

# Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II.

Nr. 22.

2. Dezember.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Tammann, *Über den Wärmehalt von Zweistoffsystemen*. Zur Darst. der Abhängigkeit des Wärmehalts binärer Mischungen von ihrer Konzentration und Temp. zeichnet man zuerst das Zustandsdiagramm (cf. Vf., Ztschr. f. anorg. Ch. 37. 303; 45. 24; 47. 289; C. 1903. II. 1355; 1905. I. 1634; 1906. I. 79) auf der Konzentration-Temperatur-Ebene, errichtet auf dieser Ebene Lote, deren Längen dem Wärmehalt der Masseneinheit bei konstantem Druck proportional sind, und legt durch die Endpunkte der Lote Flächen (die Isobaren des Wärmehalts). — Die Flächen des Wärmehalts der fl. Mischungen, der Gemenge von Fl. mit einer Krystallart, der Gemenge von Fl. mit zwei Krystallarten und die Flächen vollständig krystallisierter Konglomerate schneiden sich in räumlichen Kurven, deren Projektionen auf die Konzentration-Temperatur-Ebene die Gleichgewichtslinien auf dieser Ebene sind. Ein Schnitt senkrecht zur Konzentrationsachse gibt die Abhängigkeit des Wärmehalts von der Temp. für eine Mischung bestimmter Konzentration. Die Mischungswärme zweier Fl. ist im Vergleich zur Krystallisationswärme in der Regel zu vernachlässigen. Gleiches gilt nach SOMMERFELD (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband 13. 435; C. 1901. I. 759) für die Mischkrystalle. Sind die spezifischen Wärmen der beiden Komponenten verschieden und nahezu unabhängig von der Temp., so ist die Fläche des Wärmehalts sowohl für die völlig flüssigen Mischungen, als auch (wenn nach KOPP der Wärmehalt einer krystallisierten Verb. gleich dem Wärmehalt der in ihr enthaltenen Komponenten ist) für die vollständig krystallisierten Konglomerate ein hyperbolisches Paraboloid; der Neigungswinkel der Isobare gegen die Temperaturachse ist (nicht nur für Komponenten oder Verb., sondern sehr wahrscheinlich auch für Mischungen derselben) im fl. Gebiet stets größer als im krystallisierten.

Der Wärmehalt von Gemengen einer Krystallart mit Fl. (Flächen monovarianten Gleichgewichts) ändert sich bei konstanter Temp. linear mit der Gesamtsumme vom Wärmehalt des Krystalls bis zum Wärmehalt der Fl. allein. Die Flächen nonvarianten Gleichgewichts endlich sind ebene Dreiecke, senkrecht zur Temperaturachse. — Vf. beschreibt dann an der Hand von Abbildungen der verschiedenen Raummodelle die einzelnen Haupttypen. Die Werte der diskontinuierlichen Änderungen des Wärmehalts können experimentell leicht durch Aufnahme von Abkühlungskurven bestimmt werden, da die Werte für die Zeitdauer der gefundenen Haltepunkte den diskontinuierlichen Änderungen des Wärmehalts proportional sind. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 129—40. 16/6.) GROSCHUFF.

J. J. Van Laar, *Die Schmelz- oder Erstarrungskurven bei binären Systemen, wenn die feste Phase ein Gemisch (amorphe feste Lösung oder Mischkrystalle) der beiden Komponenten ist*. Erster Teil. Rein mathematische Erörterungen, in welchen Vf. frühere Abhandlungen (Vers. Akad. Amsterdam, 21. Juli 1903, S. 169; 12. November 1903, S. 494; 10. Februar 1904, S. 716; Proc. Akad. Amsterdam,

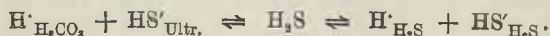
27. August 1903, S. 151; 25. November 1903, S. 244; 25. Februar 1904, S. 518; Arch. TEYLER [2] 8. Cinq. partie. 1) über die möglichen Gestalten der Schmelzkurve bei binären Gemischen von isomorphen Substanzen zusammenfaßt und erweitert. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 216—53. 16/6.) GROSCHUFF.

J. J. Van Laar, *Die Schmelz- oder Erstarrungskurven bei binären Systemen, wenn die feste Phase ein Gemisch (amorphe feste Lösung oder Mischkrystalle) der beiden Komponenten ist.* Zweiter Teil. Vf. diskutiert als Spezialfälle seiner mathematischen Entw. im ersten Teil (s. vorst. Ref.) die idealen Schmelzkurven (völlige Mischbarkeit im festen Zustand), das Auftreten zweier fl. Phasen, das von DE VISSER (Rec. trav. chim. Pays-Bas 1898. 182 u. 346; C. 98. II. 176; 99. I. 182) für die Gemische von Stearin- und Palmitinsäure aufgestellte Schmelzdiagramm, die Schmelzkurven bei optischen Isomeren, bei fl. Krystallen. In einer Nachschrift zeigt Vf., daß der von TAMMANN (vgl. die vorsteh. Ref.) als richtig angenommene Satz von SOMMERFELDT (die Mischungswärme kann gegenüber der Schmelzwärme vernachlässigt werden) bei Systemen, wo die Komponenten sich aus der Schmelze in fast ungemischtem Zustand ausscheiden, in dem labilen Teil unterhalb des eutektischen Punktes nicht gilt. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 257—97. 15/9.) GROSCHUFF.

J. D. Van der Waals, *Beiträge zur Theorie der binären Mischungen.* (Vgl. Die Kontinuität des gasförmigen und fl. Zustandes, II., Leipzig, 1900.) Vf. gibt ausführliche, rein mathematische Betrachtungen über die *Faltung der  $\psi$ -Fläche* und ihre verschiedenen Formen. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 13. 17—90. 199—259.) GROSCHUFF.

Ph. Kohnstamm, *Gleichgewichte in binären Systemen.* Vf. diskutiert rein mathematisch die Form der *Dreiphasenkurve fest-flüssig-gasförmig* (sie zeigt ein Maximum des Druckes [cf. ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte, II., S. 331] und gleichzeitig ein Maximum der Temp. [SMITS, Ztschr. f. physik. Ch. 52. 498; C. 1906. I. 887] nur unter bestimmten Annahmen bezüglich der Größe der Differenz des Flüchtigkeitsgrades der beiden Komponenten) und die Formen der Kurven für die meta- und instabilen Gleichgewichte fest-flüssig in den Figuren  $T_x$  (VAN DER WAALS, Versl. Akad. Amsterdam 14. 185 [1905]),  $v_x$  und  $p_x$  (SMITS, l. c.). (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 13. 291—315.) GROSCHUFF.

Bohdan von Szyszkowski, *Experimentelle und thermodynamische Studien über Neutralsalzwirkung.* Jedes Ultramarin wird durch Kohlensäure unter Entw. von Schwefelwasserstoff zersetzt. Da Ultramarin mit W. allein kein  $H_2S$  entwickelt, muß das Sulfid etwas l. sein. Es gilt das Gleichgewichtsschema:



Eine eingehende Diskussion führt zu der Gleichung:

$$\frac{C_{H \cdot (H_2CO_2)} \times C_{HS' (Ultr.)}}{C_{H \cdot (H_2S)}^2} = K;$$

da  $C_{HS' (Ultr.)}$  für alle Ursache, die seinen Wert zu vergrößern streben, konstant

ist, gilt  $\frac{C_{H \cdot (H_2CO_2)}}{C_{H \cdot (H_2S)}^2} = K'$ . Neutralsalze verstärken die *Dissoziation der Kohlensäure* (Ztschr. f. physik. Ch. 58. 419; C. 1907. I. 1304); das gleiche muß für  $H_2S$  gelten.  $K'$  muß also abnehmen, falls das Ultramarin statt in W. in Neutralsalz-

lsgg. gel. (suspendiert) wird. Die  $H_2S$ -Entw. hört auf, wenn  $K$  und  $K'$  unter einen Grenzwert  $K_0$  sinken. Dieser Wert der Salzkonzentration  $C_{K_0}$  gestattet einen Vergleich der Neutralsalzwirkg. verschiedener Salze ( $NaCl$ ,  $NaBr$ ,  $NaJ$ ,  $NaNO_3$ ,  $NaClO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $KJ$ ,  $KNO_3$ ,  $KClO_3$ ,  $K_2SO_4$ ,  $BaCl_2$ ). Als Reagens auf den  $H_2S$ , der mit der  $CO_2$  aus der Salzlsg. + Suspension entweicht, dient Bleipapier. Die Na-Salze üben eine viel stärkere Wrkg. aus als die entsprechenden K-Salze; Jodid wirkt stärker als Bromid, Bromid stärker als Chlorid. Die Neutralsalzwirkg. aller mit Na' verbundener Anionen wächst mit wachsendem Verbindungsgewicht. Die Salze  $NaJ$  und  $KNO_3$ , denen extreme Werte  $C_{K_0}$  zukommen, zeigen durch den Einfluß der nicht dissoziierten Anteile Abweichungen von strengen Gesetzen der Additivität. Die gleiche Wrkg. der Salze auf das System Ultramarin +  $H_2CO_3$  u. Methylorange +  $H_2CO_3$  ist eklatant. Zwischen der Löslichkeitsbeeinflussung der Salze auf  $CO_2$  in W. und der Neutralsalzwirkg. scheint kein engerer Zusammenhang zu bestehen.

In nichtwss. Lösungsmitteln sind die Verhältnisse zu kompliziert und einige in die Formeln eingehende Größen zu wenig bekannt, als daß eine Diskussion möglich wäre. Suspendiert man das Ultramarin in A., so tritt beim Einleiten von  $CO_2$  keine  $H_2S$ -Entw. auf. Die Grenze, wo eine solche wieder auftreten kann, ist eine ca. 10-n. A.-Lsg. Aus einem Vers. mit  $NaCl$  in einem W.-A.-Gemisch schließt der Vf., daß die Neutralsalzwirkg. ihren Charakter auch in alkoh. Lsgg. behält.

Der Vf. schlägt folgende Methode zur *Best. der chemischen Widerstandsfähigkeit des Ultramarins* vor: Ein Ultramarin bester Qualität soll, in einer 1,4-n.  $NaCl$ -Lsg. suspendiert, nach Durchleiten eines viertelstündigen, mäßig starken  $CO_2$ -Stromes keine  $H_2S$ -Entw. geben. Die Grenzkonzentrationen, zwischen denen  $H_2S$  auftritt oder nicht, sollen nach der vom Präparat geforderten Widerstandsfähigkeit angesetzt werden.

Die thermodynamische Theorie der Neutralsalzwirkg. wird nach PLANCK-JAHN entwickelt; sie läßt sich nicht kurz wiedergeben. Der Vf. gelang zu einer Formel, die die Wrkgg. des nicht dissoziierten Anteiles und der Ionen enthält. Die Ionen verstärken sicher den Dissoziationszustand des schwachen Elektrolyten  $H_2CO_3$  oder  $H_2S$ . Nimmt man an, daß der nicht dissoziierte Anteil die Wrkgg. der Ionen hemmen kann, so erklären sich die für  $NaJ$  und  $KNO_3$  gefundenen Abweichungen von der Additivität zwanglos. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 421—40. 21/7. [Mai.] Kiew. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

**Philip Blackman**, *Eine einfache Methode der Dampfdichtebestimmung. II. Teil.* (L. Teil s. S. 841.) Für die l. c. beschriebene DD.-Best. ist die Verwendung eines Heizmaterials von konstantem Kp. nicht erforderlich. Vf. legte für seine Verss. das zugeschmolzene Rohr in ein weiteres Verbrennungrohr und benutzte zum Heizen einen Verbrennungsofen; die Temp. wird an einem Thermometer abgelesen und etwa  $50^\circ$  höher gehalten als die Verdampfungstemp. des untersuchten Stoffes bei Atmosphärendruck beträgt. Nach 5 Minuten langem Erhitzen löscht man die Flammen, bedeckt die Rohre mit Asbest und überläßt sie 5 Min. sich selbst. Das Ablesen des Manometerstandes im h. Rohr geschieht am besten mittels eines Tast- oder Teilzirkels, dessen Schenkeldistanz auf einer mm-Skala gemessen wird. Es empfiehlt sich, bei jedem Vers. das geschlossene Ende des Manometerröhrchens abzuschneiden und nach der Reinigung letzteres neu zuzuschmelzen und zu füllen. — Vf. untersuchte organische und anorganische, feste u. fl. Stoffe, darunter Acetylchlorid,  $POCl_3$ ,  $PCl_3$ ,  $PCl_5$ ,  $Br_2$ , also auch Substanzen, die nicht ohne Einw. auf Hg sind; trotzdem funktionierte das Manometer gut. Damit nicht bei jedem Versuch das Rohr zugeschmolzen werden und dessen Inhalt bestimmt werden muß, schlägt Vf. ein (durch Figur veranschaulichtes) Rohr vor, dessen Verschuß durch



einen, innen weiteren konischen Schliff mit Stopfen gebildet wird; der innere Druck bewirkt dann ein dichtes Schließen des Stopfens. Das Volumen des Rohres wird ein für allemal bestimmt. — Die Ergebnisse der zahlreichen Verss. sind in Tabellen zusammengestellt. (Ztschr. f. physik. Ch. **63**, 635—39, 21/8. London. N. E. HACKNEY Technical Inst.)

JOST.

Julius Stieglitz, *Bemerkung über das Löslichkeitsprodukt*. Die Theorie des Löslichkeitsprod. ist von NERNST entwickelt worden. Für ein binäres Salz gilt

nach dem Massenwirkungsgesetz die Gleichung 1: 
$$\frac{c_{\text{pos. Ion}} \cdot c_{\text{neg. Ion}}}{c_{\text{Mol.}}} = \text{konst.}, \text{ u.}$$

in Gegenwart des festen Bodenkörpers muß 2.  $c_{\text{Mol.}} = \text{konst.}$ , daher muß auch  $c_{\text{pos. Ion}} \cdot c_{\text{neg. Ion}} = \text{konst.}$  sein. Nun ist aber bekanntlich für starke Elektrolyte Gleichung 1 keineswegs erfüllt, vielmehr wächst die linke Seite mit steigender Konzentration. Andererseits hat ARRHENIUS gefunden (Ztschr. f. physik. Ch. **31**, 197; C. **1900**, I. 275), daß bei Zusatz von gleichionigen Salzen die Konzentration des ungespaltenen Anteiles nicht konstant bleibt, sondern in konz. Lsgg. abnimmt, gerade so wie z. B. Gase eine Löslichkeitserniedrigung in Elektrolytlsgg. erleiden. Es wäre nun möglich, daß diese beiden Einflüsse sich kompensieren und das Löslichkeitsprod. konstant bleibt, ohne daß die beiden Gleichungen 1 und 2, die seine theoretische Begründung bilden, erfüllt sind. Dieses Resultat findet Vf. tatsächlich bestätigt. Zum Beweis dient eine Neuberechnung der Verss. von ARRHENIUS über die Löslichkeitsbeeinflussung von *fettsauren Silbersalzen* bei Ggw. der gleichionigen Na-Salze und die Verss. von NERNST über die Löslichkeit des *Silberacetats* in Ggw. von Silbernitrat u. Natriumacetat (Ztschr. f. physik. Ch. **4**, 372; C. **89**, II. 677, 898). (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 946—54, Juni. [2/4.] Univ. of Chicago.) SACKUR.

Charles Edward Fawcitt, *Viscositätsbestimmungen bei hohen Temperaturen*.

Nach dem kürzlich beschriebenen Verf. (Proc. Royal Soc. London **80**, Serie A. 290; C. **1908**, I. 1759) wurde die *Viscosität* einiger geschm. Salze u. Metalle bestimmt. Die Unters. des *Natriumnitrats*, *Kaliumnitrats*, *Natriumchlorids*, *Kaliumchlorids*, *Natriumbromids*, *Kaliumbromids* u. *Lithiumchlorids* erstreckt sich über ein größeres Temperaturintervall. Zum Vergleich der einzelnen Salze eignen sich am besten die bei F. oder den um eine gleiche Anzahl von Graden von F. entfernten Temp. gefundenen Werte. Hierbei ergibt sich, daß die K- u. Na-Salze fast die gleiche Viscosität haben. In keinem Fall ist die Viscosität größer als 0,03 (im absoluten Maßsystem), während W. bei 20° den Wert 0,01 besitzt. Ein Gemisch von KNO<sub>3</sub> und NaNO<sub>3</sub> zeigt bei der eutektischen Mischung ein Maximum der Viscosität. Die Viscosität nimmt mit steigender Temp. ab; der Temperaturkoeffizient ist ihrer Größe nahezu proportional. Metalle besitzen ebenfalls nur eine kleine Viscosität: *Blei* u. *Zinn* sind ca. dreimal, *Wismut* u. *Quecksilber* ca. zweimal so viscos wie W. Beim Abkühlen der geschm. Metalle läßt sich die Nähe des Erstarrungspunktes nicht durch eine vermehrte Zunahme der Viscosität erkennen; es erfolgt vielmehr erst im Moment des Festwerdens eine plötzliche und sehr große Veränderung. (Proceedings Chem. Soc. **24**, 146—47, 16/6.; Journ. Chem. Soc. London **93**, 1299 bis 1307, Juli. Glasgow. Univ.)

FRANZ.

Otto Brill und Clare de Brereton Evans, *Die Verwendung der Mikrowage zur Bestimmung elektrochemischer Äquivalente und zum Messen der Dichten fester Körper*. Vf. zeigen, daß man durch Elektrolyse von Metallsalzlsgg. mit  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$  mg Metallgehalt unter Anwendung der modifizierten *Mikrowage* zu genauen *Äquivalentgewichten* kommen kann; so wurde für Kupfer 31,95 u. für Antimon 40,9 gefunden.

(Um einen fest haftenden Nd. von Sb zu erhalten, setzt man zur salzsauren Lsg. von  $\text{SbCl}_3$  eine Spur Gelatine.) Dieses Verf. dürfte besonders für die sehr seltenen Metalle von Bedeutung sein. — Um mit sehr kleinen Mengen fester Körper *Dichte* best. ausführen zu können, ermittelt man durch mkr. Ausmessung eines Substanzteilchens dessen Volumen und wägt es dann auf der Mikrowage; die hierbei angewandten Substanzmengen betragen 0,5—3 mg. Gefunden wurde D.<sup>18</sup> für Zinn: 7,290; Natriumnitrat: 2,175; Kaliumferrocyanid: 1,723; Kupferformiat,  $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ : 1,812; Bariumchlorid +  $2\text{H}_2\text{O}$ : 3,090; Diphenylendisulfid, Tafeln aus A.: 1,706; 6-Nitro-m-xylydin, rhombische Krystalle aus A.: 1,33. (Proceedings Chem. Soc. 24. 185. 30/10.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1442—46. Juli. Univ. College. Chem. Lab.)

FRANZ.

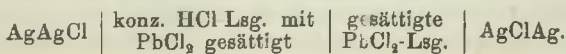
P. Henderson, *Zur Thermodynamik der Flüssigkeitsketten*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 59. 118; C. 1907. I. 1768.) Der Vf. hat eine Gleichung für die Potentialdifferenz zwischen zwei verd. Lsgg. beliebiger Elektrolyten abgeleitet, wobei ein kontinuierlicher Übergang von der einen zur anderen Lsg. angenommen war. Die Berechnungsweise wird verteidigt und vervollständigt, indem sie auf unvollständig dissoziierte Lsgg. ausgedehnt wird. Man braucht bei der Betrachtung von Konzentrationsketten über die Gestalt des Verdünnungsgesetzes keine bestimmten Annahmen zu machen; die von NERNST angegebene Formel setzt nur voraus, daß  $\alpha = \frac{A}{A_\infty}$  ist. Für die Flüssigkeitsketten ist die einfache Formel nicht streng richtig, weil der Dissoziationsgrad nicht streng linear mit der Konzentration variiert; doch ist die Abweichung für verd. Lsgg. binärer Elektrolyte klein; enthalten die Ketten mehrwertige Ionen, so ist eine genaue Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung nur bei weitgehender Dissoziation zu erwarten.

Es werden zunächst Ketten von folgender Art gemessen:  $\text{Hg}$ ,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  0,01 n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  | 0,01-n.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  |  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Hg}$ .  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  werden in 0,1 bis 0,01-n. Lsgg. untersucht. Da die Dissoziationsgrade sehr verschieden sind, ist die einfache Formel  $E = \frac{RT}{F} \ln \frac{u_1 + 2v}{u_2 + 2v}$  nicht zu benutzen, sondern muß die allgemeine Gleichung des Vfs. angewendet werden. Das *Leitvermögen von Ammonsulfat* wird bestimmt. Bei allen 0,1-n. Lsgg. ergeben sich kleinere Werte, als die Formel verlangt, weil der Dissoziationsgrad zu sehr zurückgeht. Von 0,01-n. Lsgg. ab wird die Löslichkeit des  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  schon merklich; die gemessenen Werte geben kein Maß mehr für das Flüssigkeitspotential. Zwischen 0,1 und 0,01-n. Lsgg. ist die Übereinstimmung zwischen den gefundenen u. den berechneten Werten gut.

Eine zweite Messungsreihe wird mit 0,1-n. Lsgg. der Chloride von Ba, Ca, Sr, Mg, Cu, Cd, Zn zwischen Kalomelektroden ausgeführt. Die Übereinstimmung mit der Theorie ist gut, die zu messenden Werte sind außer beim  $\text{CdCl}_2$ , wo Komplexbildung statthat, sehr klein.

Ein Gegeneinanderschalten von ein- und zweiwertigen Chloriden gibt namentlich mit HCl sehr gute Werte, bei den weniger beweglichen Kationen ist die Übereinstimmung mit der Theorie naturgemäß etwas schlechter. Schaltet man einwertige Chloride gegeneinander, so ist die Übereinstimmung durchweg gut.

Für konz. Lsgg. kann man die EMK. von Konzentrationsketten nur nach HELMHOLTZ berechnen. Partialdrucke von gel. Elektrolyten über der Lsg. liegen nur für HCl bei 30° vor (DOLEZALEK, Ztschr. f. physik. Ch. 26. 321; C. 98. II. 327). Um die Werte auszunutzen, mißt der Vf. folgende Kette:



In einer zweiten Kette wird die gesättigte  $\text{PbCl}_2$ -Lsg. durch eine 5-n.  $\text{HCl}$ -Lsg. ersetzt. Bedeutet  $\pi_0$  den  $\text{HCl}$ -Partialdruck über dieser Lsg.,  $\pi_1$  denjenigen über der konzentrierteren Lsg.,  $n$  die Überföhrungszahl der  $\text{HCl}$ , so ist:

$$E_1 - E_0 = \frac{RT}{F} (1-n) \ln \frac{\pi_1}{\pi_0}.$$

Die so berechneten Werte werden zu der gemessenen EMK. der Kette mit 5-n.  $\text{HCl}$  addiert, um die Flüssigkeitspotentiale zu erhalten. Die Überföhrungszahlen einer ca. 6- u. ca. 8-n.  $\text{HCl}$  bei  $30^\circ$  werden bestimmt (0,17). Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist bei den EMK. gut.

Die nach der allgemeinen Gleichung des Vf. berechneten Werte für die Flüssigkeitspotentiale stellen für die Praxis eine ausreichende Annäherung dar. Die Gleichung des Vfs. ist weit handlicher als die PLANCKSche Gleichung u. kann als Annäherungsformel auch benutzt werden, wo die Übergangsschicht nicht durch reine Mischung hergestellt ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 325—45. 30/6.) W. A. ROTH-Greifswald.

