

## Apparate.

**Theo Grzeschik, Vereinfachter Apparat zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen.** Der App., Fig. 60, besteht aus Kolben *a* u. Kühler *b* mit Innenkühlung *c*. Statt eines Glasrohres ist ein Kautschukschlauch *d* (Abstand 2 mm) an das Kühlwasserzuleitungsrohr *i* angebracht. Am untersten Ende des Kühlers ist Tellerchen *g* angeschmolzen. — Zur Best. nimmt man den Kühler heraus, spült *g* sorgfältig mit W., schüttet die zu untersuchende Substanz auf das Tellerchen, setzt den Kühler in den Kolbenhals, so daß das Tellerchen ganz in die S. eintaucht, verbindet den App. mit den Vorlagen und saugt in gewohnter Weise an. Sobald Luft durch den App. streicht, steckt man eine kleine Flamme unter dem Kolben an und überläßt diesen sich selbst. Bedingung ist andauernde gute Kühlung. Das Tellerchen *g* gestaltet das Erwärmen u. Aufkochen in allen Teilen sehr gleichmäßig und beschleunigt es; nach 30 Minuten ist die Lsg. im Sieden; der App. beginnt zu saugen, und man kann die Flamme nach und nach bis zur gewünschten Größe aufdrehen. — Zu beziehen von GUSTAV MÜLLER, Ilmenau i. Th. (Chem.-Ztg. 32. 1092. 7/11.)



Fig. 60.

BLOCH.

**H. Stoltzenberg, Reagensglashalter.** Der Halter gestattet, durch Druck sowohl die Haltevorrichtung zu öffnen, als auch den Halter zu schließen u. so der Federkraft mit der Hand nachzuhelfen. Gesetzlich geschützt. Hergestellt von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2272. 30/10. [20/9.] Halle.)

HÖHN.

**H. Stoltzenberg, Schiffchenrichter.** Ein langgezogener Trichter aus Nickelblech wird durch zwei biegsame Blechstreifen über eine Platte gehalten, deren Ränder an drei Seiten etwas nach oben umgebogen sind. Durch den feinen unteren Spalt des Trichters wird die Substanz in dem daruntergestellten Schiffchen verteilt, in dessen Mitte sich ein kleiner Berg bildet, so daß man größere Substanzmengen als beim gewöhnlichen Fällen darin unterbringen kann. Gesetzlich geschützt. Zu beziehen von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2271. 30/10. [15/9.] Halle.)

HÖHN.

**H. Stoltzenberg, Druckrührer.** Der App., eine kleine Schaufelradpumpe, besteht aus einem in einer dichtanschließenden Hülse rotierenden Flügelrührer. Die Fl. wird durch Löcher in der Hülse angesaugt u. durch ein an der Peripherie abgehendes Rohr fortgeführt. Mittels dieser Pumpe läßt sich aus kleinen Thermo-

staten ein gleichmäßig temperierter Strom durch Wasser- oder Paraffinmäntel an Kühlern, Fraktionieraufsätzen, Polarisationsapp., Colorimetern, Refraktometern und Thermometeratilen senden etc. Angefertigt von F. HUGERSHOFF, Leipzig. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2271—72. 30/10. [10/9.] Halle.)  
HÖHN.

Theodore W. Richards und J. Howard Mathews, *Über elektrisches Heizen bei der fraktionierten Destillation.* (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 120—23. — C. 1908. II. 1481.)  
BLOCH.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Bené Duchemin, *Die Einheit der Materie und der Zerfall der Elemente.* Historische Schilderung der Vorstellungen, die man sich über einfache und zusammengesetzte Körper gebildet hat, und Besprechung der heute in dieser Frage herrschenden Hypothesen. (Revue générale de Chimie pure et appl. 11. 375—79. 24/10.)  
HENLE.

H. N. Morse und B. Mears, H. N. Morse und B. F. Lovelace, *Verbesserungen der Zellen und Manometer zur Messung des osmotischen Druckes.* Näheres über die von den Vf. beschriebenen Verbesserungen ist aus den Originalen und deren Abbildungen zu ersehen. (Amer. Chem. Journ. 40. 266—77 u. 325—37. Sept. [29/5.] Okt. [1/6.] JOHNS HOPKINS Univ.)  
ALEXANDER.

O. Bobertag, K. Feist und H. W. Fischer, *Über das Ausfrieren von Hydrosolen.* Bei den Verss. über das Verhalten von Kolloiden unterhalb des F. des Lösungsmittels dienten als Vertreter der anorganischen Suspensionskolloide (nach BREDIG hergestelltes) *Platin- und Arsentrisulfid*sol. Aus ersterem fällt beim Gefrieren Metall aus; die sehr verd. Lsg. des letzteren zeigte nach dem Auftauen das übliche Gelb des Schwefelarsens, war aber sehr trübe geworden. — Eine das Tyndallphänomen sehr stark gebende Lsg. von *Antimontrisulfid* wird, ebenso wie durch Elektrolyse, auch durch Abkühlen auf  $-70^{\circ}$  gefällt. — *Eisenhydroxydlösung* (Liquor ferri dialysati), tiefdunkelbraun, optisch stark inhomogen und elektrolytempfindlich, wurde (im verd. Zustande), nach Abkühlen auf  $-70^{\circ}$  wie  $-10^{\circ}$ , beim Auftauen wieder klar, zeigte aber ein bedeutend verstärktes Tyndallphänomen; setzt weder beim Stehen, noch beim Zentrifugieren ab. — Ähnlich verhält sich die Lsg. von *essigsaurer Tonerde*, die nach dem Abkühlen makroskopisch trübe war, was auf eine geringe Zers. hindeutet (KÜHL). — Natronwasserglaslsg. blieb unverändert. — Die Ag-Präparate Protargol, Kollargol und Lysargin, deren Schutzkolloide Eiweißstoffe sind, liefern beim Auftauen anscheinend unveränderte Lsgg.

Von *Farbstofflösungen* bilden Rhodamin, Chrysoidin, Eosin und Safranin wirkliche Lsgg.; Nilblau, Säureviolett, Methylviolett und Fuchsin scheinen eine Mittelstellung einzunehmen; dagegen sind Nachtblau, Violett-schwarz, Alkaliblau, Kongorot, Bayrisch Blau, Benzopurpurin und Biebricher Scharlach ausgesprochene Kolloide. Eine geringe Abschwächung der Farbe zeigten nach Abkühlung auf  $-10^{\circ}$  Eosin und Chrysoidin, eine stärkere Bayrisch Blau, Nachtblau, Violett-schwarz und Methylviolett; indessen handelt es sich wahrscheinlich nicht um ein wirkliches Ausfrieren. — *Tannin* verhält sich beim Ausfrieren seiner Lsg. wie ein fester Stoff, dessen Löslichkeit durch Temperaturerniedrigung stark herabgesetzt wird; eine 10%ige Lsg. scheidet wenig über dem F. erhebliche Mengen ab, die beim Auftauen niedersinken, um bei geringer Temperaturerhöhung in Lsg. zu gehen. — Hämoglobin (MERCK) zeigt keine deutliche Veränderung; stärker ist die Wrkg. auf Gummi

und Stärke ( $-10$ ,  $-70$  und  $-180^\circ$ ). — Dauernde Veränderung scheint die Lsg. von trockenem *Eiweiß* bei  $-70$  bis  $-180^\circ$  zu erleiden. — Fast völlig übereinstimmend verhalten sich Gelatine, Caraghen, Agar-Agar, Hausenblase und Seife; nach völligem Auftauen hat man eine dünne Fl. und klumpige Gallerte. — Messende Verss. gaben vorläufig kein befriedigendes Resultat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3675—79. 7/11. [9/10.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Octave Dony-Henault und Henry Gall, *Elektrochemie*. Bericht über den gegenwärtigen Stand und die Anwendungen. (Revue générale de Chimie pure et appl. 11. 321—42. 27/9. Mons.) BLOCH.

H. H. Bunzel, *Über den zeitlichen Verlauf der galvanischen Polarisation*. Die Polarisation sogenannter unpolarisierbarer Elektroden wird durch Konzentrationsänderungen hervorgerufen, die ihrerseits durch Diffusion beeinflusst wird. Man kann daher den zeitlichen Verlauf der Polarisation berechnen, und die Theorie ist für Gleichstrom und Wechselstrom mit Erfolg geprüft worden (z. B. KRÜGER, Ztschr. f. physik. Ch. 45. 1). Die vorliegende Arbeit behandelt die Polarisation durch Gleichstrom und durch Kondensatorentladungen und benutzt als elektrolytischen Trog und als Meßinstrument gleichzeitig ein Capillarelektrometer, das mit Schwefelsäure gefüllt ist. Die für diesen Fall gültigen Formeln sind kürzlich von NERNST und EUCKEN entwickelt worden (Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 3. 524; C. 1908. I. 586; II. 378), und zwar wird für Gleichstrom eine bestimmte Konzentrationsänderung, bzw. ein bestimmter Ausschlag nach einer Zeit  $t$  hervorgerufen, die mit den Stromvariablen durch die Gleichungen:  $\sqrt{t} = \text{konst.}$  verknüpft ist. Für die Entladung eines Kondensators gilt entsprechend bei gleichem Ausschlag  $v\sqrt{c} = \text{konst.}$ , wenn  $v$  die Spannung und  $c$  die Kapazität bedeutet. Bei einer ersten Messungsreihe wurde der zeitliche Verlauf der Polarisation durch photographische Aufnahme verfolgt. Die Verss. stimmten jedoch nicht mit der Theorie überein. Die Ursache ist in einer zu hohen Stromdichte zu suchen, da die Theorie nur für sehr kleine Stromdichten abgeleitet wurde.

Bei den folgenden Verss. wurde daher ein Elektrometer mit weiterer Capillare benutzt, in welchem allerdings nur geringere Ausschläge erzielt werden konnten. Daher wurden diese nicht photographiert, sondern mit dem Okularmikroskop beobachtet und jedesmal die Zeit bestimmt, bei der ein bestimmter Ausschlag erreicht wurde. Bei den Kondensatorentladungen wurde durch Ausprobieren die Spannung gesucht, die bei konstanter Kapazität zur Erreichung eines bestimmten Ausschlages erforderlich war. Bei geringen Stromdichten ergab sich auf diese Weise befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung. Die Abweichungen beginnen in 7-n. Schwefelsäure bei einer Stromdichte von 0,03 Amp./qdm. (Ann. der Physik [4] 27. 436—48. 15/10. [1/8.] Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Ernst Mattenklodt, *Dielektrische Untersuchungen am Glimmer*. Gleichmäßige Glimmerplatten von der Größe  $10 \times 10$  cm wurden auf beiden Seiten versilbert u. die Kapazität der auf diese Weise hergestellten Kondensatoren in einer Brücken-anordnung gemessen. Aus den Resultaten folgt, daß die Dielektrizität des Glimmers bis zu Feldstärken von 600000 Volt/cm keine bemerkenswerte Änderung erleidet. Ebenso wenig konnte ein Einfluß der Temp. konstatiert werden. Jedenfalls ist dieser, wenn überhaupt vorhanden, bei Erwärmung um  $30^\circ$  kleiner als  $\frac{1}{100}\%$ . Der Zahlenwert der DE. des Glimmers schwankt bei den verschiedenen Sorten ziemlich stark, nämlich zwischen 7,1 und 7,7. Glimmer erweist sich seiner Unabhängigkeit von äußeren Veränderungen wegen als geeignetes Material für Normalkondensatoren. (Ann. der Physik [4] 27. 359—76. 15/10. [3/8.] Greifswald. Physik. Inst.) SACKUR.



W. Seitz, *Über Röntgenstrahlen und das Röntgensche Absorptionsgesetz*. Schon RÖNTGEN hatte gefunden, daß das Durchdringungsvermögen der von ihm entdeckten Strahlen beim Durchgang durch absorbierende Schichten zunimmt. Die älteren Verss. wurden stets mit Strahlen ausgeführt, die bereits durch Glas gegangen waren, der Vf. verwendet dagegen zur Klarstellung des Problems Röntgenstrahlen, die nur ein Al-Fenster passiert haben. Als Intensitätsmaß der Strahlen, in deren Weg verschieden dicke Schichten von Al- und Sn-Folie gebracht wurden, diente die positive Ladung, die sie einem Platinblech im höchsten Vakuum erteilten. Durch Verss. von Frl. CARTER ist festgestellt (Ann. der Physik [4] 21. 955), daß diese Methode mit der bolometrischen übereinstimmt. Die Verss. ergaben, daß der weit-aus größte Teil der Strahlen sehr leicht absorbierbar ist und von langsamen Elektronen erzeugt wird. Außerdem ist noch ein kleiner Rest von Strahlen vorhanden, die ein konstantes großes Durchdringungsvermögen besitzen.

WALTER hatte gefunden (Ann. der Physik. [4] 17. 561), daß die Härte der Röntgenstrahlen beim Durchgang durch Al erhöht, dagegen beim Durchgang durch Ag vermindert wird. Diese Erscheinung, die nochmals bestätigt wird, wird durch eine selektive Absorption erklärt. Die aus der Röhre austretenden Strahlen stellen ein Gemisch längerer und kürzerer Impulse dar. Beide Metalle absorbieren gleichmäßig die längeren Impulse, Silber hat dagegen ein Minimum der Absorption für Impulse mittlerer Breite. Da es aber die kürzeren Impulse viel stärker absorbiert als *Aluminium*, so wird die Absorption im Al weniger als im Ag verringert. Die Annahme einer Verwandlung der Strahlen im Metall ist daher unnötig. (Ann. der Physik [4] 27. 301—10. 15/10. [25/7.] Aachen.) SACKUR.

J. Stark und W. Steubing, *Weitere Beobachtungen über die Fluorescenz organischer Substanzen*. (Vgl. S. 750.) Das frühere Resultat, daß die Absorption des Lichtes in den nach kürzeren Wellen verlaufenden Banden von Chromophoren nicht von Fluorescenz, noch von einem lichtelektrischen Effekt begleitet ist, das für die Chromophore  $\text{NO}_2$  u.  $\text{CO}$  geprüft ist, soll für weitere Chromophorgruppen geprüft werden. Ferner folgt aus STARKS Theorie, daß eine vollständige Emissions- oder Absorptionsbanden von Valenzelektronen aus zwei entgegengesetzt verlaufenden Teilen besteht, und zwar soll die Absorption des Lichtes in der nach längeren Wellen laufenden Bande von einer Fluorescenz in der konjugierten, nach kürzeren Wellen laufenden Bande begleitet sein. Möglicherweise lassen sich organische Substanzen finden, deren eine in das sichtbare Spektrum hineinreichende Bande sich dadurch zur Fluorescenz anregen läßt, daß man in der Bande, die im äußersten Ultraviolett liegt, Licht zur Absorption bringt. — Als Lichtquelle dient der Aluminiumfunken; die Fluorescenz wird okular gesucht. Die Fil. oder Lagg. befinden sich in einem Quarzglas, das von oben oder von der Seite her beleuchtet wird. Es werden außer Benzil und Diphenylketen nur Substanzen untersucht, die einen Chromophor, aber keine Benzolgruppe enthalten, weil letztere fluorescenzfähig ist. Beim *Dimethylfulven* dürfte die seitliche Äthylengruppe die die gelbe Farbe hervorruftende Absorptionsbande besitzen.

Beim *Didthylketen* und *Diphenylketen* ist der Sitz der Farbe ebenfalls die Äthylengruppe, an der zwei Valenzelektronen gelockert sind. Die übrigen untersuchten Körper enthalten eine oder mehrere OH-Gruppen, an denen nach STARKS Anschauung je zwei Valenzelektronen ungesättigt oder nur wenig gelockert sind. Die *Absorptionsspektira* der untersuchten Körper werden meist nach Forschungen anderer Autoren abgebildet u. besprochen; diejenigen von *azodicarbonsaurem Kalium*, von *Didthylketen* u. *Dimethylfulven* werden einer provisorischen Unters. unterzogen. Die beiden erstgenannten Stoffe haben eine lang- u. eine kurzwellige Absorptions-

bande, die Absorption des Dimethylfulvens ist, ebenso wie die des Benzils, komplizierter.

Die lichtelektrische Unters. der Substanzen, die zu positiven Resultaten führen müßte, ließ sich nicht ausführen. Der Zusammenhang zwischen Abschattierung der Banden, Absorption und Fluorescenz, der von STARKS Theorie gefordert wird, findet sich überall bis auf die azodicarbonsauren Verbb. Letztere Ausnahme kann scheinbar sein. Wie bei den kurzwelligen Banden des Benzolringes fällt auch für die hier untersuchten Substanzen bei den langwelligen Banden das Maximum der Fluorescenz nicht mit dem Maximum der Absorption zusammen, wegen der Fluorescenzabsorption. — Ein *Chromophor* ist also im allgemeinen auch ein *Fluorophor*, falls in seiner kurzwelligen Bande Licht zur Absorption gebracht wird. Es müssen also auch gewisse *aliphatische Verbb. fluorescieren* können.

Ältere Literaturangaben werden zusammengestellt, halten aber einer Nachprüfung nicht stand.

Einige anorgan. Salze seltener Erden werden in wss. u. alkoh. Lsg. auf Fluorescenz im Aluminiumlicht untersucht; im Quecksilberlicht ist die Fluorescenz schwächer. Salze von Cu, Vd, Mo, Fe, Ni, Cr, Mn, Th, Ba fluorescieren nicht. Eine theoretische Verwertung ist angesichts unserer Unkenntnis der Konstitutionen nicht möglich.

In der Zusammenfassung heben die Vff. noch hervor, daß eine Erkenntnis der Gesetzmäßigkeiten in der Absorption und Fluorescenz nur bei Heranziehung des ultravioletten Spektrums möglich ist. Sowohl die lang- wie die kurzwelligen Banden eines Chromophors können von kürzeren nach längeren Wellen verschoben werden durch die sterische Wirkung der Substitution oder durch die Zusammenbindung mehrerer Chromophore in einem Molekül. Durch Ggw. mehrerer Chromophore in einem Molekül kann die Fluorescenz des einen latent werden, indem das von ihm emittierte Fluorescenzlicht in einer langwelligen Bande des anderen Chromophors absorbiert wird. (Physikal. Ztschr. 9. 661—69. 15/10. [August.] Greifswald.)

W. A. ROTH-Greifswald.

P. Walden, *Über die Schmelzwärme, spezifische Kohäsion und Molekulargröße bei der Schmelztemperatur*. Eine Zusammenstellung der in der Literatur vorliegenden Angaben ergibt, daß bei sehr vielen nicht assoziierten Stoffen zwischen der

Schmelzwärme  $\lambda$  u. der spezifischen Kohäsion  $a^2$  am F. die Beziehung  $\frac{\lambda}{a^2} = \text{konst.}$

besteht. Der Zahlenwert der Konstanten beträgt im Mittel 3,6. Berücksichtigt man ferner das der TROUTONschen Regel analoge Gesetz  $\frac{M\lambda}{T} = \text{konst.}$ , so erhält

man die Formel  $\frac{Ma^2}{T} = K$  und kann aus den Abweichungen von dieser Regel das

Molekulargewicht und damit die Assoziation am F. berechnen. Für die Stoffe, die im allgemeinen als nicht assoziiert angesehen werden, ergibt sich der Assoziationsfaktor nahe gleich eins, u. zwar meist weniger von 1 verschieden als nach den übrigen Methoden zur Best. des Molekulargewichtes von Fll. Für assoziierte Stoffe ergeben sich Werte, die größer als 1 sind, z. B. für W. 3,58, für Schwefelsäure 1,75. Für nicht assoziierte Verbb. erweist sich  $\frac{M\lambda}{T} = 13,5$ ; für assoziierte kann der Grad

der Assoziation proportional der Abweichung von diesem Mittelwert gesetzt werden. Wendet man diese Regel z. B. auf *Unterphosphorsäure* an, so ergibt sich die Molekulargröße  $H_2PO_3$ . Durch Kombination dieser Regel mit der VAN'T HOFFSchen Gleichung für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung erhält man eine einfache Beziehung zwischen dieser und der Schmelztemperatur, unter Benutzung der

TROUTON'schen Regel auch analoge Beziehungen zur absoluten Siedetemperatur und der molekularen Siedepunkterhöhung.

Die zuerst entwickelte Gleichung  $\frac{Ma^2}{T} = K$  wird zur Best. der *Assoziation der Elemente* an ihrem F. benutzt. Die meisten Metalle, wie Na, K, Pb, Bi, Cd, Zn, Sn, sind einatomig, Ag dagegen 2-atomig. Brom hat den Assoziationsfaktor 2, Selen und Phosphor 6 und Schwefel 10. Diese Resultate fügen sich in unsere bisherigen Kenntnisse vom Molekulargewicht fl. und fester Stoffe ganz gut ein.

Auch auf geschmolzene Salze kann man die beiden vorgeschlagenen Methoden zur Best. des Assoziationsfaktors anwenden und erhält sehr befriedigende Übereinstimmung. Für die Mehrzahl der gemessenen Salze liegt der Assoziationsfaktor zwischen 1 u. 2. So erscheinen die Nitrate und Chlorate des Na, K und Ag, die Carbonate, Sulfate und Rhodanate der Alkalien nahezu bimolekular. Stark assoziiert sind die *Cadmiumhalogenide* und vor allem die *Halogenide des Na und K*. (Ztschr. f. Elektrochem. 14 713—24. 23/10. [5/10.] Riga. Physik.-chem. Lab. d. Polytechnikums.)

SACKUR.

