aus, so existiert auch Ni_2S (ebenfalls an FeS gebunden). Was vorliegt, falls in den FeS-reichen Steinen auch für B. von Ni_2S der vorhandene Schwefel nicht mehr genügt, müssen weitere Verss. entscheiden. (Metallurgie 5. 61—68. 22/1. Inst. f. Metallhüttenwesen u. Elektrometallurgie der techn. Hochsch. Aachen.) BLOCH.

K. Friedrich, *Die Zinkblende als Steinbildner.* Schwefelzink macht den Stein, wenn es in größerer Menge in ihm enthalten ist, strengflüssig. Zur Aufklärung der Steinbildung bearbeitete Vf. eine größere Anzahl von Systemen in möglichst dem Hüttenbetriebe angepaßten Verhältnissen u. berichtet hier über die Resultate der thermischen u. optischen Analyse der binären Systeme *Bleiglanz—Zinkblende*, *Kupfersulfür—Zinkblende*, *Schwefelsilber—Zinkblende und Magnetkies* (bezw. *Schwefeleisen*)—*Zinkblende.* Er verwendete dazu reinste Krystalle von Bleiglanz aus Grube Beihilfe bei Halsbrück, von Schwefelkies aus Rio (Zus. vgl. S. 1608), hellgelbe, noch in Zentimeterdicke durchsichtige Zinkblendekrystalle von Picos de las Europas (mit 66,39% Zn, 33,26% S u. 0,30% Fe), *Cuprosulfid* und *Silbersulfid* von MERCK, die erst in Stücke geschmolzen wurden, enthaltend 79,56% Cu und 20,48% S, resp. 86,67% Ag und 13,30% S, und endlich Schwefel puriss. cryst. von MERCK. Zu den Beststs. wandte er die früher beschriebene Apparatur, zum Schmelzen ausschließlich den Kryptolrohrofen an. Die Unterss. konnten ausgedehnt werden bis zu Konzentrationen von ca. 40, bezw. 56% ZnS. Schwefelzinkreichere Legierungen zu erschmelzen, war nicht möglich, da bei den genannten Konzentrationen die Schmelz- und Siedepunkte nur um einige Grade voneinander entfernt liegen. — Da die Sulfide im geschmolzenen Zustande leicht eine Zers. erleiden, so hat der Vf., um über den Verlauf der den reinen Sulfidsystemen PbS—ZnS, Cu_2S—ZnS, Ag_2S—ZnS u. FeS—ZnS entsprechenden Schmelzdiagramme Aufschluß zu erhalten, stets zwei Versuchsreihen durchgeführt, einmal ohne, das andere Mal mit einem großen Überschuß von freiem Schwefel. Hierbei traten wesentliche Abweichungen in der Form der Diagramme nicht zutage. Diese verlaufen nur je nach der Lage des Erstarrungspunktes des Endgliedes etwas höher oder tiefer. Die Ergebnisse dürften in ihren Hauptpunkten auch auf die reinen Sulfidsysteme zu übertragen sein.

Bei den Systemen PbS—ZnS, Ag_2S—ZnS und FeS—ZnS besteht das Diagramm aus zwei Kurvenstücken und einer zugehörigen eutektischen Geraden. Bei den Schwefelkupfer—Zinkblende-Legierungen konnte der vom reinen Endgliede Cu_2S abfallende Ast nicht aufgefunden werden. Die eutektische Linie verläuft in der Höhe des F. des Endgliedes Cu_2S. Die eutektischen Punkte liegen bei den drei erstgenannten Systemen bei 6, bezw. 3, bezw. 5% ZnS, und zwar um ca. 70, bezw. 36, bezw. 10 bis max. 20° tiefer als die Erstarrungspunkte der betreffenden Ausgangssulfide. Bei keiner Legierungsreihe konnte in dem untersuchten Intervall ein Maximum beobachtet werden. Größere Felder von Mischkrystallen sind bei den Systemen PbS—ZnS, Cu_2S—ZnS u. Ag_2S—ZnS nicht vorhanden. Die Frage, ob FeS und ZnS auf der FeS-Seite feste Lsgg. miteinander bilden, muß offen bleiben. — Bezüglich der Natur derjenigen Körper, welche auf den nach der Schwefelzinkseite zu ansteigenden Kurvenstücken zur Abscheidung gelangen, legen die Befunde der thermischen als auch der optischen Analyse, welche letzteren diejenigen der ersteren in allen Punkten bestätigen, die Vermutung nahe, daß man es in allen vier Fällen mit reinem, bezw. nahezu reinem ZnS zu tun

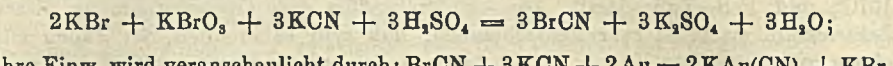
hat. Entspricht nun dieser Gefügebestandteil tatsächlich dem reinen Sulfide ZnS, so muß dessen Erstarrungspunkt sehr hoch liegen. Die Verlängerung der entsprechenden Kurvenstücke weist auf eine Temperatur von 1600—1700° hin. Im einzelnen wurde gefunden bei PbS—ZnS: 1625°, Cu_2S—ZnS: 1690°, Ag_2S—ZnS: 1670°, und FeS—ZnS: 1680°. Die verhältnismäßig gute Übereinstimmung dieser Zahlenwerte macht es sehr wahrscheinlich, daß man es in allen vier Fällen mit einem und demselben Körper zu tun hat, als welcher wiederum nur ZnS in Frage kommen kann. Die Angabe von CUSSAK (Neues Jahrbuch für Mineralogie 1899. 196; C. 99. I. 797), daß der F. der Zinkblende bei 1049° liegt, widerspricht aller Erfahrung. — Wahrscheinlich ist ZnS in hohen Temperaturen merklich flüchtig.

Diese thermischen Unterss. liefern nun, soweit sich deren Ergebnisse von den reinen binären Sulfidsystemen auf die Praxis überhaupt übertragen lassen, einige zahlenmäßige Unterlagen zur Beurteilung des Einflusses des Schwefelzinks auf den F. der Steine. Sie lehren — in Übereinstimmung mit der praktischen Erfahrung —, daß ein geringer Schwefelzinkgehalt nicht ungünstig wirkt. Ein solcher kann in einigen Fällen bis zu einem gewissen Grade sogar eine Erniedrigung des Erstarrungspunktes zur Folge haben. Besonders deutlich tritt dies zutage bei den Systemen PbS—ZnS u. Ag_2S—ZnS. Wächst aber der Schwefelzinkgehalt über eine gewisse Grenze hinaus (bei PbS—ZnS: 6%, Ag_2S—ZnS: 3% und FeS—ZnS: 5%), dann steigen die Erstarrungskurven sehr steil an. Dies gilt vor allem für das System FeS—ZnS. Das rasche Anwachsen der Erstarrungskurve illustriert die alte Erfahrungstatsache, daß schon eine geringe Zunahme des Schwefelzinkgehaltes bei den schwefelzinkreicheren Steinen deren Schmelztemperatur wesentlich erhöhen u. damit unter Umständen Störungen im Schmelzbetriebe hervorrufen kann.