Lawrence J. Henderson, *Eine graphische Darstellung der Gleichgewichte zwischen Säuren und Basen in Lösungen*. Man kann sich über die Konzentration an  $\text{H}^+$ - u.  $\text{OH}^-$ -Ionen, die in Lsgg. von schwachen SS. oder Basen in Ggw. ihrer Salze bestehen, sehr bequem durch Zeichnung von geeigneten Diagrammen orientieren. Die Konzentration der ungespaltenen S. ist nahe gleich der Gesamtkonzentration, die des freien Anions gleich der Konzentration des Salzes, multipliziert mit dem Dissoziationsgrad  $\gamma$  zu setzen. Auf diese Weise erhält man nach dem Massenwirkungsgesetz  $\text{H}^+ = \frac{k}{\gamma} \cdot \frac{\text{HA}}{\text{NaA}}$ . Als Ordinate trägt man in einem Diagramm die Werte von  $\frac{\text{HA}}{\text{Na} + \text{HA}}$  auf, als Abszisse die für verschiedene SS. gültigen Werte von  $\frac{k}{\gamma}$ , bezw. ihre Logarithmen, und verbindet die Punkte, die gleichen  $\text{H}^+$ -Konzentrationen entsprechen, durch eine Kurve. Dann kann man direkt ablesen, welches Verhältnis  $\frac{\text{HA}}{\text{HA} + \text{NaA}}$  man bei einer bestimmten S. anwenden muß, um eine gewünschte  $\text{H}^+$ -Konzentration herzustellen. Folgende kleine Tabelle zeigt z. B. diese Prozentzahlen für die  $\text{H}^+$ -Konzentration  $10^{-7}$  und eine Reihe von SS.

Säure	$\frac{\text{HA}}{\text{HA} + \text{NaA}}$	Säure	$\frac{\text{HA}}{\text{HA} + \text{NaA}}$
Phenol . . . . .	99,9	Kohlensäure . . . . .	25,0
Borsäure . . . . .	98,5	Picolinsäure . . . . .	3,5
Schwefelwasserstoff . . . . .	64,5	Essigsäure . . . . .	0,4.

Ganz dieselben Überlegungen und Zeichnungen kann man für Gemische von schwachen Basen und ihrer Salze anstellen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 954 bis 960. Juni. [27/3.] Lab. of Biological Chem., HARVARD Med. School.) SACKUR.

Warren Kendall Lewis, *Eine Methode zur Berechnung von Ionenkonzentrationen aus Potentialmessungen von Konzentrationsketten*. Enthält die Lsg. eines Elektrolyten  $\eta$  Molekeln im Liter und  $x$  Ionen, wobei ein Molekül  $n$  Ionen liefert, so ist  $x = f(\eta)$  u.  $\lim \frac{dx}{d\eta} = n$ . Aus beiden Gleichungen werden Interpolationsformeln für  $x$  abgeleitet. Die OSTWALDSche, die RUDOLPHSche und die VAN'T HOFFSche Formel genügen den Anforderungen, die aus den obigen beiden Gleichungen folgen,



die KOHLRAUSCHSche Formel  $A = A_{\infty} - P\eta^{\frac{1}{2}}$  hingegen nicht. Der Vf. schlägt vor, die Gleichungen direkt nach  $x$  zu lösen, graphisch oder rechnerisch, was stets möglich ist. Die Methode der Konzentrationsketten gibt die relativen Ionenkonzentrationen bequemer. — Der Vf. prüft seine Formeln am *Silbernitrat*, für das CUMMING (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 18; C. 1907. I. 525) die Potentiale von Konzentrationsketten genau bestimmt hat. Der Vf. gelangt zu der Formel  $x = \eta - 0,56\eta^{\frac{3}{2}}$ . Die für verschiedene  $\eta$  berechneten  $x$  stimmen mit den aus dem Leitvermögen berechneten Daten gut überein. Die Methode erlaubt die Ionenkonzentrationen mehrwertiger Ionen zu berechnen, ohne besondere Annahmen für die Stufendissoziation nötig zu machen. Das wird am  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  gezeigt, für das der Vf. die EMK. der Konzentrationsketten gemessen hat. Die Werte für  $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2$ , die mit einer anderen Formel berechnet werden müssen, stehen mit den für  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in Übereinstimmung. Aus beiden Zahlenreihen berechnet sich das Normalpotential von *Blei* gegen eine 1 mol. n.  $\text{Pb}^{++}$ -Lsg. zu 0,402 Volt. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 171—76. 16/6. Breslau. Phys.-chem. Abt. d. Chem. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Fritz Weigert, *Zur thermodynamischen Behandlung photochemischer Prozesse*. Vergl. BYK, Ztschr. f. physik. Ch. 62. 454; C. 1908. I. 2075. Um die Beobachtungen von LUTHER und WEIGERT am Anthracen  $\rightleftharpoons$  Dianthracen zu erklären (Ztschr. f. physik. Ch. 51. 297; 53. 385; C. 1905. I. 1152; II. 1635), hatte BYK eine teilweise Umwandlung von strahlender Energie in Wärme, LUTHER u. WEIGERT die Existenz eines stark thermisch absorbierenden Zwischenkörpers angenommen. Beides ist nicht nötig, wie der Vf. durch eine Berechnung der pro Sekunde chemisch verbrauchten Strahlungsenergie und der „Dunkelgleichgewichtskonstanten“, die auf verschiedenen Wegen durchgeführt wird, zeigt. Mit der Temp. scheint sich das Gleichgewicht etwas zugunsten des *Dianthracens* zu verschieben; die Genauigkeit der Verss. genügt nicht, um die *Umwandlungswärme* zu berechnen. Diese muß klein sein; Bestat. der Verbrennungswärmen führen für *Anthracen* zu dem Wert  $9541 \frac{\text{Cal.}}{\text{g}}$ , für das *Dianthracen* zu dem Wert 9500 (Mittel aus je zwei Werten).

Die pro Sekunde chemisch verbrauchte Strahlungsenergie wird für alle Versuchstemp. (80—167°), Lösungsmittel und Anthracenkonzentrationen fast konstant gefunden.

Die zu verschiedenen Anthracenkonzentrationen gehörigen Dianthracenmengen in einer längeren, unter den gleichen Versuchsbedingungen angestellten Beobachtungsreihe stimmen mit den berechneten Werten, namentlich in den verd. Lsgg., genügend überein. Die chemisch verbrauchte Strahlungsenergie ist stets der vom Anthracen absorbierten Lichtmenge proportional, also bei vollständiger Absorption konstant. Man kann mit der thermodynamischen Annahme alle bei der umkehrbaren photochemischen Rk. Anthracen  $\rightleftharpoons$  Dianthracen gefundenen Versuchsergebnisse deuten, ohne zu komplizierteren Theorien oder Annahmen greifen zu müssen. Bezüglich der Formeln und des Ganges der Berechnungen muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 458—66. 21/7. 5/6. Berlin.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. A. McClelland, *Sekundäre  $\beta$ -Strahlen*. Frühere Arbeiten des Vfs. über die Aussendung sekundärer  $\beta$ -Strahlen von Substanzen, die den  $\beta$ -Strahlen des Ra ausgesetzt sind, werden rekapituliert (vgl. Philos. Magazine [6] 9. 230—43; C. 1905. I. 713). In der vorliegenden Arbeit hat der Vf. die Intensität der Strahlung untersucht, die von der benutzten Metallplatte nach verschiedenen Richtungen ausgeht, wenn die Strahlen nicht senkrecht auffallen. Die Messungen beziehen sich auf die Einfallsebene. Daran anschließend ist die gesamte sekundäre Strahlung, die von der Platte

bei verschiedenen Einfallswinkeln der primären Strahlen ( $10-80^\circ$  zur Normalen) ausgeht, gemessen worden. Zur Anwendung kamen hierbei Pb, Sn, Cu und Al. Einzelheiten über den App., ferner die Diskussion des mitgeteilten Kurvenmaterials müssen im Original nachgelesen werden.

Der Teil der sekundären  $\beta$ -Strahlung, der annähernd dem gewöhnlichen Reflexionsgesetz folgt, ist unabhängig von dem angewandten Metall, das den primären Strahlen ausgesetzt wird. Schließt man bei der Messungsmethode diesen „reflektierten“ Teil der Sekundärstrahlung aus, so tritt die in früheren Arbeiten gezeigte Abhängigkeit der Sekundärstrahlung vom *Atomgewicht* noch klarer hervor.

Die Reflexion ist nicht eine reine Oberflächenerscheinung. Der reflektierte Teil der  $\beta$ -Strahlung nimmt jedoch nicht in dem Maße bei Vergrößerung der Plattendicke zu, wie die Gesamtstrahlung.

Fallen die primären Strahlen senkrecht auf, so ist die Größe der Absorption der sekundären Strahlen abhängig von dem Metall und übersteigt stets die der primären Strahlen. Bei günstigeren Reflexionsbedingungen variiert der Absorptionstrag nicht in demselben Grade für die verschiedenen Substanzen und ist auch nicht sehr verschieden von der Absorption der primären Strahlen.

Die reflektierten Strahlen bilden einen wichtigen Teil der Gesamtstrahlung, indem sie nicht nur auf die Einfallsebene beschränkt sind. Wahrscheinlich gilt aber diese Beschränkung für große Einfallswinkel.

Die sekundäre  $\beta$ -Strahlung besteht also 1. aus den eigentlichen sekundären Strahlen, 2. aus den reflektierten Strahlen. Diese beiden Strahlungsarten unterscheiden sich durch die Abhängigkeit vom Einfallswinkel der primären Strahlen, durch das Verhalten bei der Absorption u. wahrscheinlich auch durch ihren Ursprung. Wegen der auf den letzteren Punkt bezüglichen theoretischen Erörterungen sei auch auf das Original verwiesen. (Proc. Royal Soc. London 80. Serie A. 501 bis 515. 19/3. Univ. Coll. Dublin.)

BLOCH.

**J. J. Thomson**, *Die Natur der  $\gamma$ -Strahlen*. Die  $\gamma$ -Strahlen werden entweder als Ätherschwingungen aufgefaßt, oder man nimmt an, daß sie aus materiellen „Neutralpaaren“ von großer Geschwindigkeit bestehen. Der Vf. sucht zwischen diesen beiden Theorien zu vermitteln. Nach seiner Ansicht findet die elektromagnetische, durch den Äther fortgepflanzte Störung nicht gleichmäßig statt, sondern es entstehen gewisse Zentren elektrischer und magnetischer Kräfte, die, da sie Energie und Trägheitsmoment besitzen, in manchen Eigenschaften den „Paaren“ der zweiten eingangs erwähnten Theorie entsprechen. Nach BARKLA steht die Polarisation, welche in den sekundären Strahlen entsteht, wenn die Primärstrahlen in Berührung mit Materie kommen, in Übereinstimmung mit der Schwingungstheorie. Für letztere sprechen auch die bisher angestellten Unterss. über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der  $\gamma$ -Strahlen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 540. 10/2.\*)

BLOCH.

**J. J. Thomson**, *Geschwindigkeit der in Gasen sich bildenden sekundären Kathodenstrahlen*. Durch den Anprall der Teilchen der primären Kathodenstrahlen auf die Gasmoleküle entstehen in der Vakuumröhre sekundäre Kathodenstrahlen, die durch einen bläulichen Nebel sichtbar werden, der das Kathodenstrahlenbündel umgibt. Durch Einführung einer geeignet geladenen „Hilfselektrode“ kann bewirkt werden, daß Verdunklung des Raumes in der Umgebung dieser Kathode eintritt. In diesem Fall läßt sich durch Messung des elektrischen Feldes der Hilfselektrode die Potentialdifferenz berechnen, die nötig ist, um die negativen Teilchen aufzuhalten. Daraus kann man die Geschwindigkeit bestimmen, die sie im Augenblick der Zertrümmerung der Gasmoleküle durch die Kathodenstrahlen besitzen. Auf



die nähere Beschreibung der Versuchsanordnung kann hier nicht eingegangen werden.

Die Versuchsergebnisse des Vf. beweisen, daß die kinetische Energie der sekundären Kathodenstrahlen unabhängig ist von der Energie der primären. Ihre Geschwindigkeit beträgt  $3,7 \times 10^8$  cm/sec. (vgl. FÜCHTBAUER, Physikal. Ztschr. 7. 748; C. 1907. I. 606). Die Natur des Gases (Luft, H und  $\text{CO}_2$  wurden untersucht) scheint ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen zu sein. — Zur Erklärung der Konstanz der Geschwindigkeit nimmt der Vf. an, daß beim Zusammenstoß mit den Gasmolekülen nicht ein Korpuskel, sondern ein komplexeres System, z. B. ein Korpuskel und ein positiv geladenes Teilchen, diesen entzogen wird. Wenn nun dieses „Paar“ zerfällt, wird das Korpuskel mit der Geschwindigkeit fortfliegen, die der eigenen Rotation innerhalb des Komplexes entspricht. Es wird also, vorausgesetzt, daß die verschiedenen Gasmoleküle ähnliche „Paare“ erzeugen, die Geschwindigkeit der sekundären Strahlen sowohl von der Natur der Gase, wie von der Geschwindigkeit der Primärstrahlen unabhängig sein können. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 541—45. 10/2\*; Le Radium 5. 276—78. 10/8.)  
BLOCH.

H. Stanley Redgrove, Über die Berechnung von thermochemischen Konstanten.

5. Die Berechnung der thermochemischen Konstanten von aromatischen Stoffen (vgl. S. 476 und 1242). Für aromatische Verbb. ist die Berechnung nicht ohne weiteres möglich, weil man die Benzolformel nicht genau kennt. Die Benutzung der Formeln von KÉKULÉ oder LADENBURG z. B. würde unrichtige Resultate geben. Doch kann man diese Schwierigkeiten beseitigen, wenn man die aromatischen Verbb. rückwärts auf Benzol bezieht und die Bildungswärme des Benzols zur Berechnung benutzt. Auf diese Weise erhält man zwischen Berechnung u. Erfahrung befriedigende Übereinstimmung. In der vorliegenden Abhandlung findet sich die Berechnung für Toluol, Mesitylen, Pseudocumol und Phenylchlorid. (Chem. News 98. 80. 14/8. The Polytechnic. London W.)  
SACKUR.

## Anorganische Chemie.

Ludwig Wolter, Verfahren zur Herstellung einer zur Sauerstoffentwicklung im Kippischen Apparat geeigneten Masse aus Natriumperoxyd. Man schmilzt in einer halbrunden, eisernen Sandbadschale von etwa 2 l Inhalt über einem Tellerbrenner (höchstens) 200—300 g Kalisalpeter, trägt, sobald das Salz fließt, langsam unter fortwährendem Rühren mit eisernem Spatel auf je 100 g  $\text{KNO}_3$ , 100 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  und 25 g  $\text{MgO}$  ein, rührt, wenn das Gemisch dickfl. wird, fleißig, kratzt die M., wenn alles eingetragen ist, auf ein Eisenblech aus, läßt erkalten oder schreckt die Schale durch Eintauchen in k. W. ab, zerschlägt die M. in grobe Stücke, taucht die großen Stücke in geschmolzenes Paraffin ein, bewahrt sie in einer Blechbüchse auf, zerschlägt sie zum Gebrauch und füllt sie in den App. ein, wo von den Bruchstücken aus die verd.  $\text{HCl}$  allmählich einwirkt. Zur Befreiung von wenig  $\text{CO}_2$  leitet man den Sauerstoff durch  $\text{KOH}$ . (Chem.-Ztg. 32. 1066. 31/10. Berlin.)  
BLOCH.

Erich Brunner, Nachtrag zu meiner Arbeit über die Stromspannungskurve in Jod-Jodkaliumlösungen (cf. Ztschr. f. physik. Ch. 58. 1; C. 1907. I. 1013 u. 1306.) Wie bereits früher erwähnt, waren an blankem Platin größere Polarisierungen beobachtet worden als an platinierterm. Die vorliegende Arbeit enthält die Unters. dieser Erscheinung unter Beibehaltung der Methoden. Während am platinierterm Pt für die Differenz zwischen der beobachteten und berechneten Anodenspannung die

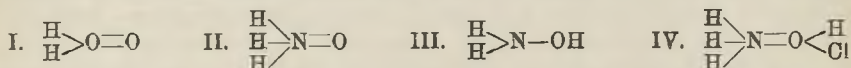
Gleichung:  $\varepsilon_{\text{beob.}} = \varepsilon_{\text{ber.}} + J \left[ w_0 + f \left( \frac{d\varepsilon}{dJ} \right) \right]$  gilt, erhält man am blanken Pt eine

Gleichung:  $\varepsilon_{\text{beob.}} = \varepsilon_{\text{ber.}} + J \left[ w_0 + q \cdot f \left( \frac{d\varepsilon}{dJ} \right) \right]$ .  $q$  schwankt zwischen 1 u. 8,

ist aber während eines Vers. im allgemeinen konstant. Das Verhalten des blanken wie des platinirten Pt läßt sich durch jede Ursache erklären, die zwischen verschiedenen Stellen der Elektrode verschiedene Stromdichte und Polarisation hervorruft. Für blankes Pt kommt jedoch nur die Annahme eines einen Teil der Oberfläche bedeckenden, metallisch leitenden Übergangswiderstandes in Betracht. Eine Überspannung oder „chemische Polarisation“ liegt wohl keineswegs vor. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 487—506. 21/7.)

SACKUR.

E. Ebler und E. Schott, *Zur Kenntnis des Hydroxylamins I.* Nach einer historischen und kritischen Übersicht der für das Hydroxylamin vorgeschlagenen, bezw. möglichen Konstitutionsformeln kommen die Vff. zu der Ansicht, daß die bedeutende Analogie zwischen *Hydroxylamin* u. *Wasserstoffperoxyd* am besten zum Ausdruck kommt, wenn man für letzteres die Formel I. und für ersteres die von KINGZETT (Journ. Soc. Chem. Ind. 9. 3) vorgeschlagene Formel II. annimmt. Die Vff. nehmen selbst eine Tautomerie zwischen den Formeln II. u. III. an, und zwar entspricht das Verhalten in alkal. Lsg. der Formel III., in saurer Lsg. dagegen der Formel II. Die Salzbildung erklären die Vff. entsprechend Formel IV. oder



mit Hilfe einer ungesättigten Nebenvalenz. Die Verss., die verschiedenen bekannten Umsetzungen des Hydroxylamins mit Hilfe der neuen Formeln zu erklären, lassen sich im Referat nicht wiedergeben. Die Salzbildung mit Hilfe von Nebenvalenzen findet eine Stütze in dem V. anomaler Salze, von denen die Vff. zwei neue Repräsentanten beschreiben (s. unten).

Nach obiger Annahme müßte das Hydroxylamin nur in saurer Lsg. Ähnlichkeit mit dem Wasserstoffperoxyd zeigen. Nach Ansicht der Vff. kommt die direkte Oxydationswirkung in der Tat nur den Hydroxylaminsalzen zu. Auch die Tatsache, daß Hydroxylamin nur als Reduktionsprod. höher oxydierter Stickstoff-Sauerstoffverb., nie aber als Oxydationsprod. von Ammoniak oder Hydrazin, ferner nicht bei Ggw. von Alkali erhalten wird, spricht für die Analogie mit Wasserstoffperoxyd. Auch die bekannten Werte für die Molekularrefraktion stützen die Oxoniumformel der Hydroxylaminsalze.

Zur Darst. von 100%ig. freien Hydroxylamin wird das durch Dest. von Phosphat erhaltene ca. 75%ig. Prod. in der 20—100fachen Menge absolutem A. gelöst und durch Abkühlen auf  $-18^\circ$  zum Auskrystallisieren gebracht. So erhält man weiße Blättchen oder Nadeln der reinen Verb. Bei der Einw. von metallischem Calcium auf reines, unterschmolzenes Hydroxylamin entsteht ein außerordentlich explosives Ca-Salz,  $(\text{H}_2\text{NO})_2\text{Ca}$ . Weißes, amorphes Pulver. Wird von W. völlig gespalten. Die Vff. schlagen vor, derartige Salze des Hydroxylamins als *Hydroxylamite* zu bezeichnen. In ähnlicher Weise entsteht ein Zinksalz von der Zus.  $(\text{H}_2\text{NO}-)_2\text{Zn}, 3\text{NH}_2\text{O}$ . Krystalle, die von W. zers. werden und beim Erhitzen verpuffen.

Bei der Rk. zwischen Hydroxylaminsalz, Alkali und Ferrosalzen entsteht nicht, wie von HABER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2444; C. 97. I. 31) angegeben wird, annähernd quantitativ  $\text{NH}_3$ , sondern es findet stürmische Entw. von  $\text{N}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  tatt. Auch Ferrihydroxyd wirkt katalytisch zersetzend auf Hydroxylaminsalze.

Aus dem Ferrohydroxyd wird dabei ein ziegelrotes, feinpulveriges Prod., das beim Glühen versprüht. Es ist ll. in verd. SS. Aus reinem Hydroxylamin und  $\text{FeCl}_3$  [oder  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ] in A. entsteht eine unbeständige Eisenhydroxylaminverb., die beim Erwärmen verpufft, unter B. von braunen Stickoxyden und  $\text{NH}_3$ .

Schließlich wurden, wie schon oben erwähnt, zwei neue anormale Salze des Hydroxylamins dargestellt. *Hydroxylaminhexafluosilicat*,  $(\text{NH}_2\text{O})_2, \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Aus Kieselfluorwasserstoffsäure und freiem Hydroxylamin in wss. Lsg. Krystalle, ll. in W., swl. in A., wl. in Methylalkohol. Schüppchen aus Methylalkohol. — *Hydroxylaminhexafluotitanat*,  $(\text{NH}_2\text{O})_2, \text{H}_2\text{TiF}_6$ . Titandioxyd wird in wss. Flußsäure gelöst und die Lsg. mit einer Lsg. von freiem Hydroxylamin versetzt. Weiße Krystalle aus Methylalkohol, ll. in W. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 289–342. S. 10. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

F. Foerster und M. Koch, *Über die Einwirkung von nitrosen Gasen und Sauerstoff auf Wasser*. Bei der Einw. von Stickstoffdioxyd auf  $\text{H}_2\text{O}$  treten die Gleichgewichte  $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$  (1) und  $3\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$  (2) ein, nach welchen einer bestimmten Konzentration der  $\text{HNO}_2$  ein gewisser Druck des  $\text{NO}_2$  und ein anderer für  $\text{NO}$  entspricht. Die  $\text{NO}_2$ - und  $\text{NO}$ -Drucke werden aber, zumal bei niedriger Temp., auch durch das Gleichgewicht:  $\text{NO}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$  (vgl. LE BLANC, NIIRANEN, Ztschr. f. Elektrochem. 12. 541; C. 1906. II. 910) und die Löslichkeit des  $\text{N}_2\text{O}_3$  in stärkerer  $\text{HNO}_3$  beeinflusst. Bei Ggw. von O wird durch den Vorgang  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  das Gleichgewicht 2 und dadurch auch 1 fortdauernd gestört, und es muß dann eine gegebene Menge  $\text{NO}_2$  völlig in  $\text{HNO}_3$  übergehen. Eine unmittelbare Oxydation des  $\text{NO}_2$  liegt aber nicht vor. — Bei den Vers. der Vff. wurden folgende Tatsachen festgestellt, bezw. systematisch verfolgt und theoretisch begründet: Beim Einleiten eines aus 1 Vol.  $\text{NO}$  und ca. 2 Vol. O hergestellten Stickstoffdioxyd-Sauerstoffgemenges in W. erfolgt die B von Salpetersäure sehr rasch, bis diese ca. 40%ig geworden ist. Die dann eintretende geringe Verlangsamung der  $\text{NO}_2$ -Aufnahme wird beträchtlich, wenn die Konzentration der S. 50% überschreitet, und nimmt dann immer stärker zu, bis schließlich eine 68–69%ige S. bei gewöhnlicher Temp. eine Weiterkonzentrierung unter der Mitwirkung von  $\text{NO}_2$  und O nicht mehr gestattet. Bei höherer Temp. verlangsamt sich das Fortschreiten der Konzentrierungsvorgänge.