Pietro Falciola, *Neue kryoskopische Untersuchungen über Lösungen von Gas in Flüssigkeiten*. Vf. hat die Unterss. von GARELLI u. FALCIOLA (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 13. I. 110; C. 1904. I. 872) in der angegebenen Weise auf Gase wie CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> u. N<sub>2</sub>O ausgedehnt u. dabei die in den folgenden Tabellen angegebenen Resultate erhalten ( $\Delta_a$  = Erniedrigung des E.,  $\Delta_i$  = Erhöhung des E.; + bedeutet, daß die gefundenen Erhöhungen wohl nicht als die Maxima anzusehen sind):

Lösungsmittel	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO
Wasser . . . . .	$\Delta_a$ unmerklich	$\Delta_a$ unmerklich	$\Delta_a$ unmerklich	$\Delta_a$ 0,015°
Ameisensäure . . . . .	$\Delta_a$ 0,09°	$\Delta_a$ 0,18°	$\Delta_a$ 0,495°	$\Delta_a$ 0,06°
Essigsäure . . . . .	$\Delta_a$ 0,08°	$\Delta_a$ 0,20°	$\Delta_a$ 0,125°	$\Delta_i$ 0,02°
Benzol . . . . .	$\Delta_i$ 0,22°+	$\Delta_i$ 0,12°+	$\Delta_i$ 0,095°+	$\Delta_i$ 0,09°
Nitrobenzol . . . . .	$\Delta_i$ 0,30°+	$\Delta_i$ 0,32°+	—	$\Delta_i$ 0,425°
Acetophenon . . . . .	—	—	—	$\Delta_i$ 0,855°+
Phenol . . . . .	$\Delta_i$ 0,23°	—	—	$\Delta_i$ 0,10°
p-Xylol . . . . .	—	—	—	$\Delta_i$ 0,04°
Äthylenbromür . . . . .	—	—	—	$\Delta_i$ 0,15°+
Bromoform . . . . .	$\Delta_i$ 1,105°	$\Delta_i$ 0,57°+	$\Delta_i$ 1,11°	$\Delta_i$ 1,54°+

Lösungsmittel	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S
Wasser . . . . .	$\Delta_a$ unmerklich	$\Delta_a$ 0,08°	$\Delta_a$ 0,165°	$\Delta_a$ 0,105°	$\Delta_a$ 0,395°
Ameisensäure . . . . .	$\Delta_a$ 0,40°	$\Delta_a$ 0,402°	$\Delta_a$ 0,53°	—	fast Null
Essigsäure . . . . .	$\Delta_a$ 0,08°	$\Delta_a$ 1,048°	$\Delta_a$ 0,93°	$\Delta_a$ 0,79°	zers. sich
Benzol . . . . .	$\Delta_a$ 0,13°	$\Delta_a$ 1,44°	$\Delta_a$ 0,77°	$\Delta_a$ 0,725°	fast Null
Nitrobenzol . . . . .	$\Delta_i$ 0,265°	—	—	$\Delta_a$ 0,47°	—
Acetophenon . . . . .	—	$\Delta_a$ 1,493°	$\Delta_a$ 0,56°	$\Delta_a$ 0,255°	$\Delta_a$ 0,50°
Phenol . . . . .	$\Delta_i$ 0,42°	—	—	—	—
p-Xylol . . . . .	—	—	—	—	—
Äthylenbromür . . . . .	—	—	—	—	—
Bromoform . . . . .	$\Delta_i$ 0,365°	$\Delta_a$ 0,581°	$\Delta_a$ 0,20°	$\Delta_a$ 0,16°	fast Null

Nach diesen Verss. hat sich eine Erhöhung des E. sicher nur für CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> erwiesen, für Methan zum Teil, für CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub>O aber gar nicht. Jedenfalls wird durch diese Unterss. erwiesen, daß viele Gase beim Durchstreichen



der Lösungsmittel den E. erhöhen. Es handelt sich dabei nicht um chemische Wrkgg., da die Erhöhungen beim Erhitzen des Lösungsmittels oder mit der Zeit zu verschwinden scheinen. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 324—30. 4/10. Neapel. Chem. Technolog. Lab. der R. Scuola Superiore politecnica.) ROTH-Cöthen.

H. Rebenstorff, *Zur Verwendung des Farbenthermoskops*. III. (Vgl. LÜDTKE, Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 21. 10; C. 1908. I. 794.) Eingehende Beschreibung einer größeren Anzahl von physikalischen und chemischen Unterrichtsverss., bei denen das Auftreten einer Erwärmung durch die enantiotrope Umwandlung des Silberquecksilberjodids bei 45° unter Farbänderung von Gelb in Orangerot sichtbar gemacht wird. — Silberquecksilberjodid krystallisiert aus h., damit gesättigten Lsgg. von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Innerhalb des Intervalls von ca. 33—45° können die beiden Modifikationen lange nebeneinander bestehen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 21. 291—304. September. Dresden.) HÖHN.

A. Stroman, *Versuche über die Saugwirkung strömenden Gases*. Einfache Verss. mit 2 an einem I-Rohr brennenden Leuchtgasflammen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 21. 328. September. Friedberg-Hessen.) HÖHN.

## Anorganische Chemie.

Albert Wigand, *Statik und Kinetik der Umwandlung im flüssigen Schwefel und die Schmelzwärme des monoklinen Schwefels*. Der Vf. studierte besonders die Molekulargewichte der beiden bei der Umwandlung im fl. Schwefel auftretenden isomeren Modifikationen und berechnete die Geschwindigkeitskoeffizienten und Gleichgewichtskonstanten dieser „unvollständigen“ Rk. auf Grund des Massenwirkungsgesetzes, ferner stellte er die Schmelzwärme  $S_{\text{monoklin}} \rightleftharpoons S_{\text{flüss. lösl.}}$  und die Umwandlungswärme  $S_{\text{flüss. lösl.}} \rightleftharpoons S_{\text{flüss. untlösl.}}$  experimentell und rechnerisch fest.

Die Ergebnisse faßt er so zusammen: Zur Erklärung der anomalen Vorgänge im fl. Schwefel ist eine umkehrbare Umwandlung  $S_{\text{lösl.}} \rightleftharpoons S_{\text{untlösl.}}$  anzunehmen, die als unvollständige Rk. erster Ordnung in homogenem System verläuft, derart, daß das Gleichgewicht mit steigender Temp. zugunsten von  $S_{\text{untlösl.}}$  verschoben wird. — Die Molekulargröße von  $S_{\text{lösl.}}$  wie von  $S_{\text{untlösl.}}$  ist  $S_8$ . Es liegt also weder Assoziation, noch Dissoziation vor, sondern eine intramolekulare Umwandlung ohne Änderung des Molekulargewichts (chemische Metamerie). — Die Gleichgewichtskonstanten und die Geschwindigkeitskoeffizienten bis 140° werden berechnet und in Übereinstimmung mit der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes befunden ( $K_{121,4^\circ} = 0,0454$ ;  $K_{131,1^\circ} = 0,0546$ ;  $K_{140,6^\circ} = 0,0625$ ;  $k + k'$  für  $121,4^\circ = 0,00252$  u.  $0,00266$ ; für  $131,1^\circ$   $0,00406$  u.  $0,00413$ ; für  $140,6^\circ$   $0,00925$ ).

Die Neubest. der Schmelzwärme des monoklinen Schwefels nach elektrischer Methode unter Ausschluß anderer latenter Wärmen ergab 10,4 Grammeal. pro g S. Die Umwandlungswärme  $S_{\text{flüss. lösl.}} \rightleftharpoons S_{\text{flüss. untlösl.}}$  wurde aus den Gleichgewichtskonstanten für 131° berechnet zu 21,1 Grammeal. pro g Schwefel. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 273—306. 30/6. April. Physik. Inst. d. Techn. Hochsch. Dresden.) BLOCH.

Albert Wigand, *Die elektrische Leitfähigkeit des flüssigen Schwefels*. Der Vf. untersuchte Sulfur cryst. puriss., der aus  $\text{CS}_2$  umkrystallisiert war, zuerst in Hinsicht der Wrkg. des Lichtes auf die Leitfähigkeit. Sämtliche Verss. ergaben, daß

bei der Genauigkeit der Widerstandsmessung und der Intensität der verwendeten Lichtquellen (Gleichstrombogenlampe von 1500 Hefnerkerzen, 40kerzige Nernstlampe und Sonnenlicht) ein Lichteinfluß auf das Leitvermögen des fl. S nicht beobachtet werden konnte. Da durch Licht jedenfalls die Gleichgewichtsmenge von  $S_{\text{unlös.}}$  im fl. S wesentlich vermehrt wird, so zeigen die elektrischen Leitfähigkeiten des l. und des unl. S keinen erheblichen Unterschied. — Die Leitfähigkeit nimmt vom F. an gleichmäßig zu bis zu einem Maximum bei 150°, fällt dann stark ab, geht bei 160—170° durch ein Minimum und steigt schließlich bis zum Kp. wieder an. Für gleiche Versuchsbedingungen ergeben sich mitunter sehr verschiedene Resultate. Erhitzt man den S längere Zeit auf hohe Temp. und läßt ihn sieden, so haben die Leitfähigkeitswerte für die Temp. nicht weit über dem F. bis zum zehnten Teil ihres ursprünglichen Betrages abgenommen, auch bei vollkommener Einstellung des Gleichgewichts  $S_{\text{lös.}} \rightleftharpoons S_{\text{unlös.}}$ ; bei lange andauernder Erhitzung auf konstante Temp. nehmen die Leitfähigkeitswerte allmählich ab. Der spezifische Widerstand des fl. S berechnet sich zu  $2 \cdot 10^{10}$  bei 130°,  $10^6$  bei 430°. Eine Kurvenfalte zwischen 150 und 220° hängt mit der großen Viscosität in diesem Temperaturintervall zusammen, die sich bei höherer Temp. jedoch wieder verliert, u. die entgegen ROTINJANZ (S. 381) mit den Gleichgewichtsmengen von  $S_{\text{lös.}}$  und  $S_{\text{unlös.}}$  zusammenhängt.

Die Ursache der Leitfähigkeit des S dürfte in geringen Beimengungen zu sehen sein, die, als Elektrolyte gelöst, die Leitfähigkeit mit positivem Temperaturkoeffizienten bewirken. Daher wird die sehr geringe Leitung des festen S erst beim Schmelzen größer. In dem Intervall der verminderten Leitfähigkeit könnte ein Einfluß des Lichtes nachweisbar sein, da eine Zunahme der Menge von  $S_{\text{unlös.}}$  durch Änderung der Viscosität indirekt auch die Leitfähigkeit ändern wird. Leitende Beimengungen dürften zuerst Oxydspuren sein, vielleicht ein Rest von gel.  $\text{CS}_2$  (vom Umkrystallisieren), z. B. wird durch halbstündiges Einleiten von *schwefliger Säure* die Leitfähigkeit bei derselben Temp. auf das Doppelte gesteigert und bei der Entfernung des  $\text{SO}_2$  durch Luft wieder verringert. (Beim Erhitzen des S zum Kp. bedecken sich die beiden Platinelektroden mit einer sehr dünnen Schicht von *Platinsulfid*, die durch Ausglühen entfernt werden kann.) (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 495—508. 15/7. [29/6.] Physik. Inst. d. Techn. Hochsch. Dresden.) BLOCH.

Otto Ruff, *Über das Siliciumjodoform.* (Zum Teil gemeinschaftlich mit Emil Geisel.) Das einzige bisher bekannte Verf. zur Darst. von Siliciumjodoform (nach BUFF, WÖHLER, LIEBIGS Ann. 104. 99 und nach FRIEDEL, C. r. d. l'Acad. des sciences 67. 98), demzufolge HJ und  $\text{H}_2$  bei dunkelster Rotglut über Si geleitet werden, liefert neben viel Siliciumtetraiodid nur sehr wenig Siliciumjodoform, auch wenn man statt Si Cu-, bezw. Fe-Silicid verwendet. Ein umständlicheres, aber etwas ergiebigeres Verf. besteht in der Umsetzung des zunächst dargestellten *Siliciumstickstoffhydrürs*, SiNH, mit HJ. Zur Darst. des Hydrürs leitet man zwei gekühlte  $\text{H}_2$ -Ströme, die mit *Siliciumchloroformdampf*, bezw. mit  $\text{NH}_3$ -Gas beladen sind, in eine gut gekühlte WOLFFSche Flasche. Das voluminöse, rein weiße Reaktionsprod. wird in Filtrierschießröhren bei Zimmertemp. mit fl.  $\text{NH}_3$  ausgelaugt, wobei  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in Lsg. geht, und ein weißes Pulver hinterbleibt, das neben *Siliciumamid* 70—90% SiNH enthält. — Für die Gewinnung von  $\text{SiHJ}_3$  schlämmt man das SiNH in k.  $\text{CS}_2$  auf und zerlegt durch HJ in  $\text{SiHJ}_3$  und  $\text{NH}_4\text{J}$ :  $\text{SiNH} + 4\text{HJ} = \text{SiHJ}_3 + \text{NH}_4\text{J}$ . Ausbeute aus 50 g  $\text{SiHCl}_3$  ca. 12 g SiNH und 16 g  $\text{SiHJ}_3$ .

Der  $\text{H}_2$  wird bei der Analyse des  $\text{SiHJ}_3$  durch Zers. mit NaOH bestimmt:  $\text{SiHJ}_3 + 7\text{NaOH} = \text{Si}(\text{ONa})_2 + 3\text{NaJ} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ ; die Hälfte des gefundenen  $\text{H}_2$  wird der Berechnung zugrunde gelegt. — Eine Vereinfachung des Verf. bei der



Darst. durch direkte Umsetzung des ersten Reaktionsprod. von Siliciumchloroform und  $\text{NH}_3$  (in  $\text{CS}_2$ ) mit  $\text{HJ}$  war ohne Erfolg, da hierbei das Siliciumchloroform sich quantitativ zurückbildet, indem gleichzeitig  $\text{NH}_4\text{J}$  entsteht. Zum Ziel führte den Vf. schließlich der Ersatz des  $\text{NH}_3$  durch Anilin (REYNOLDS). Siliciumchloroform läßt sich auf diese Weise in ein *Silicohydrotrianilid*,  $\text{SiH}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , überführen, das dann bei der Spaltung mit  $\text{HJ}$  in ausgezeichneter Ausbeute Siliciumjodoform liefert. Vf. beschreibt eingehend App. und Arbeitsweise bei der Darst. des Trianilids wie des Siliciumjodoforms; die Empfindlichkeit dieser Stoffe gegen Feuchtigkeit, des letzteren auch gegen Luft ist sehr groß. Für die Darst. des erforderlichen, trockenen *HJ-Gases* gibt Vf. gleichfalls eine genaue Vorschrift.

Das *Siliciumjodoform*,  $\text{SiHJ}_3$ , ist eine farblose Fl., die bei  $8^\circ$  erstarrt; läßt sich unter vermindertem Druck unzers. destillieren;  $\text{Kp}_{.14}$  ca.  $106^\circ$ ,  $\text{Kp}_{.22}$   $111^\circ$ ,  $\text{Kp}_{.67}$   $132^\circ$ ,  $\text{Kp}_{.123}$   $155^\circ$ ;  $\text{D}^{23}$  3,286; mit Bzl. und  $\text{CS}_2$  in jedem Verhältnis mischbar. — Beim Erhitzen auf über  $150^\circ$  zers. es sich allmählich unter Entw. von  $\text{H}_2$  und eines flüchtigen, wahrscheinlich noch jodhaltigen Siliciumwassertoffs. Die Temp. der Dämpfe ist etwas anders als die der Fl., ca.  $205^\circ$  gegenüber ca.  $220^\circ$  bei 760 mm; bei längerem Sieden steigt die Temp. von Dampf und Fl. allmählich bis gegen ca.  $300^\circ$ ; der Rückstand besteht dann in der Hauptsache aus *Siliciumtetrajodid*,  $\text{SiJ}_4$ , welches sich bei vorsichtigem Erhitzen im Vakuum absublimieren läßt (reguläre Oktaeder, bezw. Würfel). Durch Einw. von Feuchtigkeit liefert  $\text{SiHJ}_3$  *Silicoameisensäure*; mit  $\text{O}_2$  setzt es sich langsam unter Abscheidung von  $\text{J}_2$  um; angezündet, brennt es an der Luft zu Kieselsäure,  $\text{J}_2$  und  $\text{W}$ .; der Dampf gibt erst bei höherer Temp. ein explosives Gemisch. — *Siliciumhydrotrianilid*,  $\text{SiH}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , feine Nadeln aus Bzl. und  $\text{CS}_2$ ; zers. sich bei  $114^\circ$  unter Abgeben von Anilin; wird durch Feuchtigkeit anscheinend in Silicoameisensäure und Anilin gespalten. —  $\text{HBr}$  u.  $\text{HCl}$  bilden die entsprechenden Silicohydrohalogenverb.; trotzdem kann man, zwecks Darst. von  $\text{SiHBr}_3$ , nicht nach dem für  $\text{SiHJ}_3$  angewandten Verf. arbeiten, da die Kpp. von  $\text{SiHBr}_3$  und Bzl. zu nahe beieinander liegen; man müßte das Trianilid erst isolieren und die Spaltung dann in  $\text{CS}_2$  vornehmen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3738—44. 7/11. [8/8.] Danzig. Anorg. u. Elektrochem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

JOST.

B. G. Eggink, *Die Schmelzkurven der Systeme Wismut-Chlor und Wismut-Brom*. Nach einer eingehenden historischen Übersicht über die Verbindungen von Wismut mit Chlor und Brom stellt Vf., ausgehend von dem GIBBS'schen Gleichgewichtsprinzip an der Hand zahlreicher schematischer Darst. und unter Heranziehung von Beispielen aus der Literatur ausführliche theoretische Betrachtungen an über die graphisch möglichen Fälle der Koexistenz von festen u. fl. Phasen bei einem System von zwei Komponenten *A* und *B*, worin zwei flüssige Schichten vorkommen; wenn als feste Phasen nur *A* u. *B* auftreten, ist nur eine, wenn außerdem noch eine Verb. *Am Bn*, sind zwei Typen möglich, wenn die festen Phasen Mischkrystalle der Komponenten *A* u. *B* sind, sind bei lückenloser Mischbarkeit zwei, bei unvollständiger 5 Typen möglich. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden.

Wismut-Chlor. Vf. stellte zunächst *Wismuttrichlorid*,  $\text{BiCl}_3$  (F.  $232,5^\circ$  korr.) durch Überleiten von Chlor (aus Braunstein u.  $\text{HCl}$ , gewaschen mit  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) über gepulvertes Wismut (purissimum von MERCK) bei  $250^\circ$  her und schmolz dieses mit  $\text{Bi}$ , bezw.  $\text{Cl}_2$  zusammen. — Das System  $\text{BiCl}_3$ - $\text{Bi}$  repräsentiert den Fall, daß sich aus zwei fl. Schichten eine Verb. ausscheidet. Diese Verb.,  $\text{BiCl}_3$ , bildet sich bei  $320^\circ$  aus den Schmelzen mit 36 (schwarz u. durchsichtig) u. 85 At.-%  $\text{Bi}$  (metallisch; die letztere ist die schwerere); da die Bk. infolge der verschiedenen D.D. der beiden Schmelzen nie vollständig verläuft, mußte die Zus. der Verb. durch Rückstandsanalyse (Mischungen mit  $33\frac{1}{3}$ , bezw. 40 At.-%  $\text{Bi}$  wurden in einem Öl-

bezw.  $\text{KNO}_3$ - $\text{NaNO}_3$ -Bade längere Zeit geschüttelt u. nach dem Erkalten in einem BERNTROPschen Kolben mit Ä. von  $\text{BiCl}_3$  befreit) bestimmt werden. — Eutektikum ( $\text{BiCl} + \text{Bi}$ ) bei  $269^\circ$  und 94,3 At.-% Bi. — Eutektikum ( $\text{BiCl} + \text{BiCl}_3$ ) bei  $210^\circ$  und 28,1 At.-% Bi. — Die in der Literatur angegebenen Verb.  $\text{BiCl}_2$  und  $\text{Bi}_2\text{Cl}_6$  existieren nicht. Die Best. der Haltepunkte geschah mittels Erhitzungs- und Abkühlungskurven teils in zugeschmolzenen (mit Anschützthermometer), teils in mit Kork verschlossenen Glasröhren, die der übrigen Punkte der Schmelzkurve durch Löslichkeitsbest.; zur Heizung wurden Flüssigkeitsbäder mit Rührer u. Thermometer benutzt. Zur Analyse wurden die in konz.  $\text{HNO}_3$  gel. Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ausgefällt, der mit w. W. ausgewaschene und getrocknete Nd. geglüht u. mit fünf-facher Menge Cyankalium reduziert und das nach der Behandlung mit w. W. zurückbleibende Bi auf gewogenem Filter bei  $100^\circ$  getrocknet und bestimmt.

Das System  $\text{BiCl}_3$ -Cl: Es existiert eine beim Schmelzen sehr wenig dissoziierende, endotherme Verb.,  $\text{BiCl}_4$  (F.  $226^\circ$  korr.). — Eutektikum ( $\text{BiCl}_3 + \text{BiCl}_4$ ) bei  $204^\circ$  zwischen 20 und 25 At.-% Bi. — Die Schmelzkurve wurde nur bis 14,2 At.-% Bi verfolgt. Zur Herst. der Mischungen wurden Röhren mit  $\text{BiCl}_3$  unter Luftabschluß mit  $\text{Cl}_2$  gefüllt und das  $\text{Cl}_2$  im DEWARschen Gefäß (mit  $\text{CO}_2$  und Ä.) kondensiert. Die FF. konnten wegen der starken Unterkühlungen nur beim Erwärmen (im Luftbad) ermittelt werden.

Wismut-Brom wurde in ähnlicher Weise wie Bi-Cl untersucht; doch konnte die Schmelzkurve von  $\text{BiBr}_3$ -Br wegen der Undurchsichtigkeit der Schmelzen nicht bestimmt werden. — Das System  $\text{BiBr}_3$ -Bi zeigt ebenfalls Schichtenbildung; aus den Schmelzen mit 38 und 86 At.-% Bi bildet sich bei  $287^\circ$  die Verb.  $\text{BiBr}$ . — Eutektikum ( $\text{BiBr} + \text{Bi}$ ) bei  $262^\circ$  u. 94,62 At.-% Bi. — Eutektikum ( $\text{BiBr} + \text{BiBr}_3$ ) bei  $204^\circ$  und 29,20 At.-% Bi. — Das zur Herst. der Mischungen verwendete Brom wurde nach der von TERWOGT (Diss. Amsterdam, 1904) vereinfachten Methode von VAN DER PLAATS (Rec. trav. chim. Pays-Bas 5. [1886]) gereinigt; Kp.  $77,3$   $59,0^\circ$ . — *Wismuttribromid*,  $\text{BiBr}_3$ , F.  $218^\circ$  (korr.).

Zum Schluß kritisiert Vf. die Arbeit von HERZ und GUTTMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 422; C. 1908. I. 711) und betont, daß keinerlei Anzeichen für eine Existenz der Verb.  $\text{BiCl}_2$  und  $\text{BiBr}_2$  vorhanden sind. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 449—505. 23/10. [28/8.] Twello und Amsterdam.) GROSCHUFF.

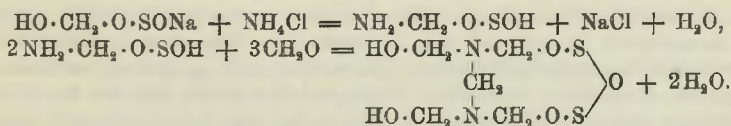
**R. v. Hasslinger**, *Über eine neue Form von Zinnpest*. Bei einem aus Weißblech gefertigten Luftkompressor zeigten sich nach zweijährigem Nichtgebrauch die mit Zinn gelöteten Löt-nähte aufgerissen und krystallinisch geworden, und der Zinnüberzug des Eisenbleches zeigte auf der Oberfläche körnig-krystallinische Beschaffenheit und mattes Aussehen. Andere Zinnstücke ließen sich mit diesem Zinn bei  $7^\circ$ ,  $19^\circ$  und  $37^\circ$  infizieren, die Umwandlung pflanzte sich, von der Impfstelle beginnend, ziemlich kreisförmig fort. Das Wachstum der matten Stellen wurde desto langsamer, je weiter die betreffende Stelle von der Impfstelle entfernt war. An den Rändern dieser Stellen zeigten sich einzelne Risse, die gegen die älteren Stellen zu dichter wurden, u. in gewissen Entfernungen vom Rande einer solchen Impfzone war das Zinn in kleinen Warzen vollständig krystallinisch. Auch eine aus reinem Zinn gegossene ebene Platte von vollständig krystallinischem Gefüge wurde nach dem Impfen matt; desgleichen reine Zinnfolie (mit etwa 0,25% Pb). Beim Erhitzen von solchem infizierten Zinn blieb das matte Aussehen bis zum F. und nahm nach dem Schm. und Erstarren wieder das normale Aussehen an. Der F. war  $205^\circ$ , der von benachbarter, unveränderter Zinnfolie  $231$ — $232^\circ$ . Da die Temp. des Aufbewahrungsortes nicht unter  $20^\circ$  betragen hatte, kann es sich bei dieser Zinnpest nicht um Umwandlung in graues Zinn handeln, sondern es muß



eine neue Form der Zinnpest sein. (Monatshefte f. Chemie 29. 787—91. 12/10. [9/7.\*] Prag.) BLOCH.