Aus den Einzelheiten sei noch hervorgehoben: Wie bei den Verss. über die reinen Sulfide (vgl. S. 1671), wurden auch hier während der Erstarrung des Eutektikums mehrfach zweite Knickpunkte in den Abkühlungskurven beobachtet, besonders deutlich beim System FeS—ZnS. Beim System Bleiglanz—Zinkblende waren alle Könige des untersuchten Intervalls grau u. sehr spröde; am leichtesten zerspringt reines PbS, darauf folgen die ZnS-reichsten Legierungen; je reicher der Stein an ZnS wird, um so feinkörniger wird sein Gefüge. — Beim System Kupfersulfür—Zinkblende waren sämtliche Könige schwarzgrau, die ZnS-reicheren oft sehr porös und ziemlich spröde; die Schmelzen waren ohne wesentliche Neigung zum Saigern. — Beim System Schwefelsilber—Zinkblende trat auf der Schwefelsilberseite in den Poren der erschmolzenen Könige oft freier S auf, so daß das Schmelzdiagramm im wesentlichen nur für S-reichere Legierungen gilt, bei ZnS-reicheren Legierungen wahrscheinlich für S-ärmere. Hier trat in geringen Mengen ein weißer Körper auf, wahrscheinlich metallisches Ag. ZnS—Ag_2S-Legierungen neigen zum Saigern, das sich in der Hauptsache wohl erst während der Erstarrung geltend macht. Die Ag_2S-reicheren Könige sind geschmeidig, die ZnS-reicheren sehr spröde; die Farbe geht mit steigendem ZnS-Gehalt von Schwarz in Grau über. Sehr S- u. ZnS-reiche Legierungen sind porös. — Beim System Magnetkies—Zinkblende beobachtete der Vf. an der Oberfläche der bei der lebhaften Verdampfung emporgeschleuderten M. kleine, braune, diamantglänzende Krystalle. Die erschmolzenen Könige waren sehr spröde, die FeS-reichsten zerfielen schon beim Schleifen in kleine Stückchen, wurden mit steigendem Gehalt an ZnS dichter, die bunten Anlauffarben der Magnetkiesschmelze verschwinden, der Glanz wird matt, die Farbe braunschwarz. Phosphorescenzerscheinungen, wie bei manchen Zinkblenden, wurden an keiner dieser Legierungen beobachtet. (Metallurgie 5. 114—28. 22/2. Metallograph. u. metallurg. Lab. der Bergakad. Freiberg i. Sa.) BLOCH.

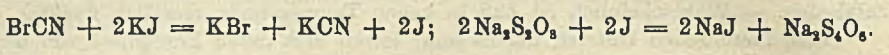
C. Göpner, *Bromcyanlaugung der Golderze.* (Nach Proceedings of the Austral-

asian Institute of Mining Engineers, Juni 1907, von **E. W. Nardin.**) Es wird das in der HANNANs Star-Anlage übliche Bromcyan- oder Diehlverf. zur Extraktion des Goldes aus seinen Erzen beschrieben. Die Herst. der Bromcyanlsg. erfolgt nach der Gleichung:



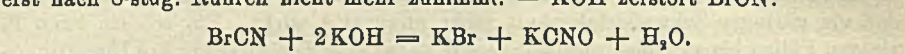
$$2KBr + KBrO_3 + 3KCN + 3H_2SO_4 = 3BrCN + 3K_2SO_4 + 3H_2O;$$

ihre Einw. wird veranschaulicht durch: $BrCN + 3KCN + 2Au = 2KAu(CN)_2 + KBr$. Den Gehalt an BrCN ermittelt man durch Einw. von KJ und darauffolgende Titration mit Thiosulfat:



$$BrCN + 2KJ = KBr + KCN + 2J; \quad 2Na_2S_2O_3 + 2J = 2NaJ + Na_2S_4O_6.$$

Zur Unters. macht man die BrCN-Lsg. mit Soda alkalisch, dann mit Essigsäure sauer, gibt KJ zu und titriert; es hat sich gezeigt, daß der Gehalt der BrCN-Lsgg. erst nach 8-stdg. Rühren nicht mehr zunimmt. — KOH zerstört BrCN:



$$BrCN + 2KOH = KBr + KCNO + H_2O.$$

Weitere Verss. zeigten, daß auch FeS_2 und Fe zers. wirken; beim Mahlen der Erze entsteht genug feinverteiltes Fe, um die einem Bottich zugesetzte BrCN-Menge zu vernichten. Das BrCN scheint mehr dadurch zu wirken, daß es die FeS_2-Hülle von dem Golde entfernt, als daß es das Gold wirklich löst. — Ferner wurde festgestellt, daß der Kalk-Zusatz nach der BrCN-Behandlung ein Wiederniederschlagen des Goldes bis zu einem gewissen Grade bewirkt. — Als erstrebenswert führt NARDIN mehrere Verbesserungen an. Z. B. rühre man die Bottiche mit KCN so lange, bis das nicht gel. Au in den Rückständen bestimmt ist, ermittle dann die Alkalinität und setze diese durch H_2SO_4 auf 0,01% herab, bevor BrCN zugefügt wird. Zweckmäßig ist die Best. der von letzterem erforderlichen Quantität. Der während der Erzzerkleinerung zugesetzte Kalk sollte so bemessen werden, daß die in den Betrieb zurückgehenden Lsgg. ungefähr 0,02% Alkali enthalten. Die Mischung der (kein Carbonat und Chlorid enthaltenden) Cyanide mit verd. H_2SO_4 ist bei möglichst niedriger Temperatur vorzunehmen. (Metallurgie 5. 178—83. 22/3.)
JOST.

G. Heinzelmann, *Spiritus und Preßhefe.* Bericht über Fortschritte und Neuerungen in der Fabrikation im 1. Semester 1907. (Chem. Ztschr. **7.** 41—47. 1/3. Charlottenburg.) BLOCH.

Lucien Baumann u. G. Thesmar, *Weiß- und Buntreservedruck unter Schwefelfarbstoffen.* Bericht über die neueren Fortschritte. (Ztschr. f. Farbenindustrie **7.** 123—24. 15/4. [22/3.—4/4.] Moskau.) BLOCH.

A. Binz und Th. Marx, *Über die Eisenvitriolküpe.* 8. Mitteilung über Indigofärberei. (Vgl. S. 1217.) Die Umsetzung des *Indigos* in wasserlösliches Indigweißcalcium bei der *Verküpung mit Ferrosulfat und Kalkmilch* verläuft, wie durch eine Reihe von Verss. nachgewiesen wird, unter beträchtlichen Verlusten; die maximale Ausbeute betrug 74,9%, die durchschnittliche ca. 60%. Von den in Betracht kommenden Ursachen der Indigoverluste — zu weit gehende Reduktion, Zerstörung durch das beim Verküpen entstehende $Fe(OH)_3$, ungenügende Reduktion, mechanische Adsorption des Indigweißsalzes, chemische Bindung durch den Schlamm — fällt ungenügende Reduktion wegen der hellen Farbe des Schlammes weg. Auch mechanische Adsorption ist nicht wahrscheinlich, da Kaolin- u. Tonschlamm auch in großem Überschuß nichts aus der Küpe aufnehmen. Dagegen entziehen die Hydroxyde des Eisens und Magnesiums zugesetzten Hydrosulfitküpen beträchtliche Mengen Indigweiß, vielleicht in Form basischer Salze. Möglicherweise wird auch

ein Teil des Farbstoffs durch das beim Verküpen entstehende $Fe(OH)_3$ zerstört. Verss., den Küpenschlamm durch verschiedene Mittel zu zerlegen, blieben ohne wesentlichen Erfolg; einigermaßen günstig wirkt H_2S. — Eine beträchtliche Verbesserung der Ausbeute wird durch Ersatz des Kalks durch Natronlauge erzielt; ferner verläuft in diesem Fall die Verküpung rasch und regelmäßig, wahrscheinlich weil die mechanische Behinderung der Rk. zwischen $Fe(OH)_3$ und Indigo durch den Kalkschlamm wegfällt. Für die Praxis dürfte es wegen der Wrkg. der NaOH auf die Haut am zweckmäßigsten sein, zuerst mit Vitriol und NaOH zu verküpen u. dann die Natronküpen durch Zusatz von Calciumacetat in Kalkküpen umzuwandeln. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 529—32. 20/3. [31/1.] Berlin. Chem. Inst. d. Handelshochschule.) HÖHN.

Edmund Stiasny, *Über Weinschenks α- und β-Naphtholgerbung.* Bezugnehmend auf die Veröffentlichung von WEINSCHENK (s. S. 1502) findet Vf. die s. Z. von ihm besprochenen Verss. (vergl. Gerber **1907**. 186) auch heute noch zweckentsprechend und hält die daraus gezogenen Schlußfolgerungen aufrecht. Eine direkte gerbende Wrkg. von β-Naphthol konnte nicht nachgewiesen werden. Die Annahme einer chemischen Einw. von Formaldehyd auf Naphthol unter B. von gerbender Substanz ist abzulehnen. Wird ein Blößenstück mit Formaldehyd gegerbt und eine Hälfte desselben mit β-Naphtholsuspension weiterbehandelt, so läßt sich weder im nassen, noch im trockenen Zustande ein Unterschied der Einw. erkennen. (Chem.-Ztg. **32**. 383. 11/4. [25/3.] Wien.) VOLLAND.