Je näher eine S. dem Grenzwert der Konzentrierung durch die Umsetzung von  $\text{NO}_2$  ist, desto mehr unzers.  $\text{NO}_2$  vermag sie zu lösen und beim Einblasen von Luft wieder abzugeben. — Auch ein Gemisch von Wasserdampf,  $\text{NO}_2$  und O liefert bei gewöhnlicher oder tieferer Temp. eine höchstens 68–69%ige S. — Es tritt ein stationärer Zustand ein, in dem die Rk.  $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$  infolge Mangel an freiem  $\text{H}_2\text{O}$  (Hydratbildung der  $\text{HNO}_2$ ) sehr langsam fortschreitet, während der gleichzeitig durch die S. gehende Gasstrom Dämpfe fortführt, die mit zunehmender Konzentration immer  $\text{HNO}_3$ -reicher werden. Das  $\text{HNO}_3$ -Wassergemisch vom kleinsten Dampfdruck liegt der aus  $\text{NO}_2$ , O und  $\text{H}_2\text{O}$  erreichbaren Höchstkonzentration sehr nahe. Bei starker Verdünnung des  $\text{NO}_2$  wird die durch Einleiten von  $\text{NO}_2$  und O erreichbare Höchstkonzentration nicht mehr erreicht, da ein großer Überschuß fremder Gase die Verdampfung der Säurelsg. beschleunigt, die Rk. von  $\text{NO}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  aber verzögert. Die Grenzkonzentration beträgt bei gewöhnlicher Temp. für Luft mit 1%  $\text{NO}_2$ , ca. 46%, mit 2%  $\text{NO}_2$ , ca. 52%, mit 5%  $\text{NO}_2$ , mehr als 55%  $\text{HNO}_3$ .

Die aus  $\text{NO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  entstehende  $\text{HNO}_3$  zerfällt mit der Zeit völlig in  $\text{HNO}_2$  und  $\text{NO}$ ; letzteres gibt mit überschüssigem O, wenn er sich nicht gleichzeitig unter kleinem Partialdruck befindet, rasch wieder  $\text{NO}_2$ . Bei großem Luftüberschuß und infolgedessen größerer Strömungsgeschwindigkeit hat das aus dem W. der Ab-



sorptionsvorlagen fortgeführte NO nicht Zeit zur völligen Oxydation, wenn der Weg zu den folgenden Vorlagen nur kurz ist. Enthalten diese Alkalilauge, so entsteht in der ersten überwiegend Nitrit, dessen Menge einem um so größeren Teil des  $\text{NO}_2$  entspricht, je stärker dies durch Luft verd. war. — Ozon oxydiert  $\text{NO}_2$  auch in starker Verdünnung sehr schnell zu  $\text{N}_2\text{O}_5$ , so daß man durch Einleiten derartiger Mischungen in W. leicht SS. mit mehr als 80%  $\text{HNO}_3$  erhält. Die Dampfspannung der  $\text{HNO}_3$  gestattet bei gewöhnlicher Temp. die Erreichung von SS. mit mehr als 90%  $\text{HNO}_3$  nur mit sehr konz. Gasen und kleiner Ausbeute in bezug auf  $\text{NO}_2$ . — In der Technik wäre vielleicht die Zufuhr ozonisierter Luft dank der großen Reaktionsgeschwindigkeit zwischen  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_3$  geeignet zur Überführung der letzten in großer Verdünnung aus den Absorptionsapparaten austretenden Mengen nitroser Gase in verd.  $\text{HNO}_3$ . (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2161—72. 16/10. 2209—19. 23/10. [3/8.] Dresden. Lab. f. Elektrochemie u. physikal. Chemie der Techn. Hochschule.) HÖHN.

A. Lottermoser, *Eine Beobachtung über die Bildung kolloiden Phosphors*. Eine klare, farblose, ätherische Lsg. von weißem Phosphor trübt sich am diffusen Tageslicht mit orange-gelber Opalescenz bei auffallendem Licht, während sie bei durchfallendem Licht klar gelbrot erschien. Schließlich setzt sich der Phosphor als ziegelrote Kruste an den Gefäßwänden ab. Offenbar bildet sich roter Phosphor, der in Ä. praktisch unl. ist und zuerst in kolloider Lsg. auftritt. Ist einmal Phosphor an den Gefäßwänden ausgeschieden, so bildet sich keine Spur einer kolloiden Lsg. mehr. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 367—68. 8/10. [Oktober.] Dresden. Organ. chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

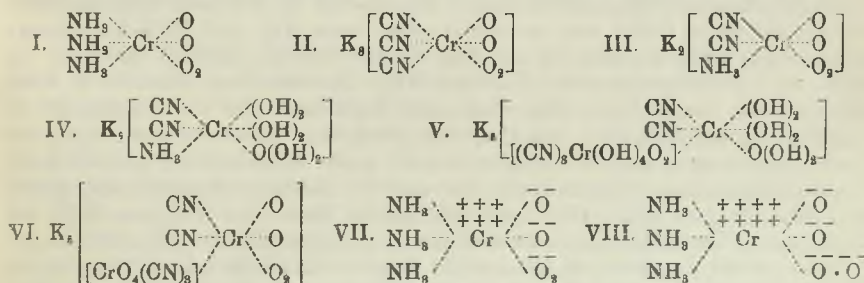
Henri Le Chatelier, *Über die gefällte Kieselsäure*. Um über die Existenz wirklicher Kieselsäurehydrate Aufschluß zu erlangen, hat Vf. die bekannte Eigenschaft der Salzhydrate, bei einer gewissen Temp. die gleiche Dampfspannung wie reines W. zu zeigen und oberhalb dieser Temp. selbst in Ggw. von flüssigem W. nicht mehr beständig zu sein, benutzt und gelatinöse, von HCl und NaCl möglichst befreite  $\text{SiO}_2$  6 Stdn. im Rohr auf 320° erhitzt. Da die gefällte  $\text{SiO}_2$  ihr W. unter Atmosphärendruck bereits bei 100° vollständig verliert, so sind ihre Hydrate, wenn sie existieren, sehr wenig beständig und müßten durch ein Erhitzen auf 320° unbedingt zers. werden. Der Vers. verlief indessen negativ; die Kieselsäuregallerte zeigte nach dem Erhitzen das gleiche Aussehen wie zuvor. Vf. schließt hieraus, daß die Kieselsäure keine Hydrate bildet, in gefälltem Zustande lediglich äußerst fein verteilt ist und einen in W. völlig unl. Körper darstellt. In der Tat lassen sich Metalle mittels gelatinöser Kieselsäure leicht polieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 660—62. [19/10.\*]) DÜSTERBEHN.

E. H. Riesenfeld, *Höhere Oxydationsprodukte des Chroms*. 4. Mitteilung. *Über Chromtetroxydverbindungen*. (Vergl. S. 1155) Bei der Einw. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  entsteht immer nur Überchromsäure, nie Chromtetroxyd; man kann mithin letzteres als ein zwischen den Perchromaten und Chromaten stehendes Reduktionsprod. der Perchromate auffassen, zumal da Perchromate und Chromtetroxyd-derivate bei Einw. von verd. S. sich verschieden verhalten. Beide Körperklassen liefern aber, wenn man ihre Lsgg. mit starker S. u. Ä. schüttelt, eine blauviolette Ätherschicht (Überchromsäure). Da nun durch Zers. der Chromtetroxydverb. durch SS.  $\text{H}_2\text{O}_2$  sich bildet, so kann möglicherweise jene Blaufärbung von Perchromsäure herrühren, die erst indirekt aus den Zeretzungsprodd. von Chromtetroxyd,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  entsteht; durch Vers. wurde diese Auffassung bestätigt. Die Blaufärbung des Ä. ist mithin als *Rk. der Perchromate* anzusehen; Chromtetroxydverb. geben diese

nicht, wofern nicht bei ihrer Zers. intermediär Perchromate entstehen. Weil alle Perchromate aus Chromtetroxydverb. und  $H_2O_2$  dargestellt werden können, und umgekehrt bei der Zers. der Perchromate in Ggw. von  $NH_3$  stets Chromtetroxydtriammin gebildet wird, so könnten die Chromtetroxydderivate als Zwischenprodd. bei der Perchromatbildung und beim Perchromaterfall auftreten. Wie der Vers. aber zeigt, ist dies bei der Zers. der Perchromate nicht der Fall. Die Chromtetroxydverb. bilden eine gesonderte Körperklasse; zur Aufklärung ihrer Konstitution wurden einige hierher gehörige Verb. in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten näher untersucht.

Es hat sich der Beweis führen lassen, daß die beiden verschiedenen Formen von *Chromtetroxydtriammin* nicht isomer, sondern nur in der Ausbildung der Krystalle verschieden sind, da sowohl Nadeln wie Platten bei der Zers. mit  $HCl$  ( $HNO_3$ ) unter verschiedenen Bedingungen immer dieselben Chromisalze geben. — Während bei Zimmertemperatur die Bindung des  $NH_3$  an Chrom so fest ist, daß sie auch durch einen Wechsel der Wertigkeit des Cr nicht beeinflußt wird, ist sie bei höherer Temp. viel lockerer. Bei  $60-80^\circ$  zers. sich Chromtetroxydtriammin zu Chromdichromatdodekammin,  $Cr_2(Cr_2O_7)_3 + 12NH_3$ ; weil das  $NH_3$  zum Kationenkomplex gehört, so heißt das Salz richtiger Hexamminchromdichromat,  $[Cr(NH_3)_6]_2 \cdot (Cr_2O_7)_3$ ; es liefert mit konz.  $H_2SO_4$  Hexaminsulfat. — Nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung wurde das Mol.-Gew. von Chromtetroxydtriammin in wss. Lsg. bestimmt; die Löslichkeit in W. beträgt bei  $0^\circ$  nur 1:400; auch in reinem  $NH_3$  ist die Substanz vollkommen unl.

Durch Titration der wss. Lsg. läßt sich nachweisen, daß die Verb. sich bei  $0^\circ$  in 1 Stde. nicht merklich in Chromat und  $O_2$  zers.; auch werden keine merklichen Mengen  $NH_3$  bei  $0^\circ$  abgespalten. Da der Körper leicht explodiert, wurde er im Buchsbaumröhrchen pulverisiert. Es wurde das einfache Mol.-Gew. gefunden und dadurch die Möglichkeit erwiesen, daß dem Triammin die Formel I. zukommt. Für diese Formel spricht die Tatsache, daß man durch Umsetzen mit KCN ein Kaliumtricyanid (II.) erhält (WIEDE). — Eine der beiden Übergangsformen zwischen

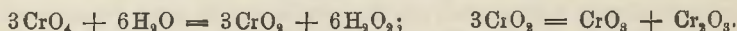


Triammin u. Tricyanid, das Kaliumchromtetroxyddicyanidmonamin,  $K_2[CrO_4(CN)_2 \cdot NH_3] + 5H_2O$ , entsteht beim Versetzen der wss. Lsg. von Kaliumdichromsäure-tetroxydpentacyanid mit  $NH_3$ . In diesem Salz ist alles Cr im Anion vorhanden; ob auch das Krystallwasser zum Molekül gehört, ließ sich nicht mit Sicherheit erweisen. Betrachtet man es als Krystallwasser, so hätte das Salz die einfache Formel III.; doch sprechen mehrere Gründe dagegen. So gibt das Salz im  $CaCl_2$ -Exsiccator W. und  $NH_3$  gleichzeitig ab; man könnte es infolge dessen vielleicht nach IV. formulieren. — Versetzt man eine wss. Lsg. von  $H_2CrO_4$  mit KCN und  $H_2O_2$ , so krystallisiert je nach Konzentration entweder das von WIEDE erhaltene Tricyanid oder ein Salz der Zus.  $K_5[(CrO_4)_2CN]_3 + 5H_2O$  in großen, dunklen, rotbraunen Prismen; verliert im  $P_2O_5$ -Exsiccator kein W. (Formel V., bezw. ohne



W. VI.). Es würde hier ein Komplexsalz vorliegen, bei dem ein Komplex eine Koordinationsstelle in einem ihm sonst völlig gleichartigen Komplexsalz ausfüllt.

Bezüglich der elektrochemischen Wertigkeit des Cr in den Chromtetroxydverb. liegt die Möglichkeit für 6- wie für 8-wertiges Cr vor (vgl. Triaminformel VII. und VIII.); 6-wertiges Cr bedingt eine 2-wertige O<sub>2</sub>-Gruppe wie in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Hierfür spricht die Beobachtung, daß die Chromtetroxydverb. durch SS. einen Teil des O<sub>2</sub> als H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> abspalten; auch in alkal. Lsg. wird intermediär H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gebildet. Es könnten also die Chromisalze sekundär durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu dem als Endprodukt auftretenden Chromat oxydiert werden; durch Zugabe eines Überschlusses KMnO<sub>4</sub> ließ sich das während der Rk. entstehende H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nachweisen, bevor es oxydierend auf die Chromionen einwirken konnte. Konzentration des Alkalis sowie Temperaturänderung (0—50°) sind ohne Einfluß. Auf 1 Mol. Tetroxydtriamin werden 2 bis 3 Äquivalente KMnO<sub>4</sub> reduziert (bei quantitativem Verlauf 5KMnO<sub>4</sub>); falls jedoch nur die O<sub>2</sub>-Gruppe in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> übergeht, würde dies 3 Äquivalenten entsprechen:



Nun verlaufen hier stets mehrere Rkk. nebeneinander; daß jedoch stets weniger als 3 Äquivalente KMnO<sub>4</sub> reduziert werden, spricht für eine O<sub>2</sub>-Gruppe in der Formel. In saurer Lsg. zeigt sich — mit u. ohne KMnO<sub>4</sub> — der gleiche Reaktionsverlauf. Auf Grund dieser Verss. und da 8-wertige Cr-Verb. bisher nicht bekannt sind, nimmt man zweckmäßig auch in den Chromtetroxydderivaten 6-wertiges Cr an.

Die folgenden Verss. wurden von Alfred Wesch ausgeführt. *Kaliumchromtetroxyddicyanidmonamin*, K<sub>2</sub>[CrO<sub>4</sub>(CN)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>] + 5H<sub>2</sub>O (III., bezw. IV.), durch Einw. von 30%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. auf die Lsg. von KCN und Chromsäure in der Kälte und Behandeln des Rk.-Prod. mit NH<sub>3</sub> oder durch Einw. von NH<sub>3</sub> auf Kaliumdichromsäuretetroxydpentacyanid; lange, feine, gelbbraune Nadeln, die im polarisierten Licht parallel der langen Kante Auslöschung zeigen, aber nur schwach pleochroitisch sind; bei gewöhnlicher Temp. nicht explosiv, bei raschem Erhitzen tritt unter schwacher Feuererscheinung Explosion ein, wobei ein Gemisch von Chromoxyd und Kaliumchromat zurückbleibt. Das Salz ist an der Luft hygroskopisch; in verschlossenem Gefäß zers. es sich langsam unter NH<sub>3</sub>- und HCN-Abspaltung; sll. in W. und NH<sub>3</sub> (braun); die wss. Lsg. reagiert schwach alkalisch und zeigt die Rkk. von Chromtetroxydverb., HCN und NH<sub>3</sub>. Das Mol.-Gew. wurde in W. nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung bestimmt. Für die Dissoziation in 3 Ionen: K<sub>2</sub>[CrO<sub>4</sub>(CN)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>] = 2K' + [CrO<sub>4</sub>(CN)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]' berechnet sich 87,49; die Best. zeigen aber, daß das Komplexion noch weiter dissoziiert ist; auch die Leitfähigkeitsmessungen stimmen damit überein. — *Kaliumchromtetroxydpentacyanid*, K<sub>5</sub>[(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>5</sub>] + 5H<sub>2</sub>O (V., bezw. VI.), durch Einw. von 30%igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf KCN-Lsg. + Chromsäurelsg. in Kältemischung; gut ausgebildete, tiefdunkelrotbraune Prismen, etwas pleochroitisch; man erhält dieselben Krystalle, gleichgültig, ob die Krystallisation bei 0° oder bei 30° erfolgt; sehr hygroskopisch und, solange noch Spuren von Feuchtigkeit vorhanden sind, sehr zersetzlich. In einem kleinen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Exsiccator ist das Salz gut haltbar; l. in W. mit rotbrauner Farbe; die Lsg. reagiert alkalisch und gibt die Rkk. der Chromtetroxydderivate und der Blausäure. Die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen zeigen {ber. Mol.-Gew. 111,5 bei 6 Ionen: K<sub>5</sub>[(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>5</sub>] = 5K' + [(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>5</sub>]'}, daß wiederum das Komplexion weitergehend dissoziiert ist; die Werte von Leitfähigkeit und Dissoziationsgrad sind in Tabellen zusammengestellt. Bei vollkommener Dissoziation ist das Salz in 10 Ionen zerfallen: K<sub>5</sub>[(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>5</sub>] = 5K' + [(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(CN)]' + 4CN'; damit steht in Einklang, daß die wss. Lsg. nach HCN riecht und die typischen CN'-Rkk. zeigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3536—52. 24/10. [1/10.] Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Laboratorium.)



Bertram Haward Buttle und John Theodore Hewitt, *Die Löslichkeit des Silberchlorids in Mercurinitratlösungen.* (Vgl. Proceedings Chem. Soc. 23. 10; C. 1907. I. 1097.) Vff. bestimmen die Löslichkeit des Silberchlorids in Mercurinitratlsgg., indem sie die Menge des bei 25° aus wechselnden Mengen  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$  u.  $\text{KCl}$  bei konstantem Lösungsvolumen sich abscheidenden  $\text{AgCl}$  ermitteln. Die Erhöhung der Konzentration der  $\text{HNO}_3$  bewirkt eine geringe Abnahme der Löslichkeit, deren Temperaturkoeffizient groß ist. Ein Zusatz äquivalenter Mengen  $\text{AgNO}_3$  oder  $\text{HCl}$  bewirkt unter sonst völlig gleichen Bedingungen die Abscheidung derselben Menge  $\text{AgCl}$ , was nur so zu erklären ist, daß bei einem genügend großen Überschuß an Mercurinitrat das gesamte Chlor als  $\text{HgCl}^+$ -Ionen vorliegt (vgl. MORSE, Ztschr. f. physik. Ch. 41. 709; C. 1902. II. 1033). Aus dem Einfluß von  $\text{HNO}_3$  auf die Löslichkeit des  $\text{AgCl}$  berechnet sich die Dissoziationskonstante für  $\text{HgCl}^+ \rightleftharpoons \text{Hg}^{++} + \text{Cl}^-$  zu  $5,3 \times 10^{-8}$ . (Proceedings Chem. Soc. 24. 173. 29, 6.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1405—16. Juli. East London College.) FRANZ.

G. Hindrichs, *Über einige Chrom- und Manganlegierungen.* In dem Referat über diese Abhandlung (S. 1241) muß es im Abschnitt *Aluminium und Mangan* (S. 1242, 98 mm von oben) statt „HEUSLER fand, daß Legierungen, die Mn und Al . . .“ heißen: „HEUSLER fand, daß Mn-Cu-Al-Legierungen, die Mn und Al . . .“. GROSCHUFF.

## Organische Chemie.

B. Kremann, *Bemerkungen zu der Veröffentlichung von M. J. Stritar und R. Fanto: Über Glyceridverseifung bei der Umesterung im homologen System.* Vf. widerlegt die von den genannten Autoren (S. 293) an seinen Unterss. geübte Kritik. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 364—67. 8/10.) POSNER.

Maurice François, *Über zwei Darstellungsverfahren des Monomethylamins.* (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 340—45. 16/10. — C. 1908. II. 1096.) DÜSTERBEHN.

Maurice François, *Über eine Modifikation der Darstellung des Monomethylamins durch Bromacetamid.* Die mangelhafte Ausbeute des HOFMANNschen Verf. (S. 1096) ist auf folgende 3 Punkte zurückzuführen: 1. Die Lsg. des Bromacetamids enthält eine große Menge von nicht bromiertem Acetamid, die bei der späteren Behandlung mit Kalilauge Ammoniak liefert. — 2. Die Lsg. des Bromacetamids reagiert am Schluß der Einw. der 30%ig. Kalilauge auf eine sehr KOH-arme Lsg. von  $\text{KBr}$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . — 3. Die Einw. der 30%ig. Kalilauge auf die Lsg. des Bromacetamids hat bei einer höheren Temp. vor sich zu gehen. — Die Ausbeute an Monomethylamin steigt von 35 auf 72%, wenn man die Bromlsg. aus Acetamid, Brom, W. und  $\text{CaCO}_3$  bereitet und die Rk. zwischen dieser Fl. und der 30%ig. Kalilauge kontinuierlich an stets kleinen Mengen des Gemisches in einem engen, in sd. W. befindlichen Glasrohr sich vollziehen läßt. An Stelle von Kalilauge verwende man Natronlauge.

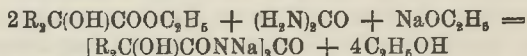
Zur Darst. der Bromacetamidlsg. löst man in einem Literkolben 59 g Acetamid in 180 g Brom, setzt 400 ccm W. hinzu, trägt so lange kleine Stückchen von  $\text{CaCO}_3$  in Portionen von 5 g ein, bis keine Gasentw. mehr stattfindet, und filtriert. Das hellrote Filtrat gießt man unter Rühren in 600 ccm gewöhnliche, gut gekühlte Natronlauge und läßt die trübe Fl. sogleich in der oben angegebenen Weise in einer beiderseits offenen, mehrfach gebogenen Röhre, die mit einem zur Aufnahme der in Rk. gewesenen Fl. bestimmten Kolben und einigen Absorptionsgefäßen verbunden ist, reagieren. Man unterwirft das Robprod. der Rk. der Wasserdampfdest.

entfernt das Ammoniak durch  $HgO$  (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 567; C. 1907. I. 1511) und überführt das zurückbleibende Methylamin in das Chlorhydrat. Ausbeute 48,50 g = 72%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 680—82. [19/10.\*])

DÜSTERBEHN.

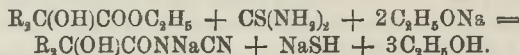
Erik Clemmensen und Arnold H. C. Heitman, *Ureide und Cyanamide der Dialkylxyessigsäuren*. Wirkliche Ureide der Oxyfettsäuren, d. h. Verbindungen, bei denen ein oder mehrere H-Atome des Harnstoffs durch die Oxyfettsäureradikale  $C_nH_{2n}(OH)CO-$  ersetzt sind, und deren  $C_nH_{2n}$ -Gruppen nicht, wie bei den Hydantoinen und Hydantoinensäuren direkt mit den N-Atomen verbunden sind, sind noch nicht bekannt. Vff. haben solche Verbb. dargestellt und beschreiben in der vorliegenden Abhandlung Derivate der *Dialkylxyessigsäuren*.