## Organische Chemie.

A. Binz und E. Isaac, *Rongalitsäure, Basen und Formaldehyd. V. Mitteilung über Hydrosulfit* (IV. siehe BINZ, MARX, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3855; C. 1907. II. 1680). *Rongalit* nennt die Badische Anilin- u. Sodafabrik das *formaldehydsulfocylsaure Natrium*,  $\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{NaHSO}_3$ ; die freie S. soll *Rongalitsäure* genannt werden. REINKING, DEHNEL u. LABHARDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1077; C. 1905. I. 988) erhielten aus Rongalit u. Toluidin ein Kondensationsprod.  $\text{C}_7\text{H}_9\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{SONa}$ , ähnliche Körper mit Anilin u.  $\text{NH}_3$ . Andere Prodd. entstehen aber, wenn man an Stelle der freien Basen deren Chlorhydrate anwendet u. gleichzeitig Formaldehyd zusetzt; es tritt Na mit Cl aus, und es bildet sich primär eine Verb. der Rongalitsäure mit dem betreffenden *Amin*, die dann mit Formaldehyd unter B. eines Nd. reagiert. Der mit Salmiak entstehende reduziert in der Wärme Indigcarmin und ist eine luftbeständige, in W. leicht, aber unter Zers. l. *Sulfoxyverb.*  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}_2$ . Beim Erhitzen dieser Verb. mit wss. A. tritt Autoxydation u. Ausscheidung von krystallinischer, aminomethylschwefeliger S.,  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{NS} = \text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\text{H}$ , ein. Danach nehmen die Vff. folgende Rkk. an:



Mit Anilinsalz, Rongalit und Formaldehyd entsteht sofort eine weiße Ausscheidung der Formel  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$ , deren Einheitlichkeit jedoch zweifelhaft ist; F. 138—142°; derselbe Körper entsteht auch aus dem HCl-Salz des *Anhydro-p-aminobenzylalkohols*,  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$ , u. Rongalit, wonach dieser Alkohol als Zwischenprod. der Rk. erscheint. Die Verb.  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$  ist l. in HCl; Alkali fällt einen S-freien Körper aus. — Mit den Salzen anderer primärer u. sekundärer Basen gibt Formaldehyd auch ohne Rongalit Ndd. Die mit Rongalit erhaltenen Ndd. sind trotzdem charakteristisch, weil die Rongalitsäure in sie in unl. Form eintritt, was die anderen SS. des S unter analogen Umständen nicht tun. Die Ndd. aus Rongalit u. Formaldehyd mit den Toluidinen sind gelb, mit Benzidin braun, mit  $\beta$ -Naphthylamin rot, haltbarer scheint der des Monomethylanilins zu sein. — Erwärmt man Rongalit ohne Formaldehyd mit *salzsaurem Anilin*, so entsteht eine Base  $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}_2$  (amorpher, bald gelb werdender Nd., F. 159—160°, in W. etwas l., l. in h. Anilin unter Zers.), die kein Reduktionsvermögen mehr zeigt, u. die mit Essigsäureanhydrid u. W. in *Diacetyldiaminodiphenylmethan*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ , übergeht; Blättchen, F. 228°. Ähnlich dem Anilinsalz verhält sich o-Toluidin; p-Toluidin gibt Rotfärbung und erst nach 12 Stdn. Ausscheidung.

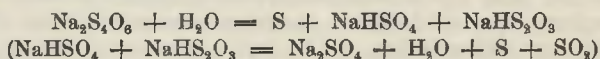
Salzsaures Dimethylanilin liefert mit Rongalit und Formaldehyd in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch eine prachtvoll krystallisierende Base  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , welcher die Vff. einstweilen die Formel eines *Tetramethyldiaminobenzylphenylsulfons*,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , erteilen; Nadeln (aus A. oder Bzl.), F. 199°; reduziert Indigcarmin nicht. Die Base entsteht auch aus reinem aus W. umkrystallisiertem Formaldehydsulfoxylat u. enthält den S in (auch mit rauch. HCl und alkoh. KOH) nicht abspaltbarer Form. Sie gibt mit 10%ig. HCl u. Nitrit unter Eiskühlung eine *Nitronitrosoverb.*  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_4\text{S} = \text{CH}_3\text{N}(\text{NO})$ .



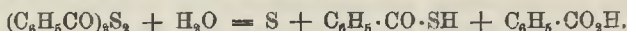
$C_6H_5(NO_2) \cdot CH_3 \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ , worin die Stellung der  $NO_2$ -Gruppe willkürlich gewählt ist; F. unscharf  $170^\circ$  aus A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3381—87. 24/10. [12/10.\*] Chem. Inst. d. Handelshochschule. Berlin.) BLOCH.

**Emil Fromm**, *Über die niedersten Oxyde des Schwefelwasserstoffs*. Die niedersten Oxyde des Schwefelwasserstoffs sind das *Schwefelhydrat*,  $H_2SO$ , u. die *Sulfoxylsäure*,  $H_2SO_3$ . In Gemeinschaft mit **A. Roesicke** suchte der Vf. die bis jetzt hypothetischen Derivate  $R \cdot SOH$  des Schwefelhydrats zu gewinnen und zu isolieren, mit **O. Gaupp** studierte der Vf. die Einwirkung von Benzylchlorid auf Zinksulfoxylat (FROMM, PALMA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3321; C. 1906. II. 1603) u. Derivate der Sulfoxylsäure, insbesondere Aldehyd- und Ketonsulfoxylate.

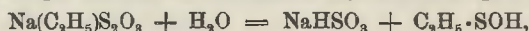
Derivate des Schwefelhydrats,  $H_2SO$ ; gemeinsam mit **A. Roesicke**. Aus den unten beschriebenen Verss. folgert der Vf.: Alle *Disulfide*, anorganische wie organische, mit beiderseitigen mehrfachen Bindungen in offenen Ketten zerfallen beim Kochen mit W. oder Laugen hydrolytisch unter Abspaltung von elementarem Schwefel. So zerfällt *Natriumtetrathionat* nach:



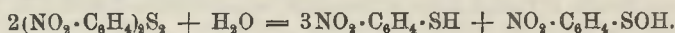
und das *Dibenzoyldisulfid* nach:



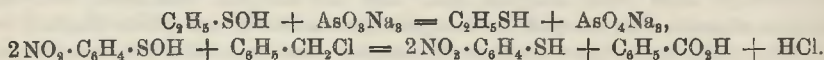
2. *Natriumäthylthiosulfat* und die *aromatischen Disulfide* (Disulfide mit beiderseitig benachbarten Doppelbindungen in beständigen Ringen) verhalten sich bei der hydrolytischen Spaltung gleichartig. Sie werden zwar gespalten, verlieren dabei aber keinen elementaren Schwefel. Wahrscheinlich bildet sich bei der Hydrolyse dieser Körper stets ein Reduktionsprod., Mercaptan oder Alkalisulfid, und das hypothetische Oxydationsprod.  $R \cdot SOH$ . — *Natriumäthylthiosulfat* spaltet sich nach:



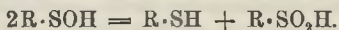
analog das *Dinitrodiphenyldisulfid* nach:



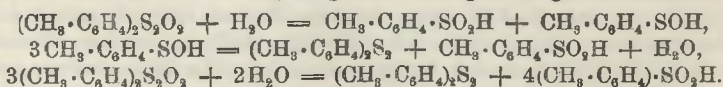
Das Zwischenprod.  $R \cdot SOH$  ist ein starkes Oxydationsmittel, welches Arsenit zu Arseniat und gelegentlich auch Benzylchlorid zu Benzoesäure oxydieren kann:



Diese Zwischenprodd.  $R \cdot SOH$  sind in alkal. Lsg. unbeständig und können selbst einerseits in Mercaptan, andererseits in Sulfinsäuren zerfallen:

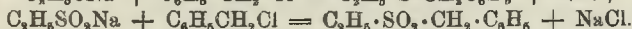
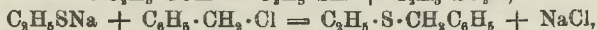
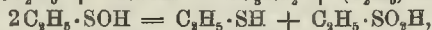
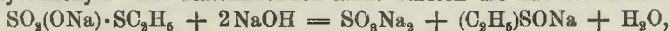


*p-Toluoldisulfoxyd* zerfällt mit W. oder Alkalien in erster Phase in *p-Toluolsulfinsäure* und  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SOH$ ; die *p-Toluolsulfinsäure* ist in der alkal. Lsg. beständig, die hypothetische Verb.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SOH$  ist unbeständig und zerfällt in diesem Falle nicht in Mercaptan u. Sulfinsäure, sondern in Disulfid u. Sulfinsäure. Die Kombination der beiden Gleichungen ergibt die bereits von OTTO und RÖSSING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 1240) aufgestellte Endgleichung:



Den Nachweis von etwa gebildetem Zwischenprod.  $R \cdot SOH$  suchten die VfF. mit *Benzylchlorid* als  $R \cdot SO \cdot CH_2C_6H_5$  zu führen (vgl. FROMM, PALMA, a. a. O.)

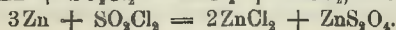
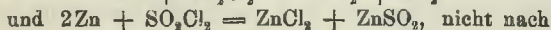
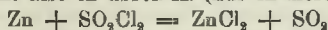
*Natriumtetrathionat* krystallisiert mit 2 Mol. Krystallwasser. Über die Zers. beim Kochen mit  $W.$ ,  $NH_3$  u. Dicarbonat vergleiche das Original. — *Phenyldisulfid*,  $C_6H_5S \cdot SC_6H_5$ , gibt beim Kochen mit alkoh.  $NaOH$  u. Benzylchlorid *Phenylbenzylsulfid*,  $C_{13}H_{11}S = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2C_6H_5$ ; weiße, glänzende Blättchen (aus A.), F. 42°, u. Phenylbenzylsulfon,  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2C_6H_5$  (aus der Phenylsulfinsäure u. Benzylchlorid entstanden), nicht aber das aus  $C_6H_5 \cdot SOH$  zu erwartende Phenylbenzylsulfoxyd. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß das Disulfid in erster Phase in  $C_6H_5SH + C_6H_5 \cdot SOH$  zerfällt, letzteres dann weiter in Mercaptan und Phenylsulfinsäure nach:  $2C_6H_5 \cdot SOH = C_6H_5SH + C_6H_5SO_2H$ . — Bei der Einw. von Benzylchlorid auf die nach GUTMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2818; C. 1907. II. 583 u. S. 32) dargestellte, das hypothetische *Thioäthylhydroperoxyd* enthaltende, alkoh.-alkal. Lsg. entstand Äthylmercaptan, Benzyläthylsulfid,  $C_7H_7 \cdot S \cdot C_6H_5$  (?), Benzyläthylsulfon,  $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$  und Benzylidisulfid, nicht aber das aus  $C_2H_5 \cdot SOH$  zu erwartende Benzyläthylsulfoxyd. Die stattfindenden Rkk. dürften die nachstehenden sein:



*p-Toluoldisulfoxyd* gibt beim Kochen mit Sodalg. *p-Tolyldisulfid*,  $C_{14}H_{14}S_2$ , F. 46° (aus Ä.) und *p-Toluolsulfinsäure*, beim Kochen mit  $NaOH$  u. Benzylchlorid *p-Tolybenzylsulfon*,  $C_{14}H_{14}O_2S = CH_2C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2C_6H_5$  (weiße, glänzende Nadeln aus A.), weiter Toluolsulfinsäure und *p-Tolyldisulfid*. Ein Sulfoxyd, wie es FROMM u. PALMA erhielten, konnte nicht isoliert werden.

Derivate der Sulfoxylsäure; gemeinsam mit O. Gaupp. *Das ätherlösliche Zinksulfoxylat*: Die Vff. prüften die Angaben von FROMM u. PALMA (a. a. O.) nach. Sie ließen *Zinkstaub auf Sulfurylchlorid* in absolut-äth. Lsg. einwirken u. prüften auf die Ggw. des Zinksulfoxylats durch Behandeln der vom Zinkstaub filtrierten Fl. mit  $NaOH$ , A. u. Benzylchlorid oder durch Behandeln mit  $NaOH$  u. Benzylchlorid in wss. Lsg.; es mußte dabei Dibenzylsulfon,  $C_6H_5CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2C_6H_5$ , entstehen. Die Ergebnisse sind: Bei allen Verss. wurde *Dibenzylsulfon*, jedoch stets nur in sehr geringer Menge erhalten; die Ausbeute stieg auch bei 3 Monate dauernder Einw. nicht. Bei allen Verss. wurde, entgegen FROMM und PALMA, die Anwesenheit geringer Mengen von Benzylsulfosäure nachgewiesen. Bei Einw. von Zn auf  $SO_2Cl_2$  kann stets die Entw. von  $SO_2$  wahrgenommen werden. Eine sich bei allen Rkk. noch bildende, ätherl., sehr übelriechende Substanz entsteht direkt aus Ä. u.  $SO_2Cl_2$  ohne Zn. — Die B. von Zinkhydrosulfit,  $ZnS_2O_4$ , statt des Zinksulfoxylats könnte nur möglich erscheinen, wenn das Hydrosulfit in Ä. l. ist. Trocknes *Natriumhydrosulfit* ist sowohl in absol., als wasser-, alkohol- und  $ZnCl_2$ -haltigem Ä. unl. (Prüfung der Lsg. mit Benzylchlorid und  $NaOH$ ); auch *Zinkhydrosulfit* (aus Zn in  $ZnCl_2$ -haltigem Ä. und nicht getrockneter  $SO_2$ ) ist in Ä. absol. unl.; mit gut getrockneter  $SO_2$  entsteht überhaupt weder Sulfoxylat, noch Hydrosulfit. Danach muß bei den oben beschriebenen Verss. in Ä. Zinksulfoxylat oder eine Verb. desselben mit  $ZnCl_2$  enthalten sein, woraus das Benzylsulfon entsteht. Das Auftreten von Benzylsulfosäure erklärt sich vielleicht durch die B. von  $SO_2$ , die mit Benzylchlorid u.  $NaOH$  Benzylsulfosäure liefert. Mg, Cu-Pulver, Eisenpulver, metallisches Na wirken auf eine absolut. äth. Lsg. von  $SO_2Cl_2$  nicht;  $Na_2Hg$  wirkt heftig, das Reaktionsprod. gibt mit Benzylchlorid u.  $NaOH$  nur Benzylsulfosäure, kein Sulfon. In PAe.-Lsg. (statt der äth.) wirkt auch  $Na_2Hg$  nicht.

Zink (nur dieses) wirkt also in absol. Ä. (nur in diesem Mittel) auf  $SO_2Cl_2$  nach:

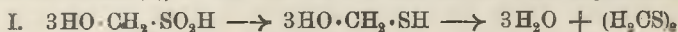




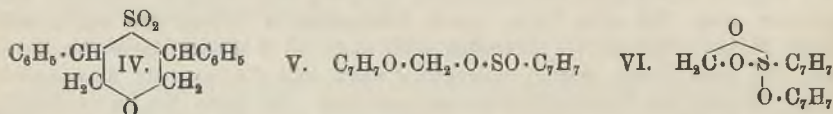
Sulfoxylate der Aldehyde und Ketone. Die Vff. untersuchten insbesondere den *Rongalit C*, das *formaldehydsulfoxylsaure Na*. Die Addition von saurem Na-Sulfoxylat an Aldehyde kann zur B. von Oxysulfonsäuren,  $R \cdot CH(OH) \cdot SO_2 \cdot Na$  (I), zu Estern der Sulfoxylsäure (II),  $R \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO \cdot Na$  oder  $R \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO \cdot Na$ , führen, oder die Aldehydsulfoxylate können nach BAZLEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges.

38. 1068; C. 1905. I. 987) Derivate einer Orthosulfoxylsäure,  $\begin{matrix} R \cdot CH \cdot O \cdot S \cdot Na \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad OH \end{matrix}$  (III)

sein. Die Vff. suchten zwischen diesen Formeln zu entscheiden. — Ist der Rongalit eine Oxymethansulfinsäure (I), so muß er durch Reduktion in Oxymethylmercaptan über-



gehen, dieses unter Wasserabspaltung in Trithioformaldehyd. In wss. Lsg. entsteht mit Sn u. HCl tatsächlich Trithioformaldehyd, doch kann der Rongalit durch HCl vor der Reduktion in Formaldehyd und Sulfoxylsäure gespalten, letztere zu  $H_2S$  reduziert u. aus dem Aldehyd u.  $H_2S$  in Ggw. von starker HCl Trithioformaldehyd entstanden sein. Dies wird dadurch bestätigt, daß eine mit  $H_2S$  gesättigte Lsg. von Rongalit mit HCl-Gas einen gelben Nd., ein Gemenge von S, Trithioformaldehyd,  $C_6H_6S_3$  (mit Bzl. ausziehbar), und einer Verb.  $C_6H_6S_4$  gibt. — Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  oder Chlor- oder Bromwasser wird Rongalit gänzlich zerstört. — Mit Benzylchlorid bildet Rongalit bei Ggw. oder Abwesenheit von Alkali Dibenzylsulfon. Die dabei notwendig vorhergehende, leichte Absplitterung von Sulfoxylsäure macht die Formel einer Oxymethansulfinsäure unwahrscheinlich, die Formel eines Esters der Sulfoxylsäure wahrscheinlicher. — Neben Dibenzylsulfon entsteht in alkoh. Lsg. mit Benzylchlorid u. NaOH etwas benzylsulfosaures Na und eine Verb.  $C_{16}H_{18}O_2S$ , von den Vffn. *Dibenzylrongalit* geheißen; Krystalle (aus A.), F. 80–81°. — Aus Benzylsulfon und Formaldehyd entsteht beim Kochen mit 10% ig. NaOH *Diformaldibenzylsulfon*,  $C_{16}H_{18}O_2S$ ; glänzende Nadeln (aus A.), F. 188°; läßt sich weder benzoylieren, noch acetylieren und ist unempfindlich gegen kochende Eg., HCl und  $KMnO_4$ ; daher geben ihm die Vff. Formel IV. Im Dibenzylrongalit ist



eine Benzylgruppe an O, die andere an S gebunden; da er leicht gespalten wird, so dürfte auch danach eine sich von der Oxymethansulfinsäure ableitende Formel wenig wahrscheinlich sein. Zwischen den verbleibenden Formeln V. u. VI. können Vff. nicht entscheiden. — Mit HCl gekocht, dürfte Dibenzylrongalit in Benzylchlorid (Beweis für das Vorhandensein der Gruppe  $C_7H_7 \cdot O$ ), Benzylsulfinsäure u. Formaldehyd zerfallen. Benzylsulfinsäure geht mit HCl in Dibenzylidisulfoxyd über. Dieses reagiert mit dem als Spaltprod. vorhandenen Formaldehyd unter B. von *Formaldibenzylidisulfoxyd*,  $C_{16}H_{18}O_2S_2$ ; Krystalle (aus A.), F. 108°; entsteht tatsächlich auch beim Kochen von Dibenzylidisulfoxyd mit Formaldehyd und HCl-Gas. — Mit Br in Chlf. entsteht aus Dibenzylrongalit *Benzylsulfonbromid*,  $C_7H_7O_2BrS = C_7H_7 \cdot SO_2Br$ ; F. 79° (aus wenig Ä. + Lg.), entsteht auch aus Dibenzylidisulfoxyd und Br und gibt mit Anilin Benzylsulfonanilid; daneben bildete sich ein Br-haltiges Prod. vom F. 115°, Benzylbromid und ein Salz der p-Brombenzylsulfosäure,  $BrC_7H_6 \cdot SO_2H$ .

Auch die Spaltung des Rongalits bei der Einw. von Benzylchlorid und NaOH spricht also gegen die Oxysulfinsäureformel I. und für die Formeln II. und III.; möglicherweise reagiert Rongalit nach diesen beiden Formeln.

*Acetonsulfoxylat*. Wird eine wss. Lsg. von 1 Mol. Hydrosulfit und NaOH erst mit überschüssigem Aceton, dann mit Benzylchlorid versetzt und erhitzt, so bildet



sich zweifellos Acetonsulfoxylat, das zers. wird unter B. von Benzylsulfid. Es bildet sich kein Sulfon, das aus Hydrosulfit und Benzylchlorid entstehen müßte, auch keine dem Dibenzylrongalit entsprechende Verb. — *Benzaldehydsulfoxylat*; bleibt im reinen Zustand gegenüber Benzylchlorid und NaOH unverändert. — Die Sulfoxylate des Acetons und Benzaldehyds verhalten sich also prinzipiell anders als der Rongalit. Vielleicht kommen diesen Sulfoxylaten die Oxyulfinsäureformeln  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{SO}_2\text{H}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{SO}_2\text{H}$  zu. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3397 bis 3425. 24/10. [1/10.] Chem. Univ.-Lab. Freiburg i. B. Abt. der philos. Fakultät.)

BLOCH.