A. Ricevuto, *Über Weinschenks α- und β-Naphtholgerbung.* Vf. bestätigt die von E. STIASNY erhaltenen Resultate bei Nachprüfung der WEINSCHENKschen Patente (s. vorst. Ref.) und teilt zum Schluß noch mit, daß sich ein Stoff, der gegerbt werden soll, in kolloidaler Lsg. befinden muß, wobei die Kolloidteilchen elektrisch geladen sein müssen. (Chem.-Ztg. **32**. 383. 11/4. [2/4.] Messina.) VOLLAND.

M. Nierenstein, *Über Weinschenks α- und β-Naphtholgerbung.* Der Vf. spricht sich im Sinne STIASNYs u. RICEVUTOs (vgl. die vorsteh. Referate) über das WEINSCHENKsche Gerbverf. dahin aus, daß nur der Formaldehyd das gerbende Prinzip sein kann. Die *Kondensation zwischen Naphtholen und Formaldehyd* verläuft nur zum Teil im Sinne der $CH_2<^{R}_{R}$-Gleichung, der größte Teil derselben bleibt unverändert, und es kommt keine Kondensation ähnlich der Oxyaurincarbonsäurebildung zustande. Die Aurincarbonsäuren enthalten das Tannophor CO, und ihnen kommt deswegen gerbendes Vermögen zu. Das WEINSCHENKsche Gerbverf. ist vom theorethischen, wie auch vom praktischen Standpunkte unmöglich. (Chem.-Ztg. **32**. 430. 25/4. [14/4.] Liverpool.) BLOCH.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 198008 vom 19/2. 1907. [1/5. 1908].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Färben von Acetylcellulose.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß *Acetylcellulose* und daraus hergestellte Prodd. (*Kunstfäden*) die verschiedensten *Amine, Phenole* und deren Derivate in sich aufzunehmen vermögen u. diese Stoffe auch verd. wss. Lsg. entzieht, so daß man diese *festen Lsgg.*, falls sie nicht schon selbst gefärbt sind, in bekannter Weise zur

Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser benutzen kann. Verwendet man Salze der genannten Körper, so verfährt man in der Weise, daß man diese Salze mit äquivalenten Mengen von Basen oder SS. umsetzt, oder daß man das Freiwerden der Basen oder Phenole, während sie von der Acetylcellulose aufgenommen werden, durch die Ggw. geeigneter Basen oder SS. befördert. In manchen Fällen findet die Aufnahme der genannten Körper auch aus den Salzlsgg. direkt statt, doch wird in der Regel die Aufnahme erleichtert, wenn man das Amin oder Phenol vorher aus seinen Salzen in Freiheit setzt. Auch Salze der Farbstoffe werden, wenn Salze von Basen vorliegen, oft in Ggw. von Ammoniak etc., und wenn Salze von SS. vorliegen, oft in Ggw. von Essigsäure leichter von der Acetylcellulose aufgenommen, als das bei den Salzen an sich der Fall ist. Die Patentschrift gibt eine große Reihe von Färbebeispielen (Anilingelb, Sudan I, Anilinschwarz, Nitranilinrot, Naphthylaminbordeaux, Sudan III, Bismarckbraun, Azochromin, Echtrot E., Primulin, Safranin etc.)

Kl. 12i. Nr. 197955 vom 3/6. 1906. [1/5. 1908].

Otto Dieffenbach, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung von Chlor nach dem Deaconprozeß.* Um die Flüchtigkeit der als *Kontaktsubstanz* beim *Deaconprozeß* benutzten Kupfersalze zu verringern, werden nun deren Doppelverbb. mit *Alkalichloriden* u. a. Chloriden benutzt. Als besonders geeignet erwies sich das Doppelsalz *Kupferchlorid-Chlornatrium.* Es entläßt ebenso wie das reine Kupferchlorid beim Erhitzen auf höhere Temperatur die Hälfte des an Kupfer gebundenen Chlors und geht in das entsprechende Chlorürdoppelsalz über. Das letztere kann aber nun im Tiegel bis zu 550°, im Gasstrom bis zu 510° erhitzt werden, ohne daß eine Verflüchtigung wahrzunehmen wäre. Die Verwendung dieses Doppelsalzes ermöglicht es also einerseits, bei dem bisherigen Temperaturmaximum ohne Verluste an Kupfersalz zu arbeiten, so daß die Leistungsfähigkeit der App. konstant bleibt, und das von lästigen Betriebsunterbrechungen begleitete Neuimprägnieren der porösen Tonkörper in Wegfall kommt.

Andererseits gestattet sie, mit der Anfangtemperatur erheblich höher zu gehen wie bisher — bis über 500° hinaus — und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend zu steigern.

Kl. 12m. Nr. 197881 vom 8/12. 1903. [2/5. 1908].

Cie. des produits chimiques d'Alais et de la Camargue, Salindres, Frankreich, *Verfahren zur Gewinnung von möglichst kieselsäurefreier Tonerde aus Mineralien, im besonderen Bauxit.* Dieses Verf. besteht darin, daß man die in bekannter Weise durch Aufschließen auf trockenem Wege und nachfolgendes Auslaugen erhaltene *Natriumaluminatlösung* nach Trennung von den beim Aufschließen erhaltenen Rückständen zwecks Abscheidung der mit in Lsg. gegangenen Kieselsäure unter einem Druck von 6—7 Atm. in geschlossenen Gefäßen erhitzt, wobei man zweck-Dampf verwendet, der gleichzeitig dazu benutzt werden kann, die Fl. in Bewegung zu halten.

Kl. 12o. Nr. 197161 vom 28/4. 1906. [18/4. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Campher aus Isoborneol durch Oxydation mit Permanganaten in saurer Lösung.* Das Verf. zur Darst. von *Campher* aus *Isoborneol* durch Oxydation mit Permanganaten in saurer Lsg. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Oxydation des Isoborneols in Ggw. von W. oder anderen die S. verdünnenden indifferenten Mitteln durchgeführt wird. Man kann dabei Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure oder organische SS. oder saure Salze, wie Bisulfate oder solche neutrale Salze, die

in Lsg. saure Rk. zeigen, wie Kupfersulfat, Kupferchlorid, anwenden. Die Oxydation ist z. B. bei Anwendung von SS. und sauren Salzen in etwa 5 Stdn., von Kupfersalzen in etwa 24 Stdn. beendet, und es entsteht dabei in einer Ausbeute von 80% und mehr ein Campher von vorzüglicher Reinheit.

Kl. 12o. Nr. 197163 vom 8/9. 1906. [21/4. 1908].

Charles Weizmann, Manchester, u. **The Clayton Aniline Co. lim.**, Clayton b. Manchester, *Verfahren zur Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat durch Erhitzen mit tertiären Basen.* Es wurde gefunden, daß man durch Erhitzen von *Pinenchlorhydrat* mit gewissen tertiären Basen, wie hochsiedenden Pyridinbasen u. Chinolin, Ausbeuten bis zu 90% und darüber an *Camphen* erhalten kann. Die Rk. geht in offenen Gefäßen und ohne Anwendung von Alkohol bei längerem Erhitzen am Rückflußkühler vor sich.

Kl. 12o. Nr. 197346 vom 16/1. 1907. [21/4. 1908].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. **E. Schering**), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von chlorfreiem, festem Camphen.* Das Verf. zur Darst. von chlorfreiem, festem *Camphen* besteht darin, daß man *Pinenhaloidhydrat* mit Alkali oder Erdalkalisalzen von organischen *Sulfamiden* erhitzt. Vor der Anwendung der Alkaliphenolate bietet das Verf. den Vorteil, daß das benutzte Sulfamid, weil unflüchtig, unverändert und quantitativ ohne nennenswerte Unkosten zurückgewonnen wird. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von Camphen aus *Pinenchlorhydrat* durch Erhitzen mit der wss. Lsg. des Natriumsalzes von *p-Toluolsulfamid* oder mit Kalkmilch und *Benzolsulfamid.*

Kl. 12o. Nr. 197162 vom 13/5. 1906. [21/4. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 3-Oxy-(1) thionaphthen, dessen Homologen und Analogen.* Es wurde die Beobachtung gemacht, daß bei den den Glycinen analog konstituierten *Arylthiolglykolsäuren*, $R \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$ (R = einfacher oder substituierter Benzol- oder Naphthalinrest), nicht nur die Umwandlung in die Chloride glatt ausgeführt werden, sondern daß bei diesen Chloriden mit Hilfe von Aluminiumchlorid unter Abspaltung von Salzsäure leicht auch der Ringschluß bewerkstelligt werden kann. Die Rk. ist unter Umständen sogar so lebhaft, daß sie durch Abkühlen gemäßigt werden muß. Die entstehenden Leukokörper können dann durch Oxydationsmittel in die zugehörigen Farbstoffe übergeführt werden (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1060 u. ff.).