MICHAEL (Journ. f. prakt. Ch. [2] 35. 456) hat Malonylharnstoff aus Malonester und Harnstoff durch Kondensation mittels  $NaOC_2H_5$  erhalten und E. FISCHER und DILTHEY (LIEBIG'S ANN. 335 334; C. 1904. II. 1389) haben entsprechend C-Dialkylmalonylureide dargestellt. Läßt man auf die Ester der Dialkylxyessigsäuren Harnstoff und  $NaOC_2H_5$  einwirken, so tritt eine der Gleichung:



entsprechende Rk. ein, und es entstehen Ureide vom Typus  $[R_2C(OH)CONH]_2CO$ . Ureide vom Typus  $R_2C(OH)CONHCONH_2$ , bei denen also nur 1H durch das Säureradikal ersetzt ist, konnten nicht erhalten werden. Die neuen Ureide sind niedrig schm., sehr beständige Substanzen, die bei vermindertem Druck unzers. destilliert werden können. Sie wirken als starke zweibasische Säuren.

Bei Anwendung von Thioharnstoff oder Guanidin an Stelle von Harnstoff erhielten MICHAEL und FISCHER u. DILTHEY die entsprechenden Thioureide und Guanide. Hiervon weicht das Verhalten der Dialkylxyessigsäureester vollkommen ab. Sie geben bei Einw. von Thioharnstoff oder Guanidin und  $NaOC_2H_5$  *Alkylxyacetylcyanamide*, Verbb. von dem noch unbekanntem Typus  $R_2C(OH)CONHCN$ . Bei Ggw. der Dialkylxyessigester wirkt  $NaOC_2H_5$  zunächst auf Thioharnstoff und auf Guanidin unter B. von Natriumcyanamid ein, das dann mit den Estern reagiert. Die Gesamtrk. entspricht der Gleichung:

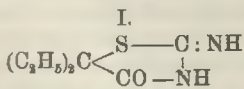


Die Ursache dieses abweichenden Verhaltens der Dialkylxyessigester konnte nicht ermittelt werden, wahrscheinlich ist die Ggw. der OH-Gruppe von Bedeutung. Die neuen Cyanamide sind hoch schm., gut kristallisierende Substanzen, die beim Kochen mit SS. oder Alkalien quantitativ nach der Gleichung:



in die entsprechenden C-Dialkylxyacetyluureide übergeführt werden.

Verss., C-Dialkylxyacetylthioureide und -guanide mit Hilfe anderer Kondensationsmittel darzustellen, verliefen gleichfalls negativ. Dagegen konnte *C-Diäthylxyacetylthioharnstoff*,  $[(C_2H_5)_2C(OH)CONH]_2CS$ , aus Diäthylxyessigsäure und Thioharnstoff durch Erhitzen auf  $180^\circ$  erhalten werden. Dabei findet gleichzeitig noch eine zweite Rk. statt, an der auch die OH-Gruppe teilnimmt, und die zur B. des noch unbekanntem *C-Diäthylthiohydantoin* (I.) führt. Bei  $200^\circ$  u. Ggw. von überschüssigem Thioharnstoff überwiegt die letztere Reaktion. Beim Kochen mit  $Ba(OH)_2$  wird C-Diäthylthiohydantoin in *C-Diäthylthioglykolamid*,  $(C_2H_5)_2C(SH)CONH_2$ , übergeführt und bei andauernden Kochen in *Diäthylthioglykolsäure*,  $(C_2H_5)_2C(SH)CO_2H$ .



Experimentelles. *Diäthylxyessigsäureäthylester*, (FITTIG, LIEBIGS Ann. 200. 21). Zusatz von Zinkäthyl zu dem Gemisch aus 1 Mol. Oxalsäureester, 2 Mol.  $C_8H_5J$  und überschüssigem Zn ist unnötig. Die Ausbeute hängt hauptsächlich von der physikalischen Beschaffenheit des Zn ab. Sie ist am besten (über 90% der Theorie), wenn man schwammiges, unreines, kurze Zeit mit verd.  $H_2SO_4$  behandeltes Zn verwendet, das zur Hälfte durch kurzes Eintauchen in 0,1%ig.  $HgCl_2$ -Lsg. amalgamiert worden ist. Kp. 173—175°. — *C-Diäthylxyacetylharnstoff*,  $C_{13}H_{24}O_6N_2 = [(C_2H_5)_2C(OH)CONH]_2CO$ . B. 32 g Diäthylxyessigsäureester u. 7 g Harnstoff kocht man 5 Stdn. lang mit einer Lsg. von 5 g Na in 100 ccm absol. A. Ausbeute ca. 87% der Theorie. Farblose, ölige Fl., Kp.<sub>20</sub> 174—176°, D.<sup>15</sup> 1,1107. Konnte zuerst nur nach Reinigung über das Ag-Salz kristallisiert erhalten werden. Das mit einem Krystall gelpfite Öl kristallisiert direkt. Lange, farblose Nadeln, F. 30—31°, sll. in A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in w., fast unl. in k. PAe., 100 Tle. W. lösen bei 20° ca. 6,5 Tle., bei 100° ca. 14 Tle. Löst sich in k. konz. HCl und  $H_2SO_4$  und wird beim Verdünnen mit W. wieder gefällt. Ist zweibasisch, doch scheinen nur die normalen Salze  $C_{13}H_{24}O_6N_2 \cdot M_3$  existenzfähig zu sein. Die Alkalisalze bilden hygroskopische Salzmassen, sll. in W. und A., ll. in Ä.-A., l. in w. Aceton, unl. in Ä.  $Ca \cdot C_{13}H_{24}O_6N_2$ , hygroskopische, glasige M. (aus A.), sll. in W. und A., unl. in Ä., Aceton.  $Mg \cdot C_{13}H_{24}O_6N_2$ , nicht hygroskopisches Pulver, ll. in W., l. in A., unl. in Aceton. Setzt man  $CuCl_2$  zu nicht zu verd. Lsgg. des Ca-, Ba-, Sr- oder Mg-Salzes so fallen Doppelsalze von der Formel  $CuR \cdot C_{13}H_{24}O_6N_2$ . Hellblaue, in W. und A. unl. Substanzen, die sich in überschüssigem  $CuCl_2$  lösen. Aus den Lsgg. in  $CuCl_2$  scheidet sich beim Stehen oder beim Kochen mit W. das normale Cu-Salz aus. Analysiert wurde das Salz  $CuMg \cdot C_{13}H_{24}O_6N_2$ . Das saure Cu-Salz,  $Cu \cdot C_{13}H_{24}O_6N_2$ , fällt aus, wenn man eine Lsg. äquimol. Mengen Diäthylxyacetylharnstoff u. NaOH mit der äquimol. Menge  $CuSO_4$  versetzt. Ultramarinblaues Pulver, wl. in W., ll. in A., Chlf., fast unl. in Ä.  $Zn \cdot C_{13}H_{24}O_6N_2 \cdot 2H_2O$ . Nadeln, fast unl. in k., wl. in h. W., unl. in A.  $Ag_2 \cdot C_{13}H_{24}O_6N_2 \cdot 2H_2O$ , monokline Prismen (aus W.), ll. in h., wl. in k. W., ll. in absol. A., Chlf., Aceton, unl. in Ä.  $Hg \cdot C_{13}H_{24}O_6N_2 \cdot H_2O$ , seidenglänzende Nadeln (aus W.), ll. in sd., wl. in k. W., ll. in A., Aceton, Chlf., unl. in Ä. — *C-Dipropylxyacetylharnstoff*,  $C_{17}H_{30}O_6N_2 = [(C_3H_7)_2C(OH)CONH]_2CO$ , wurde entsprechend wie die Diäthylverb. dargestellt. Weiße Krystallmasse, die bei 35° erweicht und bei 39° schm., Kp.<sub>25</sub> 186—188°, l. in h., wl. in k. W., ll. in A., Ä., Aceton, Chlf., Bzl., wl. in PAe. Die Alkalisalze sind in W. ll., die anderen Salze schwerer l., als die entsprechenden Salze des Diäthylxyacetylharnstoffs.  $Mg \cdot C_{17}H_{30}O_6N_2$ , weißes Pulver, Hg-Salz, mkr. Nadeln. — *Dipropylxyessigsäureäthylester* wurde entsprechend, wie der Diäthylester, aber in etwas schlechterer Ausbeute erhalten. Kp. 208—210°. — *C-Dimethylxyacetylharnstoff* (*α-Oxyisobutylharnstoff*),  $C_9H_{16}O_5N_2 = [(CH_3)_2C(OH)CONH]_2CO$ . Der verwendete Dimethylxyessigsäureäthylester wurde aus dimethylxyessigsäurem K durch Erhitzen mit  $C_2H_5J$  auf 130° dargestellt. Dimethylxyessigsäure konnte nur nach MARKOWNIKOW (LIEBIGS Ann. 146. 339) (ein Gemisch aus Aceton, HCN u. verd. HCl läßt man 3 Wochen lang stehen, kocht dann 3 Tage lang, destilliert das Aceton ab und extrahiert die S. mit Ä.) in befriedigender Ausbeute erhalten werden. Dimethylxyacetylharnstoff bildet seidenglänzende Nadeln (aus PAe.), F. 74°, ll. in W., A., Ä., Chlf., Bzl., fast unl. in k. PAe. Die Alkali- und Erdalkalisalze entsprechen denen der anderen Ureide. Auch die Doppelsalze  $CuR \cdot C_{13}H_{24}O_6N_2$  (R = Ca, Ba, Sr, Mg) konnten als hellblaue Ndd. in der oben angegebenen Weise, aber nur aus ziemlich konz. Lsgg. erhalten werden.  $Zn \cdot C_9H_{16}O_5N_2 \cdot 2H_2O$ , ll. in W.,  $Ag_2 \cdot C_9H_{16}O_5N_2 \cdot H_2O$ , Prismen (aus W.), l. in W.

*C-Diäthylxyacetylthioharnstoff*,  $C_{13}H_{24}O_4N_2S = [(C_2H_5)_2C(OH)CONH]_2CS$ . Lange, schwachgelbe Nadeln oder kleine, rhombische Prismen (aus W.), F. 117—118°, wl.



in h., unl. in k. W., ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, l. in Alkalien, unl. in SS. Ist sehr beständig und wird beim Kochen mit SS. oder Alkalien scheinbar nicht verändert. — *C-Diäthylthiohydantoin*,  $C_7H_{12}ON_2S$  (I). Das aus der Lsg. der Reaktionsprodd. in h. W. sich ausscheidende Gemisch aus Thiohydantoin und Thioharnstoff trennt man durch Ä. in dem das Thiohydantoin wl., der Thioharnstoff ll. ist. Reguläre Würfel u. Octaeder oder Vereinigungen beider (aus W.), seidenglänzende Nadeln (aus Chlf.), F. 224°, wl. in k., ll. in h. W., A., Aceton, swl. in Ä., l. in Alkalien und SS. Kocht man das Thiohydantoin 1 Stde. lang mit überschüssigem  $Ba(OH)_2$  und säuert nach dem Erkalten mit HCl schwach an, so scheidet sich ein Öl und eine krystallinische Substanz aus. Letztere ist *C-Diäthylthioglykolamid*,  $C_6H_{10}ONS = (C_2H_5)_2C(SH)CONH_2$  (F. 147°, aus W.), während das in größerer Menge bei längerem Kochen entstehende Öl *Diäthylthioglykolsäure*,  $C_6H_{12}O_3S = (C_2H_5)_2C(SH)CO_2H$ , ist.

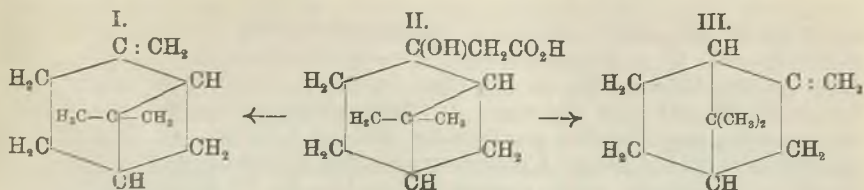
*Diäthylxyacetylcyanamid*,  $C_7H_{12}O_2N_2 = (C_2H_5)_2C(OH)CONHCN$ , aus Diäthylxyessigsäureäthylester und Thioharnstoff oder Guanidinsulfoeyanid beim Kochen mit  $NaOC_2H_5$  in alkoh. Lsg. Die mit Essigsäure genau neutralisierte Lsg. verdampft man zur Trockne. Monokline Platten (aus W.), F. 235°, wl. in k., l. in h. W., ll. in A., wl. in Ä., Chlf., unl. in PAe., l. in k. Alkalien u. in SS., sublimiert unzers. — *Dipropylxyacetylcyanamid*,  $C_9H_{18}O_2N_2 = (C_3H_7)_2C(OH)CONHCN$ , monokline Nadeln (aus W.), F. 184°, l. in h., wl. in k. W., ll. in A., swl. in Ä., sublimiert unzers. — *Dimethylxyacetylcyanamid* ( $\alpha$ -*Oxyisobutyrylcyanamid*),  $C_6H_8O_2N_2 = (CH_3)_2C(OH)CONHCN$ , monokline Nadeln (aus W.), F. 248–250°, sl. in k. W., A., unl. in Ä., Aceton, PAe., sublimiert unzers. (Amer. Chem. Journ. 40. 280–302. Sept. [Mai.] Lab. of Parke. DAVIS and Co.) ALEXANDER.

**B. L. Vanzetti**, *Elektrolytische Zersetzung dicarboxylierter organischer Säuren* (*Pimelinsäure*). Die Fortführung der Verss. (vgl. Vf., Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. I. 574; 16. II. 79. 139; C. 1906. II. 321; 1907. II. 1061) bestätigte die schon gemachte Erfahrung, daß mit der Verlängerung der Kohlenketten die Rkk. komplizierter wurden. Bei der Zers. der *Pimelinsäure*,  $HOOCCH_2CH_2CH_2CH_2COOH$ , in einer besonderen Zelle, in der Anoden- u. Kathodenraum durch eine Pflanzenmembran geschieden waren (Stromdichte 0,6–0,7, an den Elektroden 15 V., mittlere Temp. 35°, 30%ige Salzlsg.), wurde das erwartete Pentamethylen nicht isoliert; statt dessen wurden, neben ganz geringen Mengen komplizierter ungesättigter KW-stoffe, *Äthylen* und *Propylen* in fast gleichen Mengen außer CO erhalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 331–33. 4/10. Mailand. Organchem. Lab. d. R. Scuola superiore di agricoltura.) ROTH-Cöthen.

**J. Tribot**, *Über den beschleunigenden Einfluß der Magnesia auf die Umwandlung der Saccharose*. Vf. hat die Einw. käuflicher und gereinigter *Sucrasen* auf reine Saccharose studiert und gefunden, daß die Wirksamkeit der Sucrase um so stärker ist, je mehr MgO sie enthält, und um so geringer wird, je mehr der MgO-Gehalt abnimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 706–7. [19/10\*].) DÜSTERBEHN.

**O. Wallach**, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 97. Abhandlung. *Über die Synthese von Fenchon,  $\beta$ -Pinen, Camphen und Campher aus Nopinon*. Vgl. das Ref. nach Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen S. 1593. Nachzutragen ist folgendes: Die durch Kondensation von Nopinon mit Bromessigester entstehende *Nopinouessigsäure* II. verhält sich wie eine  $\alpha$ -Oxysäure; durch  $PbO_2$  wird sie nicht leicht angegriffen, dagegen leicht verändert beim Kochen mit Mineralsäuren. Erwärmt man die krystallisierte S. mit der 80fachen Menge 12 $\frac{1}{2}$ %iger  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade, so erfolgt zunächst Lsg., dann (nach etwa 2 Stdn.) Ölabscheidung,

und destilliert man nun mit Wasserdampf, so gehen *Isofenchylalkohol* und eine S. über. Auch beim Erwärmen mit  $\text{KHSO}_4$  wird *Nopinolessigsäure* leicht verändert; unter den dabei entstehenden Reaktionsprod. befindet sich eine bei  $85-86^\circ$  schm. der *Nopinolessigsäure* isomere *Säure*  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , daneben noch eine feste, mit Wasserdampf flüchtige *Säure*  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , F.  $174-175^\circ$  (Homodihydrocuminsäure?).



Wird der aus dem  $\beta$ -Pinen durch Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  erhaltliche Glykol mit verd. SS. erwärmt, so entsteht ein mit Wasserdampf flüchtiges, nach Cuminol riechendes Öl, das zum kleineren Teil aus einem sich mit Semicarbazid verbindenden Aldehyd, zum größeren aus einem Alkohol besteht; ein Aldehyd kann sich wohl aus dem Glykol des  $\beta$ -, nicht aber aus dem des  $\alpha$ -Pinsens bilden.

Die Tatsache, daß man von der *Nopinolessigsäure* aus zu verschiedenen KWstoffen, nämlich zum  $\beta$ -Pinen I und zu zwei Modifikationen des Fenchens gelangen kann, läßt vermuten, daß in einem Falle bei der Rk. sich erhebliche Umlagerungen abspielen müssen; Vf. ist der Ansicht, daß sich das  $\beta$ -Pinen aus der *Nopinolessigsäure* direkt bildet, daß aber das oben formulierte Fench III (F. der zugehörigen Oxyfenchensäure  $153^\circ$ ) erst als Invertierungsprod. des anderen Fenchens auftritt, dessen zugehörige Oxyfenchensäure bei  $136-137^\circ$  schm. und über dessen Konstitution sich noch nichts sicheres aussagen läßt. (LIEBIGS Ann. 363. 1-19. 24/10. [8/7.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

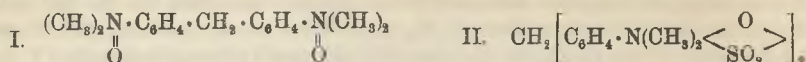
HELLE.

Marcel Guerbet, *Umwandlung des Borneols in Camphol- und Isocampholsäure.* (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 337-40. 16/10. — C. 1908. II. 710.) DÜSTERBEHN.

Eug. Bamberger und L. Rudolf, *Über Aminoxyde von Leukobasen der Di- und Triphenylmethanreihe.* Die Fähigkeit der direkten Sauerstoffaufnahme scheint eine Eigentümlichkeit der Atomgruppe  $\text{ArNX}_2$  zu sein, gleichviel, welchem Molekularverband sie angehört. In vorliegender Arbeit wird über die *Aminoxyde* aus *Tetramethyldiaminodiphenylmethan*, *Tetramethyldiaminotriphenylmethan* und *Hexamethyl-triaminotriphenylmethan* berichtet. — Tetramethyl-p,p'-diaminotriphenylmethan liefert das *Dioxyd* (I.), das sowohl als solches, wie in Verb. mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  besteht. Verschiedene Umstände sprechen für die Formel  $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2]_2$  des Hydrats. Das Dioxyd ist eine schwache, aber deutlich alkal. reagierende Base, die gut kristallisierende Salze vom Typus  $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{X}]_2$  bildet und eben so leicht wie Dimethylanilinoxyd ihren gesamten O unter Rückverwandlung in Tetramethyldiaminodiphenylmethan wieder abgibt. Bei der Reduktion mit Zn und HCl lassen sich neben dem Oxyd Spuren von Tetramethyldiaminobenzophenon u. Tetramethyldiaminobenzhydrol nachweisen. Erheblichere Isomerisierung erfolgt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; es entsteht *m,m'*-*Dioxytetramethyldiaminotriphenylmethan*, sowie durch partielle Selbstreduktion *m*-*Monoxytetramethyldiaminotriphenylmethan*. —  $\text{HNO}_2$  führt das Dioxyd in *m,m'*-*Dinitrotetramethyldiaminodiphenylmethan* über, schweflige S. liefert die entsprechende *Disulfosäure*, u. wahrscheinlich unter vorübergehender B. des Dianhydrids (II.). — Die Oxyde aus Tetramethyl-p,p'-diamino- u. Hexamethyl-p,p',p''-triaminotriphenylmethan verhalten sich analog.



Experimenteller Teil. Zur Darst. von *Tetramethyl-p,p'-diaminodiphenylmethandioxyd*,  $C_{17}H_{22}O_2N_2 = I$ , versetzt man entweder 680 ccm annähernd



neutralisierte und auf 0° abgekühlte Sulfomonopersäurelsg. (= 5,1 g aktivem O) allmählich mit 50 g feingepulvertem Tetramethyldiaminodiphenylmethan unter Schütteln und Kühlung, läßt bei 0° stehen, alkalisiert vorsichtig und schwach mit 33%ig. NaOH und engt die durch Ausäthern gereinigte Lsg. auf dem Wasserbad ein, oder man rührt 50 g der Base mit 1000 ccm 5,5%iger, mit Magnesia usta neutralisierter und filtrierter Hydroperoxydlsg. und 300 ccm Aceton 48 Stdn. bei 50—60° u. füllt aus der mit Ä. ausgeschüttelten Lsg. das Pikrat des Oxyds mittels einer h. Lsg. von 91 g Pikrinsäure in 1650 g W. — Das so dargestellte Dihydrat des Oxyds bildet harte, farblose, glänzende Nadeln (aus absol. A.-Ä.), F. 147° (Bad 130°; alle Schmelzpunktsangaben sind korr.) F. der wasserfreien Verb. 156°. Äußerst ll. in W., an der Luft zerfließlich; sl. in A., kaum l. in Ä. Entwickelt beim Erhitzen reichlich Formaldehyddämpfe. Die wss. Lsg. reduziert FEHLINGSche Lsg. selbst beim Kochen nicht u. oxydiert KJ nicht zu J. — *Pikrat*,  $C_{17}H_{22}O_2N_2 \cdot (C_6H_3O_7N_3)_2$ , hellgelbe, lange Nadeln (aus h. W.), schwärzt sich von 130° an, sintert gegen 145°, F. 150,5—151° unter Aufschäumen; ll. in sd. A., zll. in sd. W., zwl. in sd. Chlf., wl. in k. A. und sd. Bzl., swl. in k. W. und Chlf. —  $C_{17}H_{22}O_2N_2 \cdot 2HCl$ , aus dem Pikrat mit konz. HCl; farblose, diamantglänzende Nadeln (aus h. A.), bräunt sich gegen 150°, F. 165,5—166° (Bad 145°) unter Zers. Äußerst ll. in W. mit saurer Rk. (aber nicht hygroskopisch), sl. in h., ll. in k. A., unl. in Ä. Zers. sich bei mehrmonatlichem Stehen für sich oder längerem Kochen mit W. —  $C_{17}H_{22}O_2N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ , orangegelber, flockiger Nd. —  $C_{17}H_{22}O_2N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$ , gelber, voluminöser Nd. — *Saures Ferrocyanid*,  $C_{17}H_{22}O_2N_2 \cdot Fe = CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH]_2 \cdot H_3FeCN_6$ , weiße, krystallinische Flocken, zll. in h. W.

Reduktion des Dioxyds s. oben. Die Rk. verläuft ebenso mit  $Na_2S$  in alkal. Lsg. oder mit Fe und HCl. — Die Lsg. des Hydrochlorids in verd. HCl gibt mit  $NaNO_2$  *o,o'-Dinitrotetramethyldiaminodiphenylmethan*,  $CH_2[C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2]_2$ ; rote Nadeln (aus h. A.), F. 123—124°. — Sättigt man die Lsg. von 2 g des Dioxyds in 20 ccm W. bei 0° mit  $SO_2$ , so färbt sie sich violett, später dunkelrot, scheidet bald Öltröpfchen ab, wird wieder klar und enthält dann die *Tetramethyldiaminodiphenylmethan-m,m'-disulfosäure*,  $C_{17}H_{22}O_6N_2S_2 = CH_2[C_6H_4(SO_3H)_2N(CH_3)_2]_2$ ; schwach rosa Pulver (aus W.-A.), sl. in W. Zers. Carbonate.