A. Wohl, *Zur Kenntnis der Dreikohlenstoffreihe*. Da der *Milchsäurealdehyd*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CHO}$ , zugleich den einfachsten *Methylzucker* darstellt, hat Vf. mit mehreren Mitarbeitern (vgl. auch das folgende Ref.) zur Gewinnung desselben in den letzten Jahren zahlreiche Verss. angestellt, die jedoch erst jetzt zum Ziel geführt haben. — Nachdem es gelungen war, das  $\beta$ -*Oxypropionaldehydacetal*,  $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , und aus diesem den freien *Hydracrylaldehyd*,  $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$ , zu erhalten, wurden die entsprechenden Verss. auf die  $\alpha$ -*Oxypropionderivate* übertragen, scheiterten aber an der Unzugänglichkeit des  $\alpha$ -Acetals. Bei Verss., im  $\alpha$ -*Brompropionacetal*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , das Halogen gegen Hydroxyl auszutauschen, trat teils Verharzung, teils Abspaltung von HBr ein, oder das Prod. wurde, wie bei Anwendung von  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HgO}$  u.  $\text{Ag}_2\text{O}$ , zu *Acrylsäure* oxydiert. — Inzwischen stellte dann NEF (LIEBIGS Ann. 335. 219; C. 1904. II. 1203) den *Hydracrylaldehyd* durch direkte Anlagerung von W. an *Acrolein* dar und versuchte ebenfalls, den *Milchsäurealdehyd* zu erhalten; er kam hierbei zu dem durch die nachstehenden Beobachtungen widerlegten Ergebnis, daß dieser Aldehyd überhaupt nicht existiere, sondern spontan in das isomere *Acetol* (= *Oxyacetol*),  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ , übergehe. — WOHL und KOEPPEN versuchten dann, das *asym. Dichloracetol*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CHCl}_2$ , in das *Aldehydacetal des Methylglyoxals*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , zu verwandeln und dieses mit Na + A. zu reduzieren; da aber der Austausch des Halogens gegen OH oder  $\text{OC}_2\text{H}_5$  selbst in sehr schwach alkal. Fl. zu Zers.-Prod. führte, wurde das *Dichloracetol* nach CLAISEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1010; C. 98. I. 1225) in sein *Dimethyl-*, bezw. *Diäthylketonacetal*,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OR})_2\cdot\text{CHCl}_2$ , verwandelt; doch bewirkte dies eine so starke Erhöhung der Haftfestigkeit des Halogens, daß kein glatter Austausch mehr gelang. — Die Angaben von HARRIES und TUERK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1633; C. 1905. I. 1529), daß *Methylglyoxal* durch Ozonisieren von *Mesityloxyd* erhältlich u. dann mit A. + HCl in das *Acetal*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , überzuführen sei, konnten wegen der geringen Ausbeute u. auch aus dem Grunde nicht verwertet werden, weil das auf anderem Wege dargestellte Acetal ganz abweichende Eigenschaften besitzt, so daß die HARRIES-TUERKsche Verb. eine andere Konstitution haben muß. — Da der jetzt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 212; C. 1907. I. 625) leichter zugängliche *1,1-Dichlorisopropylalkohol*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CHCl}_2$ , das *Aldehydchlorid* des gesuchten *Milchsäurealdehyds* darstellt und nicht allzu alkaliempfindlich ist, wurde versucht, die beiden Cl-Atome gegen O oder  $(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  auszutauschen; dies gelang jedoch nicht, da, sobald die OH-Gruppe frei blieb, mit Alkalien partielle B. von *1-Chlor-1,2-propylenoxyd* (I.) eintrat, das weder zu isolieren, noch in ein halogenfreies Äthoxylderivat umzuwandeln war; wurde andererseits die OH-Gruppe acyliert oder mittels Formaldehyd acetalisiert, so spalteten sich die eingeführten Gruppen mit Alkalien rascher wieder ab, als das Halogen völlig ausgetauscht war. — Schließlich wurde das richtige Ausgangsmaterial in dem *Methylglyoxalacetal*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , gefunden; diese Verb. ist das *Methylketon der Diäthoxyessigsäure* u. sollte sich nach den Verf. von BLAISE und BEIS durch Einw. von Alkylmagnesiumsalzen auf das *Diäthoxyacetronitril* oder *-acetamid* gewinnen lassen. Erstere Verb. ist nicht be-





III. Derivate des 1,1-Dichlorisopropylalkohols (bearbeitet von H. Roth). Die Umsetzung mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ , bezw. Alkali- oder Ag-Acetat ergab chlorhaltige, nicht trennbare Prodd. — Beim 4-stdg. Erhitzen mit Benzoylchlorid auf  $150^\circ$  bildete sich der *Benzoyldichlorisopropylalkohol*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5)\cdot\text{CHCl}_2$ , zu mehr als 80% der Theorie; das unter 0,15–0,17 mm Druck bei  $92\text{--}94^\circ$  übergehende Öl ergab mit  $\text{NaOCH}_3$  halogenhaltige, nicht definierbare Prodd. — Nach der Vorschrift HENRY'S für das Trichlorderivat mittels Paraformaldehyd und  $\text{ZnCl}_2$  dargestellte *Formaldehyddichlorisopropylacetal*,  $\text{CH}_2[\text{O}\cdot\text{CH}(\text{CH}_2)\cdot\text{CHCl}_2]_n$ , besaß den  $\text{Kp.}_{0,3}$   $81^\circ$  u. zers. sich mit Na-Alkylaten unter B. von  $\text{KMnO}_4$  und FEHLING'sche Lsg. reduzierenden, zwischen  $80$  und  $300^\circ$  sd. Spaltungsprodd.

IV. Milchsäurealdehyd (bearbeitet von M. Lange). Das im folgenden Ref. beschriebene Acetal wurde mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 Tage bei Zimmertemperatur digeriert und das schwefelsäurefrei gemachte Filtrat dann unter 12–13 mm Druck stark eingengt. Der entstandene Sirup erstarrte nach einigen Tagen zu kurzen Prismen oder Tafeln, die gegen  $93^\circ$  schm. und den *dimolaren Milchsäurealdehyd* (II.) darstellten; wird dieser unter 9 mm Druck auf  $110\text{--}130^\circ$  erhitzt, so geht anscheinend der *monomolekulare Aldehyd* über, der sich aber rasch in ein *festes Polymerisationsprod.* verwandelt, das mit dem kristallisierten dimeren Aldehyd nicht identisch ist. Letzterer schmeckt schwach bitter und ist geruchlos; die konz. wss. Lsg. entwickelt beim Erwärmen dagegen Dämpfe, die scharf und ranzig riechen u. wohl die monomere Form enthalten. Wird der kristallisierte oder fl. Milchsäurealdehyd für sich in kleineren Mengen erhitzt, so scheint teilweise Umlagerung in *Acetol* einzutreten. Das Halbacetal II. kristallisiert aus sehr wenig Methylalkohol oder A. in flachen, schiefen Nadeln, die bei  $101^\circ$  sintern, aber erst nach längerem Erwärmen auf  $105^\circ$  völlig geschm. sind; swl., bezw. unl. in Ä., Bzl., PAe., Chlf., ll. in w. Eg., zll. in b. W., A.; beim Erwärmen mit Alkalien färben sich die Lsgg. gelb bis braun; die wss. Lsg. reduziert FEHLING'sche und TOLLENS'sche Lsg. schon in der Kälte u. rötet fuchsinachweifige S.; ihr molares Reduktionsvermögen gegen ALLIHN'sche Kupferlsg. ist = 34,5% von dem der Glucose. — *Milchsäurealdehyd-phenylhydrason*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , in 50%ig. Essigsäure dargestellt; prismatische Stättchen aus wenig Bzl. + PAe.; F.  $93^\circ$ ; aus der Mutterlauge schied sich bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen *Methylglyoxalosazon*,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{O}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , ab. — *Milchsäurealdehyd-p-nitrophenylhydrason*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ , Hellgelbe Prismen aus Bzl. oder verd. A.; F.  $128\text{--}129^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3599 bis 3612. 24/10. [12/10.] Danzig. Organ.-chem. Lab. Techn. Hochsch.) STELZNER.

A. Wohl und M. Lange, *Aufbau des Milchsäurealdehyds*. Den *Diäthoxyessigester*,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ , erhält man nach W. TRAUBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4942; C. 1908. I. 619) bei der Reduktion von Oxalester mit Na-Amalgam, neben anderen Prodd., zu 15–20% der Theorie; leichter ist er aus *Dichloressigsäure* u. *Glyoxylsäure* darstellbar. Die dihalogenierte S. wird mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  in A. 3 Stdn. auf  $90^\circ$  erwärmt und dann mit alkoh. HCl verestert. Ausbeute 70% der Theorie an unter 10–12 mm Druck bei  $75\text{--}77^\circ$  sd. Prod. — Versucht man, den *Diäthoxyessigester* aus *Dichloressigester* herzustellen, so sind die Ausbeuten gering, da als Hauptprod. eine Substanz vom  $\text{Kp.}_{0,3}$   $102\text{--}105^\circ$  resultiert, die wahrscheinlich der *Diäthoxyacetyl-diäthoxyessigester*,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ , ist. — Durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure (TAFEL, FRIEDRICH'S, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3187; C. 1904. II. 1108) erhaltene technische 5- bis 6%ige *Glyoxylsäurelsg.* (KINZLBERGER & Co., DRP. 163842; C. 1905. II. 1699) wird als Ca-Salz ausgefällt, durch 2- bis 3-tägiges Stehen mit alkoh. HCl verestert, dann unter starker Kühlung und Turbinieren mit alkoh.  $\text{NH}_3$  neutralisiert und das Filtrat vom NaCl im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 52% der Theorie. Läßt man die alkoh. HCl



4—5 Stdn. bei 68—70° einwirken, so sinkt die Ausbeute auf 45%, oberhalb 70° tritt Äthanentw. ein. — Der Ester verwandelt sich bei längerem Kochen mit Piperidin zu etwa 90% der Theorie in das *Diäthoxyessigsäurepiperidid*,  $(C_2H_5O)_2CH \cdot CO \cdot NC_5H_{10}$ , eine fast geruchlose Fl. von glycerinartiger Konsistenz und starkem Lichtbrechungsvermögen, die unter 0,12—0,15 mm Druck bei 87—90° sd. u. bei längerem Stehenlassen Piperidinsalz ausscheidet. — Mit  $CH_3 \cdot MgJ$  erhält man daraus 70 bis 76% der theoretischen Menge an *Aldehydacetat des Methylglyoxals*,  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(OC_2H_5)_2$ ; acetonartig riechende, neutral reagierende Fl., die sich in W. langsam, anscheinend unter B. eines Hydrats, löst; Kp.<sub>13—15</sub> 54—55°, Kp.<sub>781</sub> 161,7°; D. = 0,937; verwandelt sich unter der Einw. von Alkalien in ein *polymeres Keton* vom Kp.<sub>16</sub> 158 bis 159°; die *Halbbarkeit* des monomeren Prod., sowie auch anderer *empfindlicher Acetale* wird durch *Spuren von Piperidin* wesentlich erhöht. — Bei Ggw. von Alkalicarbonaten erhält man mit Semicarbazidchlorhydrat das *Monosemicarbazon*,  $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(OC_2H_5)_2$ ; mkr. Nadeln oder schmale Prismen aus Bzl.; F. 132°. — In essigsaurer Lsg. wird das Acetal dagegen durch das Semicarbazidchlorhydrat zugleich verseift, so daß man das *Methylglyoxaldisemicarbazon*,  $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  gewinnt; gelblichweiße, undeutlich kristallinische M. aus W.; F. 254°. — Mit Phenylhydrazin in verd. Essigsäure bildet sich analog das *Methylglyoxalphenylosazon*,  $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ ; Prismen aus sehr wenig A.; F. 148°. — Die Reduktion des Acetals mit Na in sd. A. ergibt, wenn man das stark gekühlte Prod. vorsichtig mit alkoh. HCl neutralisiert, 71% Rohausbeute an *Milchsäurealdehyddiäthylacetal*,  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OC_2H_5)_2$ , als Öl vom Kp.<sub>20</sub> 68—70°; als Nachlauf dest. unter 15 mm Druck bei etwa 160° ein dickes Öl über, das mit dem bei der Behandlung des Ketons mit Alkali entstehenden Polymerisationsprod. (s. o.) identisch sein dürfte. In vollkommen reinen Zustande bildet das Acetal eine leicht bewegliche, ausgesprochen ranzig riechende Fl. vom Kp.<sub>13—15</sub> 67°, bezw. Kp.<sub>758</sub> 169—170° unter geringer Zers.; aus der Lsg. in wenig k. W. scheidet es sich beim Erwärmen ölig ab; bei der Spaltung mit verd.  $H_2SO_4$  liefert es den im voranstehenden Ref. beschriebenen kristallisierten *Milchsäurealdehyd*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3612—20. 26/10. [12/10.] Danzig. Organ.-chem. Lab. Techn. Hochschule.)

STELZNER.

A. Wohl und M. S. Losanitsch, *Über  $\alpha$ -Methylallylalkohol (3-Buten-2-ol)*. Ebenso wie der Crotonaldehyd (REIF, S. 1161) reagiert auch das *Acrolein*,  $CH_2 : CH \cdot CH : O$ , trotzdem es zwei konjugierte Doppelbindungen enthält, mit Methylmagnesiumjodid ausschließlich normal unter B. des sekundären Alkohols  $CH_2 : CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ , der nach dem Trocknen über BaO ein Öl vom Kp.<sub>85</sub> 28—31°, bezw. Kp.<sub>758</sub> 96—97° bildet, das bei —80° dickflüssig wie Glycerin wird, in W. zl. ist u. weder FEHLINGSche, noch ammoniakal. Ag-Lsg. reduziert. Dieses *Methylvinylcarbinol* zum entsprechenden einfachsten ungesättigten Keton  $CH_2 : CH \cdot CO \cdot CH_3$ , dem inzwischen von BLAISE und MAIRE (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 271; C. 1908. I. 1613) auf anderem Wege erhaltenen Methylvinylketon zu oxydieren, gelang nicht: Permanganat verbrannte den A. direkt zu  $CO_2$ , und auch Chromsäure in sehr verd.  $H_2SO_4$  ließ kohlenstoffärmere Oxydationsprodd. entstehen. (Ber. Dsch. Chem. Ges. 41. 3621—22. 26/10. [12/10.] Danzig. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

STELZNER.

Anton Kailan, *Über das Verhalten der Trichloressigsäure bei der Esterbildung*. (Vgl. GOLDSCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2208; GOLDSCHMIDT mit SUNDE u. ÜDBY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 719; Ztschr. f. physik. Ch. 60. 728; C. 96. II. 820; 1906. I. 1088; 1908. I. 116.) Der Vf. zieht die Resultate seiner Verss. — Experimentelles siehe Original — folgendermaßen zusammen: Wasserzusatz bis

zu ca. 4 Molen pro Liter übt auf die ohne Katalysator erfolgende Veresterung der Trichloressigsäure keine verzögernde Wirkung aus. Die nach der Gleichung für bimolekulare Rkk. berechneten Konstanten zeigen in den einzelnen Versuchsreihen im allgemeinen keinen ansteigenden Gang u. behalten zwischen Anfangskonstanten der Trichloressigsäure von 0,14—0,7 und des W. von 0,1—2,0 Molen im Liter angenähert den gleichen Wert, werden aber bei Wasserkonzentrationen von mehr als 2 Molen größer. — Der Vf. untersuchte auch die Wirksamkeit der Trichloressigsäure als Katalysator für die Veresterung der *Hydrozimtsäure* in wasserarmem und in wasserreicherem A. u. fand, daß der verzögernde Einfluß des W. zwar im Vergleich zu den bei Benutzung von HCl als Katalysator beobachteten Erscheinungen auffallend klein, aber doch deutlich bemerkbar ist.

Der Vf. hat die Veresterungsgeschwindigkeit der Trichloressigsäure mit HCl als Katalysator in wasserarmem u. wasserreicherem A. gemessen. Die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit (für BRIGGSsche Logarithmen, 25° u. Zeit in Stunden) lassen sich durch nachstehende Formel als Funktionen vom Wassergehalt und der HCl-Konzentration darstellen:

$$\frac{1}{k} = 6,554 + \frac{4,850}{c} + \frac{0,0985}{c^2} + \left( -40,15 + \frac{35,39}{c} - \frac{0,9550}{c^2} \right) w + \left( -16,90 + \frac{12,98}{c} - \frac{1,259}{c^2} \right) w^2;$$

sie gilt für Wassergehalte von  $w = 0,07$ — $1,3$  und für HCl-Konzentrationen von  $c = 0,16$ — $0,67$ . Wasserzusatz übt hierbei einen viel schwächer verzögernden Einfluß aus als bei den übrigen bisher mit HCl als Katalysator untersuchten Säuren.

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten mit HCl u. Trichloressigsäure als Katalysator ist ein ganz verschiedenes, je nachdem Hydrozimtsäure oder Trichloressigsäure selbst verestert wird und ist im ersteren Falle in A. von 0,1 Mol. W. pro Liter rund viermal größer als im zweiten.

Alle diese Tatsachen stehen mit der Annahme einer einfachen Wasserstoffionenkatalyse in Widerspruch u. lassen auch, zumal der Wassereinfluß so stark von der Natur der zu veresternden S. abhängig ist, erkennen, daß die Verhältnisse wesentlich komplizierter sind, als nach der GOLDSCHMIDT'schen Hypothese zu erwarten wäre.

Der Zusatz des Äthylesters der Trichloressigsäure übt keinen merklich verzögernden Einfluß auf die ohne Katalysator erfolgende Veresterung dieser S. aus; der Ester wird in sehr wasserarmem Alkohol nicht merklich verseift, wohl aber in wasserreicherem, unter dem Einfluß von Trichloressigsäure selbst, als auch unter dem von HCl (im letzteren Fall etwa 100-mal rascher als im ersteren bei gleicher Katalysatorkonzentration) und bei weiter vorgeschrittenem Umsatz kommt neben der Veresterung bereits die Wiederverseifung in Betracht. (Monatshefte f. Chemie 29. 799—844. 12/10. [2/7.\*] I. Chem. Lab. d. Univ. Wien.) BЛОХ.

A. Reclaire, *Beiträge zur Kenntnis der Hydrazone der Zuckerarten*. (Vgl. VAN EKENSTEIN und BLANKSMA, Rec. trav. chim. Pays-Bas 22. 434; C. 1904. I. 15.) Die *m*- u. *o*-Nitrophenylhydrazone der Glykosen besitzen durchweg niedrigere FF. als die *p*-Nitrophenylhydrazone, sind im allgemeinen leichter l. als letztere und zur Fällung u. zum Nachweis der Zuckerarten also weniger geeignet als die *p*-Verbb. Die Darst. in alkoh. Lsg. ist der in Essigsäurelsg. vorzuziehen, zumal letztere leicht zur B. von Osazonen führt.

I. *Glucose*. *p*-Nitrophenylhydrazon, B. in A., F. 187—188°, in Eg. F. 196°. — *m*-Nitrophenylhydrazon, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, B. auf dem Wasserbad in A., daraus gelbe, kristallinische M., F. 115—116°, ll. in A. In Eg.-Lsg. entsteht das *m*-Nitrophenyl-osazon, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, nach dem Auskochen mit A. u. Ä., rotbraunes Pulver, F. ca.



228°, sintert vorher zusammen, swl. in A. — *o*-Nitrophenylhydraxon, B. in A., daraus gelb, krystallinisch, F. 148°, ll. in A. In Eg.-Lsg. entsteht das *o*-Nitrophenylosazon, mit A. aus Ä. ausgekocht, ziegelrotes Pulver, F. 215—217°, sintert vorher zusammen, unl. in A. — II. *Mannose*. *p*-Nitrophenylhydraxon,  $C_{12}H_{17}O_7N_3$ , B. in A., aus Methylalkohol umkrystallisiert, F. 194—195°, in Eg. entsteht hier dasselbe Prod. — *m*-Nitrophenylhydraxon, B. in A., schwach gelblich gefärbt, F. 162—163°, zll. in A. In Eg. bildet sich das anscheinend unreine *m*-Nitrophenylosazon,  $C_{18}H_{22}O_8N_6$ , nach dem Aufkochen mit A. rotes Pulver, schm. bei 214° (unscharf) und zers. sich darauf. — *o*-Nitrophenylhydraxon, B. in A. oder Eg., gelbe Krystallmasse, aus Methylalkohol, F. 173°, zwl. in Methylalkohol. — III. *Fructose*. *p*-Nitrophenylhydraxon, F. 176°. — *m*-Nitrophenylhydraxon: Bei dem Vers. der Darst. in A. wurde nur eine sirupartige M. erhalten. — *o*-Nitrophenylhydraxon,  $C_{12}H_{17}O_7N_3$ , B. in A., ziegelrotes Krystallpulver, aus Methylalkohol, F. 155—156°, zll. in Methylalkohol. — IV. *Galaktose*. *p*-Nitrophenylhydraxon,  $C_{12}H_{17}O_7N_3$ , B. in A., citronengelbe Krystallmasse, F. 194°, zwl. in A. — *m*-Nitrophenylhydraxon, B. in A., daraus gelbe krystallinische M., F. 181—182°, zwl. in A. — *o*-Nitrophenylhydraxon, B. in A., daraus rotgelbe, voluminöse, krystallinische M., F. 172°, zwl. in A. — V. *Sorbose*. Daraus konnte kein *p*-, *m*- oder *o*-Nitrophenylhydraxon gewonnen werden. — VI. *Arabinose*. *p*-Nitrophenylhydraxon,  $C_{11}H_{15}O_6N_3$ , B. in A., gelbes Krystallpulver, F. 181 bis 182°, zwl. in A. — *m*-Nitrophenylhydraxon, B. in A. auf dem Wasserbade, rotgelbe Krystallmasse aus A., F. 179—180°, zwl. in A. — *o*-Nitrophenylhydraxon, B. wie die *m*-Verb., rotgelbes Krystallpulver, aus A., F. 180°, zwl. in A. — VII. *Xylose*. *p*-Nitrophenylhydraxon,  $C_{11}H_{15}O_6N_3$ , dunkelgelbes Krystallpulver, F. 154—155°. — *m*-Nitrophenylhydraxon, B. in A. auf dem Wasserbade, gelbes Pulver, bei ca. 120° tritt Zers. ein, ist bei 130° geschmolzen, zll. in A. — Bei dem Vers. zur Darst. des *o*-Nitrophenylhydraxons entstand ein rotbrauner Sirup. — VIII. *Rhamnose*. *p*-Nitrophenylhydraxon,  $C_{12}H_{17}O_7N_3$ , rotgelbes Krystallpulver, aus A., F. 185°, zwl. in A. — *m*-Nitrophenylhydraxon, B. in A. beim Erhitzen, daraus rotgelbes Krystallpulver, F. 104—105°, zll. in A. — *o*-Nitrophenylhydraxon, B. wie die *m*-Verb., gelbes Krystallpulver, aus A., F. 151°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3665—71. 7/11. [16/10.] Göttingen. Agrikulturchem. Lab)

BUSCH.

E. Rupp und F. Lehmann, *Über eine einfache Bereitung von Quecksilberoxycyanidlösungen aus den Komponenten* (vgl. S. 774). Vf. teilen eine Vorschrift mit, nach der sich durch einfaches Zusammengießen der Lsgg. der betreffenden Stoffe in stöchiometrischen Mengenverhältnissen Quecksilberoxycyanidsgg. bekannten Gehaltes bereiten lassen. Es handelt sich darum, folgende Umsetzung herbeizuführen:  $HgCl_2 + HgCy_2 + 2KOH = HgCy_2 \cdot HgO + 2KCl + H_2O$ . Die Darstellungsvorschrift lautet für 1%ig. Lsg.:  $HgCl_2$  5,8 g,  $HgCy_2$  5,4 g zu lösen in ca. 800 g W., allmählich unter Umschütteln zuzusetzen n. KOH oder NaOH 44,8 g und W. ad 1 kg. Die Lsg. enthält 0,25% NaCl, bezw. 0,32% KCl. Nach vierteljähriger Aufbewahrung bestimmten Vf. in einer so hergestellten Quecksilberoxycyanidlg. den  $HgCy_2$ - und  $Hg$ -Gehalt nach dem früher (S. 349 u. 1473) mitgeteilten Verf. und die Oxydkomponente nach HOLDERMANN. Sämtliche analytischen Werte stimmten bestens auf  $HgCy_2 \cdot HgO$ . (Apoth.-Ztg. 23. 793—94. 28/10.) HEIDUSCHKA.