3-Oxy-(1)-thionaphthen, dessen Homologe und Analoge liefern bei der in bekannter Weise ausgeführten Oxydation meist rote, blaurote bis blaue Farbstoffe der *Thiocumarongruppe*, die mit dem Indigo die leichte Verküpbarkeit gemein haben und sich durch hervorragende Beständigkeit gegen Licht, Chlor und Ätzmittel auszeichnen. Die Arylthiolglykolsäuren lassen sich in bekannter Weise aus Chloressigsäure oder deren Estern und den entsprechenden Thiophenolen, Arylrhodaniden, Arylxanthogenaten darstellen.

Die Chloride der Arylthiolglykolsäuren, z. B. *Phenylthioglykolsäurechlorid*, können leicht durch Behandeln der letzteren mit Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid etc. erhalten werden. Es hat sich fernerhin gezeigt, daß es nicht notwendig ist, das Säurechlorid zu isolieren. Die Kondensation wird vorteilhaft unter Luftabschluß vorgenommen, also entweder im Strom eines indifferenten Gases, wie Wasserstoff, Stickstoff und Kohlendioxyd, oder im Vakuum.

Kl. 12o. Nr. 197648 vom 9/10. 1906. [27/4. 1908].

Knoll & Co., Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von α-Jodiso-*

valerianylharnstoff. Das Verf. zur Darst. von *α-Jodisovalerianylharnstoff* ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf *α-Brom-* oder *α-Chlorisovalerianylharnstoff* Jodalkalien oder Joderdalkalien in geeigneten Lösungsmitteln einwirken läßt. *α-Jodisovalerianylharnstoff* krystallisiert aus A. in Blättchen, F. 180°.

Kl. 12o. Nr. **197806** vom 12/6. 1907. [29/4. 1908].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines festen Präparats aus Kawaharz.* In den letzten Jahren hat das *Kawaharz* in Verbindung mit ostindischem Santelöl als Gonosan bei der Behandlung gonorrhoischer Prozesse ausgedehnte Verwendung gefunden, da es infolge seiner anästhesierenden Eigenschaften, die auch dem die Abbauprodd. des Harzes als Harzsäure enthaltenden Harn zukommen, die magen- und nierenreizenden Eigenschaften des Santelöls kupiert, die schmerzhaften Erektionen beseitigt und auch durch seine diuretische Wrkg. den Heilungsprozeß der Gonorrhoe günstig beeinflußt. Vor allem wegen des äußerst unangenehmen, bitteren und kratzenden Geschmacks des Kawaharzes ist aber die Verabreichung des Gonosans in Gelatinekapseln erforderlich. Es wurde nun gefunden, daß man das aus der Kawawurzel erhältliche Harzgemisch leicht u. in fast quantitativer Ausbeute in ein festes Prod. von angenehm aromatischem Geruch und schwachem aromatischen Geschmack überführen kann, wenn man es unter Kühlung in die etwa vierfache Menge konz. Schwefelsäure einrührt, die entstandene purpurrote Lsg. auf Eis gießt, wobei sich das neue Prod. in gelbbraunen Flocken ausscheidet, alsdann absaugt u. die noch anhaftende schwefelsaure Lauge durch Nachwaschen mit Kochsalzlsg. entfernt. Beim Trocknen erhält man ein gelbbraunes, in Ätz- und kohlensauren Alkalien sowie auch in Ammoniak ll. Pulver, das noch die wertvollen therapeutischen Eigenschaften des Ausgangsmaterials besitzt u. daher in der Therapie Verwendung finden soll.

Kl. 12q. Nr. **197807** vom 15/3. 1906. [27/4. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 188378 vom 28/11. 1905; vgl. C. **1907**. II. 1467.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von o-Oxy-p-nitranilinsulfosäuren.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß in ganz analoger Weise wie nach dem Hauptpat. Sulfosäuren von Derivaten des o-Aminophenols durch Nitrieren in Form ihrer Carbonylderivate und nachfolgende Abspaltung des Kohlensäurerestes einheitlich in *substituierte o-Oxy-p-nitranilinsulfosäuren* umgewandelt werden können. Dies war aber mit Rücksicht darauf, daß 4-Nitrocarbonyl-o-aminophenol selbst unter der Einw. von Alkali in Nitrobrenzcatechin übergeht (vergl. Journ. f. prakt. Ch. **42**. 442), nicht vorherzusehen. Die neuen *Nitroaminophenolsulfosäuren* sollen als Komponenten für Azofarbstoffe Verwendung finden.

Man erhält z. B. aus: *o-Amino-p-kresol-o sulfosäure*, $NH_2:OH:SO_3H:CH_3 = 1:2:3:5$ (Pat. 134163; vgl. C. **1902**. II. 912), *6-Nitro-o-amino-p-kresol-o-sulfosäure*, $NH_2:OH:SO_3H:NO_2:CH_3 = 1:2:3:4:5$; aus *p-Chlor-o aminophenol-o-sulfosäure*, $NH_2:OH:Cl:SO_3H = 1:2:5:3$ (Pat. 132423; vgl. ebenda S. 170), *5-Nitro-p-chlor-o-aminophenol-o-sulfosäure*, $NH_2:OH:SO_3H:Cl:NO_2 = 1:2:3:5:4$; aus *o-Amino-o-kresol-p-sulfosäure*, $NH_2:OH:CH_3:SO_3H = 1:2:3:5$ (vgl. Pat. 134163), *6-Nitro-o-amino-o-kresol-p-sulfosäure*, $NH_2:OH:CH_3:NO_2:SO_3H = 1:2:3:4:5$, aus *o-Amino-o-chlorphenol-p-sulfosäure*, $NH_2:OH:Cl:SO_3H = 1:2:3:5$ (Pat. 124790; vgl. C. **1901**. II. 1105), *3-Nitro-o-amino-o-chlorphenol-p-sulfosäure*, $NH_2:OH:Cl:NO_2:SO_3H = 1:2:3:4:5$. Die *Natriumsalze der intermediär erhaltenen Carbonylverbb.* sind in W. ll. Nädelchen, die *Kaliumsalze der daraus erhaltenen Nitrocarbonylverbb.* bilden schwach gefärbte bis farblose, in k. W. wl., in h. W. leichter l. Kryställchen, die

hieraus gewonnenen *o-Oxy-p-nitranilinsulfosäuren* sind in Form ihrer Alkalisalze ll., ebenso ihre gelb gefärbten Diazoverbb.

Kl. 12q. Nr. 197929 vom 22/5. 1907. [1/5. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 188837 vom 2/10. 1906; vgl. C. **1907**. II. 1563.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung haltbarer, für Bunt- und Weißätzzwecke geeigneter Hydrosulfitpräparate.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß man bei dem Verf. des Hauptpat. an Stelle von Anilin, bezw. Anhydroformaldehydanilin auch andere aromatische Amine, wie z. B. *Toluidine*, *Xylidine*, *Anisidine*, *Naphthylamin*, bezw. deren *Anhydroformaldehydverbb.*, verwenden kann, wobei ebenfalls vollkommen haltbare Hydrosulfitpräparate erhalten werden, die sich zum Teil gegenüber dem mittels Anilin dargestellten Prod. des Hauptpat. durch größeres Reduktionsvermögen, bezw. gesteigerte Ätzkraft auszeichnen, und sich infolgedessen nicht nur zu Buntätzzwecken, sondern ebensowohl zum Weißätzen eignen.