Umlagerung des Dioxyds: Man suspendiert 10 g des Hydrochlorids in 25 ccm Essigsäureanhydrid, versetzt unter Schütteln mit 10 Tropfen konz.  $H_2SO_4$ , erwärmt  $1\frac{1}{4}$  Stde. auf 70° und läßt 4 Tage bei Zimmertemp. stehen. Neben der Mono- u. Dioxyverb. entsteht dabei Tetramethyldiaminotriphenylmethan, sowie eine amorphe Substanz von Aminophenolcharakter. — *m-Monooxytetramethyldiaminodiphenylmethan*,  $C_{17}H_{22}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)^3 \cdot N(CH_3)_2$ ; weiße, seideglänzende Nadeln (aus sd. A.), F. 111—111,5° (Bad 100°); fast unl. in k., swl. in h. W., wl. in Pae., zll. in k. A. und Lg., ll. in h. Lg., sl. in Aceton, Chlf. und besonders in h. A.; ll. in Mineralsäuren, weniger leicht in Essigsäure. Die krystallisierte Verb. ist kaum l. in NaOH, dagegen ist die aus Aceton mit W. erhaltene, amorphe Fällung klar l. in NaOH. Die schwach salzsaure Lsg. wird mit  $FeCl_3$  braunrot, die essigsäure Lsg. mit  $PbO_2$  ist gelb, dann violettrot, mit  $MnO_2$  violettrot. — *m,m'-Dioxytetramethyldiaminodiphenylmethan*,  $C_{17}H_{22}O_2N_2 = CH_2[C_6H_3(OH)_2N(CH_3)_2]_2$ , farblose Prismen (aus sd. A.), F. 114,5—115° (Bad 100°), entspricht in der Löslichkeit der Monooxyverb. Auch in krystallisierter Form ll. in SS. und Ätzalkalien; die alkal.



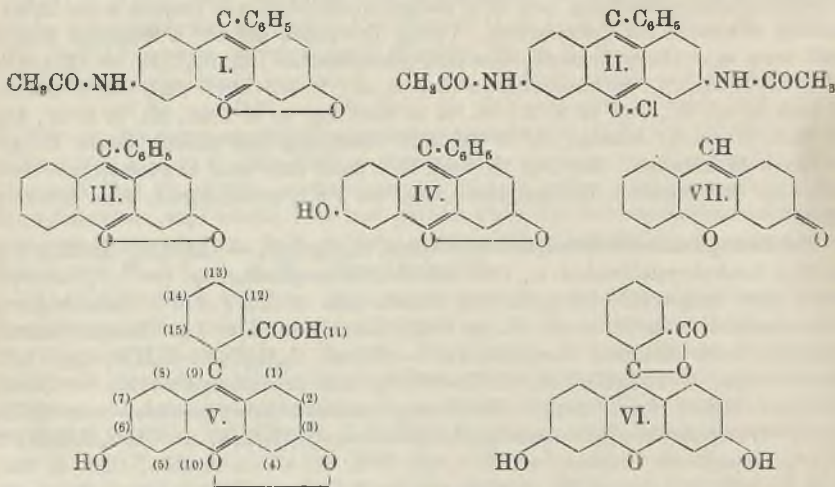
Lsg. wird bald braun. Die salzsaure Lsg. wird mit  $\text{FeCl}_3$  beim Erwärmen rasch tief rotbraun, die essigsäure Lsg. mit  $\text{PbO}_2$  gelb, dann braunrot.

*Tetramethyl-p,p'-diaminotriphenylmethandioxyd*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 : \text{O}]_2$ , läßt sich viel besser mit dem CAROSchen Reagens als mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  darstellen. Man versetzt 740 ccm der schwach sauer reagierenden Sulfomonopersäurelsg. (= 5,5 g aktivem O) in der Kälte portionenweise mit 50 g gepulvertem Leukomalachitgrün unter Schütteln, neutralisiert nach 15-stdg. Stehen in der Kälte mit 33% ig. NaOH, schüttelt mit Ä. aus u. engt auf dem Dampfbad ein. Glasglänzende, weiße Nadeln (aus Chlf) mit 2 oder 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , F. 131,5—132,5°; wird am Licht bläulichgrün. F. der wasserfreien Verb. 188—189° (Bad 175°). Das Hydrat ist sll. in W. und A., swl. in Ä. und Lg., wl. in h., swl. in k. Chlf. Reagiert alkal.; entwickelt beim Erhitzen Formaldehyd, beim Erwärmen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Zusatz von W. Benzaldehyd. — *Pikrat*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_5)_{1/2}$ ; gelbe Flocken, swl. in Ä., Lg. und k. W., wl. in k. A. und w. W., sll. in Aceton; färbt sich mit w. A. unter Verharzung grün. Gibt mit Pyridin Pyridinpicrat. — *Saures Ferrocyanid*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ , orangefarbene Flocken. — *Saures Ferrocyanid*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , weiße Flocken, wl. in k., zll. in h. W. — Die Reduktion des Dioxyds zu Leukomalachitgrün erfolgt mittels  $\text{Na}_2\text{S}$  auch bei schwachem Erwärmen nicht, wohl aber mit HCl und Zn oder Sn, Fe und Essigsäure, Ferrohydroxyd ( $\text{FeSO}_4 + \text{NH}_3$ ) oder Na-Amalgam. — Mit  $\text{HNO}_2$  entsteht *m,m'-Dinitrotetramethyldiaminotriphenylmethan*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ; orangegelber Nd., swl. in W., Lg. u. PAe., ll. in sd. A., sll. in Aceton. — Gibt mit  $\text{SnCl}_2$  und konz. HCl *m,m'-Diaminotetramethyldiaminotriphenylmethan*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ; schwach bräunlichgelbe, fast farblose, amorphe Flocken, ll. in Ä., Bzl., Chlf., A., wl. in h. Lg., ll. in SS., diazotierbar. — Liefert ein Chloroplatinat,  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ . — Durch langsames Eintragen von 15 g Dioxyddihydrat in eine mit Eiskochsalz gekühlte Mischung von 25 g Essigsäureanhydrid u. 5 Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , halbstdg. Schütteln bei Zimmertemp., 1-stdg. Erwärmen auf 50° u. 2-tägiges Stehen erhält man *m,m'-Dioxytetramethyldiaminotriphenylmethan*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ; farblose Nadeln (aus sd. A.), F. 183—184° (Bad 170°); äußerst wl. auch in sd. W., swl. in k. A., wl. in k. Bzl., Lg. u. h. PAe., zll. in h. A., Lg. und Bzl., ll. in k. Aceton, ll. in SS. und feinkörnig aus Aceton durch W. gefällt, auch in Alkalien. Die Lsg. in verd. HCl färbt sich beim Erwärmen mit verd.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. tief braunrot, die essigsäure Lsg. mit  $\text{PbO}_2$  grünlichgelb, beim Erhitzen tiefrot.

*Hexamethyltriaminotriphenylmethantrioxyd*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 : \text{O}]_3$ , aus 50 g Leukokrystallviolett u. 1185 ccm Sulfomonopersäurelsg. (= 7,4 g aktivem O) wie oben dargestellt; feine, farblose Nadeln (aus A.-Ä.), F. 176°. Zieht begierig W. an, äußerst ll. in W. u. A., wl. in Chlf., kaum l. in Ä. u. Lg. Reagiert alkal., entwickelt beim Erhitzen Formaldehyd. — *Pikrat*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_5)_3$ , hellgelbe Flocken. —  $2(\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}_3 \cdot 3\text{HCl}) \cdot 3\text{PtCl}_4$ , hell bräunlichgelber Nd. — Durch Reduktion liefert das Trioxyd Hexamethyltriaminotriphenylmethan, mit  $\text{HNO}_2$  *m,m',m''-Trinitrohexamethyltriaminotriphenylmethan*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_6 = \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3$ ; orangefarbene Flocken, wl. in k., zll. in h. A., sll. in Aceton, Chlf. u. Bzl., wl. in Ä., swl. in Lg. und W. — Gibt mit  $\text{SnCl}_2$  in konz. HCl *m,m',m''-Triaminohexamethyltriaminotriphenylmethan*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{N}_6 = \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3$ ; weiße Nadeln (aus h. A.), F. 221,5—223,5°; kaum l. in W., swl. in Lg., wl. in k. A. und h. Lg., zll. in h. A., ll. in k. Bzl. und Chlf., sll. in Aceton u. h. Bzl. u. Chlf., sll. in SS., diazotierbar. Die alkoh. oder schwach salzsaure Lsg. wird mit  $\text{FeCl}_3$ , die Lsg. in stark verd. Essigsäure mit  $\text{PbO}_2$  tiefrot; Chloranil färbt die alkoh. Lsg. hellgrün, dann rotviolett, schließlich braunrot. —  $2(\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{N}_6 \cdot 3\text{HCl}) \cdot 3\text{PtCl}_4$ , bräunlichgelbe Flocken. — *m,m',m''-Trioxyhexamethyltriaminotriphenylmethan*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}_6 =$

$\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})^8\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2$ , aus Hexamethyltriaminotriphenylmethantrioxyd mit w. Essigsäureanhydrid und etwas konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; fast farbloses, amorphes Pulver, ll. in Aceton und A., wl. in h. Lg., ll. in SS. und Ätzalkalien. Die salzsaure Lsg. wird durch  $\text{FeCl}_3$  beim Erwärmen tief rotbraun, durch  $\text{PbO}_2$  schon in der Kälte violettrot gefärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3290—3315. 29/10. [22/7.\*] Zürich. Analyt. Lab. d. Polytechn.) HÖHN.

F. Kehrman und O. Dengler, *Über das Chromogen des Fluoresceins und das einfachste Rosamin.* [I. (vorläufige) Mitteilung über Carboxoniumfarbstoffe.] Bei der Einw. von Benzotrichlorid auf *m*-Acetylaminophenol in Nitrobenzol von 130—160° erhält man, neben großen Mengen farbloser, noch nicht untersuchter Prodd., zu etwa 10% vom Gewicht der Base ein Gemisch der Verb. I. u. II. Durch Entacetylieren u. Entamidieren geht aus I. der Körper III. hervor, der als *Chromogen des Fluoresceins*, sowie der übrigen ringförmigen *Phthaleine* anzusehen ist und im Verhalten seinen N-haltigen Analogen, den Aposafranonen, Azoxonen u. Azthionen, durchaus entspricht. Verb. II. stellt das *symm. Diacetylderivat des einfachsten Rosamins* dar. Durch Verseifen, Diazotieren und Verkochen ließ sich aus I. die zugehörige Hydroxyverbindung (IV.) gewinnen, die sich identisch erwies mit dem „Resorcin-Benzoin“, das DOEBNER (in unreinem Zustande) aus Benzotrichlorid und Resorcin erhalten hat; die Verb. zeigt weitgehende Ähnlichkeit mit dem *Fluorescein*, das mithin als die Carbonsäure V. aufgefaßt werden muß. Die Fluoresceinformel VI. von R. MEYER kann schon aus dem Grunde für das gewöhnliche Fluorescein nicht zutreffen, weil dieses farbig ist; dagegen existiert wahrscheinlich noch eine farblose Nebenform des Fluoresceins, die dann das *Dioxyfluoron* (VI.) sein würde. — In der Nomenklatur ihrer Verb. schließen sich Vff. an MOEHLAU und KOCH an; sie bezeichnen jedoch die Stammsubstanz VII., bzw. die von ihnen



aus später darzulegenden Gründen bevorzugte orthochinoide Nebenform (vgl. III.) nicht als „Formaldehydfluoron“, sondern kurz als *Fluoron*; das Resorcin-Benzoin wäre dann *9-Phenyl-6-oxyfluoron* (IV.) und das Fluorescein dessen *11-Carbonsäure*.

Das *9-Phenyl-6-acetaminofluoron* (I.) scheidet sich aus A. und Bzl. in chromroten Nadelbüscheln ab, die oberhalb 360° schmelzen, in W. und verd. Laugen unl., in h. A., Egl., Bzl. aber mit orangegelber Farbe u. starker grünlichgelber Fluoreszenz zll. sind; sehr verd., w. Mineralsäuren l. unter B. hellgelber, stark grün



fluorescierenden Salze, die durch sehr viel W. hydrolytisch gespalten werden; die gelbe Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  fluoresciert stark grün und ändert ihre Farbe auch beim Verdünnen mit viel Eis nicht. — Suspendiert man die Acetylverb. in h. A. und fügt konz. HCl hinzu, so bildet sich eine goldgelbe Lsg., aus der beim Kochen dann das *Hydrochlorid des 9-Phenyl-6-aminofluorons* erhältlich ist; blauschimmernde, hellrote Blättchen; in W. mit gelblicherer Farbe und starker grüner Fluorescenz zll.;  $NH_3$  fällt die freie Base in Form einer roten, milchigen Trübung aus, die sich in sehr charakteristischer Weise innerhalb weniger Minuten in metallgrün glänzende, dunkelrote Nadelchen verwandelt; letztere schm. bei  $305^\circ$  und sind in W. fast unl. — Beim Eintragen von Nitrit in die schwefelsaure Lsg. der Base entsteht das blutrote Diazosulfat, das schon von k. A. in *9-Phenylfluoron* (III.), bezw. dessen durch  $NH_3$  zu zerlegendes Sulfat, verwandelt wird; als Nebenprod. entsteht etwas Resorcin-Benzoin u. ein in Lg. unl., in Chlf. l. roter Farbstoff. Die Verb. III. scheidet sich aus wenig Bzl. in orange gelben Kryställchen vom F.  $204^\circ$  ab; unl. in W., Laugen, stark verd. Mineralsäuren; die gelbe Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  fluoresciert grün; auf Zusatz von Eis verschwindet die Fluorescenz, und schließlich fällt die freie Base aus, die in organischen Solvenzien mit goldgelber Farbe u. schwach grünlicher Fluorescenz sll. ist. — Das *9-Phenyl-6-oxyfluoron* („Resorcin-Benzoin“) (IV.) entstand, als die diazotierte schwefelsaure Lsg. der Aminoverb. mit viel W. zum Sieden erhitzt wurde, neben dunklen, durch  $NH_3$  fällbaren Flocken eines Nebenprod. Die Oxybase wurde aus dem ammoniakalischen Filtrat durch Essigsäure in flimmernden, goldgelben Kryställchen abgeschieden; aus Bzl. + A. krystallisiert sie in bläulich-metallisch glänzenden, kleinen Prismen, die bei ca.  $400^\circ$  sintern, ohne völlig zu schm. Vom Fluorescein unterscheidet sich das Resorcin-Benzoin u. a. durch die schwächere Fluorescenz der alkal. und die stärkere Fluorescenz der neutralen Lsgg.; die Ausfärbungen sind dagegen in ihren gelblichrosa Nuancen u. der zarten grünen Fluorescenz fast identisch.

Das *symm. Diacetylphenorosamin* (II.) scheidet sich aus dem alkoh. Filtrat von I. langsam in farblosen Nadeln ab, die mit verd. HCl ein intensiv gelbes, grün fluorescierendes, in W. l. Salz der Zus.  $C_{23}H_{19}O_3N_3Cl$  bilden. Gelbbraune, blauschimmernde Nadeln aus A., wenig l. in k. W., leichter in sd. W. und A. mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; die gelbgrün fluorescierende Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  verändert sich beim Eintragen von Eis nicht; verd. Alkalien, auch  $NH_3$ , färben die Lsgg. bald fuchsinrot und scheiden dann ebensolche Flocken ab; beim Stehen oder Aufkochen tritt Entfärbung ein unter B. einer aus verdunstendem Ä. in Nadelchen krystallisierenden, beständigeren, farblosen Verb., die mit verd. SS. die gelben Salze des Diacetylrosamins zurückliefert. Letzteres spaltet bei kurzem Kochen mit SS. die Acetylgruppen ab und geht in die in W. sll. orangeroten Salze des einfachsten *Rosamins* über, die tannierte Baumwolle bläulich orangerot anfärben und äußerst intensiv fluorescieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3440—47. 24/10. [15/8.] Mülhausen. Städt. Chemieschule.) STELZNER.

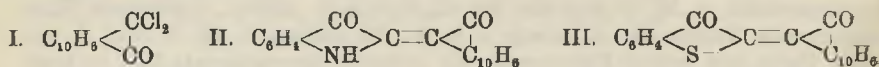
Tiffeneau und Daudel, *Phenylumlagerung. Wanderung der Naphthylgruppe bei den Jodhydrinen der Naphthalinreihe*. Die Fähigkeit des aromatischen Kerns, im Verlaufe der Einw. von J +  $H_2O$  auf die aromatischen Verb. mit Äthylseitenkette zu wandern, findet sich in gleicher Weise bei den entsprechenden Naphthalinderivaten. —  *$\alpha$ -Allylnaphthalin*,  $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ , aus Allylbromid u.  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid in Ggw. von Ä., Kp. 265—267°. Liefert bei der Einw. von J +  $H_2O$  in Ggw. von wss. Ä. das Jodhydrin,  $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2J$ , welchem durch  $AgNO_3$  das gesamte Jod, aber ohne direkte B. von Aldehyd, entzogen wird. —  *$\alpha$ -Isoallylnaphthalin* (*Propenyl-naphthalin*),  $C_{10}H_7 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ , durch Erhitzen des  $\alpha$ -Allylnaphthalins mit alkoh. Kalilauge, Kp.<sub>15</sub> 147—149°, Kp. 275—278° unter



teilweiser Polymerisation. Liefert bei der Einw. von  $\text{HgO} + 2\text{J}$  direkt  $\alpha$ -Naphthyl-2-propanal,  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO}$ ,  $\text{Kp}_{14}$  170–171°,  $\text{D.}^\circ$  1,118, färbt SCHIFFsches Reagens (DARZENS, C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1342; C. 1908. I. 644); Methyl- $\alpha$ -naphthylelessigsäure, F. 145°.

$\alpha$ -Pseudoallylnaphthalin ( $\alpha$ -Methovinylnaphthalin),  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH}_2$ , liefert bei der Einw. von  $\text{HgO} + \text{J}$  direkt  $\alpha$ -Naphthylpropanon,  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ; Semicarbazon, Krystalle aus Bzl., F. 205°. —  $\alpha$ -Vinylnaphthalin,  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ , aus Acetaldehyd und  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid neben anderen Prodd.,  $\text{Kp}_{15}$  135 bis 138°. Liefert bei der Einw. von  $\text{HgO} + 2\text{J}$  direkt  $\alpha$ -Naphthyläthanal,  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ ,  $\text{Kp}_{13}$  163–166°, färbt SCHIFFsches Reagens; Semicarbazon, F. 208°;  $\alpha$ -Naphthylelessigsäure, F. 131°. — Während  $\text{HgO}$  allein bei dem sich vom Styrol ableitenden Jodhydrin eine Umwandlung in Phenylacetaldehyd nicht hervorruft, tritt diese Umwandlung beim Jodhydrin des Naphthyläthylens, ebenso wie beim Jodhydrin des p-Methoxystyrols, ein. Die Substitutionen im wandernden Radikal scheinen die Umlagerung wesentlich zu erleichtern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 678–80. [19/10.\*].) DÜSTERBEHN.

Armin Grob, Über einige unsymmetrische Analoga des Indigos. Ergänzung der Angaben von FRIEDÄNDER u. BEZDRIK (S. 514 u. ff.) über die Kondensationsprodd. von Acenaphthen mit Indoxyl und Thioindoxyl. Wie das Acenaphthenchinon, verhielt sich unter geeigneten Bedingungen das Dichloracenaphthenchinon (I.), während sich einige andere o-Diketone, z. B. Phenanthrenchinone oder deren Ketohalogen-derivate, nicht mit Indoxyl und Thioindoxyl kondensieren ließen. — Während alle bisher bekannten Farbstoffe der Indigoreihe schwach gelbe Küpen geben, liefern die Kondensationsprodukte des Acenaphthenchinons mit alkal. Reduktionsmitteln (Natriumhydrosulfit) intensiv violette Lsgg. (Küpen), welche auch die Faser zunächst in kräftigen, violetten Tönen färben. Erst durch Oxydation erscheint das Violett, bezw. Rot der indigoiden Farbstoffe, deren „Leukokörper“ also ebenfalls kräftige Farbstoffe sind.



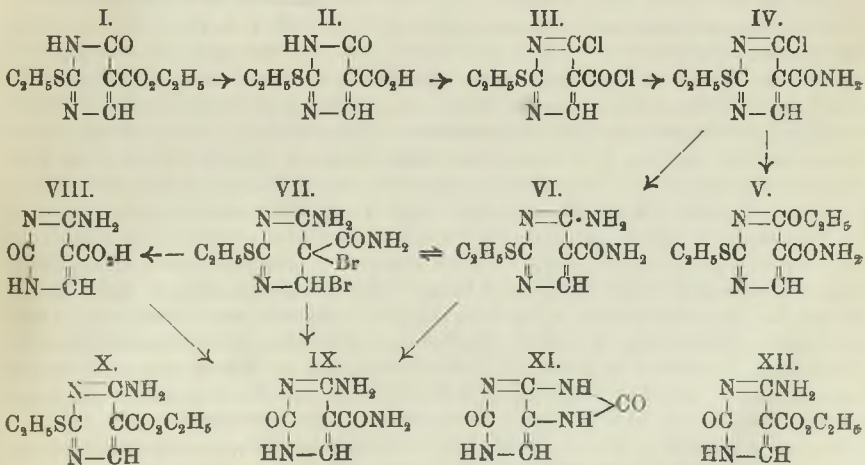
Zur Darst. von Acenaphthenindolindigo,  $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} = \text{II.}$ , sättigt man die alkal. Lsg. von 20 g Indoxyl (erhalten durch Lösen einer Indoxylschmelze von diesem Gehalt in ca. 1 l W.) unter Kühlung mit  $\text{CO}_2$ , läßt zu der Emulsion eine h., verd. Lsg. der Natriumdisulfitverb. von 28 g Acenaphthenchinon unter Rühren fließen u. erhitzt unter Durchleiten von  $\text{CO}_2$  bis zum Sieden. Die nebenbei entstandene geringe Menge Indigo entfernt man durch mehrmaliges Digerieren mit verd. alkal. Na-Hydrosulfitlsg. Krystalle (aus sd. Xylol oder Nitrobenzol), in organ. Lösungsmitteln leichter l. als Indigo; grün l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Gibt mit Br in indifferenten Lösungsmitteln, z. B. Nitrobenzol, ein intensiv grünes Additionsprod., das bei höherer Temp. unter B. von HBr und des violetten, bromsubstituierten Farbstoffs zerfällt. — Acenaphthenthionaphthenindigo,  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S} = \text{III.}$ , entsteht durch Kochen von 22 g Phenylthioglykol-o-carbonsäure, 18,5 g Acenaphthenchinon in 100 ccm Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler. Orangerote Nadelchen (aus sd. Xylol oder h. Nitrobenzol), in der Löslichkeit dem Thioindigo ähnlich. Die Benzollsg. fluoresciert bräunlichgelb, die Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist grasgrün. Mit Br entsteht ein grünes Additionsprod. Das durch Fällen der konz. schwefelsauren Lsg. mit W. erhaltliche, leicht küpbare Prod. gibt mit alkal. Na-Hydrosulfitlsg. eine intensiv rotstichig violette Küpe, aus der beim Ansäuern, offenbar durch Isomerisation, ein farbloser, in Alkalien wieder violett l. Nd. fällt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3331–34. 24/10. [1/10.].) HÖHN.