A. Hantzsch und K. J. Thompson, *Studien über die Zersetzung von Diazolösungen*. Für die *Zersetzungsgeschwindigkeit des Benzoldiazoniumchlorids in W.* haben HANTZSCH, OSSWALD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2617; C. 1900. II. 473), EULER (LIEBIGS Ann. 325. 295; C. 1903. I. 704) und CAIN (Journ. Chem. Soc. London 83. 470; C. 1903. I. 1138) verschieden große Werte gefunden, obgleich in allen drei Fällen die Konstanten der Phenolspaltung nach der recht genauen



Methode von HANTZSCH aus dem entwickelten  $N_2$  nach der Reaktionsgleichung erster Ordnung abgeleitet wurden. HANTZSCH, OSSWALD fanden bei 25° im Mittel  $K. = 0,00070$ , EULER  $K. = 0,00122$ , aus CAINS bei 50° ausgeführten Messungen berechnet sich  $K. = 0,00145$ . Zwecks Aufklärung der Ursache dieser Differenzen haben Vff. viele genaue Verss. angestellt; der  $N_2$  wurde gemessen im LUNGESchen Nitrometer mit 2 Kapillarröhren, wodurch man den gebildeten  $N_2$  entfernen und so die Zers. auch größerer Substanzmengen verfolgen konnte. Das untersuchte Salz wurde nach HIRSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1149) und nach HANTZSCH, JOCHEM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3338) hergestellt u. sehr sorgfältig gereinigt. Von den zahlreichen Versuchsreihen stellen Vff. nur einiges in abgekürzter Form tabellarisch zusammen, vom Rest werden die Resultate summarisch angeführt.

Die Verss. ergeben, daß frisch bereitete Salze meist die von HANTZSCH, OSSWALD gefundene Zersetzungsgeschwindigkeit besitzen; im Exsiccator aufbewahrte oder mit trockener Luft behandelte Salze erhöhen (ohne Gewichtsabnahme) die Werte bis fast  $K. = 0,00122$  (EULER); bei längerem Aufbewahren oder Luftüberleiten wird dieser Wert jedoch nicht überschritten. Wie durch besondere Verss. festgestellt wurde, kann dieses Steigen der Zersetzungsgeschwindigkeit durch den Einfluß von Licht nicht veranlaßt sein. Da aber andererseits alle  $K.$ -Werte innerhalb derselben Salzlg. konstant bleiben, so ist die geringere Zersetzungsgeschwindigkeit der frisch dargestellten Salze wohl auf Spuren eines negativen Katalysators oder eines Schutzstoffes zurückzuführen, der flüchtig oder zersetzlich sein muß, da er im Exsiccator oder im Luftstrom verschwindet. Näheres darüber konnte nicht festgestellt werden; jedenfalls wirken A, Ä., Eg. wie auch  $HNO_2$  (s. u.) nicht verzögernd. Die Zersetzungsgeschwindigkeit anscheinend ganz reiner Diazoniumchloridlgg. wird somit von minimalen Ursachen erheblich beeinflußt; in erhöhtem Maße wird dies daher bei der von SCHWALBE untersuchten Haltbarkeit technischer Diazolgg. zu erwarten sein.

Die Tatsache, daß EULER die *Zerfallskonstante des Diazoniumbromids* zu 0,00105, also etwas kleiner als die des Chlorids (0,00122) fand, ist wohl darauf zurückzuführen, daß reines Bromid ziemlich schwer darzustellen ist. Tatsächlich zerfällt es in verd. wss. Lösung mit gleicher oder sogar ein wenig größerer Geschwindigkeit als das Chlorid. — Sämtliche bisher angeführten Verss. sind in höchstens  $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. ausgeführt, in denen die Salze praktisch fast völlig dissoziiert sind. Weitere in Tabellen zusammengestellte Verss. zeigen, daß die Zerfallsgeschwindigkeit von Chlorid und Bromid mit abnehmender Verd. zwar sehr wenig, aber doch regelmäßig bei beiden Salzen wächst. Bei noch stärkeren Konzentrationen bemerkt man außerdem bei ein und denselben Lsgg. eine mit der Zeit langsam zunehmende Zersetzungsgeschwindigkeit. Wie aus den angeführten Verss. hervorgeht, wächst diese beim Bromid etwas schneller als beim Chlorid, wahrscheinlich weil die undissoziierten Salze rascher reagieren als die Diazoniumionen (auch das feste Bromid zerfällt schneller als das Chlorid). — Schließlich wachsen die  $K.$ -Werte auch langsam mit fortschreitender Zers., wahrscheinlich, weil die mit zunehmender Zers. wachsende Menge freier Halogenwasserstoffsäure die B. von Halogenbenzol (das nachgewiesen wurde) veranlaßt, die schneller zu verlaufen scheint, als die B. von Phenol.

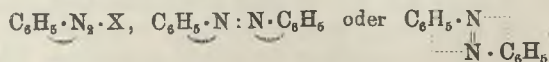
Noch deutlicher zeigt sich dies bei der *Zersetzung von Diazojodidlösungen*. Da die meisten Diazojodide sich nicht isolieren lassen, wurden die Lsgg. von Chlorid, bezw. Bromid + 1 Mol.-KJ untersucht. Entsprechend der sichtbaren, raschen Zers. dieser Lsgg. ergaben sich keine konstanten Reaktionsgeschwindigkeiten. Die  $K.$ -Werte verdünnter Lsgg. von  $C_6H_5N_2Cl + KJ$  bei 0°, sowie von *Anisoldiazoniumjodid* ( $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N_2Br + KJ$ ) bei 25° sind zuerst sehr hoch, fallen aber rasch und zeigen in den sehr verd. gewordenen Lsgg. bisweilen eine Neigung zur Konstanz; jedenfalls überwiegt anfangs die schnell verlaufende Bildung von Jod-

benzolen und später die langsame B. von Phenolen. — Für die Versuche zur *Zersetzung von Nitrobenzoldiazoniumchloridlösungen* benutzten Vff. nur festes, reines Chlorid (nach HANTZSCH, JOCHEM); farblose Nadeln aus A. durch Ä.; löst sich farblos in W. Da bei 25° (EULER) der Zerfall zu langsam, bei 80° (CAIN) zu schnell erfolgt, so arbeitete man bei 50°, u. zwar unter möglichstem Lichtausschluß; der beschleunigende Einfluß zerstreuten Tageslichts ist deutlich wahrnehmbar. Durch Steigerung der Konzentration innerhalb der üblichen Grenzen wird die Zersetzungsgeschwindigkeit anfangs kaum, später etwas mehr gesteigert. Reine Lsgg. zeigen also nicht die bei technischen Lsgg. häufig beobachtete geringere Haltbarkeit. Wahrscheinlich wird die Zersetzungsgeschwindigkeit durch die zunehmende Menge der Spaltungsprodd. katalytisch oder rein chemisch beschleunigt.

Im Gegensatz zu SCHWALBE stellten Vff. durch eingehende Unterss. fest, daß starke SS. (HCl) und schwache SS. (Eg.) die Zersetzungsgeschwindigkeit der Nitrodiazolsg. nicht merklich beeinflussen und namentlich auf die reinen Lsgg. keine Schutzwirkung ausüben. — *Zersetzung von Diazoniumacetatlösungen.* Da die Diazoniumhydrate  $\text{Ar}\cdot\text{N}_2\cdot\text{OH}$  nach den Messungen von HANTZSCH sehr verschieden stark sind, werden auch die in den Lsgg. von  $\text{Ar}\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl} + \text{Na-Acetat}$  gebildeten Diazoniumacetate verschieden stark hydrolytisch gespalten sein, also wechselnde Mengen Diazohydrate enthalten, die verschieden schnell und in verschiedener Richtung zerfallen. Bei  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl} + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  (nicht stark hydrolysiert) gehen die Konstanten allmählich zurück, weil das Hydrat  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{OH}$  teils verharzt, teils mit dem gebildeten Phenol Azofarbstoffe bildet; in Ggw. von 1 Mol. HCl findet man die Konstante etwas größer und unveränderlich. —  $p\text{-NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$  und Na-Acetat reagieren stärker; die Abspaltung von  $\text{N}_2$  ist schon anfangs zehnmal so groß, aber nicht konstant, wird jedoch gegen Ende bei fast dreifachem Anfangswerte ziemlich stationär. Bei sonst gleichem Verhalten geht durch HCl die Spaltungsgeschwindigkeit zurück. Die Beobachtung von SCHWALBE, daß durch NaCl die Lsgg. haltbarer werden, konnte bestätigt werden.

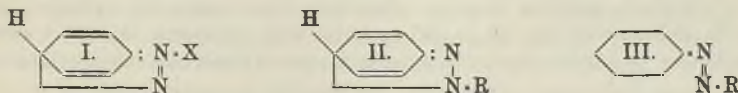
Den bereits von SCHWALBE und CAIN studierten *Einfluß von  $\text{HNO}_3$  auf die Zersetzung von Diazolösungen* haben Vff. endgültig aufgeklärt.  $\text{HNO}_3$  erhöht die Zersetzlichkeit der Nitrodiazoniumlsgg., aber nicht, wie SCHWALBE annimmt, durch Katalyse, sondern sie zers. sich mit dem Salz oder dessen Umwandlungsprod. Auch der Befund von CAIN, daß kleinere Mengen  $\text{HNO}_3$  die Zersetzlichkeit des gewöhnlichen Diazoniumchlorids nicht beeinflussen sollen, hat sich als nicht haltbar erwiesen; die Lsgg. dunkeln allmählich; die schließlich nicht mehr nachweisbare  $\text{HNO}_3$  nimmt an der Zers. teil. Nitrodiazoniumacetatlsgg. werden gleichfalls durch  $\text{HNO}_3$  zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3519—32. 24/10. [1/10.]) JOST.

A. Hantzsch, *Über J. C. Cains Theorien der Diazoverbindungen und Ammoniumsalze.* (Vgl. das Referat über BISCHOFF, Chem.-Ztg. 1908. 413; C. 1908. I. 1868.) Nach der von CAIN für die Benzoldiazoniumsalze vorgeschlagenen Strukturformel I. wären diese Salze Hydrobenzolderivate; der alsdann in diesen Verb. anzunehmende ungesättigte Ring wird aber weder durch Halogene, Oxydation noch Reduktion verändert. Zudem müßte beim Reduzieren statt Phenylhydrazin p-Phenylen-diamin entstehen. Mit Rücksicht auf den Hinweis CAINS, daß aliphatische Diazoniumsalze nicht isoliert worden sind, könnte man höchstens sagen, daß der Benzolrest bei Diazo- und Azokörpern eventuell als ungesättigter Komplex mit der ebenfalls ungesättigten Diazo- oder Azogruppe durch seine Residualaffinität, aber ohne strukturelle Änderung, in Beziehung tritt:

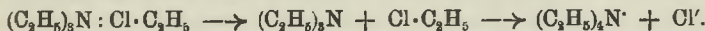




Nach CAINs Formulierungen II. und III. wären ferner nur die Isodiazokörper III. echte Azoverbb. und echte Benzolderivate, die n. Diazokörper (II.) aber Hydrobenzolabkömmlinge. Tatsächlich aber verhalten sich letztere stets wie echte benzoide Formen; sie reagieren, wie Vf. dies nachgewiesen hat, in allen wesentlichen Punkten genau wie die Isodiazokörper. Der einzige qualitative Unterschied, die größere Labilität u. Reaktionsgeschwindigkeit der n. Diazokörper, wird durch ihre Auffassung als Synkörper befriedigend erklärt. Ebenso ist die für die n. Diazokörper typische Diazospaltung:  $\text{Ar}\cdot\text{N}_2\cdot\text{R} \longrightarrow \text{ArR} + \text{N}_2$  nur mit des Vfs. Synformel, nicht mit CAINs Formel erklärlich. — Auch die Ähnlichkeit der Absorptionsspektren isomerer Diazocyane (DOBBIE) spricht gegen die CAINsche Auffassung.

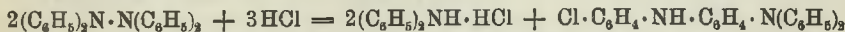


Gleichfalls unhaltbar ist CAINs Theorie der *Ammoniumverbindungen*, nach der im *Salmiak* dreiwertiges Cl, im Ammoniumhydrat vierwertiger O vorhanden ist:  $\text{H}_3\text{N}:\text{Cl}\cdot\text{H}$  und  $\text{H}_3\text{N}:\text{OH}_2$ . Die B. der Ionen in wss.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. verliefte dann nach:  $\text{H}_3\text{N}:\text{Cl}'\text{H} \longrightarrow \text{H}_3\text{N} + \text{Cl}' + \text{H}' \longrightarrow \text{H}_3\text{N}' + \text{Cl}'$ , was mit den Prinzipien der Elektrochemie wie der Strukturchemie im Widerspruch steht. Auf letzterem Wege weist Vf. die Unrichtigkeit der Formeln nach. Tetraäthylammoniumchlorid wird nach CAIN in W. folgendermaßen verändert:



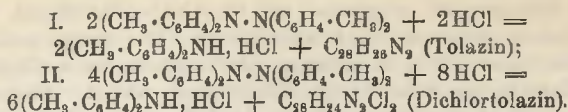
Die angeblich primären Spaltungsprodd. Triäthylamin und Chloräthyl müßten sich nachweisen lassen, und die B. der Ionen müßte ein bequemes verfolgbares Zeitphänomen sein, was beides nicht der Fall ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3532 bis 3536. 24/10. [1/10.])  
JOST.

Heinrich Wieland, *Die Spaltungen der Tetraarylhydrazine*. IV. (III. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4260; C. 1907. II. 1906.) (Vgl. auch die folgenden Abhandlungen.) Bei der spontanen Spaltung der durch Einw. von SS. auf tetraarylierte Hydrazine erhaltenen labilen, farbigen Salze wurde stets Diarylamin gefunden; Gegenstand vorliegender Unters. ist die Veränderung, welche die andere Hälfte des Moleküls plus dem Säurerest R erlitten hatte, da der Vorgang offenbar acidolytisch nach dem Schema:  $(\text{Ar})_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{Ar}) + \text{HR} = (\text{Ar})_2\text{NH} + \text{RN}(\text{Ar})_2$  verlief. Bei der Spaltung mit HCl konnte die zuerst auftretende, hypothetische Substanz  $(\text{Ar})_2\text{N}\cdot\text{Cl}$  nicht gefaßt werden. Neben der großen Beweglichkeit des Cl am N tritt außerdem besonders der aktivierende Einfluß desselben auf einen Benzolkern hervor, indem bei freier p-Stellung große Reaktionsfähigkeit des p-H-Atoms, bei besetzter solche des o-ständigen eintritt. Daraus ergeben sich zwei prinzipiell verschiedene Umsetzungen in beiden Reihen. Bei der Spaltung des Tetraphenylhydrazins treten 2 Mol. Chloramin unter Abspaltung von HCl in p-Stellung zusammen und nach Wanderung des Cl in den benachbarten Kern erhält man nach der Gleichung:



neben Diphenylamin das p-Chloranilnотriphenylamin. Bei der Spaltung des p-Tetratolyhydrazins etc. dagegen treten einmal 2 Mol. des Chloramins in der o-Stellung unter doppelter HCl-Abspaltung zusammen unter B. des Phenazinderivats I., und daneben entsteht das chlorierte Phenazin II., dessen Entstehung

durch die Einwanderung des Cl in den Kern und eine Oxydationswirkung des Chloramins zustande kommt. Die Spaltung über das violette chinoiden Hydrazoniumchlorid verläuft also hier nach den folgenden Gleichungen:

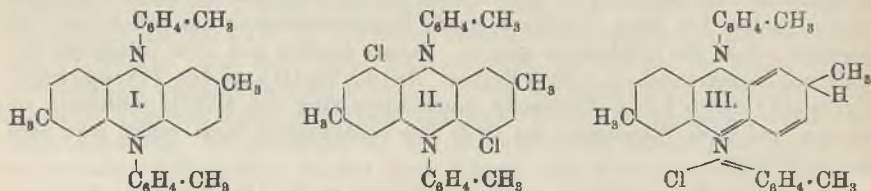


Die erste Form der Spaltung findet außer mit HCl auch mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Essigsäure, Phenolen etc. statt; hierbei konnten die Verb. der Konstitution  $(\text{Ar})_2\text{N} \cdot \text{OR}$  ebenso wenig wie die Chloramine selbst, beides Abkömmlinge des Diphenylhydroxylamins, erhalten werden. Bei dem Vers., diese zu erhalten, traten immer Reaktionsprodd. von ihnen auf, so außer den erwähnten, bei der Oxydation von Diphenyl- und Ditolylamin die entsprechenden Hydrazine nach der Gleichung:



während bei der Oxydation des p-Dianisylamins die Oxydation um eine Stufe weiter ging unter B. des ditertiären Azins.

Die ditertiären Phenazinderivate, die Vf. als *Perazine* bezeichnet, zeigen keine Basizität und sind gegen Oxydationsmittel völlig resistent. Trotzdem werden aus ihnen mit Mineralsäuren, Carbonsäuren, selbst Phenolen in wasserfreiem Medium intensiv farbige Salze, denen erheblich starke Farbbasen zugrunde liegen, erhalten. Wie die Salze der Tetraarylhydrazine (l. c.) gehören auch diese der gleichen Gruppe quartärer Chinolimoniumverb. an, entsprechend Formel III. Sie sind einsäurig außer dem Salz des Dichlortolazins, in dem 2 Mol. HCl gebunden sind. Wolle färben sie rasch und echt, aber in stumpfen Tönen an. Ihre wss. Lsgg. besitzen den bitteren Geschmack der Phenazoniumsalze. Hydrolyse ist auch nicht spurenweise wahrnehmbar. Durch Soda werden sie nur teilweise zerlegt; kaustisches Alkali bringt die Basen zur Abscheidung, die sich außer bei den Salzen des Dichlortolazoniums überraschender Weise nur langsam u. unvollständig zu den Azinen anhydrieren. Glatter verläuft die Rückwärtsspaltung mit alkoh. Kali; mit Zn-Staub u. Essigsäure ist bei allen Salzen eine bequeme Spaltung möglich, ohne daß dabei Reduktion eintritt. — Demgemäß treten also die ditertiären Azine bei der Säurespaltung der Tetraarylhydrazine in Gestalt der tieffarbigen Azoniumsalze auf, und die früher aufgestellte These, daß alle Rkk., bei denen  $\beta, \beta$ -Diphenylhydroxylamine etc. entstehen sollten, von lebhaften Färbungen begleitet seien, findet so ihre Bestätigung. — Durch Oxydationsmittel werden die Perazoniumsalze in Abkömmlinge einer andersfarbigen Salzreihe vielleicht der o-chinoiden Bisphenazoniumreihe verwandelt.



Spezieller Teil. *Chlorhydrat des Dichlorditolyltolazoniums*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ . B. aus Tetratolylhydrazin in Chlf. bei Einw. von 4%ig., äth. HCl unter guter Kühlung im Kältegemisch; die violette Lsg. des zuerst entstehenden Chinolimoniumsalzes geht erst in Rot, dann in Grün über; auf Zusatz von Bzl. setzen sich über Nacht glänzende, dunkelgrüne, flache Nadeln ab; unl. in W. und den



meisten organ. Lösungsmitteln, ll. in Aceton, Chlf., A. mit braunroter Farbe, die dicke Schicht ist im durchfallenden Licht gelbbraun, die dünne carmoisinrot; an der Luft beständig; wird durch Alkalien, Soda und Ammoniak zers. in HCl und *Dichloräditolyldihydrotolazin*,  $C_{28}H_{24}N_2Cl_2$  (II.), das sich auch in der ursprünglichen Lsg. neben *p-Ditolyllamin* und dem nicht hydrolysierbaren Chlorid des Tolazoniums (III.) vorfindet. Das Dichlortolazin bildet aus Xylol granatrote, vierseitige Prismen von starkem Oberflächenglanz, zerrieben ein hellzinnoberrotes Pulver, beginnt erst von  $360^\circ$  ab schwarz zu werden ohne zu schmelzen, unzers. sublimierbar, zwl. in h. Xylol mit braungelber Farbe und leuchtend grüner Fluorescenz, in anderen Lösungsmitteln kaum l., etwas in Chlf. Durch Eg. und Phenol wird auch in der Wärme kein Phenazoniumsalz gebildet; in konz.  $H_2SO_4$  ist es l. mit braungrüner Farbe, in  $HNO_3$  mit gelbstichig roter, wobei ein Salz der Oxydationsreihe (s. oben) entsteht. Versetzt man seine kalt gesättigte Xylollsg. mit Br in Bzl., so fällt ein dunkelviolettrottes, swl. Additionsprod. + 1 Mol. Br aus, das durch Zn-Staub und Eg. in A. in Dichlortolazin u. HBr zerlegt wird und in konz.  $H_2SO_4$  mit der gelb-roten Farbe der Oxydationsreihe l. ist.

Durch Einw. von naszierendem H mittels Na und Amylalkohol in Xylollsg. wird das Cl in dem Dichlortolazin durch H ersetzt unter B. von *p-Ditolyldihydrotolazin*,  $C_{28}H_{26}N_2$  (I.), lange, orange gelbe, glitzernde Nadeln, aus h. Bzl. + w., absol. A. f.  $269^\circ$ , zll. in Bzl. und seinen Homologen mit schwacher Fluorescenz, l. in Aceton, Ä., kaum l. in den Alkoholen u. Gasolin; unzers. destillierbar. Mit wss. SS. löst es sich auch nicht beim Erhitzen zu einem Salz; dagegen sofort in den A. oder Ä. gel. SS. in der Wärme, allmählich in der Kälte unter B. der dunkelgrünen Azoniumsalze. Chlorhydrat, B. aus dem Tolazin in trockenem Bzl. + 4% ig. äther. HCl unter Eiskühlung, wobei zuerst eine geringe Braunfärbung auftritt; dunkelgrüne, glänzende Nadeln, zll. in W. mit dunkelgrüner Farbe, in der Verd. gelbstichig; färbt Wolle in einem unscheinbaren Braun an; sl. in Chlf., A., Aceton, swl. in Bzl., Lg., Ä. Bei einem Überschuß von HCl scheint die Azoniumbase 2 Mol. S., aber nur lose zu binden. Nitrat  $C_{28}H_{26}N_2 \cdot HNO_3$ , aus der wss. Chlorhydratlsg. + konz. Salpeterlsg. feine, dunkelgrüne Nadelchen, zers. sich bei  $236^\circ$  unter Schwärzung, wl. in W., ll. in A. — Andere dargestellte Salze bilden wl., wenig charakteristische Ndd. Über die Zerlegung der Salze vergl. den experimentellen Teil. — Die sehr leicht verlaufende Einw. von Eg. auf Tetratolyldiazin zeigt sehr anschaulich die primäre Salzbildung (dunkelviolett) und den auf dem Fuß folgenden Zerfall in Ditolyllamin und Ditolylazoniumacetat.