Kl. 16. Nr. 198014 vom 5/2. 1907. [2/5. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 176389 vom 20/11. 1903; vgl. C. **1906**. II. 1747.)

Georg Schröder, Fulda, **Pedro Fernandez-Krug**, Groß-Lichterfelde b. Berlin, und **Wilhelm Hampe**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung künstlicher Düngemittel aus Hausmüll.* Das Verf. gemäß dem Hauptpat. wird nun dadurch wesentlich verbilligt und vereinfacht, wenn man sich auf die Verarbeitung des sogenannten *Feinmülls* beschränkt, d. h. desjenigen Anteils des Hausmülls, welcher durch ein Sieb von höchstens 5 mm Maschenweite hindurchfällt. Alsdann genügt es nämlich, den Siebdurchfall mit gebranntem oder gelöschtem Kalk, bezw. mit Kalkmilch zu vermischen und längere Zeit damit in Berührung zu lassen, um die darin enthaltenen Mineralbestandteile in leicht verwitterbare Formen überzuführen. Gleichzeitig werden durch dieses Verf. alle im Feinmüll enthaltenen Bakterien getötet, so daß das erhaltene Prod. keine Lebewesen mehr enthält, die das Pflanzenwachstum schädigen könnten.

Kl. 22b. Nr. 197554 vom 30/1. 1907. [25/4. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 184905 vom 19/4. 1906; vgl. C. **1907**. II. 767.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von roten Küpenfarbstoffen.* Zu analogen Farbstoffen wie nach dem Hauptpatent gelangt man nun, wenn anstatt 2-Chloranthrachinon hier ein die Halogene in verschiedenen Kernen enthaltendes *β,β-Dihalogenanthrachinon* mit *Diaminoanthrachinonen* oder mit *1-Aminoanthrachinon* kondensiert wird. So dürfte dem Körper aus 1 Mol. *2,6-Dichloranthrachinon* und 2 Mol. *1-Aminoanthrachinon* die Formel:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_3-(NH)^{5,2}-C_6H_3<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_3-(NH)^{6,1}-C_6H_3<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$$

zukommen. An Stelle von 1-Aminoanthrachinon lassen sich auch dessen Derivate, sowie, wie gesagt, Diaminoanthrachinone verwenden, z. B. *1,5-Diaminoanthrachinon*, *1,8-Diaminoanthrachinon* und das Gemisch von Diaminoanthrachinonen, welches man durch Reduktion des ll. *α*-Dinitroanthrachinons des Pat. 72685 (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. R. 322) erhält. Die neuen Körper verhalten sich in ihren Rkk. denen des Hauptpatents sehr ähnlich. Sie sind außerordentlich swl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, unl. in W., Alkalien und verd. SS. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit grüner Farbe, die beim Erwärmen blauer wird. Mit alkal. Hydrosulfitlsg. erhält man gelb- bis braunrote Küpen, aus denen Baum-

wolle in roten Nuancen angefärbt wird. Die mit Hilfe von 1-Aminoanthrachinon erhaltenen Farbstoffe ergeben hierbei wesentlich rötere Töne als die aus Diaminoanthrachinon dargestellten. Die erzielten Färbungen sind in allen Fällen von ganz hervorragender Echtheit. Von den zur Verwendung kommenden β,β-Halogenanthrachinonen ist die Darst. des *2,6-Dibromanthrachinons* bereits von WALTER TRITSCH beschrieben (Inaug.-Diss. „Über das 5-Methylnaphthanthrachinon u. dessen Derivate. Über die Diazotierung der Brom-1,5-diaminoanthrachinone", Zürich 1907, S. 51). In analoger Weise läßt sich das *2,7-Dibromanthrachinon* aus dem *1,8-Diaminoanthrachinon* gewinnen; dasselbe unterscheidet sich von dem 2,6-Derivat durch größere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. — Die analogen Chlorderivate kann man aus den betreffenden Diaminoanthrachinonen durch Ersatz der Aminogruppen durch Chlor mit Hilfe der SANDMEYERschen Rk. darstellen. Sie sind wie die Bromderivate hellgelb und lösen sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe. Das 2,7-Derivat ist auch hier in organ. Lösungsmitteln leichter l. als das 2,6-Derivat. *2,6-Dichloranthrachinon* schmilzt bei 280—282°, *2,7-Dichloranthrachinon* schmilzt bei 208—210°.

Kl. 22b. Nr. 197607 vom 10/2. 1904. [25/4. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 170108 vom 12/4. 1903; vgl. C. **1906**. II. 471.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von 1,5- und 1,8-Oxyanthrachinonsulfosäuren.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß der durch das Hauptpatent geschützte Prozeß in zwei Phasen verläuft, indem bei der Verschmelzung der Anthrachinon-α-sulfosäuren mit Erdalkalien zunächst in glatter Weise die *1,5-*, bezw. *1,8-Oxyanthrachinonsulfosäuren* entstehen, und daß sich die Rk. leicht bei dieser Zwischenstufe festhalten läßt, so daß die neuen wertvollen Oxysulfosäuren in technisch vorteilhafter Weise gewonnen werden können. Diese beiden neuen Oxyanthrachinonsulfosäuren (vgl. Pat. 197649, S. 1749) lassen sich leicht rein und in vorzüglicher Ausbeute gewinnen, wenn man in dem Verf. des Hauptpatents mildere Reaktionsbedingungen anwendet, bezw. den Prozeß im geeigneten Moment unterbricht und demgemäß beispielsweise bei niedrigeren Temperaturen arbeitet und auf alle Fälle die Rk. unterbricht, noch ehe oder wenn eben das Auftreten von Dioxyanthrachinonen beginnt. — Das *Natriumsalz der 1,5-Oxyanthrachinonsulfosäure* bildet gelbe, in k. W. zwl., in h. W. leichter und gelb l. Nadeln; durch Soda, Ammoniak oder Natronlauge wird die Farbe der wss. Lsg. orange. Das Natriumsalz ist in überschüssiger Natronlauge swl. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist orangegelb u. wird durch Borsäure nicht merklich verändert. Ungebeizte Wolle wird in saurem Bade in rein gelben Nuancen angefärbt. — Das *Natriumsalz der 1,8-Oxyanthrachinonsulfosäure* ist etwas l. in k. W., ll. in h. W. In Alkalien löst es sich orangerot, durch überschüssiges Natrium wird das neutrale Natriumsalz ausgefällt. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist rotgelb. Diese neuen Oxyanthrachinonsulfosäuren bilden wertvolle Ausgangsprodd. für die Darst. von Farbstoffen.

Kl. 22b. Nr. 198025 vom 23/6. 1907. [1/5. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von blauen Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe.* Behandelt man *Diaminodianthrachinonylamin* [erhältlich durch Reduktion des im Patent 186465 (vgl. C. **1907**. II. 866) beschriebenen Dinitrodianthrachinonylamins z. B. mit verdünnter Schwefelnatriumlsg.], in welchem sich mindestens eine Amidogruppe in Orthostellung zu einem Carbonyl befindet, mit *Essigsäureanhydrid* oder *Eisessig* in Ggw. von konz. oder rauchender Schwefelsäure, so erhält man einen Farbstoff, welcher Baumwolle in der Hydrosulfitküpe in klaren blauen Tönen anfärbt.

Denselben Farbstoff erhält man, wenn man den im Pat. 186465 beschriebenen Farbstoff, welcher im wesentlichen ein in Orthostellung zu einem Carbonyl amidiertes *Indanthren* ist, der gleichen Behandlung unterwirft. Auch der in dem Pat. 158287, Beispiel III. (vgl. C. **1905**. I. 843), beschriebene *grüne Küpenfarbstoff* aus *1,4'-Diamino-2,3'-dibromanthrachinon*, welcher als ein *Diaminodibromindanthren* anzusprechen sein dürfte, liefert auf diese Weise einen neuen blauen Küpenfarbstoff. Es handelt sich hierbei um ein generelles Verf., indem sämtliche Anthrachinonderivate, welche aus zwei durch eine oder zwei Imidgruppen verbundenen Anthrachinonkernen bestehen und zum mindesten noch eine Amino- oder monosubstituierte Aminogruppe in Orthostellung zu einem Carbonyl der Anthrachinonreste besitzen, dafür verwendbar sind. Der so aus Diaminodianthrachinonylamin erhaltene, aus Nitrobenzol oder Chinolin umkrystallisierte Farbstoff ist unl. in W. und in Alkalien, swl. in A., Eg., Aceton, l. in sd. Nitrobenzol, Chinolin. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist rein smaragdgrün. Aus alkal. Hydrosulfitlsg. färbt er Baumwolle in echten, reinblauen Tönen an. Der aus dem grünen Küpenfarbstoff des Pat. 158287 erhaltene Farbstoff ist wl. in A., Eg., l. in sd. Nitrobenzol, Chinolin. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist grün.