Charles Moureu und Amand Valeur, *Über das Spartein.* (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 347—58. 16/10. — C. 1908. I. 472. 651. 1068; II. 177. 178.)

DÜSTERBEEN.

Henry L. Wheeler und Carl O. Johns, *Untersuchungen über Pyrimidine.*

36. Mitteilung. (Vergl. S. 1105) *Synthese von Cytosin-5-carboxamid.* Die aus 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-carbonsäureester (I.) (Amer. Chem. Journ. 37. 392; C. 1907. I. 1632) in guter Ausbeute darstellbare Säure (II.) kann praktisch quantitativ in 2-Äthylmercapto-6-chlorpyrimidin-5-carbonsäurechlorid (III.) umgewandelt werden. Bei diesem Chlorid ist, wie zu erwarten, das an CO gebundene Cl reaktionsfähiger, als das 6-Cl-Atom. Bei Einw. von k. wss. NH<sub>3</sub> wird ein Cl durch NH<sub>3</sub> ersetzt u. 2-Äthylmercapto-6-chlor-5-carbonsäureamid (IV.) gebildet. Daß diese Verb. das Säureamid ist, geht daraus hervor, daß sie durch NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in ein Äthoxyderivat (V.) übergeführt wird, das isomer, aber nicht identisch mit dem 2-Äthylmercapto-6-amino-5-carbonsäureester (X.) ist. Beim Erwärmen des Dichlorpyrimidins mit konz. wss. NH<sub>3</sub> treten für beide Cl-Atome NH<sub>3</sub>-Gruppen ein, und es entsteht quantitativ 2-Äthylmercapto-6-aminopyrimidin-5-carbonsäureamid (VI.). Dieses Säureamid vereinigt sich mit Br unter B. eines Dibromadditionsprod. (VII.), aus dem durch Alkali das Säureamid unverändert wiedergewonnen werden kann. Bei geeignetem Erhitzen entsteht aus dem Dibromadditionsprod. unter Abspaltung von HBr eine Verb., deren N-Gehalt einem Monobromamid entspricht. Es wäre zu erwarten, daß bei einem Monobromamid die Gruppe RCONHBr durch Alkali in RNCO umgelagert werden würde, und daß im vorliegenden Falle die reagierende Gruppe sich mit der benachbarten NH<sub>2</sub>-Gruppe in 6-Stellung unter B. eines Fünf-ringes vereinigen würde. Es müßte dann 2,8-Dioxyppurin (XI.), das einzige bisher nicht dargestellte Dioxyppurin entstehen. Behandelt man das beim Erhitzen des Dibromadditionsprod. entstehende Prod. mit wss. Alkali, so erhält man Cytosin-5-carbonsäure (VIII.), zuweilen aber neben dem Säureamid VI. eine S-freie Verb., deren Zus. dem 2,8-Dioxyppurin entspricht. Vom Cytosin-5-carbonsäureamid (IX.) ist das Purinderivat nur durch 2 H-Atome unterschieden. Da deshalb durch die Analyse nicht festgestellt werden kann, welche der beiden Verbb. vorliegt, wurde versucht, Cytosin-5-carbonsäureamid aus dem Ester (XII.) durch Einw. von NH<sub>3</sub>



darzustellen. Der Ester erwies sich dabei als sehr reaktionsträge. Das bei 2-stdg. Erhitzen mit wss. NH<sub>3</sub> auf 140—150° entstehende Reaktionsprod. ist nicht identisch



mit der Verb., die aus dem Derivat des Dibromids erhalten worden war. Daß die letztere Cytosin-5-carbonsäureamid u. nicht 2,8-Dioxyypurin ist, geht daraus hervor, daß es beim Kochen mit konz. HCl quantitativ in Cytosin-5-carbonsäure übergeht. Die früher (Amer. Chem. Journ. **38**. 598; C. 1908. I. 389) als Cytosin-5-carbonsäureamid angesehene Verb. scheint kein reines Prod. gewesen zu sein. Das Dibromadditionsprod. enthält die beiden Br-Atome wahrscheinlich in 4,5-Stellung. Die beim Erhitzen aus demselben entstehende Verb. ist kein Monobromamid. Durch weitere Unters. soll festgestellt werden, ob die HOFMANNSCHE Umlagerung in der Pyrimidinreihe durchgeführt werden kann (s. obige Formeln).

Experimentelles. *K-Salz des 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-6-carbonsäure-äthylesters* (I.), B. Eine wss. Lsg. von 100 g Additionsprod. aus  $C_2H_5Br$  und Thioharnstoff versetzt man mit 105 g rohem Äthoxymalonsäureäthylester, fügt langsam, ohne daß sich das Gemisch erwärmt, eine Lsg. von 60 g KOH in 120 ccm W. hinzu und läßt 3 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen. Aus dem sich auscheidenden rohen K-Salz erhält man das *K-Salz der 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-carbonsäure* (F. ca. 250° unter Aufbrausen) beim Erwärmen mit KOH. Bei der Überführung in die freie Mercaptosäure (II.) darf nicht zuviel HCl angewendet werden, weil die Mercaptosäure in HCl l. ist. Bei HCl-Mangel fällt das K-Salz aus. — *2-Äthylmercapto-6-chlorpyrimidin-5-carbonsäurechlorid*,  $C_7H_9ON_2Cl_2S$  (III.), B. 1 g vollkommen trockne Mercaptooxypyrimidincarbonsäure erhitzt man mit 5 ccm  $POCl_3$  2—3 Stdn. lang auf 130—150°, entfernt überschüssiges  $POCl_3$  durch Erhitzen auf 100° bei vermindertem Druck und gießt auf Eis. Krusten farbloser Prismen (aus Lg.), F. 38—40°, ll. in k. Bzl., Ä., Lg. Gießt man das rohe Chlorid in konz. wss.  $NH_3$ , so wird *2-Äthylmercapto-6-chlorpyrimidin-5-carbonsäureamid*,  $C_7H_9ON_2ClS$  (IV.), gebildet. Aus dem Rohprod. entfernt man  $NH_4Cl$  durch Waschen mit W. u. kristallisiert den Rückstand aus Bzl. Lange, sich verfilzende Nadeln, F. scharf 134°, l. in h. A., Bzl., wl. in sd. Ä. Wird bei der Einw. von  $NaOC_2H_5$  in alkoh. Lsg. in das *Äthoxyderivat*,  $C_9H_{11}O_2N_2S$  (V.), übergeführt. Gut entwickelte Prismen (aus A.), F. 134°. Der isomere *2-Äthylmercapto-6-amino-5-carbonsäureester* (X., Amer. Chem. Journ. **38**. 594; C. 1908. I. 389) schm. bei 102°. — *2-Äthylmercapto-6-aminopyrimidin-5-carbonsäureamid*,  $C_7H_{10}ON_4S$  (VI.), entsteht, wenn man das Säurechlorid mit konz. wss.  $NH_3$  erwärmt, bis das unl. Material oberhalb 200° schm. Rechtwinklige, gedrungene Prismen (aus A.), F. 218—219°, l. in Eg., unl. in Alkali. Spaltet beim Digerieren mit konz. HCl Mercaptan ab und geht in das *Hydrochlorid der Cytosin-5-carbonsäure*,  $C_8H_9O_2N_3 \cdot HCl \cdot H_2O$ , über. Lange Prismen, F. scharf 276° unter geringem Aufbrausen. Das *Dibromadditionsprod. des 2-Äthylmercapto-6-aminopyrimidin-5-carbonsäureamids*,  $C_7H_{10}ON_4Br_2S$  (VII.), erhält man, wenn man das trockne, fein gepulverte Amid direkt in trocknes Br einträgt und das überschüssige Br bei Zimmertemperatur verdunsten läßt. Gelbe Krystallkrusten, die durch W. oder Alkali wieder in das Amid übergeführt werden. Erhitzt man das Dibromadditionsprod. auf 120—135°, bis die HBr-Entw. aufgehört oder langsamer verläuft, so entsteht unter Abspaltung der einem Mol. entsprechenden Menge HBr ein Prod., dessen N-Gehalt der Formel  $C_7H_9OO_4BrS$  entspricht. Dieses Prod. riecht ähnlich wie Schwefelchloride u. ist in h. W., A., Essigester nur teilweise l. Auch in  $SO_2$ -Lsg. löst es sich teilweise. Aus der Lsg. fällt  $NH_3$  unverändertes Mercaptoaminoamid. In Alkali ist das Prod. meist vollkommen l. Erhitzt man 10 g dieses Monobromprod. mit einer Lsg. von 10 g KOH in 50 ccm W. und säuert die Lsg. mit Essigsäure an, so entsteht unter Mercaptanentw. ein körniger Nd. Aus der Lsg. dieses Nd. in mit HCl angesäuertem W. fällt bei Zusatz von  $NH_3$  von Cytosin-5-carbonsäure freies *Cytosin-5-carbonsäureamid*,  $C_8H_9O_2N_4$  (IX.), aus. Dieses Amid entsteht auch aus *2-Äthylmercapto-6-aminopyrimidin-5-carbonsäureamid* beim Eindampfen mit konz. HCl auf dem Dampfbade. Mkr., linsenförmige Krystalle (aus HCl durch



$\text{NH}_3$  gefällt), schm. bei  $310^\circ$  noch nicht, fast unl. in W. und den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln, ll. in k. Alkalien, unl. in Essigsäure. Gibt mit verd. Mineralsäuren gut krystallisierende Salze, die durch W. dissoziiert werden. Hydrochlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$ , gedrungene, zugespitzte Prismen, die keinen bestimmten F. besitzen, aber beim Erhitzen auf  $140\text{--}150^\circ$  langsam  $\text{HCl}$  abspalten. Das Nitrat,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$ , ist das am schwersten l. und charakteristischste Salz. Es wird durch  $\text{HNO}_3$  aus der salzsauren Lsg. des Amids ausgefällt. Abgestumpfte Oktaeder (aus  $\text{HNO}_3$ ), Büschel kurzer Haare (aus  $\text{HCl}$ ), die sich bei  $300^\circ$  nicht zers. und schon bei etwas tieferen Temp. langsam sublimieren. Sulfat,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , perlmutterglänzende Säulen, die bei  $300^\circ$  nicht schm. Pikrat,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$ , kleine, gelbe Prismen (aus wss. Pikrinsäurelsg.), die sich bei  $260\text{--}270^\circ$  zu zers. begeben.

(Am Schluß der Abhandlung geben Vf. eine vollkommene Liste der Abhandlungen über Pyrimidine von Nr. 1—28. Die alte Numerierung ist dadurch fehlerhaft geworden, daß einige Abhandlungen nicht numeriert und zwei mit Nr. 21 versehen worden sind.) (Amer. Chem. Journ. 40. 233—51. Sept. [März.] New-Haven, Conn., Sheffield Lab. of Yale Univ.)

ALEXANDEE.

## Physiologische Chemie.

Herbert S. Walker, *Notizen über die Keimung der Cocosnuß, über Copra und über Cocosnußöl*. Um festzustellen, ob die Cocosnuß ein fettspaltendes Enzym enthält, das auch außerhalb der wachsenden Nuß verseifend zu wirken vermag, wurden aus verschiedenen Teilen der Nuß Extrakte u. Emulsionen hergestellt, welche man alsdann unter Zusatz antiseptischer Mittel auf Buttersäureester und auf Cocosnußöl einwirken ließ. Es zeigte sich, daß ein hydrolytisches Enzym in der Cocosnuß nicht existiert, daß also die Zerstörung des Fettes in der wachsenden Nuß anderen Faktoren zugeschrieben werden muß. — Die chemische Analyse keimender Cocosnüsse verschiedenen Alters ergab, daß das Fruchtfleisch Öl abgibt, welches von keinem anderen Teil der Nuß aufgenommen, sondern entweder verbrannt wird, um Energie für die wachsende Pflanze zu liefern, oder aber auf dem Wege der progressiven Synthese in Zucker und schließlich in Cellulose übergeht. Sowohl das Fleisch, wie auch die Milch verlieren Zucker; der Zuckergehalt des Endosperms nimmt aber entsprechend zu, so daß der Gesamtzuckergehalt der Nuß annähernd derselbe bleibt. Die Rohfasermenge im Fleisch nimmt in geringem Maße ab, wegen der Keimling und die Wurzeln ziemlich beträchtliche Mengen Rohfaser erzeugen. — Aus den zahlreichen, auf ranziger Copra u. dem Fleisch der Cocosnuß wachsenden Organismen sind vom Vf. in Gemeinschaft mit Edwards sechs verschiedene Schimmelarten isoliert worden, die alle imstande sind, Fett zu hydrolysieren und zu zerstören. Von bakterieller Wrkg. ist die Zerstörung des Fettes unabhängig, da sie ebensogut in reinen, wie in gemischten Kulturen fortschreitet. Die auf Copra gefundenen Bakterien haben nur wenig Einfluß auf die Beschaffenheit und auf die Menge des aus derselben erzeugten Öles; die einzige, praktisch in Betracht kommende Folge der Einw. von Bakterien ist ein unangenehmer, saurer Geruch und die Zerlegung des Fleisches in seine Bestandteile. Durch Schimmel angegriffene Copra verliert nahezu ihren gesamten Zuckergehalt.

Drei Jahre hindurch fortgesetzte Verss. über den Einfluß äußerer Faktoren auf die B. freier Fettsäuren in käuflichem Cocosnußöl haben ergeben, daß die Verschlechterung des Öles auf drei verschiedenen, voneinander unabhängigen Prozessen beruht, nämlich erstens auf der sofort nach dem Auspressen des Öles aus Copra einsetzenden Schimmeltätigkeit, zweitens auf einer durch Luft bewirkten Oxydation,

und drittens auf einer geringen Hydrolyse, welche durch Hitze, Feuchtigkeit und die schon anwesenden freien SS. hervorgebracht wird. Licht ist ohne Einw. auf die Oxydation des Cocosnußöles durch die Luft. (The Philippine Journ. of Science S. Section A. 111—35. Juni. Manila.) HENLE.

L.-C. Maillard, *Bestimmung der Harnstickstoffabscheidung in verschiedenen Formen beim normalen Menschen*. Vf. teilt die Mittelwerte der N-Ausscheidungen in den verschiedenen Formen (NH<sub>3</sub>, Harnstoff, Harnsäure, Purinbasen etc.) mit, die er aus den Urinanalysen von 10 gesunden Menschen, deren Urin 6 Tage lang dauernd untersucht wurde, erhalten hat. Näheres cf. Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 710—12. [19/10.\*]) LÖB.

Ch. Bouchard, Balthazard und Jean Camus, *Einfluß der Erwärmung der Urine auf ihre Giftigkeit*. Erwärmung von normalen Urinen auf 57° setzt ihre Giftigkeit bei intravenösen Injektionen an Tieren herab. Etwa ein Drittel der Gesamtgiftigkeit wird durch thermolabile Substanzen hervorgerufen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 662—64. [19/10.\*]) LÖB.

L. Kalabukow und Emile Terroine, *Wirkung der Reaktionsprodukte auf die Fettspaltung durch den Pankreassaft*. Buttersäure hemmt die Spaltung des Äthylbutyrats durch Pankreassaft; ebenso Ölsäure die des Olivenöls. Die Natriumsalze der SS. wirken gleichfalls hemmend. Glycerin hingegen beschleunigt die pankreatische Zers. von Öl und anderer Fette. Wählt man hingegen einen gelösten Ester oder natürliche Emulsionen, wie Eigelb, oder ein festes Fett, so bleibt die Wrkg. des Glycerinzusatzes bei der Pankreasverdauung aus, bezw. es tritt eine geringe Verzögerung ein. Ebenso, wie Zusatz von Glycerin wirkt der von Substanzen mit ähnlicher Viscosität, wie Gummilösungen oder Zuckersirup. Daraus schließen Vf., daß die in Ggw. von Glycerin auftretende Beschleunigung zum großen Teil mit der Vergrößerung der Oberfläche, an der das spaltende Ferment angreifen kann, zusammenhängt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 712—15. [19/10.\*]) LÖB.

C. Gerber, *Das Lab der zehnfüßigen Crustaceen*. Vf. studierte die Eigenschaften einer Maceration der Leberdrüsen von *Carcinus moenas* u. fand, daß das Lab dieser Crustacee sich von den anderen tierischen Labarten durch seine Widerstandsfähigkeit gegen Hitze und durch das eigenartige Verhalten gegen die SS. unterscheidet. Es nähert sich den pflanzlichen Labarten und folgt besser als alle bis jetzt studierten Labarten den Gesetzen der Enzymwrkgg. Das Lab der zehnfüßigen Crustaceen ist daher ein auserlesenes Material für das Studium der Labwrkgg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 708—10. [19/10.\*]) DÜSTERBEHN.

Giovanni Piantoni, *Einfluß der Zuckerarten auf die Milchabsonderung*. Die Mono- und Disaccharide wirken, subcutan injiziert, auf die Milchsekretion, die Tri- und Polysaccharide dagegen nicht, und es wird mit der doppelten Menge Monosaccharid dieselbe Wrkg. erzielt, wie mit dem einfachen Disaccharid. Die Art der Wrkg. ändert sich mit der Dosis: 1. Bei kleiner Dosis vermehrt sich die Milchabsonderung ohne Änderung der prozentischen Zus. der Milch. 2. Bei großer Dosis tritt ein a) Verminderung der Milchmenge, b) Abnahme des Prozentgehaltes an Milchzucker, c) geringe Zunahme des Fettgehaltes, d) Polyurie mit Spuren von Zucker; Caseinogen und D. der Milch werden nicht verändert. 3. Bei täglicher großer Dosis ist die Verminderung der Milchmenge sehr ausgeprägt, sie geht jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze. Die D. bleibt unverändert. Im Harn treten dann bemerkenswerte Zuckermengen auf und es bestätigt sich die Behauptung

PORCHEBS, daß dies Milchzucker sei. — Die Verss. wurden an einer Ziege vorgenommen. Vf. empfiehlt die therapeutische Anwendung der Zuckerarten und bemerkt, daß sich auch die Polysaccharide dazu eignen, da sie durch die Verdauungssäfte hydrolysiert werden. (Arch. d. Farmacol. sperim. 7. 329—36. Juli. 337—64. August-September. Rom. Physiol. chem. Inst. d. K. Univ.) HEIDUSCHKA.

G. Franchini, *Untersuchungen über Lecithin, Cholin und Ameisensäure*. Vf. fütterte Kaninchen mit Lecithin und stellte dabei folgendes fest: I. Die Ernährung mit Lecithin vermehrt den Lecithingehalt in der Leber, in den Muskeln, aber nicht im Gehirn. II. Diese Lecithinzunahme dauert ziemlich lange (im Maximum 15 Tage nach dem Aufhören der Lecithinfütterung). III. Im Harn tritt eine geringe Zunahme der Glycerinphosphorsäure auf, aber keine Spur von Cholin, wohl aber Ameisensäure als Spaltungs- und Oxydationsprod. des Cholins. IV. In den Faeces ist eine Zunahme des Lecithingehaltes während der Lecithinfütterung zu bemerken. V. Die Glycerinphosphorsäure nimmt in den Muskeln und in der Leber während der Lecithinfütterung zu. (Arch. d. Farmacol. sperim. 7. 371—89. August-September. Berlin. Chem. Lab. von Prof. SALKOWSKI.) HEIDUSCHKA.

Georges Bohn, *Über die Hautassimilation bei den Actinien*. Aus seinen Beobachtungen schließt Vf. auf die Superposition zweier Erscheinungen: erstens Atmung, zweitens CO<sub>2</sub>-Assimilation unter der Wrkg. des Lichts. Im Dunkeln findet starke Zehrung von Sauerstoff statt. In Ggw. von Chlf. verhalten sich die Polypen bei Belichtung, wie im Dunkel: der Sauerstoff wird verbraucht. Man kann die Assimilation, aber nicht die Atmung unterdrücken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 689—92. [19/10.\*]) LÖB

## Agrikulturchemie.

M. C. Potter, *Bakterien als Agenzien bei der Oxydation amorpher Kohle*. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 647—65. 17/9. — C. 1908. II. 1284.)

PROSKAUER.

Vittorio Nazari, *Über die alten und neuen Stickstoffdünger, Calciumcyanamid, Calciumnitrat, Ammoniumsulfat und Natriumnitrat*. (Vgl. S. 1060.) Vf. hat zunächst den Einfluß der im Boden vorhandenen organischen Substanz auf die Düngerwrkg. des Calciumcyanamids bestimmt und dabei die schon von anderen Forschern gemachte Beobachtung bestätigt, daß die Ggw. von organischer Substanz im Erdboden die Wrkg. des Calciumcyanamids begünstigt. Die gute Wrkg. von Stallmist allein wurde z. B. von Calciumcyanamid erhöht, dessen N um so besser ausgenutzt wurde, je mehr organische Substanz sich im Boden fand. Die Frage nach der Tiefe, in der das Calciumcyanamid am besten unterpflügt wird, beantwortet Vf. auf Grund seiner Verss. dahin, daß am zweckmäßigsten eine Tiefe von 20 cm ist; eine größere Tiefe (z. B. 35 cm) wirkte nicht so günstig, wohl weil dann Verluste an Cyanamid, sl. in W., bezw. auch an Salpeterstickstoff eintreten, und weil wohl auch in so großer Tiefe die zur Düngerwrkg. erforderlichen Umwandlungen durch die Mikroorganismen nicht so leicht vor sich gehen können. Die schlechtesten Ergebnisse lieferte ein nur ganz oberflächliches Unterpflügen. Verss. über den Einfluß anderer Dünger auf die Wrkg. des Calciumcyanamids ergaben, daß von Knochenphosphaten, Mineralphosphaten und Thomasschlacken die ersteren am meisten die Düngerwrkg. des Calciumcyanamids erhöhten; von Chlorkalium, Kaliumsulfat und Leucit erwiesen sich die beiden letzteren fast gleichwertig; Gips schließlich zeigte sich weniger wirksam als Kalk im Verein mit Calciumcyanamid.



Als Ergebnis aller dieser Verss. folgert Vf., daß Calciumcyanamid sich durchweg um so nützlicher erweist, je günstiger die Bodenbedingungen für die Entw. der Mikroorganismen sind. Schließlich berichtet Vf. noch über vergleichende Verss. mit  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  u. Calciumcyanamid. Letzteres, zur Saat zugegeben, hat fast die gleiche Wirksamkeit gezeigt wie  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  u. eine nur etwas geringere als die beiden Nitrate. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 334—42. 4/10. Rom.)  
ROTH-Cöthen.

H. Kühl, *Calciumcarbid als Vertilgungsmittel der Wühlmäuse*. Beschreibung der Verwendung des  $\text{CaC}_2$  für genannten Zweck, sowie Unters. über die *Keimfähigkeit von Samen in einer Acetylenatmosphäre*. (Apoth.-Zig. 23. 812. 4/11.) JOST.

Eduard Gudeman, *Kleberfutter (Gluten feeds) — künstlich gefärbt*. Genanntes Futtermittel wird aus Mais als Nebenprod. gewonnen, es enthält geringe Mengen wasserlöslicher Kohlenhydrate, Fett und Asche und ist hell goldgelb gefärbt. Es erhält häufig Zusätze von Weichwasserrückständen u. Maisölkuchen, welche seinen Nährwert erhöhen und ihm eine dunklere Farbe verleihen. Vielfach wird es künstlich mit Teerfarben gefärbt. Solche künstliche Färbungen, deren Zweck nur ein betrügerischer sein kann, lassen sich durch Färben von Wolle nachweisen. Von den untersuchten 90 Proben erwiesen sich 68 als künstlich gefärbt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1623—26. Okt. [20/7.] Chicago. Postal Telegraph Building.)  
MEISENHEIMER.