Bei der Einw. von  $POCl_3$ ,  $PCl_3$  und  $C_6H_5CO \cdot Cl$  auf Tetratolyldiazin, die nur bei Zutritt von W. erfolgt, bilden sich dunkelgrüne, glänzende Prismen, aus denen bei der Spaltung mit Alkalien Dichlortolazin, Phosphorsäure, phosphorige S., bezw. Benzoesäure und Tetratolyldiazin entstehen. Die Unters. der Phosphoroxychloridverb. zeigte, daß als Grundlage Dichlortolazoniumchlorid u. -phosphat in festem Verhältnis anzusehen sind, denen wahrscheinlich in chinhydronartiger Bindung 1 Mol.  $POCl_3$  an- und 1 Mol. Tetratolyldiazin eingelagert ist entsprechend einer einheitlichen Verb.  $(C_{28}H_{24}N_2Cl_2)_2 \cdot C_{28}H_{26}N_2 \cdot HCl \cdot PO_4H_8 \cdot POCl_3$ ; B. aus Tetratolyldiazin in Bzl. +  $POCl_3$  unter Kühlung und Stehenlassen im offenen Kolben; die Benzollauge enthält *p-Ditolyllamin*, das, zu Tetratolyldiazin oxydiert, von neuem für die Reaktion benutzt werden kann. Die Doppelverb. bildet aus wenig w. Chlf. + h. Bzl. dunkelgrüne Schuppen; aus h. A. große Säulen mit zwillingsartiger Verwachsung. Da sie mit Alkali sofort reines Dichlortolazin liefert, ist auf diesem Wege Ditolyldichloridihydrotolazin u. indirekt Ditolyldihydrotolazin selbst am besten darzustellen.

*p-Dianisylamin*,  $C_{14}H_{16}O_2N$  =  $(CH_3O \cdot C_6H_4)_2NH$ , B. nach GOLDBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4541; C. 1908. I. 244) durch 24-stünd. Erhitzen von Ace-

tyl-p-anisidin, p-Jodanisol, Kaliumcarbonat, Naturkupfer C und wenig J in Nitrobenzol zum Sieden und Verseifen der Acetylverb. durch Kochen mit konz. HCl. Aus A. nach Zusatz von Tierkohle, farblose Blätter, F. 103°; ll. in Bzl., Aceton, Chlf., h. A., l. in Ä., wl. in k. A., Gasolin, unl. in W. und verd. SS.; ist unzers. flüchtig; konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst farblos, etwas Nitrit bewirkt Blaufärbung. — *p*-Dianisyl-dihydroanisazin, C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (= Formel I, wenn für CH<sub>3</sub> immer OCH<sub>3</sub> eingesetzt wird), B. aus *p*-Dianisylamin durch Oxydation mit Permanganat in Acetonlag. im Kältegemisch: feine, manchmal sternförmig gruppierte, hellgelbe Nadelchen, aus h. Toluol, F. 290°; ll. in h. Äthylenbromid, weniger in h. arom. KW-stoffen mit hellgelber Farbe; wl. in Aceton, Chlf., kaum in Ä. und den Alkoholen; wird beim Liegen an der Laboratoriumsluft, wie das Tolazin, durch die Säuredämpfe dunkel gefärbt; ist zum größten Teil unzers. destillierbar; sehr beständig gegen wss. SS., auch beim Kochen, ebenso gegen Alkalien. — Das Chlorhydrat bildet auch hier das Ausgangsmaterial für die *Anisazoniumsalze*. B. analog der des Tolazoniumchlorids, aus Aceton + Bzl. grünlizende Nadeln; ll. mit intensiv violetter, auch dichroisierender Farbe in A., Aceton, Chlf. unl. in Ä., Bzl., Gasolin, beträchtlich in W.; auch hier wird bei einem Überschuß an HCl mehr als ein Mol. S. gebunden; das Plus ging bei wiederholter Krystallisation langsam zurück; in Pyridin ist das Chlorid ohne Veränderung l. in Anilin unter intensiv blauer Färbung. Nitrat, C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub>, feine verteilter, weinroter Nd. aus der wss.-alkoh. Lag. des Chlorids + Salpeterlag., F. 223° (Zers.), wl. in W. l. mit der Farbe des Chlorids in A. Eisenchloriddoppelsalz, C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>·HCl·FeCl<sub>2</sub>, bronzeglänzende, violettrote Schuppen aus Chlf. + Bzl., schm. bei 210° zu einer dunkelroten Fl., beträchtlich l. in W. u. A., ll. in Chlf.; läßt sich am besten zum scharfen Nachweis des Anisazins benutzen. Es wurden noch weitere Salze aus dem Chlorid dargestellt, so das Chromat, dunkelrote Nadelchen etc. Wolle wird von den Anisazoniumsalzen mit stumpf scharlachroter Farbe angefärbt. Das Anisazin ist in h. Eg. l. mit roter Farbe, sofort beim Erwärmen, desgl. erzeugen Phenol und Kresol leicht ihre Salze: in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist es mit auffallend schön karmoisinroter Farbe l. Alle Anisazoniumsalze gehen mit Oxydationsmitteln sofort in grüne Salze der Oxydationsreihe über, deren Lagg. nach kurzem Stehen ihren Ton verändern, der über verschiedene Nuancen von Rot schreitend, schließlich bei einem reinen Carmoisin stehen bleibt. Die Zerlegung der Anisazoniumsalze geht in derselben Weise wie in der Tolazoniumreihe vor sich.

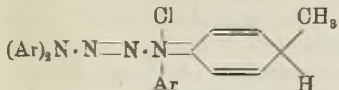
Farbstoff	Lösungsmittel	Starker Streifen	Schwacher
		zwischen	Streifen bei
p-Tolazoniumchlorid . . .	Wasser	480—495 $\mu\mu$	455
p-Dichlortolazoniumchlorid .	Alkohol	510—525 "	—
p-Anisazoniumchlorid . . .	Wasser	520—530 "	490
Fuchsin . . . . .	Wasser	540—560 "	485
Phenolphthaleinnatrium . .	Wasser	545—570 "	—

Die ganze Reihe der Perazoniumsalze zeigt ein charakteristisches Absorptionsspektrum mit einem stark und einem wenig ausgeprägtem Streifen, die ähnlich wie im Spektrum der Fuchsin-salze liegen (vgl. die Tabelle). Im Gegensatz dazu lassen die Farbstoffe der Phenylphenazoniumreihe keine charakteristischen Erscheinungen im Absorptionsspektrum erkennen (vergl. KEHRMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2311); Safranin zeigt ein eben noch sichtbares Band um 525  $\mu\mu$ , Mauvein (in A.) ein ebensolches bei 550—575. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3473 bis 3498. 24. 10. [3. 10] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) BUSCH.

Heinrich Wieland, Zur Kenntnis der aromatischen Tetrazene. V. Schon die



Angaben von E. FISCHER (LIEBIGS Ann. 190, 170), daß bei der Einwirkung von Säuren auf Tetrazene (Verfasser zieht diese Benennung dem Namen Tetrazon vor) intensiv blaue Färbungen entstünden, deuteten darauf hin, daß die Spaltungserscheinungen ähnlich den in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen seien. Bei der Einw. von verd. äth. HCl auf Tetratolyhydrzen bemerkt man ebenfalls an dem Auftreten einer starken Violett färbung die B. eines chinoiden Salzes (siehe nebenstehend), das schnell unter Entw. von N und B. von *p*-Ditolylamin, Tolazonium- und Dichlortolazoniumchlorid verschwindet.



Analog verläuft die Spaltung des Tetraanisyltetrazens, wobei man zu demselben Körper gelangt, der durch direkte Oxydation von *p*-Dianisylamin (vgl. S. 1822) gewonnen wurde. Auch die Stammsubstanz, das *Tetraphenyltetrazen*, das zerrieben ein gelbes Pulver darstellt und auch in k. Chlf.-Lsg. deutlich gelb ist, zeigte analoge Eigenschaften, und da auch hier die Spaltung durch Eg. genau so, wie in der substituierten Reihe zu verlaufen scheint, so ist die Ursache der Färbung bei der bekannten *Diphenylaminreaktion zum Nachweis von HNO<sub>3</sub> und HNO<sub>2</sub>* im letzten Ende in dem Auftreten des entsprechenden sauren Azoniumsulfats zu suchen.

Experimenteller Teil. *p*-Ditolylhydrazin,  $C_{14}H_{18}N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot NH_2$ , B. nach LEHNE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13, 1546, [1880]) durch Reduktion des Nitrosamins, doch in A. + Ä. und unter Anwendung eines großen Überschusses an Eg.; breite Blätter, aus A., F. 93°; in A. l. ca. 1:25; l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit dunkelgrüner Farbe; stark lichtempfindlich, wird auch durch diffuses Licht an der Oberfläche rasch gelb; wird durch Kochen mit Eg. nicht verändert. Bei der Oxydation durch Schütteln der Bzl.-Lsg. mit Bleisuperoxyd oder Quecksilberoxyd, mit alkoh. FeCl<sub>2</sub>-Lsg. oder am besten durch Permanganat in reiner Acetonlsg. unter starker Kühlung entsteht neben dem aus der Länge auf Zusatz von W. auskristallisierenden *p*-Tetratolyhydrazin das *p*-Tetratolytetrazen,  $C_{28}H_{38}N_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot N : N \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ ; aus h. Bzl. glänzende, gelbe Nadelchen, F. 134° (Zers.); kaum l. in Ä., A., Gasolin, k. Aceton, Eg., leichter in Chlf. und h. Bzl., aus sd. Aceton große feuriggelbe Nadeln; l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Aufbrausen mit dunkelblauer Farbe. Durch kurzes Erhitzen in wenig Xylol wird unter stürmischer Entw. von N glatt *p*-Tetratolyhydrazin gebildet. Die Spaltung des Tetrazens mit HCl liefert dieselben Prodd. wie die des Tetratolyhydrzins; auch die Wrkg. des Eg. und der Phenole ist schon bei ziemlich niedriger Temp. die gleiche. Brom bringt, in Chlf.-Lsg. zur Einw. gebracht, ebenfalls den Azostickstoff zum Entweichen, die Lsg. enthält Tolazoniumbromid neben dem nicht näher untersuchten Dibromtolazin und Ditolylamin.

*p*-Dianisylhydrazin,  $C_{14}H_{18}O_2N_2 = (CH_3O \cdot C_6H_4)_2N \cdot NH_2$ , B. durch Reduktion des *p*-Dianisylnitrosamins (aus A., darin ll., flache, hellgelbe Nadeln, F. 79° l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit grünblauer Farbe) mit Zn Staub und Eg. in A. + Ä. bei einer Temp. bis 36°; perlmutterglänzende, breite, zugespitzte, farblose Nadeln, aus h. A., F. 111°; ll. in Bzl., Chlf., Aceton, beträchtlich in h. A., wl. in k. A., Eg., Gasolin, unl. in W.; ebenso lichtempfindlich wie das Ditolylhydrazin; das Chlorhydrat ist wl. in W.: in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> l. mit grünblauer Farbe. Mit Permanganat entsteht als Hauptprodukt das Dianisylanisazin (vgl. S. 1822); eine rationelle Darst. des *p*-Tetraanisyltetrazens,  $C_{38}H_{38}O_4N_4 = (CH_3O \cdot C_6H_4)_2N : N : N \cdot N(C_6H_4 \cdot OCH_3)_2$ , war nur durch Oxydation des Dianisylhydrzins mit Chinon in A. bei -5° bis -10° möglich; das abgeschiedene Reaktionsprod. bildete feingelbe, verfilzte Nadelchen, F. 104° (Zers.), die sich beim Reiben stark elektrisch laden; aus h. Aceton umkristallisiert, citronengelbe, quadratische Täfelchen mit sphärischer Begrenzung, F. 117° unter heftiger Zers.; aus Bzl. wurde unter geringer Zers. ein Präparat vom F. 106°

erhalten. Die Verb. ist beträchtlich l. in h. Bzl. und Chlf., weniger in sd. Aceton, swl. in A., Ä., Gasolin, W. Schon bei mäßigem Erwärmen wird sie unter Entw. von N und Dunkelfärbung zers., doch konnte dabei das Tetraanisylhydrazin nicht erhalten werden. In konz.  $H_2SO_4$  l. unter heftigem Aufbrausen mit dunkelblauer Farbe. Bei der Spaltung mit 4%ig. äth. HCl in Chlf. wurde Anisazoniumchlorid, das bei der Zerlegung mit Zn-Staub und Essigsäure in A. das Anisazin lieferte, Dianisylamin und ein wl., orangegelbe, chlorhaltiger Körper, wohl das Dianisyl-dichloranisazin erhalten; beim Arbeiten in Bzl.-Lsg. fällt das primäre, aber unbeständige Salz, in dem jedenfalls die Chinolimoniumverb. vorliegt, als blauvioletter N'd. aus. Die Spaltung mit Eg. verläuft auffallend rasch, schon in der Kälte unter heftigem Aufbrausen und B. des roten Anisazoniumsalzes. Auch mit Br verläuft die Spaltung analog der des Tetratolyttetrazens. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3498—3506. 24/10. [3/10.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) BUSCH.

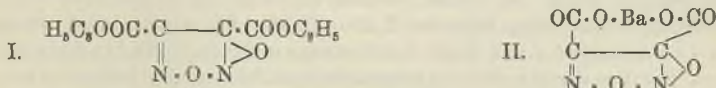
**Stefan Gambarjan**, *Die Chlorwasserstoffspaltung des Tetraphenylhydrazins*. VI. (Vgl. WIELAND und GAMBARJAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1501; C. 1906. I. 1739, und die vorhergehende Abhandlung S. 1819.) Zur Festlegung der Konstitution des bei der Spaltung von Tetraphenylhydrazin mit HCl erhaltenen p-Chloranilino-triphenylamins hat Vf. den Körper entchlort und mit dem synthetisch nach dem Verf. von GOLDBERG und NIEMEROVSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2448 u. 4541; C. 1907. II. 243 u. 1908. I. 244) dargestellten Anilino-triphenylamin identifiziert. — *p-Chloranilino-triphenylamin*,  $C_{24}H_{19}N_2Cl = (C_6H_5)_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ , B. bei der Einw. von überschüssiger äth. HCl auf Tetraphenylhydrazin in trockenem Bzl. unter Ausschluß des Luftsauerstoffs in einer  $CO_2$ -Atmosphäre neben Diphenylamin, das durch Wasserdampf übergetrieben wurde, u. sehr wenig Diphenylbenzidin; die Verb. geht im Vakuum des Kathodenlichtes bei 205—215° (0,01 mm) fast restlos über; läßt sich schwer in Krystallen erhalten, leicht durch Impfen der Rohsubstanz in alkoh. Lsg.; gut aus Methylalkohol oder PAe. umzukristallisieren, sl. in Aceton, Bzl., Essigester,  $CS_2$ ; aus A. und Ä. Krystalle, F. 77—81°; Chlorhydrat, kugelige Aggregate aus der konz. Lsg. in Ä. + äth. HCl. Aus Äthylmagnesiumbromid setzt es reichlich ein Gas in Freiheit, wie es allgemein primäre und sekundäre Amine tun. Acetylverbindung  $C_{26}H_{21}ON_2Cl$ , B. durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, aus A., krystallinisch, F. 199—200°. — Bei der Enthalo-genierung mit Na und A. entsteht das *p-Anilino-triphenylamin (Triphenyl-p-phenylendiamin)*,  $C_{24}H_{20}N_2 = (C_6H_5)_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$ ; aus Gasolin kugelige Aggregate, F. 134°. Acetylverbindung  $C_{26}H_{22}ON_2$ , B. auf dem Wasserbade, aus A., F. 184°; läßt sich durch Erhitzen mit methylalkob. Kali auf dem Wasserbade zum Anilino-triphenylamin zurückverseifen.

Synthese des p-Anilino-triphenylamins. *p-Nitrojodbenzol*, B. durch Nitrierung von Jodbenzol unter Eiskühlung mit konz.  $HNO_3 + H_2SO_4$ ; krystallisiert am besten aus Bzl. — *p-Nitrotriphenylamin*,  $C_{18}H_{14}O_2N_2$ , B. durch Kochen von Diphenylamin, p-Nitrojodbenzol, Kaliumcarbonat und Naturkupfer C in Nitrobenzollsg.; sl. in Chlf., ll. in Bzl.,  $CS_2$ , Essigester, Aceton, h. Eg., schwerer in A. u. Lg., in k. Eg. fast unl.; aus Eg. dann aus Essigester, quadratische Tafeln mit abgestumpften Ecken, F. 144°. — *p-Amino-triphenylamin*,  $C_{18}H_{16}N_2$ , B. aus p-Nitrotriphenylamin in A. + Zn-Staub und Eg. unter Kühlung; ll. in Bzl., Essigester, Aceton, l. in  $CCl_4$ , Methylalkohol, A., wl. in Lg.; über das Chlorhydrat (swl. in W., desgleichen das Sulfat) gereinigt, aus Lg. umkrystallisiert, F. 145—148°. Acetylverbindung  $C_{20}H_{18}ON_2$ , silberglänzende Blättchen, aus A., F. 195° (vgl. auch HERZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2537; C. 90. II. 744, und HÄUSSERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2762; C. 1906. II. 1488). — *Acetyl-p-anilino-triphenylamin*, B. durch Kochen von Acetyl-p-amino-triphenylamin, Jodbenzol, Kaliumcarbonat und Naturkupfer C in Nitro-



benzollsg.; hellgraue, feine Blättchen, aus A., F. 184°; identisch mit obigem Prod. aus Teträphenylhydrazin; auch die durch Verseifen erhaltene Verb. war mit dem oben beschriebenen p-Anilino-triphenylamin identisch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3597—12. 24/10. [3/10.] Straßburg. Chem. Lab. d. Univ.) BUSCH.

**Heinrich Wieland und Erwin Gmelin**, *Ein neuer Weg in die Indigogruppe* (vgl. WIELAND u. SEMPER, LIEBIGS Ann. 358. 36; C. 1908. I. 649). Vorliegende Arbeit bringt aus dem von WIELAND und SEMPER begonnenen und jetzt zum Abschluß gebrachten Untersuchungen über den PRÖPPERSchen Ester (vgl. LIEBIGS Ann. 222. 46), die demnächst veröffentlicht werden sollen, einen Abschnitt, der eine Synthese von Abkömmlingen der Indigoreihe enthält. Der Ester, für den die unsymm. Furoxanformel I. unzweideutig festgelegt wurde, läßt sich mittels Baryts zu dem Ba-Salz der Furoxandicarbonsäure II. verseifen, die mit aromatischen



Aminen unter Abspaltung von CO<sub>2</sub>, Öffnung des Furoxanringes und B. eines substituierten Amidoxims HOOC·C(:N·OH)·C(:N·OH)NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> reagiert. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid wird die zweite Carboxylgruppe losgelöst, die dabei entstehende Aldoximgruppe zum Nitrit anhydriert, und gleichzeitig tritt ein Acetylrest an den sekundären N unter B. der Substanz NC·C(:N·OH)·N(CO·CH<sub>3</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Schwefelammonium verwandelt diese in das Thioamid, das mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in das nach BAEYER leicht in Indigo oder Isatin überzuführende α-Isatoxim übergeht. Trotzdem, daß die Umsetzungen mit fast quantitativen Ausbeuten verlaufen und die Grundsubstanzen Eg, HNO<sub>3</sub> und Anilin sind, kommt eine technische Verwertung bei dem relativ langen Weg und den großen Anforderungen an Billigkeit kaum in Frage. — In der Reihe der substituierten Amine scheint die Isatoximbildung nicht so glatt vor sich zu gehen; Vf. haben die Rk. am p-Anisidin mit entsprechenden Resultaten durchgearbeitet.

*Isonitrosomalonsäureanilidoxim*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> = HOOC·C(:N·OH)·C(:N·OH)·NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, B. des Anilinsalzes C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O aus dem durch Verseifen des Furoxandicarbonesters mit Ätzbaryt erhaltenen dicarbon-sauren Ba + salzsaurem Anilin in konz., wss. Lsg. unter Schütteln bei 30—40°; zll. in A., wl. in k. W., läßt sich aus h. W. umkristallisieren, F. 133°. Durch Zusatz von 7%ig. HCl zu der Lsg. des Salzes in sd. W. wurde die freie Säure erhalten, wl. in organischen Lösungsmitteln, zers. sich teilweise beim Umkristallisieren aus h. W., über das Na-Salz gereinigt, farblose Schuppen, F. 165—166° (Zers.); gibt mit FeCl<sub>3</sub> schwarzgrüne Färbung, hat den Charakter einer starken S., die Acetate zerlegt; bei der Einw. von überschüssigem Alkali tritt unter Isonitribildung Zers. ein; das hellgelbe Bariumsalz kristallisiert in großen Drusen aus, wenn man die Lsg. der S. in Barytwasser stehen läßt; CO<sub>2</sub> wird dabei nicht abgespalten; das saure Natriumsalz C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Na, farblose Krystalle aus der alkoh. Lsg. des Anilinsalzes + der berechneten Menge Natriumacetat in A. ist wl. in A., l. in W. — *Cyan-N-acetylformanilidoxim*, C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> = NC·C(:N·OH)·N(CO·CH<sub>3</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, B. aus Isonitrosomalonsäureanilidoxim + Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade bei ca. 70°, kurzes Erwärmen auf 100° nach dem Nachlassen der CO<sub>2</sub>-Entw. u. Zers. des überschüssigen Anhydrids mit W.; große farblose Prismen, aus wenig 50%ig. A., F. 135°; wl. in k. W., ll. in A., beträchtlich in Ä.; gibt nicht mehr die FeCl<sub>3</sub>-Rk., wie das folgende Thioamid; sie bedarf also der Gruppe ·C(:N·OH)NH·B, wobei das H-Atom für die B. des farbigen Komplexsalzes (vgl. LEY u. KRAFFT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40.

697; C. 1907. I. 884) von besonderer Bedeutung zu sein scheint. — *Oxanilidoximthiamid*,  $C_6H_9ON_2S = H_2N \cdot SC \cdot C(N \cdot OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ , B. aus der vorhergehend beschriebenen Verb. mit gelbem Schwefelammonium auf dem Wasserbade; hellgelbe Kryställchen, aus verd. A., F. nicht ganz scharf 169—171°; zeigt größere Löslichkeit als der Acetylkörper, gibt die dunkelgrüne  $FeCl_3$ -Rk. der Anilidoxime. Beim Eintragen in konz.  $H_2SO_4$  bei 60°, wobei die Lsg. sukzessive dunkelbraun, bordeauxrot, und nach ca. 5 Min. violett wird, um sich dann unter reichlicher Entw. von  $SO_2$  rotbraun zu färben, geht es über in das  $\alpha$ -*Isatoxim*,  $C_8H_5O_2N_2$ , orangegelbe Nadeln, aus h. W., F. 198—200°, das die von BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 782) angegebenen Rkk. zeigte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3512—17. 24/10. [3/10.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wissensch.) BUSCH.