Kl. 22d. Nr. **198026** vom 8/2. 1907. [1/5. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 196753 vom 18/1. 1907; vgl. S. 1437.)

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung olivgelber Sulfinfarbstoffe.* Die Farbstoffe des Hauptpatentes können nun auch in der Weise erhalten werden, daß man, statt die Bestandteile der Schmelze m-Toluylendiamin, p-Phenylendiamin und Schwefel zugleich zu erhitzen, zuerst *Thiotoluylendiamin* erzeugt, dieses weiter mit *p-Phenylendiamin* erhitzt, und die so erhaltenen unl. Körper durch Behandlung mit konz. Lsgg. von Schwefelalkalien oder Ätzalkalien in l. Form überführt. Die Thiotoluylendiamine entstehen beim Erhitzen von m-Toluylendiamin und Schwefel und werden am besten nach den in den Patenten 139430 u. 152595 (vgl. C. **1903**. I. 608 u. **1904**. II. 274) angegebenen Vorschriften erhalten.

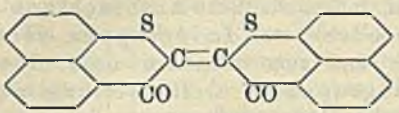
Kl. 22d. Nr. **198049** vom 17/4. 1907. [2/5. 1908].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß aus den *Sulfosäuren des Naphthalins* sich *Schwefelfarbstoffe* herstellen lassen, wenn man dieselben nicht, wie bisher bekannt, mit Polysulfid, sondern mit *Einfach-Schwefelnatrium* auf höhere Temperatur erhitzt. So kann das aus der *1,3,6-Naphthalintrisulfosäure* erhaltene Prod. direkt zum Färben verwendet werden und erzeugt auf Baumwolle in schwefelnatrium- und salzhaltiger Flotte bronzefarbene Töne. Farbstoffe von ähnlichen Eigenschaften und ähnlicher Nuance entstehen, wenn anstatt der 1,3,6-Naphthalintrisulfosäure andere Naphthalinsulfosäuren, wie z. B. *2,7-Naphthalindisulfosäure*, *1,5-Naphthalindisulfosäure*, *β-* oder *α-Naphthalinmonosulfosäure* mit Schwefelnatrium verschmolzen werden.

Kl. 22e. Nr. **198050** vom 31/1. 1907. [2/5. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von blauen Küpenfarbstoffen.* Zu neuen blauen Küpenfarbstoffen gelangt man nun, wenn man die aus *1-Aminonaphthalin-8-carbonsäure* oder deren Derivaten erhältlichen *Naphthylthioglykol-peri-carbonsäuren* (in h. W. gut l., kleine, fast farblose Blättchen, sintern bei 170°, F. 175—176°) entweder der Alkalischmelze unterwirft und die Lsg. der Schmelze mit oxydierenden Mitteln behandelt, oder mit

Essigsäureanhydrid kocht u. nach dem Behandeln mit Ätzalkali die erhaltene Lsg. mit oxydierenden Mitteln behandelt, oder mit *Nitrokohlenwasserstoffen* oder *Schwefel* mit oder ohne Zusatz indifferenter Mittel erhitzt, oder mit *Bisulfiten* oder *Thiosulfaten* auf höhere Temperaturen erhitzt. Die neuen Körper sind Repräsentanten einer neuen Klasse von chemischen Verbb., in denen ein cyclischer schwefelhaltiger, sechsgliedriger Atomkomplex enthalten ist. Es liegt ihm vermutlich die nebenstehende Konstitution zugrunde. Zur Gewinnung des Farbstoffs aus der Schmelze gibt man sie nach dem Erkalten in W., worin sie sich mit intensiv gelber Farbe löst. In dieser Schmelze ist eine neue Carbonsäure enthalten, die durch Salzsäure in Form brauner Flocken gefällt wird, u. die beim Kochen mit W. Kohlensäure abspaltet unter B. einer mit Wasserdampf schwer flüchtigen u. sich an der Luft blau färbenden Verb. Jene Carbonsäure und die letzterwähnte Verb. stehen vermutlich zu der Naphthylthioglykol-peri-carbonsäure in derselben Beziehung wie 3-Oxy-(1-)thionaphten-2-carbonsäure u. 3-Oxy-(1-)thionaphthen zu Phenylthioglykol-o-carbonsäure. Zur Gewinnung des Farbstoffs aus der Lsg. der Schmelze leitet man Luft ein; er scheidet sich in blauen Flocken ab, die abfiltriert und getrocknet ein blauschwarzes Pulver bilden; der Farbstoff löst sich in Chlf. und Eg. mit violettblauer, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Er färbt Baumwolle aus der Küpe in blauen Nuancen. An Stelle des Luftsauerstoffs können andere Oxydationsmittel, z. B. Eisenchlorid, Ferricyankalium, verwendet werden.



Kl. 22e. Nr. 198051 vom 26/3. 1907. [2/5. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 191097 vom 18/10. 1906; vgl. C. **1907.** II. 2095.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung rotbrauner bis brauner Küpenfarbstoffe.* Durch das franz. Zusatzpatent 7342/362876 u. das Pat. 191097 (vgl. C. **1907.** II. 2095) ist die Herst. einer Reihe roter Küpenfarbstoffe geschützt, die durch *Kondensation* von *Isatin*, seinen Homologen und Derivaten mit *Phenylthioglykol-o-carbonsäure*, bezw. *3-Oxy-(1-)thionaphthen*, sowie durch Halogenisierung dieser Kondensationsprodd. entstehen u. wertvolle, durch hervorragende Echtheitseigenschaften ausgezeichnete Farbstoffe sind. Es wurde nun gefunden, daß durch Einw. von *Antimonpentachlorid* auf diese Farbstoffe in Ggw. eines indifferenten Lösungsmittels, vorzugsweise Nitrobenzol, neue Küpenfarbstoffe erhalten werden, die sich von den Ausgangsmaterialien durch eine weit braunstichigere Nuance unterscheiden. So liefert z. B. die Einw. von Antimonpentachlorid auf das Kondensationsprod. aus Phenylthioglykol-o-carbonsäure, bezw. 3-Oxyl-(1-)thionaphthen und Isatin u. Anwendung von Nitrobenzol als Lösungsmittel einen chlorierten Farbstoff, der sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe l.; aus der Lsg. fällt W. den Farbstoff in Form rotbrauner Flocken wieder aus. Rauchende Schwefelsäure l. mit blauroter Farbe und beim Verdünnen mit W. geht die entstandene Sulfosäure mit rotbrauner Farbe in Lsg. Bzl. l. auch in der Hitze nur spurenweise mit braunroter Farbe, ebenso Nitrobenzol mit blaustichig braunroter Farbe. Aus der Küpe färbt er ungebeizte Baumwollfaser in braunen Nuancen an, die sich durch hervorragende Echtheitseigenschaften auszeichnen. Das *Dibromderivat* des Kondensationsprod. aus Phenylthioglykol-o-carbonsäure, bezw. 3-Oxy-(1-)thionaphthen u. Isatin liefert bei gleicher Behandlung ein *Chlorbromderivat.* Dasselbe bildet glänzende, verfilzte, rotbraune Nädelchen, welche sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe l., aus der Lsg. fällt W. den Farbstoff in Form leuchtend roter Flocken wieder aus. Rauchende Schwefelsäure löst mit rotvioletter Farbe, die beim kurzen Erwärmen in rotbraun übergeht, in Bzl. ist

der neue Farbstoff auch in der Hitze nur swl. mit rosaroter Farbe, in Nitrobenzol in der Wärme ll. mit leuchtend roter Farbe. Aus den alkal. Küpen wird Baumwolle in lebhaften, rotbraunen Nuancen angefärbt, die sich durch hervorragende Chlor- und Lichtechtheit sowie gute Waschechtheit auszeichnen.