### Analytische Chemie.

W. B. Pollard, *Eine schnelle Methode der qualitativen Analyse*. Die von WALTON u. SCHOLZ (S. 541) angegebene Methode zum *Aufschließen* von Mineralien durch Schm. mit Natriumperoxyd kann allgemein in der *qualitativen Analyse* angewendet werden. Hierzu vermischt man die zu untersuchende, fein gepulverte Substanz mit 1 Tl. Vaseline und 5 Tln. frischem *Natriumperoxyd* u. entzündet das Gemisch auf einer Eisenplatte. Bei der Einw. von W. auf die Schmelze erfolgt nun eine scharfe Trennung der vorhandenen Elemente in zwei Gruppen, je nachdem sie i. Na-Salze bilden oder nicht, die nun nach dem Gange der qualitativen Analyse weiter untersucht werden. Das Verf. eignet sich besonders für die schnelle Ermittlung einzelner Elemente in *Erzen oder Mineralien*. (Chem. News 98. 211. 30/10.)  
FRANZ.

Ernst Szász, *Zur Bestimmung des Schwefels in Eisensorten*. (Vgl. Stahl u. Eisen 28. 249; C. 1908. I. 1325.) Der Vf. hat einen App., Fig. 59, konstruiert, der bei rascher Erledigung von Massenanalysen gute Dienste leistet. Er löst das Material in konz.  $\text{HCl}$ , fängt den  $\text{H}_2\text{S}$  in Cadmium-Zinkacetatlg. auf und bestimmt ihn jodometrisch. Die Vorrichtung nimmt einen Raum von nur  $30 \times 30$  cm ein, Stopfen und Verbb. sind aus Patentgummi, keine Schläffe. Beim gleichzeitigen Arbeiten mit mehreren App. ist ein Strom von  $\text{CO}_2$  notwendig, die aus einer Bombe mit Reduktionsventil entnommen wird. Auf diese folgt ein großes Druckausgleichgefäß, dann eine Rohrleitung mit der nötigen Anzahl Abzweigungen.

Man bringt in Kolben  $K$  10 (unter Umständen weniger) g Einwage, in den mit Bleiring  $R$  beschwerten Waschkolben  $W$  bis zur Marke 100 ccm W., in  $V$  25 ccm Absorptionslg., stellt den App. zusammen, füllt in den Tropftrichter  $T$  bis zur Marke 100 ccm  $\text{HCl}$  (D. 1,19), kühlt event. beim Einlassen der  $\text{HCl}$  den Kolben  $K$  (mittels einer Schale voll k. W., die auf Konsoltischchen  $M$  nebst Holzklötz  $O$  gestellt wird, letztere in  $h$  eingehängt), läßt durch die mit  $\text{HgCl}_2$ - oder verd. Per-

manganatlg. beschickte Waschflasche *F* einige Minuten flott  $\text{CO}_2$  streichen, verdrängt durch kurzes Einhalten des Einleitungsrohres *E* nahe zur Flüssigkeitsoberfläche die im Tropftrichter überstehenden wenigen cem Luft, drückt den Stopfen *S* fest ein (Tropftrichter noch immer unter  $\text{CO}_2$ -Druck), öffnet behutsam Hahn *H*, läßt die *S.* so rasch einfließen, daß in *V* in der Sekunde 1—2 Blasen aufsteigen, verdrängt, wenn die ganze Säure eingelassen ist, die geringen Mengen Luft im Stiel des Trichters mit einigen Blasen  $\text{CO}_2$ , schließt *H*, entfernt *M* u. *O* u. die Wasserschale, wischt den Kolben trocken und schiebt, wenn die Gasentw. nachläßt, den Bunsenbrenner, dessen Flammenhöhe Klemmschraube *B* reguliert, und dessen Luftzufuhr gesperrt ist, unter *K* (Brennermündung etwa 16 cm unter Kolbenboden, Zinkblechschutzzylinder *Z*;  $2\frac{1}{2}$ —3 cm Flammenhöhe). Man leitet die Auflsg. so, daß nach einer knappen Stunde alles gelöst ist, wobei die obere Schutzkugel von *A* sich nicht nennenswert warm anfühlen soll, füllt in *G* kaltes W., steigert die Flamme so, daß gleichzeitig ungefähr mit der erfolgten Auflsg. der letzten Reste des Materials die Flamme in *K* in gelindes Sd. gerät u. leitet bei mehreren gleichzeitigen Bestst. schon nach Eingießen des Kühlwassers einen mäßigen  $\text{CO}_2$ -Strom durch die App. (zur Vermeidung des Zurücksteigens). Ist der Inhalt von *K* in mäßiges Sd. geraten, so erhält man ihn etwa 5 Min. so, stellt die Flamme ab, läßt in jedem Fall den  $\text{CO}_2$ -Strom 5—10 Min. etwas kräftiger durchstreichen, läßt den App. so lange im  $\text{CO}_2$ -Strom, bis zur Titration die Reihe an ihn kommt, öffnet die Verb. bei *J*, stellt den  $\text{CO}_2$ -Strom ab, löst den Stopfen von *V*, läßt in diese ein der Niederschlagsmenge entsprechendes Volumen Jodlsg. (immer im Überschuß) zufließen, schwenkt den Inhalt der Vorlage vorsichtig und gut, stellt sie unter ein rasch filtrierendes Papierfilter, seigt den Inhalt des Waschkolbens in einem Zug durch, wäscht Kolben, Überleitungsrohr und die Ränder des Filters mit ein wenig W. nach, setzt  $\text{HCl}$  zu, um die Umsetzung der Sulfide mit Jod glatt und rasch zu bewirken, schwenkt den Inhalt der Vorlage wieder um, spült in den Titrationsbecher, fügt bei genauer Ablesung überschüssige Natriumthiosulfatlsg., dann 1 cem Stärkelsg. zu, füllt bis zu der bei 300 cem angebrachten Marke des Bechers auf u. titriert bei genauer Ablesung mit der Jodlsg. auf Blau. Bei stärker As-haltigen Materialien leitet man die abziehenden Gase noch durch eine  $\text{AgNO}_3$ -Lsg.

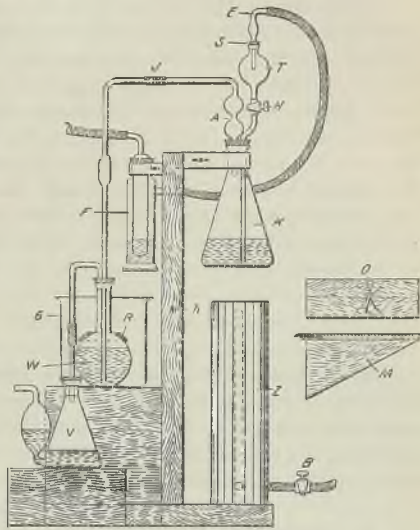


Fig. 59.

Absorptionslg. ist die SCHULTEsche Mischung von 5 g Cadmiumacetat + 20 g Zinkacetat + 210 cem 90% ig. Essigsäure f. d. l, wozu der Vf. noch 200 g kristallisiertes Na-Acetate fügt zur Sicherheit, daß keine Zerstörung der Sulfide durch  $\text{HCl}$  stattfindet. Die frisch bereitete Lsg. bleibt am besten einige Tage stehen und wird erst dann filtriert. Von dieser Lsg. genügen 25 cem für 10 g Probegut mit 0,15% S; bei höheren Gehalten nimmt man kleinere Einwagen, eventuell schaltet man eine zweite Vorlage an. — Als Urslg. verwendet der Vf.  $\frac{1}{20}$ -n. arsenige Säure; zur Einstellung der Jodlsg. fügt der Vf. zu etwa 300 cem W. 10—15 cem der  $\frac{1}{20}$ -n. arsenigen S., 1 cem Stärkelsg., titriert mit der Jodlsg. auf Blau, fügt dann zur eigent-



lichen Einstellung gegen 20 ccm Arsenlsg. zur Fl., liest genau ab und titriert mit Jodlsg. auf Blau (Wirkungswert: 1 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{As}_2\text{O}_3 = 0,000801$  g S.). Zur Einstellung des Verhältnisses der Jod- u. Thiosulfatlsg. fügt man zu 25 ccm der Absorptionslsg. (Cd-Zn-Acetat) 20 ccm HCl (1 : 1), 1 ccm Stärkelsg., W., gegen 20 ccm Thiosulfat, dann Wasser bis zur Marke und titriert mit Jodlsg. auf Blau.

Die Methode gibt mit der SCHULTESchen Kupfersulfidmethode übereinstimmende Werte (um wenige Tausendstel Prozente höhere); von einer Person können 6—8 App. in einem Tage bedient werden. Der Apparat ist zu beziehen von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin. (Stahl u. Eisen 28. 1466—68. 7/10. [Mitte Mai.] Ungar. Eisenwerk Diósgyőr.) BLOCH.

Paul Nicolardot, *Neue Methode zur Aufschließung von Eisenlegierungen, insbesondere von Ferrosilicium*. Als Aufschließungsmittel dient Chlorschwefel; Ferrosilicium und Ferrotitan werden bei  $70^\circ$ , Ferrochrom oberhalb  $120^\circ$  aufgeschlossen. Zur Ausführung der Analyse bringt man 0,5 g grob gepulvertes Ferrosilicium in einen 250 ccm-Rundkolben u. verschließt denselben mit einem einfach durchbohrten Kautschukstopfen. Durch diesen Stopfen führt man ein mit einem Hahn versehenes Glasrohr hindurch, dessen unteres Ende einige mm unterhalb des Stopfens endigt und schräg abgeschnitten ist, dessen oberes Ende oberhalb des Hahnes 2 Zylinder von verschiedenem Durchmesser bildet. Der engste Teil dieser Zylinder besitzt ein Fassungsvermögen von 4 ccm u. ist in  $\frac{1}{2}$  ccm geteilt, der weite Teil besitzt einen Durchmesser und eine Höhe, die das Aufsetzen eines Stopfens zulassen. Man evakuiert den App. bis auf 200 mm Hg, läßt 2 ccm Chlorschwefel einfließen, entfernt den Überschuß an letzterem und leitet die Rk. durch Erwärmen ein. Nach beendigter Einw. hängt man den unteren Teil des Kolbens in k. W., um den nicht in Rk. getretenen Chlorschwefel am Boden des Kolbens zu kondensieren, erhitzt ein zweites Mal, läßt wiederum erkalten und zers. sodann die M. vorsichtig durch ammoniakalisches W. und füllt den Kolben schließlich in dem Maße, wie er sich abkühlt, mit reinem W. an. Die weitere Verarbeitung der Reaktionsfl. ist die übliche. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 676—78. [19/10.\*]) DÜSTERBEHN.

C. Lombardo, *Die Mikro- und Histochemie beim toxikologischen Nachweis des Quecksübers*. Vf. empfiehlt zum Nachweis von Hg folgende Methoden: I. 5 ccm filtrierte Fl. (Harn, Magensaft etc.), werden mit 5 ccm  $\text{SnCl}_2$ -Lsg. ( $\text{SnCl}_2$  12 g, Salzsäure 25 ccm, W. 75 ccm) einige Minuten lang zentrifugiert und der Nd. u. Mk. untersucht. Eiweiß begünstigt die Rk., eiweißfreien Fil. wird daher noch 1 Tropfen Eiweißlsg. zugesetzt. Makroskopisch läßt sich so Hg durch den bleifarbenen Nd. noch 1 : 80000 erkennen, u. Mk. noch 1 : 4000000. Das Hg kann dabei als l. oder unl. Salz vorliegen und frei oder an organische Substanz gebunden sein, nur  $\text{HgS}$  macht eine Ausnahme und verändert sich nicht. II. Die Organteile werden mit A. ( $70^\circ$ ) oder 10%ig. Formol fixiert (1—2 Tage lang), dann in W. gelegt, bis sie unter-sinken, darauf 12—24 Stdn. in die schon oben erwähnte  $\text{SnCl}_2$ -Lsg. Nach dem Waschen mit W. werden sie nacheinander in A., Xylol und Paraffin gebracht. Die Schnitte können nun nach Entfernen des Paraffins direkt u. Mk. untersucht oder auch erst nach PAPPENBEIM behandelt werden. Das Hg ist als Kügelchen zu sehen. — Durch Tierverss. stellt Vf. fest, daß beim Aufbewahren der Kadaver durch den Fäulnisprozeß die Rk. allmählich ausbleibt, wahrscheinlich infolge der B. von  $\text{HgS}$ , im allgemeinen gibt  $\text{SnCl}_2$ , nach ca. 6 Tagen keine guten Resultate mehr. (Arch. d. Farmacol. sperim. 7. 400—20. Aug.-Sept. Modena. Clin. Dermosifilopat. d. R. Univ.) HEIDUSCHKA.



## Technische Chemie.

**Debusmann**, *Die Ursachen der Wasserkalamität in Breslau und die bisherigen Maßnahmen zu ihrer Beseitigung*. Nach Besprechung der Entw. der Wasserversorgung der Stadt im allgemeinen gibt Vf. eine eingehende Darst. der Vorarbeiten zur neuen Grundwasserversorgungsanlage u. eine genaue Beschreibung dieser selbst, ihrer anfänglichen befriedigenden Wirksamkeit und ihres plötzlichen Versagens. Der Eisengehalt des hiermit geförderten W. stieg von anfänglich 6 mg in 1 l (Ende 1904) auf 18–20 mg in 1 l (März 1906), die allerdings bis auf Spuren durch die Enteisungsanlage beseitigt wurden. Nach Eintritt der Überschwemmung (Ende März 1906) stieg der Eisengehalt plötzlich auf 100 mg; das Wasser der einzelnen Brunnen enthielt sehr verschiedene, bis nahe an 400 mg steigende Mengen Eisen. In dem Wasser eines Teiles der Brunnen war das Fe als Dicarbonat, des anderen als Sulfat vorhanden. Gleichzeitig führte das W. Mangansulfat bis zu 50 mg in 1 l, das durch die Enteisungsanlage nicht zurückgehalten wurde, vielmehr mit in das Rohrnetz übergang. Über die Ursachen des hierdurch bedingten Notstandes, wie überhaupt des Versagens der Grundwasserversorgungsanlage, über die sich Vf. eingehend verbreitet, ist bereits von LÜHRIG (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 14 40; C. 1907. II. 1126) berichtet worden. Die Maßnahmen, die Wiederkehr ähnlicher Ereignisse bei der Grundwasserversorgungsanlage künftig zu verhüten, sind, wenn auch aussichtsvoll, noch nicht erfolgreich gewesen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 963–69. 17/10. 990–98. 24/10. Breslau.) RÜHLE.

**André Brochet**, *Industrie der elektrolytischen Soda. Theorie des Glockenverfahrens*. Um bei der Elektrolyse von NaCl eine Wrkg. des Cl auf das gebildete Alkali zu verhindern, umschließt man die Anode mit einem glockenförmigen Behälter; die Kathoden befinden sich außerhalb derselben. Mehrere dieser Glocken sind in einem Elektrolysiertrog angebracht. Auf Grund theoretischer Erwägungen kommt Vf. zu folgendem Schluß. Die Äquivalentkonzentration der den App. verlassenden Fl. ist, wenn die Grenzschicht stationär bleibt, nur eine Funktion der Leitfähigkeit des Elektrolyten und der Beweglichkeit der OH<sup>-</sup>. Ersterer ist sie direkt, letzterer umgekehrt proportional. Sie ist unabhängig von der Stromdichte und der Natur des Alkalis. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 674–76. [19/10.\*]) LÖB.

**Ernst Stern**, *Über mikrographische Zementuntersuchung*. (Stahl u. Eisen 28. 1542–46. — C. 1908. II. 268. 1137.) BLOCH.

**Hugo Hermann**, *Mikrographischer Befund über das Stuckofeneisen von Brekowitz*. Vf. untersuchte ein von MÜLLNER (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 56. Nr. 5 [1908]) an der Stelle eines vor Ende des 16. Jahrhunderts außer Betrieb gesetzten Stuckofens gefundenes Eisenstück mikrographisch. Die metallische Grundmasse bestand aus nahezu kohlenstoffreiem Fe. Die Schlacke zeigte metallische Einschlüsse, in denen wegen ihrer eigentümlichen Struktur Eisenoxydul, gelöst in Eisen, vermutet wird. Spuren mechanischer Bearbeitung waren nicht erkennbar. Über die Art der Gewinnung dieses Fe ließen sich noch keine Schlüsse ziehen. Dem Original sind 6 Photogramme beigegeben. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 56. 526–27. 17/10. Wien. Anorgan.-technol. Lab. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

**Hans Th. Bucherer**, *Farbstoffsynthese mittels der Schwefligsäureester*. (Nach Verss. von M. Schmidt, E. Sonnenburg u. C. Sprent) Kurzes Referat über die

Einw. des *Disulfid-Phenylhydrazingemisches* auf Naphthol- und Naphthylaminsulfosäuren und Azofarbstoffe. (Chem.-Ztg. 32. 938. 26/9. Dresden. Vortrag auf der 80. Versamml. deutscher Naturforscher u. Ärzte zu Köln.) HÖHN.

## Patente.

**Kl. 6a. Nr. 203281** vom 1/9. 1907. [3/11. 1908].

**Handels- und Industrie-Gesellschaft m. b. H., Berlin, Vorrichtung zum Veredeln von Flüssigkeiten, insbesondere alkoholischen Getränken, mittels Elektrizität und Sauerstoffs.** Diese Vorrichtung, welche zwecks Behandlung der genaunten Fl. durch das Spundloch in das betreffende Faß eingeführt werden soll, besteht aus einem Stab aus Porzellan, Steingut oder Glas oder anderem den Geschmack nicht beeinflussenden Isolationsmaterial; am oberen Ende ist der Stab zu einem Auflageflansch ausgebildet, mit dem er auf dem Faßrand aufruhet, wenn er durch das Spundloch in das Faß eingeführt ist. Des weiteren besitzt er einen Längskanal zur Einführung von Sauerstoff; dieser ist durch einen porösen Filterkopf geschlossen, durch welchen der Sauerstoff in feiner Verteilung in die zu behandelnde Fl. eingepreßt wird. Außerdem besitzt der Stab noch zwei solche Kanäle zur Einlage und Einführung der Elektroden, die nur mit ihren aus edlem Metall bestehenden Spitzen durch die Wandung nach außen führen, so daß eine Entladung der hochgespannten Elektrizität nur von diesen in die Fl. hineinragenden Spitzen und durch die Fl. erfolgen kann.

**Kl. 12i. Nr. 203910** vom 28/1. 1908. [3/11. 1908].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Alkalihydrosulfit aus Zinkhydrosulfit oder dessen Doppelsalzen und komplexen Verbindungen.** Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß Zinkhydrosulfit und dessen Doppelsalze, wie *Zinknatriumhydrosulfit*, und komplexe Verbb., wie *Zinkhydrosulfitchlorammonium* (Pat. 203846, vgl. S. 1656), sich in Ammoniak leicht lösen, im Gegensatz zu Natriumhydrosulfit, welches darin swl. ist. Versetzt man nun eine solche konz. ammoniakalische Lsg. mit einer ihrem Gehalt an hydro-schwefliger S. äquivalenten Menge einer Natrium- oder Kaliumverb., so fällt Natrium-, bezw. Kaliumhydrosulfit innerhalb weniger Stunden als krystallinische M. aus, während das Zink überraschenderweise in Lsg. bleibt. Bei Verwendung von Zinknatriumhydrosulfit braucht man natürlich nur noch die dem Zink äquivalente Menge einer Alkaliverb. zuzusetzen. Wird die Alkaliverb. in gel. Form angewendet, so kann die Abscheidung des Natrium- oder Kaliumhydrosulfits dadurch beschleunigt werden, daß man die Lsg. mit einer ganz geringen Menge einer festen Natrium- oder Kaliumverb., z. B. Natriumhydroxyd, Chlorkalium oder Chlornatrium, impft. Das neue Verf. bietet vor bekannten den Vorteil, daß das *Alkalihydrosulfit* gleich in fester Form erhalten wird und nicht erst durch das verlustbringende Eindampfen aus seiner Lsg. dargestellt zu werden braucht.

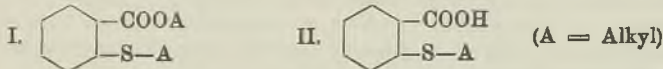
**Kl. 12i. Nr. 203948** vom 19/4. 1908. [4/11. 1908].

**Scherfenberg & Frager, Berlin, Flugstaubkammer für Röstgase beim Schwefelsäureprozeß.** Die Feinkiesverröstung schafft viel Flugstaub, der vor Eintritt der Röstgase in den Glover in Flugstaubkammern abgeschieden werden muß; um bei weit geringerer Größe eine vollständigere Abscheidung als mit den bisherigen Kammern zu erzielen, haben die inneren Wandungen der neuen Flugstaubkammer nicht, wie bisher üblich, eine glatte, sondern eine stark *geriffelte Oberfläche*.

Außerdem kann die Staubkammer einfache, zweckmäßig schmale Gänge aufweisen; sie kann aber auch, um den Gang der Gase noch weiter zu erschweren, bzw. zu verlangsamen, in bekannter Weise gemauerte Querwände oder Zungen enthalten; dabei wird die Oberfläche dieser Querwände zweckmäßig ebenfalls geriffelt ausgeführt. Die Riffelung kann eine wellenförmige sein oder aus stufenförmigen Auskerbungen bestehen, wobei die Stufenflächen zweckmäßig der Strömungsrichtung der Gase entgegengestellt werden.

**Kl. 12 q. Nr. 203882** vom 23/8. 1906. [4/11. 1908].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., Verfahren zur Darstellung von Alkylthiosalicylsäuren und deren Alkylester.** Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß bei der Einw. von Alkylestern der Schwefelsäure auf Thiosalicylsäure in alkal. Lsg. Alkylthiosalicylsäure oder deren Ester erhalten werden, und zwar entstehen die Alkylester der Alkylthiosalicylsäure (Formel I.) vorherrschend, wenn man die neutralen Alkylester der Schwefelsäure (Dialkylsulfate) in der Kälte zur Anwendung bringt, während mit den sauren Alkylestern der Schwefelsäure (Alkylschwefelsäure) in der Wärme vorwiegend die Alkylthiosalicylsäuren (Formel II.) entstehen. Die Alkylthiosalicylsäuren und deren



Ester dienen zur Herst. von Farbstoffen, insbesondere solcher der Thioindigogruppe. Außerdem besitzen sie therapeutisch sehr wertvolle Eigenschaften und sollen als Antipyretica und Localanästhetica Verwendung finden. Methylthiosalicylsäuremethyl-ester, aus Thiosalicylsäure und Dimethylsulfat, farblose Nadeln, F. 66—67°, kaum l. in W. Die durch Verseifen des Esters erhältliche Methylthiosalicylsäure, die auch in geringen Mengen neben dem Ester direkt entsteht, F. 168—169°, ist wl. in k., reichlich in h. W. u. bildet ein in farblosen Nadeln aus A. krystallisierendes Natriumsalz. — Dieselbe S. wird auch aus Thiosalicylsäure u. Methylschwefelsäure neben geringen Mengen des vorigen Esters erhalten; analog wird erhalten die Äthylthiosalicylsäure, farbloses oder schwach gelblich gefärbtes, krystallinisches Pulver, ll. in A., swl. in k. W.; aus h. W. oder wenig Essigsäure krystallisierbar; F. 134—135°. — Methylthiosalicylsäureäthylester, farbloses, schwach opalisierendes Öl, erstarrt beim Erkalten zu langen, spießigen Krystallen, F. 27—28°, Kp.<sub>10</sub> 152—153°.