J. J. Blanksma, *Darstellung des 1,2,3- und des 1,2,4-Methoxy- und Äthoxy-cyanitrobenzols*. Diese vier Verb., welche auf anderem Wege schon von LOBBY DE BRUYN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 2. 210; C. 84. 119) erhalten sind, wurden aus 2,3- u. 2,4-Dinitroanisol u. aus 2,3- u. 2,4-Dinitrophenetol durch Behandlung mit alkoh.  $NH_3$ , bezw. durch partielle Reduktion mittels  $Na_2S_2$ , u. Anwendung der SANDMEYERschen Rk. gewonnen. — Erhitzt man 2,3-Dinitrophenetol,  $C_6H_5(OC_2H_5)(NO_2)_2^{2,3}$  (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 49; C. 1908. I. 726), im Rohr mit 2 Mol. alkoh.  $NH_3$  auf 150°, so entsteht 1-Äthoxy-2-amino-3-nitrobenzol,  $C_6H_5(OC_2H_5)(NH_2)(NO_2)^3$ , gelbe Krystalle aus W. vom F. 49°, die bei 3-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat liefern: farblose Krystalle aus PAe., F. 64°. Unterwirft man das Chlorhydrat des 1-Äthoxy-2-amino-3-nitrobenzols der Einw. von  $NaNO_2$ , und erwärmt man die so gewonnene Diazolsg. mit  $CuSO_4$  u. KCN, so resultiert 1-Äthoxy-2-cyan-3-nitrobenzol,  $C_6H_5(OC_2H_5)(CN)(NO_2)^3$ , farblose Blättchen, F. 136°. — Zweistündiges Erhitzen mit Methylamin in alkoh. Lsg. auf 120° verwandelt 2,3-Dinitrophenetol in 1-Äthoxy-2-methylamino-3-nitrobenzol,  $C_6H_5(OC_2H_5)(NHCH_3)(NO_2)^3$ , dunkelrote Krystalle aus A., F. 59°; mit  $HNO_3$  von der D. 1,52 behandelt, gibt dieser Körper 2-Äthoxy-4,6-dinitrophenylmethylnitramin,  $C_6H_5(OC_2H_5)_2(NO_2)_2^{4,6} \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$ , farblose Krystalle aus A., F. 79—80°.

Erhitzt man 2,3-Dinitroanisol,  $C_6H_5(OCH_3)(NO_2)_2^{2,3}$ , mit alkoh.  $NH_3$  auf 150°, so entsteht 1-Methoxy-2-amino-3-nitrobenzol,  $C_6H_5(OCH_3)(NH_2)(NO_2)^3$ , gelbe Krystalle aus verd. A. oder Bzn. vom F. 76°, die, in Essigsäureanhydrid u. etwas konz.  $H_2SO_4$ , gel., ein Acetylderivat liefern: farblose Krystalle aus verd. A., F. 128°. Auch 1-Methoxy-2-amino-3,5-dinitrobenzol,  $C_6H_3(OCH_3)(NH_2)(NO_2)_2^{3,5}$ , läßt sich mit Essigsäureanhydrid und konz.  $H_2SO_4$  acetylieren und ergibt 1-Methoxy-2-acetamino-3,5-dinitrobenzol,  $C_6H_3(OCH_3)(NH \cdot CO \cdot CH_3)(NO_2)_2^{3,5}$ , farblose Krystalle aus A., F. 202°. — Diazotiert man 1-Methoxy-2-amino-3-nitrobenzol u. behandelt mit  $CuSO_4$  u. KCN, so resultiert 1-Methoxy-2-cyan-3-nitrobenzol,  $C_6H_5(OCH_3)(CN)(NO_2)^3$ , farblose Blättchen, F. 171°. — Zweistündiges Erhitzen mit Methylamin in alkoh. Lsg. auf 120° verwandelt 2,3-Dinitroanisol in 1-Methoxy-2-methylamino-3-nitrobenzol,  $C_6H_5(OCH_3)(NHCH_3)(NO_2)^3$ , dunkelrote Nadeln, F. 58°, ll. in A.; mit  $HNO_3$  von der D. 1,52 behandelt, gibt dieser Körper 2-Methoxy-4,6-dinitrophenylmethylnitramin,  $C_6H_5(OCH_3)_2(NO_2)_2^{4,6} \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$ , F. 118°.

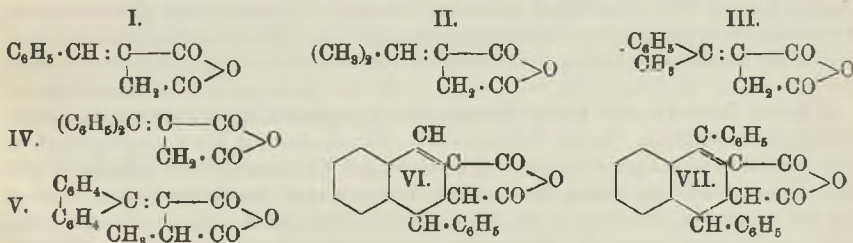
Diazotiert man das aus 2,4-Dinitrophenetol,  $C_6H_5(OC_2H_5)(NO_2)_2^{2,4}$ , durch partielle Reduktion mittels  $Na_2S_2$  oder Schwefelammonium zu gewinnende 1-Äthoxy-2-amino-4-nitrobenzol,  $C_6H_5(OC_2H_5)(NH_2)(NO_2)^4$ , und gießt die Diazolsg. in eine Lsg. von  $CuCN$ , so erhält man 1-Äthoxy-2-cyan-4-nitrobenzol,  $C_6H_5(OC_2H_5)(CN)(NO_2)^4$ , farblose Krystalle aus sd. W., F. 101°, wl. in k. W., ll. in sd. A.; ein Gemisch von  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$  nitriert diesen Körper und gibt 1-Äthoxy-2-cyan-4,6-dinitrobenzol,  $C_6H_5(OC_2H_5)(CN)(NO_2)_2^{4,6}$ , F. 72°. — 2,4-Dinitroanisol,  $C_6H_5(OCH_3)(NO_2)_2^{2,4}$ , wird durch  $Na_2S_2$  oder Ammoniumsulfid reduziert zu 1-Methoxy-2-amino-4-nitro-



benzol,  $C_6H_5(OCH_3)^2(NH_2)^2(NO_2)^4$ ; unterwirft man diese Verb. der SANDMEYERschen Rk., so erhält man *1-Methoxy-2-cyan-4-nitrobenzol*,  $C_6H_5(OCH_3)^2(CN)^2(NO_2)^4$ , farblose Krystalle aus sd. W., F. 126°, wl. in k. A., ll. in sd. A. — Nitriert man letztgenannte Verb. mit  $HNO_3$  u.  $H_2SO_4$ , so entsteht *1-Methoxy-2-cyan-4,6-dinitrobenzol*,  $C_6H_5(OCH_3)^2(CN)^2(NO_2)_4$ , farblose Krystalle aus verd. A. vom F. 71°, die durch Behandlung mit alkoh.  $NH_3$  in *4,6-Dinitro-2-cyananilin*,  $C_6H_5(NH_2)(CN)^2(NO_2)_4$ , F. 217°, übergeführt werden. (Chemisch Weekblad 5. 789—95. 31/10. Amsterdam.)

HENLE.

**Hans Stobbe**, *Farbenreaktionen bei der Hydrolyse von Säureanhydriden*. Bei der Hydrolyse einiger farbloser Säureanhydride zu den gleichfalls farblosen Dicarbonsäuresalzen treten indermediär gelbe und rote, ja selbst violette und blaue Färbungen auf; doch ist diese Erscheinung beschränkt auf ungesättigte Anhydride mit Arylresten. Z. B. gibt *Phenylitaconsäureanhydrid* (I.) mit alkoh. NaOH eine gelbe, Dimethylitaconsäureanhydrid keine Farbenreaktion. Die beiden stereoisomeren *Phenylmethylitaconsäureanhydride* (III.) und das *Diphenylitaconsäureanhydrid* (IV.) liefern, je nach den Bedingungen, gelbe und orange Zwischenprodd., das gelblichgrüne  $\gamma$ -*Diphenyl- $\alpha$ -methylitaconsäureanhydrid* (V.) ein blaues, intermediäres Prod. Ähnlich verhalten sich das *1-Phenyl-1,2-dihydronaphthalin-2,3-dicarbon säureanhydrid* (VI.) (lachsrot) und das *1,4-Diphenyl-1,2-dihydronaphthalin-2,3-dicarbon säureanhydrid* (VII.) (himbeerroth). Diese Verb. besitzen sämtlich die Atomgruppierung: Phenyl · C : C · CO · O · oder Phenylen : C : C · CO · O ; Verb., welche die Doppelbindung zwischen Aryl u. Carbonylgruppe nicht enthalten (also die Reduktionsprodd. der angeführten Anhydride), geben keinerlei Farbenreaktion. Schließlich ist noch Bedingung für das Auftreten einer solchen, daß die Doppelbindung aliphatischer Natur ist.



Vf. ist, gemeinsam mit **Hermann Reichel**, in das Studium dieser Verhältnisse eingetreten. Zunächst stellte man die Existenzbedingungen der Farbstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln fest; es wurden die verschiedenen Anhydridlösungen mit NaOH in absol. A. versetzt und die Zeiten bis zum Verschwinden der Färbung beobachtet. Für Phenylitaconsäureanhydrid ist die intermediäre Farbe in allen angewandten Lösungsmitteln (Aceton, Methyläthylketon, Methylpropylketon, Bzl., Chlf.) gelb; Temp. 18°. Aus der tabellarischen Zusammenstellung geht hervor, daß das gelbe Zwischenprod. in Ketonlag. (16—17 Sek.) beständiger ist, als in Bzl. oder Chlf. (9—10 Sek.); je mehr Keton zugesetzt wird, desto länger hält sich die Verb.; Aceton konserviert am meisten; Bzl. und Chlf. wirken entgegengesetzt. — Gleiches Verhalten zeigt das orange Zwischenprod. des Diphenylitaconsäureanhydrids. — Bei den beiden stereoisomeren Methylphenylitaconsäureanhydriden sind die gelben Zwischenprodd. so labil, daß man ihre B. in Bzl. u. Chlf. nur für einen Augenblick beobachten kann; in Ggw. von Aceton sind sie für einige Sekunden haltbar. Ähnlich konservierend wie die Ketone wirken die Alkohole;  $CCl_4$  verhält sich wie Chlf.; W. beeinträchtigt die Beständigkeit der Prodd.; Steigerung der Temp. beschleunigt den Übergang in die Salze. — Bei Verwendung von alkoh. Na-Äthylat statt NaOH ergaben sich dieselben Beobachtungen; bei

NH<sub>3</sub> und Piperidin zeigten sich die farbigen Zwischenprodd. nur in Aceton und in A. für kurze Zeit. Übergießt man Diphenylitaconsäureanhydrid mit nicht ganz wasserfreiem Piperidin, so bildet sich oberflächlich eine orange Zone, die beim Schütteln jedesmal verschwindet. Trocknes NH<sub>3</sub>, über die gepulverte Substanz geleitet, ist ohne Einw. bei +18° und bei 0°; bei -7° färbt sich das Anhydrid erst gelb, dann orange, schließlich ziegelrot; letztere Farbe bleibt bei -17° bestehen; bei Temperatursteigerung hellt sie sich langsam auf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3720-25. 7/11. [13/10.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

## Physiologische Chemie.

M. Javillier, *Über das Vorkommen und die Rolle des Zinks bei den Pflanzen.* (Vgl. Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 129; C. 1908. I. 1943.) Vf. hat eine große Anzahl von Pflanzen auf das V. von Zn untersucht und gefunden, daß das Zn in dem gleichen Maße wie das Eisen- und Manganoxyd ein gewöhnlicher Bestandteil der Pflanzenasche ist. Abgesehen von den sogenannten Galmeipflanzen u. solchen, die auf stark zinkhaltigem Boden gewachsen sind, enthalten die meisten Pflanzen nicht zu vernachlässigende Mengen von Zn. Dieses Metall findet sich in allen Organen der Phanerogamen, Pilze und Algen, vor allem in den Coniferen. — Die Ggw. von Zn in der Nährlg. ruft bei der Hefe eine bedeutende Steigerung des Wachstums hervor, in analoger, wenn auch nicht ganz so starker Weise, wie bei *Aspergillus niger*. Die Hefe ist kleinen Zinkmengen gegenüber weniger empfindlich, größeren gegenüber widerstandsfähiger, als der erwähnte Schimmelpilz. Auf das Enzym der Hefe wirkt Zink dagegen nicht ein. — Auch bei den Phanerogamen, z. B. beim Getreide, rufen sehr geringe Mengen von Zink eine Zunahme der Ausbeute an Trockengewicht hervor. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 559-65. Okt.)

DÜSTERBEHN.

Ernst Brezina und Egon Ranzi, *Zur biologischen Untersuchung des Kotes.* Vorläufige Mitteilung. Durch Injektion wss. Kotextrakte bei Kaninchen gelingt es, ein Serum zu erzeugen, das mit dem homologen Kotextrakte ein Präcipitat gibt. Die Rk. ist nicht nur streng artspezifisch, sondern auch spezifisch für Kot, insofern als die genannten Blutsera, z. B. mit dem Blutserum der homologen Tierart, keine oder nur eine schwache Rk. geben (vgl. auch FÜRSTENBERG, Berl. klin. Wchschr. 45. 56). Vf. prüften, welche Bestandteile des Kotes diese spezifische Rk. liefern. Galle, Pankreassekret, die Sekrete des Magens, Dünn- und Dickdarmes erwiesen sich antigen. Doch sind die Verss. insofern noch unvollständig, als bisher nur Kotextrakt, Dünn- und Dickdarmzellen-, Dünndarmsekret und Serumimmunsera mit den entsprechenden Präcipitogenen und mit Dickdarmsekret wechselseitig untersucht wurden. Die Antigene des Kotes und des Blutserums sind voneinander verschieden, während die untersuchten Verdauungsekrete zwischen beiden, jenen des Kotes aber näher zu stehen scheinen. Durch Kotextrakt wird das Dickdarmserum nicht völlig ausgefällt; indes war es in einem anderen Falle möglich, durch zweimaligen Zusatz von Kotextrakt ein Dünndarmsekretserum quantitativ auszufällen. Diese Tatsache spricht dafür, daß das Dünndarmsekret beim Passieren des restierenden Teiles des Darmkanals keinen Abbau hinsichtlich seines Antigengehaltes erfährt. Das Studium der Kotantigene, das von Vf. fortgesetzt wird, muß für die Diagnose von Erkrankungen des Magendarmkanals wertvolle Aufschlüsse liefern. (Wien. klin. Wchschr. 21. 1524-25. 29/10. Wien. Hygien. Inst. u. I. chirurg. Klin. d. Univ.) PROSKAUER.

Walter Hausmann, *Die sensibilisierende Wirkung tierischer Farbstoffe und*



*ihre physiologische Bedeutung.* In Fortsetzung seiner früheren Mitteilungen (S. 963) über die sensibilisierende Wrkg. pflanzlicher Farbstoffe berichtet Vf. über die analoge Wrkg. der *Galle*. Wird eine Suspension von *Galle* und Blutkörperchen der Einw. des Lichtes ausgesetzt, so tritt völlige Auflösung der letzteren ein, während die im Dunkeln gehaltene Probe unverändert bleibt. *Reines Bilirubin* ist unwirksam, ein unreines Bilirubinpräparat wirkte hämolytisch. Es ist möglich, daß durch die Reinigungsmethode von KÜSTER dem Bilirubin ein bisher unbekannter, in Methylalkohol l. fluoreszierender Farbstoff entzogen wird, der vielleicht als Träger der sensibilisierenden Wrkg. anzusehen ist. Durch die Belichtung der *Galle* werden hämolytische Stoffe nicht abgespalten, denn im direkten Sonnenlichte sehr stark belichtete *Galle* wirkte um nichts hämolytischer als unbelichtete. — Die Verss. mit Urobilin sind noch nicht abgeschlossen. Zu den stärksten Sensibilisatoren überhaupt ist das *Hämatoporphyrin* zu zählen, das ebenso wie die *Galle* und das Urobilin zu den n. Bestandteilen von Körperfl. gehört. Vf. weist auf die Beziehung dieser Erscheinung zu physiologischen und pathologischen Vorgängen hin. (Wien. klin. Wchschr. 21. 1527—29. 29/10. Wien. Physiol. Inst. d. Hochsch. f. Bodenkultur.)  
PROSKAUER.

### Analytische Chemie.

E. G. Bryant, *Platin in sogenanntem reinen Borax*. ROSE (S. 1205) hat in „reinem Borax“, wie er in Kapstadt bei analytischen Arbeiten verwandt wird, Platin nachgewiesen und glaubt, daraus schließen zu können, daß die Entdeckung von Pt in südafrikanischen Felsbildungen auf Täuschung beruhe und der Anwendung unreiner Reagenzien zuzuschreiben sei. Wenn man bedenkt, daß die verschiedensten Chemiker Pt-haltiges Gestein in dem fraglichen Bezirk aufgefunden, und daß zahlreiche Gesellschaften zur Ausbeutung desselben sich gebildet haben, so kann man der genannten Schlußfolgerung von ROSE eine ernsthafte Beachtung nicht schenken. (Chem. News 98. 210. 23/10. Port Elizabeth, Südafrika.)  
HENLE.

K. Voigt, L. Schmitz und O. Binder, *Rauchgasanalysen*. (Vgl. REINHARDT, S. 1697.) Die wechselnde Zus. ist wohl auf die relativ größere Löslichkeit der CO<sub>2</sub> in der Absperrflüssigkeit, wohl W., im Vergleich mit den übrigen Bestandteilen der Rauchgase zurückzuführen. Es muß dauernd das gleiche Absperrwasser oder Glycerin als Absperrflüssigkeit verwendet oder das Sperrwasser mit dem angesaugten Rauchgas geschüttelt oder Gas und W. durch eine Schicht von Paraffinöl getrennt werden. Das Auffangen von Sammelproben bei Rauchgasen ist nicht zweckmäßig. (Chem.-Ztg. 32. 1082. 4/11. Hannover-Wiesbaden.)  
BLOCH.

Ernst Brezina, *Über die Verwertbarkeit der Sauerstoffzehrung in der Methodik der Wasser- und Abwasseruntersuchung*. (Vgl. SPITTA, Arch. f. Hyg. 38. 160; 46. 64; C. 1900. II. 1160; 1903. I. 532; BREZINA, Arch. f. Hyg. 53. 369; C. 1906. II. 827.) Es erschiene als ein Fortschritt, wenn die KMnO<sub>4</sub>-Methode durch die Best. der O-Zehrung ergänzt werden könnte. Die letztere ist ein biologisches Verf., sie zeigt an, in welchem Tempo gewisse im Wasser enthaltene organische Stoffe je nach ihrer Konzentration durch die gleichfalls im W. vorhandenen (oder künstl. in dasselbe eingebrachten) Mikroorganismen unter O-Verbrauch zerlegt werden. Die Größe der O-Zehrung kann ferner willkürlich variiert werden, je nach der Temp., bei der man sie vor sich gehen läßt. Sie ist demnach im Gegensatz zu chemischen und bakteriologischen Untersuchungsmethoden eine Funktion dreier verschiedener Größen. O-Zehrung auf rein chemischem Wege — also in sterilem W. — findet nicht statt.

Die O-Zehrung beim Wiener Kanalwasser verlief noch bei dessen 10facher Verdünnung selbst bei niedriger Temp. ziemlich rapid, bei 1 : 1000 Verdünnung sehr langsam, doch noch merkbar rascher als im reinen Wiener Hochquellwasser. Die O-Zehrung ist bei gleicher Art der eingesäten Bakterien in verschiedenartigen Schmutzwässern total verschieden; aber auch die Art der Keime ist auf den Gang der O-Zehrung im gleichen Schmutzwasser von deutlichem Einfluß. Beziehungen zwischen der Größe der O-Zehrung und der Zahl der auf Gelatine wachsenden Keime zur Änderung dieser Keimzahl beim Stehen der Wasserproben, dem Verbräuche an  $\text{KMnO}_4$  oder zum Trockenrückstande bei  $170^\circ$  ließen sich nicht nachweisen, eher aber Beziehungen zum Glühverluste.

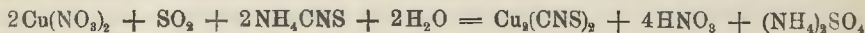
Die O-Zehrung ausgefaulten Wässer war eine geringe, während der  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch zwar deutlich, doch relativ weniger stark abgenommen hatte. Wurden sehr kleine Mengen eines ausgefaulten W. einer sterilisierten, frischen Schmutzwasserverdünnung zugesetzt, so trat eine ebenso energische O-Zehrung, wie beim frischen Abwasser in gleicher Verdünnung ein. Die zersetzten Stoffe müssen zum Teil wenigstens andere sein, als die durch die  $\text{KMnO}_4$ -Probe angezeigten. Ungünstiger waren die Erfahrungen mit der Methode bei den Verss., die O-Zehrung in dem an  $\text{N}_2\text{O}_5$  reichen, gereinigten W. einer biologischen Kläranlage zu bestimmen. Die sogenannte modifizierte WINKLERSchen Methode versagte hier ebenfalls. Weitere Verss. sind im Gange. (Wien. klin. Wchschr. 21. 1525—27. 29/10. Wien. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

**M. Emm. Pozzi-Escot, Nachweis von Kobalt in Gegenwart großer Mengen Nickel.** (Vgl. S. 98 u. 99.) Die zu untersuchende Lsg. wird auf 25—50 ccm konz. und noch h. mit einer sd., gesättigten Lsg. von 50 g Ammoniummolybdat versetzt; man schüttelt, läßt erkalten, filtriert vom grünlichen Ni-Nd. ab, fügt zu dem bei Ggw. von Co meist schon rosa gefärbten Filtrat überschüssige konz. NaOH und etwas Ammoniumpersulfat oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinzu und erhitzt zum Sieden, wodurch das Co als braunes Oxyd niedergeschlagen wird. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 390—91. 15/10.)

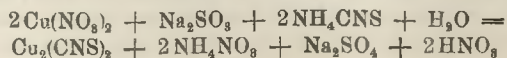
HENLE.