Kl. 23a. Nr. 197725 vom 16/9. 1906. [23/4. 1908].

Eugen Berliner, Moskau, *Verfahren zur Extraktion von Fetten, Ölen u. dgl.* Bisher ging die Entwässerung der Rohmaterialien bei der Entfettung mittels flüchtiger, niedrig sd. Lösungsmittel wie *Benzin* selbst vor sich, was zu Übelständen Veranlassung gibt. Diese sollen nun dadurch vermieden werden, daß die zu entfettenden Rohmaterialien vor der Extraktion in demselben Fett, Öl o. dgl., welches extrahiert werden soll, so lange erhitzt werden, bis das W. völlig ausgetrieben ist, worauf die Gewinnung des Fettes durch Extraktion mittels eines flüchtigen Lösungsmittels und die Entfernung des letzteren aus dem Fett und dem entfetteten Rohmaterial in bekannter Weise erfolgt.

Kl. 23c. Nr. 197400 vom 16/9. 1905. [22/4. 1908].

Carl Heinrich Meyer, Naunhof b. Leipzig, *Verfahren zur Herstellung einer in Kohlenwasserstoffen, festen Ölen, Alkohol u. dgl. löslichen Seife aus sulfuriertem Ricinusöl.* Eine in KW-stoffen, wie Bzn., Bzl., Mineralölen etc., ferner in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Chlf., Chlorhydrinen, Ä., A., Aceton, ferner in Ölen, wie Olivenöl, Baumwollsaatöl etc. l., neutral reagierende, ölige Seife wird nun erhalten, wenn man sulfuriertes Ricinusöl mit Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur in der Weise neutralisiert, daß die entstandene Seife nicht wesentlich über oder unter 2,5% Na_2O oder die äquivalente Menge anderer Basen enthält, und bei allmählich gesteigerter Temperatur bis auf 130° erhitzt. Diese Seife l. sich in W. zunächst klar, dann milchig und schäumt stark.

Kl. 29b. Nr. 197401 vom 10/7. 1906. [21/4. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 175421 vom 30/4. 1902; vgl. C. **1906**. II. 1591.)

Ernst Friedrich Bernhardt, Leisnig i. S., *Apparat zur Gewinnung von Pottaschelösung aus roher Wolle.* Bei den Apparaten gemäß den Patenten 175421 und 177520 (vgl. C. **1906**. II. 1591 und **1907**. I. 79) wird nun noch der stetige Verlauf der Laugenströmung von einem Behälter zum anderen, der namentlich bei Inbetrieb- und bei Außerbetriebsetzung der Maschine infolge der Eigenschaft der Wolle, eine gewisse Flüssigkeitsmenge aufzusaugen und eine Zeit festzuhalten, leicht gestört wird, gesichert.

Kl. 30h. Nr. 197662 vom 8/2. 1907. [23/4. 1908].

J. Lifschütz, Bremen, *Verfahren zur Herstellung von wasserbindenden Kohlenwasserstoffen.* Zur Herst. von wasserbindenden KW-stoffen, vorzüglich *Vaselin*, wird z. B. dieses mit Sauerstoff abgebenden Substanzen, wie *Permanganat*, *Chromaten* u. dgl., besonders aber mit *Chlorsäuren* oder mit *Chloraten* in saurer Lösung behandelt. Das so erhaltene Prod. ist orange- bis hellbraungelb, von steiferer Konsistenz als das ursprüngliche Prod. und nimmt beim Verkneten mit W. leicht 250—300% desselben auf. Die Gemische mit W. sehen ei- bis goldgelb aus u. sind wesentlich wertvoller für medizinische und kosmetische Zwecke als die gewöhnliche Vaseline.

Kl. 32b. Nr. 197663 vom 23/2. 1907. [22/4. 1908].

Otto Sackur, Breslau, *Verfahren zur Herstellung von dunkelgefärbtem, für aktinisches Licht undurchlässigem Glase.* Das Verf. besteht darin, daß man Glas mit

einem Gemisch von *Silbersulfid* und *Silbersulfat*, bezw. Mischungen, die diese Verbb. enthalten, auf 400—450° erhitzt (*lasiert*); es tritt hierbei vermutlich die Reaktion: $Ag_2S + Ag_2SO_4 = 4Ag + 2SO_2$ ein; das freigewordene Silber wird zum Teil vom Glase aufgenommen u. färbt dieses je nach der Temperatur u. der Erhitzungsdauer hell- bis dunkelbraun.

Kl. 39b. Nr. 197874 vom 24/6. 1904. [2/5. 1908].

Hugo Karle, Seckenheim b. Mannheim, *Verfahren zur Herstellung von Kunstleder.* Das Verf. bezweckt, die *Balata* für die Kunstlederfabrikation nutzbar zu machen, indem man sie mit einem zweifachen faserigen Vließ (Baumwollvließ eventuell mit tierischen Fasern durchsetzt) vereinigt. Zu dem Zweck wird die Balata durch Kochen in W. vorbereitet und nach dem Auswalzen in dünne Schichten mit Hilfe eines Lösungsmittels, z. B. Bzl., in der Wärme zu einer dickflüssigen M. hergerichtet, welche als Bindemittel zwischen Vließe aus Pflanzenfasern eingebracht und mit diesen zusammen, die Vließe von innen nach außen durchdringend, durch Pressen innig verbunden wird.

Kl. 42i. Nr. 197664 vom 3/5. 1907. [24/4. 1908].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität der brit. Patentanm. vom 1/10. 1906 gewährt.)

John Kiell u. Albert Archie Stow, London, *Vorrichtung zur Erhaltung einer bestimmten Temperatur für physikalische und chemische, insbesondere aber physiologische und bakteriologische Untersuchungen.* Die diesem Zweck bisher dienenden Vorrichtungen mußten zur Beobachtung der in Untersuchung begriffenen Präparate häufig geöffnet und geschlossen werden, wodurch die Präparate durch Eintritt der kälteren Außenluft in das Innere des App. für die Untersuchung nachteiligen Temperaturschwankungen unterworfen werden. Dies wird nun dadurch vermieden, daß die die zu untersuchenden Präparate enthaltenden Untersuchungsgläser, die sogenannten *Eprouvetten*, in den Apparat durchziehenden, an einem Ende offenen Röhren gelagert werden, welche Röhren von einer durch ein beliebiges Mittel auf die gewünschte Temperatur, z. B. auf 37° erwärmten Fl. umspült werden.

Kl. 42i. Nr. 197450 vom 1/6. 1907. [22/4. 1908].

Chemisches Laboratorium für Tonindustrie und Tonindustrie-Zeitung H. Seger & E. Cramer, G. m. b. H., Berlin, *Keramische Schmelzkörper zur Temperaturbestimmung.* Um die bekannten *Segerkegel* die Schmelztemperatur schneller anzeigend zu machen und auch für niedrigere Temperaturen verwendbar zu machen, werden dieselben nun hohl mit gleich starken Wandungen ausgebildet.

Kl. 42i. Nr. 197698 vom 1/6. 1907. [25/4. 1908].

Chemisches Laboratorium für Tonindustrie und Tonindustrie-Zeitung, H. Seger & E. Cramer, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Messung hoher Temperaturen mit Hilfe keramischer Schmelzkörper (sogenannter Segerkegel).* Die bisher zu dem genannten Zweck benutzten *Segerkegel* bestehen aus Gemischen der für die keramische Industrie in Betracht kommenden Mineralien und Silicate, die beim Erhitzen aufeinander einwirken, so daß ein allmähliches Schmelzen der M. in dem Maße eintritt, wie sich die B. der neuen Verbb. vollzieht. Von Einfluß auf die Geschwindigkeit des Schmelzens ist die Höhe des F. der in den einzelnen Kegeln enthaltenen Stoffe, die Feinheit der Mahlung der Rohstoffe, die nahe Aneinanderlagerung der einzelnen Teilchen u. die Zeitdauer der Erhitzung. Um nun aber *plötzlich schmelzende Segerkegel* zu haben, wird nun die M. der Segerkegel zu-

nächst geschmolzen und dann zu Kegeln geformt, so daß alle die Momente, welche das allmähliche Schmelzen verursachen, ausgeschaltet sind. Da bekanntlich Silicatschmelzen einen einheitlichen F. haben, so ist beim Wiederschmelzen derselben keine chemische Arbeit mehr zu leisten u. hierdurch das rasche Schmelzen gesichert.