**Kl. 21 c. Nr. 204143** vom 2/7. 1907. [3/11. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 202900 vom 20/11. 1906; vgl. S. 1222.)

**Erich von Seemen, Paris, Verfahren zur Herstellung elektrischer Leiter.** Diese Neuerung im Verfahren des Hauptpat. bezweckt, den Widerstand und damit das Leitungsvermögen der beabsichtigten Prodd. zu verändern, ohne die wertvollen natürlichen Eigenschaften der beständigen Oxyde preiszugeben; sie beruht auf der Erkenntnis, daß die beständigen Oxyde, wie Aluminiumoxyd, Calciumoxyd, Magnesiumoxyd, Siliciumoxyd, verschieden großes Leitungsvermögen besitzen, daß es also möglich ist, unter Beibehaltung von einer stets gleich großen Menge von unbeständigem Oxyd, z. B. Titanoxyd. Prodd. mit verschieden großen Widerständen herzustellen, indem man die Mengenverhältnisse der verschiedenen beständigen Oxyde untereinander verändert, d. h., daß man bei einem sich stets gleichbleibenden Mengenverhältnisse von X-Teilen unbeständiger Oxyde und Y-Teilen beständiger Oxyde eine Veränderung des Widerstandes hervorruft, indem man in den Y-Teilen beständiger Oxyde diese selbst in wechselnden Mengenverhältnissen verwendet.



Kl. 21h. Nr. 204123 vom 24/3. 1907. [28/10. 1908].

Friedrich Bölling, Frankfurt a. M., *Elektrische Heizkörper*. Keiner Unterlage oder Stütze bedürftende, sich in ihrer Form leicht jedem bestimmten Zweck anpassende und in sich keine abnehmbaren und deshalb veränderlichen Kontakte besitzende *elektrische Heizkörper* werden nun dadurch erhalten, daß man stabförmige Widerstände aus Kohle, Carborundum, Carbid o. dgl. nach Art von Stangenketten aneinanderreicht und sie dort an denjenigen Stellen, die den Gelenken solcher Ketten entsprechen, mit einem Kitt, der einen genügenden Übergangswiderstand bildet, miteinander fest verbindet, nachdem man sie zuerst in der gewünschten Form (Zickzack, Mäander, Spiralform, in Form von Zahlen oder Buchstaben etc.) aneinandergelegt hat. Man erhält alsdann Heizkörper, die sich in ihrer Form für die verschiedensten Zwecke elektrischer Heizung, z. B. *Zigarrenanzünder, Lötkolben, Bügeleisen, Kochgefäße* etc., eignen. Dadurch, daß man die einzelnen Glieder dieser Körper mit einem Stoffe zusammenkittet, der einen hohen Übergangswiderstand bietet, wird an den Verbindungsstellen eine beträchtliche Heizwirkung erzielt. Die Endglieder dieser Formen, an die sich die Zuleitungsdrähte anschließen, werden zweckmäßig etwas stärker gewählt, damit sich der Kontakt dort nicht bis zum Abschmelzen der Zuleitungsdrähte erhitzt. Den genannten Kitt setzt man zweckmäßig zusammen aus 90% *Silicium*, 3% *Titanoxyd*, 2% *Kaolin*, 1% *Feldspat*, 2% *Borsäure*, 1% *Calciumoxyd* und 1% *Siliciumcarbid*. Dieses Gemisch wird in gepulvertem Zustande mit W. angemacht, auf die Lötstelle aufgetragen und dann mit einer Wasserstoff-Sauerstoffflamme aufgeschmolzen.

Kl. 22a. Nr. 203535 vom 11/1. 1907. [23/10. 1908].

Carl Jäger, Düsseldorf-Derendorf, *Verfahren zur Darstellung eines besonders für Halbwooll- und Wollfärberei geeigneten substantiven blauen Disazofarbstoffs*. Ein Baumwolle und Wolle leicht in gleicher Tiefe des Tones anfärbender blauer Dianisidinfarbstoff, ein sogenannter *Halbwollfarbstoff*, der eine hervorragende Affinität zur Wollfaser im neutralen, kochenden Glaubersalzbade besitzt, wird nun erhalten, wenn das Zwischenprod. aus *Tetrazodiphenoläther* und 1 Mol. *2,8-Naphtholsulfosäure (Croceinsäure)* mit 1 Mol. *1,8-Aminonaphthol-4-sulfosäure* vereinigt wird. Durch Nachbehandlung mit Kupfervitriol im selben Bade wird die ursprünglich reinblaue Nuance wesentlich vertieft und in ein sehr lichtehtes, tiefes Indigoblau übergeführt.

Kl. 22c. Nr. 203145 vom 5/6. 1907. [16/10. 1908].

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. E., *Verfahren zur Darstellung sulfonierter Gallocyanine*. Die bisher bekannten sulfonierten Gallocyaninfarbstoffe enthalten ihrer Darst. nach die Sulfogruppe im ersten Oxazinkern; zu neuen sulfonierten Gallocyaninen, welche die Sulfogruppen im Gallussäurekern enthalten, gelangt man nun durch Kondensation von *Nitrosomonoalkylarylaminen, Nitrosodialkylarylaminen* oder *Nitrosodiarylaminen*, in Form ihrer Basen oder Salze, mit *Pyrogallolsulfosäure* in Ggw. geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel. Diese Kondensation kann durch Erhitzen einer Mischung des Nitrosoalkylarylaminchlorhydrats mit Pyrogallolsulfosäure am Rückflußkühler, in einem geeigneten Medium, wie A., vollzogen werden. Ein einfacheres Mittel besteht jedoch darin, die durch Zusammenerhitzen von Pyrogallol mit Schwefelsäure erhaltliche Schmelze in A. zu lösen, diese Lsg. mit einem gewissen Quantum eines Alkalis, wie Natriumcarbonat, bezw. -acetat, zu versetzen, hierauf die Nitrosodialkylarylaminbase beizufügen und schließlich am Rückflußkühler zu erhitzen, bis die Rk. vollendet ist. Die so erhaltenen sulfonierten Gallocyanine stellen schwarze Pulver dar, deren blaue Lsg. in konz. Schwefelsäure beim Verdünnen mit W. fuchsinrot wird. Als freie SS. sind diese Gallocyanine in W. unl., in natriumacetat-, bezw. alkalihaltigem W. lösen sie

sich dagegen mit blauer Färbung. Chromierte, sowie nichtchromierte Wolle färben sie in violetten bis blauen Nuancen an. Gegenüber den mittels Gallussäure dargestellten Galloeyaninen zeigen sie den Vorteil, daß sie sich auf Wolle im Einbadverf. fixieren lassen, und daß sie chromgebeizte, mit einem Ätzmuster bedruckte Baumwolle mit reinen Weißstellen anfärben; außerdem weisen sie eine größere Licht- und Walkechtheit auf.

**Kl. 22 c. Nr. 203437** vom 17/3. 1908. [19/10. 1908].

**Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten des Indirubins.** Zu Halogenderivaten des Indirubins (Pat. 192682, vgl. C. 1908. I. 575) gelangt man nun auch, wenn man *Dihalogenderivate des Isatins*, insbesondere *Dibromisatin*, mit *Indoxyl* und dessen Derivaten kondensiert. Der aus Indoxyl und Dibromisatin so erhaltliche Farbstoff stellt in getrocknetem Zustande ein braunrotes Pulver dar, das sich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig braunvioletter Farbe löst. Auf Zusatz von W. zur schwefelsauren Lsg. fällt der Farbstoff in violetten Flocken aus. In h. Bzl. ist er nur wl., leichter in h. Nitrobenzol mit rotvioletter Farbe u. krystallisiert aus letzterer Lsg. in braunroten Nadelchen aus. Seine Lsg. in Oleum ist rotviolett gefärbt; beim Eingießen in Eiswasser fällt der Farbstoff zum Teil unverändert aus, zum Teil bleibt er in Form einer Sulfosäure mit rotvioletter Farbe in Lsg. Baumwolle wird aus alkalischer Küpe in wasch-, licht- und chlorenchten rotvioletten Nuancen gefärbt, die erheblich rotstichiger sind als die Färbungen, welche mittels des gemäß Pat. 192682 durch direktes Bromieren von Indirubin dargestellten Dibromindirubins erhalten werden.

**Kl. 22 f. Nr. 202709** vom 25/7. 1905. [12/10. 1908].

**Wilhelm Ostwald, Groß-Bothen, und Eberhard Brauer, Bochum, Verfahren zur Herstellung von lichtechem Lithopon.** Ein auch durch einen Zusatz von Zinkion nicht wieder lichtunecht werdendes Lithopon wird nun dadurch erhalten, daß der gesamte Brenn- und Abschreckprozeß in Abwesenheit von freiem Sauerstoff ausgeführt wird; dazu genügt nicht lediglich, den Zutritt äußerer Luft abzuhalten oder lediglich indifferente Gase überzuleiten; es ist vielmehr erforderlich, die Luft, die in den zur Ausführung dieser Operationen dienenden App. vorhanden ist, vor dem Beginn des Glühens, bezw. Abschreckens vollständig zu entfernen. Insbesondere muß auch bei dem Überleiten indifferenter Gase dafür gesorgt werden, daß nirgends Reste von Luft zurückbleiben können, da schon sehr geringe Mengen von Sauerstoff ausreichen, um die Lichtechemtheit herbeizuführen. Das Brennen kann, anstatt in Muffel wie bisher, auch in ununterbrochenem Betriebe mittels geeigneter, von einem Strom eines sauerstofffreien Gases durchflossener Apparate stattfinden. Das zum Abschrecken benutzte W. kann ausgekocht werden. Auch kann man ein indifferentes Gas während des Abschreckens einleiten.

**Kl. 22 f. Nr. 203438** vom 25/8. 1907. [23/10. 1908].

**Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Verfahren zur Herstellung von als Deckfarben verwendbaren Farblacken.** Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß sich die Kondensationsprodd. aus *Benzaldehyd* oder beliebig substituierter *Benzaldehyden* mit *Orthoacycarbonsäuren* sehr gut zur Bereitung von Farblacken eignen, die mit Vorteil als *Druckfarben* verwendet werden können. Diese Farblacke zeigen sehr reine blaurote, violette bis blaue Nuancen und sind absolut wasser- und spritdicht. Die Herst. der Lacke erfolgt, indem die Lsgg. der Alkalisalze der Farbstoffe mit Suspensionen von *Metalloxyden*, bezw. *Hydr-*

oxyden bei gewöhnlicher oder höherer Temp. vermischt werden, worauf nach einigem Rühren zweckmäßig etwas Essigsäure oder Tonerdesulfatlg. hinzugefügt und noch einige Zeit weiter gerührt wird. Bei Kondensationsprodd. aus Benzaldehydsulfosäuren kann man auch Chlorbariumlg. zusetzen. Nach den Beispielen werden verwendet die *Kondensationen* von *o*-Chlorbenzaldehyd + Salicylsäure oder + *o*-Kreosolinsäure u. von *o*-Sulfobenzaldehyd + Salicylsäure.

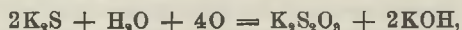
**Kl. 22f. Nr. 203711** vom 25/7. 1906. [27/10. 1908].

**Franz Meiser**, Nürnberg, *Vorrichtung zur Herstellung von ölfreiem Ruß*. Nach Pat. 105633 (vgl. C. 1900. I. 382) wird ein speziell schwerer Ruß durch intensive Verdampfung des Brennöles infolge horizontaler Luftzuführung direkt über dem Brennölbehälter erhalten; hierdurch wird aber die Neigung des Rußes zur Ölaufnahme begünstigt, und es bedarf einer entsprechenden Luftzufuhr, um die Entstehung ölhaltigen Rußes hintanzuhalten. Im Gegensatz dazu bezweckt die neue Vorrichtung die Herst. von *ölfreiem Ruß* und die Erzielung hoher Ausbeute bei geringster Luftzufuhr und besteht aus einem über der Ölschüssel angeordneten Rauchfang, dessen inneres Profil der natürlichen Flammenform entspricht, der also auch keine schnelle Mischung von Luft und Destillationsgasen zuläßt, die Entstehung einer hohen Flamme unter Vermeidung aller toten Stellen ermöglicht und auf diese Weise die Flamme und deren sogenannten dunklen Kern der strahlenden Hitze des die Flamme dicht umschließenden weißglühenden Mantels aussetzt. Bei dem langen Weg in dem weißglühenden Schacht muß sich aller ölhaltige Ruß, wenn sich solcher in der Nähe des Ölspiegels gebildet hat, sich ölfrei brennen, ähnlich wie in einem Calcinierofen. Dabei kann die Entstehung des Rußes auch durch die direkte Zersetzung der KW-stoffe durch die Hitze allein in Kohlenstoff und leichte KW-stoffe stattfinden.

**Kl. 22g. Nr. 203957** vom 11/5. 1907. [4/11. 1908].

**Erik Liebreich**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von gegen Rost schützenden Farben und Verfahren zu ihrer Anwendung*. Fußend auf der Tatsache, daß Alkalilaugen Metalle vor Oxydation (*Rosten*) schützen, hat man den Farbölen bereits Alkalilaugen zugemischt, ohne besonders im W. einen vollen Erfolg zu erzielen, da beim Durchdringen des W. eine zu große Verdünnung der Alkalilauge stattfindet, die aus Gründen der Haltbarkeit der Farbe nur in begrenzter Menge zugesetzt werden kann. Ein sicherer *Rostschutz* wird nun erzielt, wenn den Farben, welche Gemenge von Farbsalzen, Ölen und Alkaliverbb. sind, Alkaliverbb., welche bei Zutritt von W. alkal. Laugen oder alkal. Lsgg. bilden, u. zwar entweder den mit Öl verriebenen Farbsalzen oder den Ölen vor ihrer Verreibung mit den Farbsalzen in trockenem Zustande und unter Vermeidung von Erhitzung zugesetzt werden.

Solche Alkaliverbb., die bei Zutritt von W. Alkalilauge (Kali- oder Natronlauge) entstehen lassen, sind *Kaliumsulfid*, *Natriumsulfid*, *Kalium- und Natriumamalgame*, *Kaliumamid*, *Kaliumcyanamid*, *Natriumcyanamid* u. *Calciumcyanamid* etc. Besonders geeignet sind jedoch Kaliumsulfid und in noch höherem Grade die Amide. Die dabei stattfindenden Umsetzungen wären:



bzw. für Calciumcyanamid:  $CyNCa + 2H_2O = Ca(OH)_2 + CyNH_2$ . Es empfiehlt sich aus Gründen der Haltbarkeit, die betreffende Alkaliverb. nur in die Farbe des ersten Anstriches zu tun, im zweiten Anstrich hingegen reine Farbe, d. h. eine Farbe zu nehmen, welche keine verseifbaren Substanzen enthält, um die erstere Farbschicht nach Möglichkeit gegen Zutritt von W. zu schützen.



**Kl. 23b. Nr. 202776** vom 18/5. 1907. [19/10. 1908].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanm. ist die Priorität der franz. Anm. vom 29/12. 1906 gewährt.)

**Herrmann Guttman**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Reinigung von Petroleum oder Benzin durch Spiritus*. Durch die Reinigung von Petroleum oder Benzin mit Spiritus sollen dem Petroleum alle unangenehmen Eigenschaften entzogen und bei der Verwendung von Benzin zum Betriebe von Kraftfahrzeugen die B. stinkender Auspuffgase verhütet werden. Zu dem Zweck geschieht die Zumischung des A. u. die Vermischung mit dem Petroleum o. dgl. u. die Abtrennung der hierbei ausgeschiedenen Verunreinigungen von dem noch alkoholhaltigen Petroleum oder Bzn. unter Verwendung von Gefäßen, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie mit einem oberen Zufußhahn für das zu reinigende Öl, einem unten befindlichen Hahn für Zulassung des Spiritus, mit einem Schauglas zur Beobachtung der zwischen beiden Fll. sich bildenden Schmutzschicht, mit einem seitlichen Ab- laßgefäß zur Aufnahme für diese Schicht, mit einem Ölauslaufrohr mit angesetztem Sackrohr u. nach oben stehender Einlaßöffnung, sowie mit einem im unteren Teile des Mischgefäßes umgekehrt U-förmig gebogenen Spirituszu- und -ablaßrohr versehen sind. Die Vermischung in diesem Gefäß erfolgt etwa 3 Minuten lang. Sobald sich die Fll. wieder genügend geklärt haben, haben sich auch in den KW-stoffen die höher sd. Anteile in der vorerwähnten Form einer Schmutzschicht, sichtbar zwischen den beiden Fll., abgesondert, und diese ausgeschiedenen Substanzen sind gerade diejenigen, deren Ggw. in den KW-stoffen die unangenehmen Eigenschaften der letzteren veranlassen.

**Kl. 23b. Nr. 202909** vom 2/5. 1907. [14/10. 1908].

**Ernst Schliemanns Export-Ceresin-Fabrik**, G. m. b. H., Hamburg, *Verfahren zum Reinigen von Braunkohlenbitumen*. Das neue Verf. besteht in einer Raffination des durch Extraktion aus schweelwürdiger Braunkohle gewonnenen *Rohbitumens*, durch welche die Verunreinigungen desselben, nämlich die dunklen, pechartigen Begleitstoffe, entfernt werden, das wertvolle Wachs indessen, ohne daß dasselbe, wie nach Pat. 101373 (vgl. C. 99. I. 864) und auch Pat. 116453, in Montanwachs verwandelt wird, erhalten bleibt. Zu dem Zweck wird das Rohbitumen mit *Paraffinen* zusammengeschmolzen und dieses Gemisch zunächst mit *konz. Schwefelsäure* oder einem Gemenge von 66%ig. Schwefelsäure mit Anhydrid und dann mit Entfärbungspulver analog der Ceresinraffinierung behandelt. Das Paraffin, welches selbst vom Oleum nicht mehr angegriffen wird, macht das Bitumen gegen diese S. widerstandsfähig, so daß letztere nur die färbenden u. verharzenden Beimengungen, aber nicht das wertvolle Wachs des Bitumens zerstört. Die erhaltene M. läßt sich nun klar filtrieren; aus dieser gereinigten und entfärbten Mischung läßt sich dann gewünschtenfalls das zugesetzte Paraffin in bekannter Weise durch h. Pressen bei entsprechender Temp. wieder ausschmelzen. Man erhält dann ein farbloses Prod., während ohne die Schwefelsäurenachbehandlung des mit Paraffinen zusammengeschmolzenen Rohbitumens durch Vermischen mit Entfärbungspulver allein ein so reines Prod. nicht erhalten werden kann.

**Kl. 23c. Nr. 203193** vom 17/6. 1906. [22/10. 1908].

**Gebr. Körting**, Akt.-Ges., Linden b. Hannover, *Verfahren zur Herstellung von Seifenpulver*. Die Herst. von Seifenpulver aus wasserhaltiger, fl. Seife erfolgte bisher derart, daß die unter Druck auf höhere Temperatur erhitzten MM. unter plötzlicher Druckentlastung in einen entsprechend großen Raum geschleudert wurden. Dabei wird das Seifenpulver tatsächlich nicht in feiner, mehlig und trockener Pulverform erhalten, sondern setzt sich nach der unter Druckentlastung erfolgten

Auströmung aus dem Behälter u. Verteilung als ein ziemlich feuchter, h. Nd. ab, der infolge des Feuchtigkeitsgehaltes nach dem Abkühlen zusammenbackt und dadurch zur B. von mehr oder weniger großen Klumpen Anlaß gibt. Dies soll nun dadurch vermieden werden, daß die im Druckbehälter befindliche, den geeigneten Wassergehalt besitzende Seifenmasse durch von unten in den Druckbehälter eingeführten Dampf hoch erhitzt, mit demselben gemischt und dann unter Aufrechterhaltung des Dampfdruckes ausgeblasen wird. Das hiernach gewonnene Seifenpulver ist, sobald es sich nach dem Austreten aus dem Druckbehälter zu Boden gesetzt hat, vollständig abgekühlt und trocken, so daß es im pulverförmigen Zustande verbleibt, und ein Zusammenballen des Nd., bezw. eine Klumpenbildung vollkommen vermieden wird.

**Kl. 26 a. Nr. 203254** vom 2/11. 1906. [21/10. 1908].

**C. Otto & Co., G. m. b. H., Dahlhausen, Ruhr, Verfahren zur Abscheidung des Teers aus heißen Destillationsgasen mit Teer, teerigem Gaswasser oder beiden.** Zur Abscheidung des Teers werden die h. Destillationsgase durch ein Strahlgebläse geführt, das mit Teer, teerigem Gaswasser oder beiden gespeist wird. Hierdurch werden die Gase vom Teer befreit und können sofort in S. behufs Abscheidung des Ammoniaks eingeführt werden, was bisher durch die Teerverunreinigungen sehr erschwert wurde; außerdem bewirkt das *Teerstrahlgebläse* die Bewegung der Destillationsgase.

**Kl. 26 a. Nr. 203440** vom 2/3. 1907. [23/10. 1908].

**Steinwerke Biesenthal Hermann Clasen & Merck, Biesenthal i. M., Verfahren zum Reinigen von Brenngasen für den Betrieb von Gasmotoren.** Zum Reinigen von Brenngasen für den Betrieb von Gasmotoren werden die Gase nach diesem Verf., erforderlichenfalls nach erfolgter Reinigung durch Skrubber, Koksfilter o. dgl., in einem Reiniger über *Alaun*, dem *Kaliumpermanganat* zugefügt werden kann, u. dann über *Borax* geführt; auch können die Gase noch weiter über *Eisenvitriolstücke* und zum Schluß noch über *übermangansaures Kalium* geführt werden.

**Kl. 23 a. Nr. 203889** vom 10/9. 1907. [5/11. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 200519 vom 7/6. 1907.)

**Otto Röhm, Eßlingen a. N., Verfahren zum Beizen von Häuten.** Gemäß dem Hauptpatent wird ein *wss. Auszug aus der Bauchspeicheldrüse* unter Zusatz von *Ammonium- oder Alkalisalzen* oder Gemischen dieser Salze als Beizflüssigkeit verwendet. Es hat sich nun ergeben, daß auch bereits mit dem wss. Auszug der frischen oder konservierten Bauchspeicheldrüse allein, also ohne Zusatz von Ammonium- oder Alkalisalzen, eine schöne Beizwirkung erzielt wird. Beim Einbringen der aus dem Äscher kommenden, alkal. reagierenden Häute in die Beizflüssigkeit, mag dieselbe das Trypsin der Bauchspeicheldrüse für sich allein oder in Verb. mit Ammonium- oder Alkalisalzen enthalten, zeigt sich aber, wenn das verwendete W. viel *Calciumbicarbonat* gel. enthält, der Übelstand, daß die Häute infolge Abscheidung von Calciumcarbonat leicht rauh werden. Dieser Übelstand wird nun dadurch völlig vermieden, daß man aus dem W., bevor es zur Herst. der Beize verwendet wird, in bekannter Weise mittels einer entsprechenden Menge Kalkwasser die Kohlensäure ausfällt oder der Beizflüssigkeit vor dem Einbringen der Häute *Stärkekleister* oder andere das entstehende Calciumcarbonat einhüllende organische oder auch anorganische Stoffe zusetzt. Man kann auch beides, *Kalkwasser* und *Stärkekleister*, zugleich anwenden.