Kl. 42i. Nr. 197594 vom 11/1. 1907. [27/4. 1908].

Johann Weber, Darmstadt, *Vorrichtung zur Abführung von Gasen aus Gasuntersuchungsapparaten.* Diese Vorrichtung zur Abführung von Gasen aus Gasuntersuchungsapparaten ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Flüssigkeitsbehälter eine mit einer Abschlußflüssigkeit versehene Vorrichtung in Bewegung setzt, wodurch ein Gasabführungsrohr, durch welches die verbrauchten Gase nach Beendigung der Analyse entweichen können, abwechselnd geöffnet und geschlossen wird.

Kl. 78b. Nr. 197865 vom 19/8. 1905. [30/4. 1908].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Tunkmassen für Zündhölzer.* Alle Tunkmassen, welche neben chlorsaurem Kalium die verschiedenen Modifikationen des Phosphors, wie amorphen Phosphor, hellroten (SCHENKschen) Phosphor etc., sowie die verschiedenen Schwefelverbb. des Phosphors, wie Phosphorsesquisulfid, -pentasulfid, -trisulfid etc., enthalten, sind explosiv; dies soll nun durch einen Zusatz von *Salzen der Polythionsäuren und Sulfopolythionsäuren* vermieden werden; *Tunkmassen* nach der neuen Vorschrift bestehen z. B. aus 9% amorphem Phosphor, 30% Sulfocuprobariumpolythionat, 36% chlorsaurem Kalium und 25% Leim oder aus 8% Phosphorsesquisulfid, 31% Sulfocuprobariumpolythionat, 36% chlorsaurem Kalium und 25% Leim.

Kl. 78c. Nr. 197404 vom 4/3. 1905. [21/4. 1908].

Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Aktien-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung nitroglycerinhaltiger Sprengstoffe.* Um die genannten Sprengstoffe weniger leicht gefrierbar zu machen, erhalten sie nur an Stelle des hierzu bereits verwendeten Dinitromonochlorhydrins einen Zusatz von *Mononitrodichlorhydrin*, wodurch der Sprengstoff weniger brisant, aber wettersicherer wird. Das Mononitrodichlorhydrin wird erhalten, indem man *Dichlorhydrin* in 48%ig. Salpetersäure löst u. das gebildete Nitrodichlorhydrin durch W. ausfällt; auch kann man 100 Teile Dichlorhydrin in ein Gemisch von 75 Teilen 48%ig. Salpetersäure u. 100 Teilen 66%ig. Schwefelsäure eintragen u. wie vorstehend verfahren. Das Mononitrodichlorhydrin ist eine farblose Fl., D^{15}. 1,459; es wird in Mengen von 15—20% vom Gewicht des Nitroglycerins den Sprengstoffen zugesetzt u. ist weniger gefährlich bei der Handhabung als das Dinitromonochlorhydrin. Man kann es den fertigen Sprengstoffen zusetzen oder auch gleich Nitrodichlorhydrin enthaltendes Nitroglycerin auf Sprengstoffe verarbeiten.

Kl. 85c. Nr. 197587 vom 14/11. 1905. [21/4. 1908].

Friedrich Harm, Breslau, *Verfahren zur Reinigung von Abwässern, insbesondere von Molkereiabwässern.* Die Reinigung dieser Abwässer, welche leicht zersetzbare *Eiweißstoffe*, wie auch besonders *Milchzucker*, *Milchsäure* oder deren Salze in größeren Mengen enthalten, geschieht dadurch, daß die Abwässer in k. oder erhitztem Zustande zunächst mit sauren *Silicaten*, z. B. *Rückstände der Alaunfabrikation*, u. nach einiger Zeit, während welcher der durch die Silicate erzeugte Nd. sich noch im Klärraum befindet, mit Kalk versetzt werden.

Bibliographie.

Caro, N., Die Stickstoff-Frage in Deutschland. Berlin 1908. 8. mit 62 Figuren. Mark 1,80.

Chénevean, C., Recherches sur les propriétés optiques de Solutions et des Corps dissous. Paris 1907. gr. in-8. 190 pg. av. 30 figures. Mark 7.

Chryssochroïdès, N., Fabrication des Huiles Minérales et leur emploi à l'éclairage et au chauffage. Paris 1908. 8. av. 70 figures. Mark 3,50.

Collin, E., Traité de Toxicologie végétale. Application du microscope à la recherche des poisons végétaux. Paris 1907. 8. 228 pg. av. 180 figures. Mark 5.

Dejonghe, G., Cours de Technologie Sucrière. Fabrication du sucre de betterave et du sucre de canne; raffinage des sucres. Paris 1907. 4. 240 pg. (autographiées) av. figures. Mark 10,50.

Escard, J., Fabrication électrochimique de l'Acide nitrique à l'aide des éléments de l'air. Paris 1907. 8. 32 pg. av. 17 figures. Mark 1,80.

Fischer, E., Organische Synthese und Biologie. Berlin 1908. 8. Mark 1.

Flusin, G., Du rôle chimique de la membrane dans les Phénomènes osmotiques. Grenoble 1907. gr. in-8. 175 pg. av. 1 planche. Mark 6,40.

Francis, F., and **Brickdale, J. M. F.**, Chemical Basis of Pharmacology. London 1908. 8. 384 pg. cloth. Mark 14,50.

Gérard, E., et **Bonn, A.**, Traité pratique des Denrées Alimentaires. Paris 1908. 8. 605 pg. av. 42 figures.

Hübl, A. v., Theorie und Praxis der Farbenphotographie mit Autochromplatten. Halle 1908. 8. VII und 57 SS. mit 5 Figuren. Mark 2.

Lancelot, J., Purification des Eaux par l'Ozone. Lyon 1906. gr. in-8. 55 pg.

Meyerson, E., Identité et réalité. Paris 1908. 8. VIII und 432 pg.

de Mecomble, C., Utilization des Gaz de haut-fourneau. Paris (Métallurgie) 1907. 4. 144 pg. av. 20 figures. Mark 4,50.

Nasini, R., La Chimica fisica, il suo passato, quello che è e quello che si propone. Padova 1907. 8. 90 pg. Mark 2,50.

Paxmann, H., Übersichtskarte der Kaliunternehmungen nach dem Stande vom Sommer 1907. Halle 1908. 1 Karte in-gr. fol. mit Text (32 pg.) in-Lex. 8. Mark 10.

Pécheux, H., Les Textiles, les Tissus, le Papier. Paris 1907. 12. 96 pg. av. figures. cart. Mark 4.

Pellet, L., et **Métillon, P.**, Vade-mecum de Sucrerie. Recueil de problèmes et tables pratiques. Paris 1907. 8. 191 pg. Mark 4,80.

Perona, V., L'Acido cianidrico nel Regno vegetale e Glucosidi cianogenetici scoperti e studiati nell' ultimo decennio. Torino 1907. 12. 17 pg.

Roscoe, H. E., and **Schorlemmer, C.**, Treatise on Chemistry. New edition, revised by **H. E. Roscoe** and **A. Harden**. Volume II: Metals. London 1908. roy. 8. 1452 pg. cloth. Mark 31.

Vol. I: Non-metallic Elements. 1905. 944 pg. with 217 fig. cloth. Mark 21.

Seiler, C., Über die außergewöhnlichen Silberverluste bei der Aufbereitung von silberhaltigem Bleiglanz u. ihre Verringerung auf mechanischem Wege. Aachen 1906. 8. 52 SS. mit 4 Tabellen und Figuren.

Spica, P., Chimica Medico-farmaceutica e Tossicologica. Volume II: Chimica organica. Parte 1. Feltre 1908. 8. VIII e 925 pg. Mark 17.

Schluſs der Redaktion: den 27. April 1908.