**O. Kuhn, Bemerkungen zur Kupfertitration nach Volhard.** Liegt das Cu als Nitrat in Lsg. vor, so wird nach dem VOLHARDSchen Verfahren regelmäßig zu wenig gefunden, da sich Kupferrhodanür in freier  $\text{HNO}_3$  nicht unerheblich auflöst. Um das Abrauchen der Nitratlsg. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu vermeiden, verd. Vf. die beim Auflösen der Cu-Legierung mit  $\text{HNO}_3$  erhaltene Lsg. auf etwa 50 ccm, fügt  $\text{NH}_3$  bis zur eben bleibenden Trübung und dann die ausreichende Menge  $\text{SO}_2$  zu, erhitzt zum Kochen u. fällt mit der Rhodanlsg. Nach der Gleichung:



wird hierbei eine dem angewandten Cu äquivalente Menge  $\text{HNO}_3$  in Freiheit gesetzt. Deshalb wird wieder mit  $\text{NH}_3$  neutralisiert und dann nur so viel verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugesetzt, daß eben ein deutlicher Geruch nach  $\text{SO}_2$  auftritt. Die so vorbereitete Fl. ist dann weiter nach VOLHARD zu behandeln. Das Filtrat vom Nd. scheidet mit  $\text{H}_2\text{S}$  keine wägbaren Mengen  $\text{CuS}$  mehr ab.

Die Arbeitsweise THEODORS (S. 1291), bei der durch den Zusatz von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  im Überschusse die Neutralisierung der frei gewordenen starken SS. stattfindet, steht nicht im Widerspruche zu der vom Vf. vorgeschlagenen. Es ist aber zu beachten, daß, wenn die bei der Reduktion mittels  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  nach der Gleichung:





entstehende  $\text{HNO}_3$  durch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  neutralisiert werden soll, das Doppelte der nach vorstehender Gleichung nötigen Menge  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zugesetzt werden muß. (Chem.-Ztg. 32. 1056—57. 28/10. Turin)  
RÜHLE.

**J. Fiehe, Über die Erkennung und Unterscheidung von Kunsthonigen und Naturhonigen und Ermittlung von Rohrzucker und seinen Zersetzungsprodukten.** Milchzucker, Maltose, Galaktose und Dextrose geben die Rk. mit Resorcinsalzsäure (vgl. Vf. S. 906) nicht, wohl aber Rohrzucker. Auch als 0,2—0,4 g Rohrzucker oder Milchzucker mit 1% ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhitzt wurden entstand nur bei ersterem die Rk. Dextrose u. Galaktose erweisen sich demnach in Übereinstimmung mit den bisherigen Beobachtungen auch hierbei als widerstandsfähiger als die Fructose. Hierauf läßt sich ein *Nachweis geringer Mengen Rohrzucker in Milch* gründen: es werden 10 ccm Milch mit wenig  $\text{HCl}$  oder verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erwärmt, filtriert u. die wss. Fl. mit Ä. ausgezogen; der Rückstand der äth. Lsg. gibt bei Ggw. von Rohrzucker die Rk. Das Verf. kann ferner dienen zum *Nachweise künstlichen Invertzuckers*, anscheinend auch zum *Nachweise von Zersetzungsprod. des Zuckers in alkoh. Getränken und Essig*.

Neuerdings schiebt Vf. in Gläschen von 9 cm Länge u. 4 mm Breite den nicht zu verd. Ätherauszug auf die Rosorcinsalzsäure; an der Berührungsfläche beider Lsgg. tritt dann gegebenenfalls die Rk. auf. Stark gelb gefärbte Naturhonige werden durch Schütteln ihrer wss. Lsg. mit Talk fast völlig entfärbt. (Chem.-Ztg. 32. 1045—46. 24/10. Straßburg)  
RÜHLE.

**Hans Kreis, Über Wurstuntersuchungen.** (Vortrag auf der Versammlung des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker am 2. u. 3. Oktober in Aarau.) Die *Best. des W. in Würsten* durch Trocknen ist nur bei Verwendung von wenig Substanz (10 g) ausführbar; infolgedessen müssen die erhaltenen Ergebnisse wegen der Ungleichartigkeit der Wurstmasse ungleichmäßig ausfallen. Ein Mischen der ganzen Wurstmasse vor Entnahme der Proben zur Unters. ist aber gerade bei „nassen“ Würsten nicht gut ausführbar, da hierbei Verluste an W. eintreten können. Deshalb bestimmt Vf. das W. nach HOFFMANN (S. 1538) durch Abdestillieren von 50 g Wurst mit im ganzen 200 ccm Xylol. Als Meßgefäß dient eine gewöhnliche Bürette. Der Rückstand im Kolben, der hart u. krümelig geworden ist, dient zur *Fettbest.*; hierzu wird er 5mal mit Bzl. ausgekocht; die Benzollsgg. werden auf 200 ccm aufgefüllt, 20 ccm davon verdunstet, danach im Glycerinbad auf 150° im Luftstrom erhitzt u. gewogen. Der entfettete Rückstand wird gleichfalls im Glycerinbade getrocknet u. gewogen.

Da indes die Wasserbest. nach dem Destillationsverf. wegen der langsamen Trennung der Schichten in der Bürette sehr langwierig ist, benutzt Vf. dieses Verf. nur dazu, schnell eine größere Menge wasserfreier Wurstmasse zu erhalten, in der der Fettgehalt und die Menge des wasser- und fettfreien Rückstandes bestimmt wird; der Wassergehalt wird wieder indirekt durch Trocknen bestimmt, und zwar hat sich herausgestellt, daß ein langes (10stdg.) Trocknen im Wassertrockenschrank bei 100° zu genügen scheint, den weitaus größten Teil des W. auszutreiben; bis zur Gewichtskonstanz ist dann im SOXHLETSchen Trockenofen zu trocknen. Ein 3stdg. Trocknen bei 105°, wie es das „Schweizerische Lebensmittelbuch“ vorschreibt, genügt keinesfalls. Mit gut durchgemischter Wurstmasse nach vorstehendem Verf. ausgeführte Kontrollbestat. zeigten befriedigende Übereinstimmung. Bei Kontrollbestat. mit je 2 Wursthälften wurden Unterschiede bis zu 2% im Wassergehalte festgestellt, die aber nicht auf das Verf., sondern auf die Ungleichmäßigkeit der Wurstmasse zurückzuführen sind.

Da von zwei Würsten mit dem gleichen Wassergehalte die fettreichere den

größeren Wasserzusatz erhalten haben muß, so ist künftig bei der Beurteilung des Wassergehaltes der Fettgehalt der Wurst mit zu berücksichtigen. Vf. empfiehlt deshalb den Wassergehalt der fettfreien Wurstmasse zur Beurteilung heranzuziehen und glaubt, hierfür bis auf weiteres als Grenzzahl den Wert 75 für die Verhältnisse in der Schweiz aufstellen zu dürfen. Die Grenzzahl 60 des „Schweizerischen Lebensmittelbuches“ für den Prozentgehalt der Wurstmasse an W. ist fallen zu lassen. Z. B. hat eine Wurst, die 57,3% W., 26,4% Fett und 16,3% fett- und wasserfreien Rückstand enthielt, einen größeren Wasserzusatz erhalten als eine Wurst mit 61,6% W., 18,8% Fett und 19,6% fett- und wasserfreiem Rückstand; denn für erstere berechnet sich der Gehalt der fettfreien Wurstmasse an W. in % zu 77,9, für letztere zu 75,9. Ferner zeigt Vf. an Hand einiger Analysen, wie sich der Wasser- u. Fettgehalt in den einzelnen Abschnitten der Wurstbereitung ändert. (Chem.-Ztg. 32. 1042—45. 24/10. Basel.) RÜHLE.

Edmund Stiasny, *Über eine Gerbstoffreaktion und ihre Anwendungen.* (Vortrag in der Sitzung der österr.-ung. Sektion des I. V. L. I. C. am 13/6. 1908.) Bereitet früher (Der Gerber 1905. 186 u. Collegium 1906. 396; C. 1906. II. 1887) hat Vf. gezeigt, daß beim Kochen einer Gerbstofflösung mit Formaldehyd u. HCl Protocatechugerbstoffe vollständig gefällt werden, Pyrogallolgerbstoffe dagegen gar nicht oder bei Ggw. von Gallussäure oder Tannin nur teilweise. Zur Ausführung der Reaktion werden 50 ccm der auf Analysenstärke gebrachten Lsgg. im Erlenmeyerkolben mit etwa 10 ccm Formaldehyd (40%ig.) und etwa 10 ccm HCl (1:1) am Rückflußkühler 10 Min. gekocht und nach dem Abkühlen filtriert. Im Filtrate wird mit Leimlsg. (1—2 Tropfen NaCl-haltiger Gelatinelsg.) u. mit Eisenalaun auf Gerbstoff geprüft. Zu letzterer Rk. dient etwa 1 ccm Eisenalaunlsg. und ein Zusatz von etwa 5 g festen Natriumacetats; bei Ggw. von Pyrogallolgerbstoffen entsteht eine blaue oder violette Färbung. Vf. betont ausdrücklich, daß die Rk. nur qualitativen Wert habe. Quantitative Bestst. von Protocatechugerbstoffen sind aus dem Grunde nicht möglich als gerbstoffähnliche Nichtgerbstoffe durch Formaldehyd und HCl auch gefällt werden.

Eine Anwendung der Formalinrk. ist 1. der qualitative Nachweis eines Pyrogallolgerbstoffs neben einem Protocatechugerbstoff, z. B. der Zusatz von Myrobalanen zu Quebracho- u. Mimosextrakt (das Filtrat gibt mit Eisenalaun und Na-Acetat Blaufärbung, während die Fl. bei reinem Quebrachosextrakt farblos bleibt); es lassen sich noch 5% Myrobalanen erkennen; bei steigendem Gehalte daran läßt die zunehmende Stärke der Blaufärbung des Filtrats eine grobe Schätzung der Höhe des Zusatzes zu. — 2. Eine quantitative Trennung solcher Gemische ist nicht ausführbar, da neben Nichtgerbstoffen stets auch größere Anteile von Pyrogallolgerbstoffen mitgefällt werden. — 3. Die Rk. läßt ferner erkennen, ob aus einem Gemisch eines Protocatechu- mit einem Pyrogallolgerbstoff ersterer oder letzterer schneller und reichlicher von der Haut aufgenommen wird (nach Verss. mit Gross). Zu dem Zwecke ist der Gesamtrückstand und die Menge der Formalinfällung (in % des Gesamtrückstandes angegeben) der Gerbrühe vor der Gerbung zu bestimmen und dies während des Gerbens von Zeit zu Zeit zu wiederholen. Die Abnahme bzw. Zunahme der Prozentzahlen der Formalinfällung würde auf eine Bevorzugung des Protocatechu-, bzw. des Pyrogallolgerbstoffs durch die Blöße schließen lassen. — 4. In ähnlicher Weise ist auch nach Neuner angestellten Verss. die Verschiedenheit des Dialysiervermögens der einzelnen Bestandteile solcher Gemische nachzuweisen. — 5. Bei einfachen Phenolen und Phenolcarbonsäuren wurde die Fällbarkeit durch Methylierung verringert oder aufgehoben. Die Folgerung, daß die Nichtfällbarkeit der Pyrogallolgerbstoffe durch methylierte Hydroxyle verursacht werde, konnte nicht bestätigt werden, da diese auch nach Entmethylierung mittels



HJ die Formalinfällung nicht geben. (Vers. mit Gödel.) Vgl. auch S. 458. 651. 1296. 1298. (Der Gerber 1908; Collegium 1908. 419—20. 24/10. 422—27. 31/10.) RÜHLE.

## Technische Chemie.

C. Zahn, *Versuche über die Reinigungsmöglichkeit von Stärkefabrikabwässern durch das biologische Verfahren.* Das geprüfte Kartoffelstärkeabwasser konnte durch das künstliche biologische Verf., und zwar durch das Füllverf., befriedigend gereinigt werden, und zwar am besten durch feine Schlacke und Sand. Eisenhaltige Materialien (Schlacke) allein nehmen dem W. nur ausnahmsweise seine Fäulnisfähigkeit; eisenfreies Material ist bei der Herst. biologischer Körper zur Reinigung der untersuchten Abwasserart dem eisenhaltigen vorzuziehen. Der bei der biologischen Behandlung von Kartoffelstärkeabwässern analytisch nachgewiesene Reinigungseffekt gibt noch kein sicheres Bild hinsichtlich der Fäulnisfähigkeit der gereinigten Abwässer. Bei einer Abnahme z. B. der im Abwasser gel. organischen Stoffe um 80% u. mehr faulten Abflüsse aus den biologischen Körpern noch nach. Die bei der Prüfung der Reinigungsmöglichkeit von Kartoffelstärkeabwässern durch das biologische Verf. erlangten Ergebnisse mahnen zur Vorsicht in der Anwendung dieses Verf. für gewerbliche Abwässer, bezw. in der Übertragung der bei normalen städtischen Abwässern hinsichtlich der Anwendung des Verf. geltenden Anschauungen auf jene Abwässer. (Mitt. K. Prüfungs-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeset. Heft 10. 42—74. Nov. Berlin. K. Prüfungsanst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeset.) PROSKAUER.

Isidore Bay, *Industrielle Darstellung von Wasserstoff mit Hilfe von Wassergas.* Das durch Zers. von  $H_2O$  mit Kohle gewonnene Wassergas enthält im Durchschnitt etwa 45 Vol.-% H, 45%  $CO$ , 7%  $CO_2$  und 3% N. Zur Befreiung desselben von dem seiner Toxizität wegen gefährlichen Kohlenoxyd sind neuerdings in Frankreich 3 verschiedene Verf. patentiert worden; eins beruht auf der reduzierenden Wrkg. von  $C_2Ca$ , welches im Sinne der Gleichung:



mit dem Gasgemisch reagiert; das zweite beruht auf den Gesetzen der Endosmose; das dritte Verf. verwendet  $Fe_2O_3$ , welches  $CO$  zu  $CO_2$  oxydiert:



Das in zweckmäßiger Weise gereinigte Gas enthält etwa 85% H und hat dem Wassergas gegenüber noch den Vorzug geringerer Dichte und eines höheren Heizvermögens. (Moniteur scient. [4] 22. II. 727—30. November.) HENLE.

Ludwig Weil, *Über Backpulver.* Vf. bespricht die jetzigen Verhältnisse der Backpulverindustrie in nahrungsmittelgesetzlicher Beziehung und bemerkt, daß bei den Backpulvern des Handels sich große Unterschiede finden im Gehalt an As, Pb,  $H_2SO_4$ , Ba, Sr, und daß in diesem Punkte eine größere Gleichförmigkeit anzustreben sei. (Pharmaz. Ztg. 53. 840. 21/10. Straßburg i. E.) HEIDUSCHKA.

G. Gianoli, *Beitrag zur Kenntnis der Eigenschaften der Seide von Bombyx mori.* Die Vers. erstreckten sich auf Seiden von chinesischen Kokons gekreuzter Rassen, von gelben toskanischen Kokons, solcher von Saloniki, Adrianopel, griechischer, kaukasischer, turkestanischer und persischer Abkunft. Durch Behandlung mit verd.  $H_2SO_4$  und KOH lassen sich weitergehende Unterschiede zwischen den untersuchten

Mustern nicht feststellen; dagegen zeigten sich beträchtliche Differenzen hinsichtlich der Aufnahme metallischer Beizen. *Zinnchlorid* eignet sich besser als Salze des Fe, Al und A, weil es konstantere Zahlen liefert, in die Faser besser eindringt, weil sich ferner das Bad in Berührung mit Seide nicht trübt und die Aufnahme in konz. Lag. vor sich geht. Bengal- und Cantonseide zeigten die kleinste Affinität für Zinnoxidhydrat. Möglicherweise hängt die Aufnahmefähigkeit für Zinnbeize mit der Ggw. von mehr oder weniger Kalkseife auf der Faser zusammen. Behandlung der Rohseiden mit Ca-Salzen befördert die Aufnahme der Beize. (Revue Générale des Matières colorantes 12. 103. April; Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2267—70. 30/10. [13/5].) HÖHN.

Ph. Schumann, *Ergebnisse von Beleuchtungsmessungen*. Prüfung verschiedener Arten von Hängegasglühlicht zur Außenbeleuchtung auf Wirksamkeit im Vergleich zu stehendem Gasglühlicht, sowie einige Angaben über Messungen von Hängegasglühlicht zur Innenbeleuchtung. (Journ. für Gasbeleuchtung 51. 998—1000. 24/10. München.) RÜHLE.

M. C. Lamb, *Der Verfall des Leders unter dem Einflusse der Verbrennungsgase von Leuchtgas*. Durch die Verss. sollte insbesondere der Verfall von Buchbinderleder näher untersucht werden.

Die Ergebnisse der Verss., wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, sind, daß 1. mineralgegerbtes Leder (Alaun und Chrom) bei sorgfältiger Herstellung sehr widerstandsfähig ist, und daß insbesondere Chromleder dem vegetabilisch gegerbten Leder im Hinblick auf den Zweck der Unterr. sehr überlegen ist. — 2. Tanninbeizen vermindern die Widerstandsfähigkeit der unter 1. genannten Leder. — 3. Von den vegetabilisch gegerbten Ledern sind diejenigen am geeignetsten, die mit solchen Gerbmitteln gegerbt wurden, die Pyrogallolgerbstoffe enthalten; von diesen wieder sind Algarobilla und Sumach am vorteilhaftesten. — 4. Saure Farbstoffe müssen unter Verwendung einer organischen (flüchtigen) S. angewendet werden;  $H_2SO_4$  wirkt schnell zerstörend. — 5. Werden basische Farbstoffe verwendet, so empfiehlt es sich, das Fixieren zu unterlassen. — 6. Den besten Schutz gegen zerstörende Einwirkungen bietet von den untersuchten Zurichtemitteln Schellack, danach Albumin. (Journal of the Society of Dyers and Colourists 24. No. 6. Juni (1908); Collegium 1908 400—4. 10/10. 405—12. 17/10. 417—18. 24/10. Bermondsey. Lederfärberei-Lab. der Lederhändler-Vereinigung. HEROLDS Inst.) RÜHLE.

## Patente.

Kl. 28a. Nr. 203585 vom 2/11. 1907. [28/10. 1908].

R. Weillbier, Hannover, *Verfahren zur Herstellung von Leder aus sogenannten Goldschlägerhäutchen*. Um ein dauernd weichbleibendes, biegsames Leder, welches in erster Linie für *Orgelpfeifen* Verwendung finden soll und daher aus der Luft keine Feuchtigkeit anziehen und auch von Mäusen und anderem Ungeziefer nicht angefressen werden darf, aus *Darmhäuten*, sogen. *Goldschlägerhäutchen*, zu erhalten, behandelt man diese nun mit einer Auflösung von *Eisenvitriol*, *Salpeter*, *Schwefelsäure* und *Pikrinsäure* in W.

Kl. 28a. Nr. 203648 vom 6/3. 1906. [29/10. 1908].

Alexander Kumpfmiller, Hemer, Westf., *Verfahren zur Entfernung der*



*schwefligen Säure und Ausscheidung des Calciumsulfits aus Sulfitcelluloseablaugen im Vakuum.* Man hat bereits versucht, durch Anwendung eines Vakuums die schweflige S. aus den *Sulfitcelluloseablaugen* zu entfernen, und damit gleichzeitig das Calciumsulfid zum Ausfallen zu bringen, doch dauert diese Operation, bei welcher erwärmt werden muß, bei der Einw. des Vakuums auf die größeren Flüssigkeitsmengen zulange, so daß trotz Anwendung des Vakuums Veränderungen der Lauge und sonstige nachteilige Veränderungen (Verminderung der Klebkraft, bezw. Gerbkraft der aus der Lauge zu gewinnenden *Kleb-,* bezw. *Gerbstoffe*) derselben eintreten. Zur Vermeidung dieser Übelstände wird nach dem vorliegenden Verf. die Lauge in einem Behälter schwach erhitzt u. dann, ohne daß vorher filtriert zu werden braucht, kontinuierlich oder intermittierend in einen Raum eingespritzt, in welchem ein starkes Vakuum herrscht. Dadurch werden die kleinen Mengen der Lauge fast momentan von der schwefligen S. befreit, so daß ebenso plötzlich das gesamte, durch die schweflige S. in Lsg. gehaltene Calciumsulfid zur Ausscheidung gelangt.

**Kl. 29<sup>b</sup>. Nr. 203255** vom 29/10. 1907. [16/10. 1908].

**Louis Henry Raw**, London, *Verfahren zur Behandlung von Ramie und anderem Fasergut.* Um aus *Ramie* u. dgl. eine geschmeidigere, feinere u. verfilzbare Faser zu erhalten, wird nun das Rohmaterial (Ramiefasern auf dem Stengel oder als braunes *Bandgras* oder *Chinanessel*) vor oder nach seiner mechanischen Behandlung längere Zeit in *Erde* eingebettet.

**Kl. 29<sup>b</sup>. Nr. 203649** vom 1/2. 1907. [28/10. 1908].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanm. ist die Priorität der franz. Patentaum. vom 6/7. 1906 gewährt.)

**Société pour la fabrication en Italie de la soie artificielle par le procédé de Chardonnat**, Paris, *Verfahren zur Wiedergewinnung des Gemisches von Alkohol und Äther, das in den aus Kollodium durch Verspinnen an der Luft hergestellten künstlichen Gespinnsten enthalten ist.* Das Auswaschen des *Ätheralkoholgemisches* aus den auf Spulen aufgewickelten Fäden durch Berieseln mit W. erfordert geraume Zeit u. ergibt infolge dessen nur eine sehr verd. Ätheralkohollsg.; eine konzentrierte Lsg. bei völliger Auswaschung der Fäden wird nun in kurzer Zeit dadurch erhalten, daß die Gebilde beim Aufspulen mit reinem W. oder mit W. gewaschen werden, in dem ein *Kalium-, Magnesium-* oder ein anderes *Metallsalz* gelöst ist.

**Kl. 29<sup>b</sup>. Nr. 203820** vom 14/12. 1907. [2/11. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 170051 vom 3/8. 1904.)

**Friedrich Todtenhaupt**, Harburg, Elbe, *Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden.* Nach Patent 170051 werden aus alkalischen Caseinlösungen durch Fällen mit SS. künstliche Fäden verschiedener Stärke als Ersatz für Naturseide und Naturhaare hergestellt. Diese alkal. Caseinlösungen enthalten aber ziemlich viel Wasser, infolgedessen sind auch die daraus hergestellten Fäden ebenfalls sehr wasserhaltig und kleben beim Trocknen fest aneinander, ein Übelstand, der nur bei Beobachtung besonderer Vorsicht vermieden werden kann. Dies soll nun in einfacher Weise dadurch bewirkt werden, daß man, an Stelle der alkal. wss.-alkoh. Caseinlösungen, welche dickflüssig sind und sich daher sehr gut verspinnen lassen, zur Herst. der Fäden verwendet, welche sich nun bündelweise vereinigen und ohne aneinander zu kleben auf den Walzen trocknen lassen.

**Kl. 30<sup>b</sup>. Nr. 203555** vom 17/3. 1908. [22/10. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 185330 vom 24/2. 1906.)

**J. D. Riedel**, Akt. Ges., Berlin, *Abänderung des durch Patent 185330 ge-*

schützten Verfahrens zur Herstellung mit Sandelholzöl und mit Copaivabalsam klar mischbarer Kawawurzelextrakte. Nach Pat. 185330 werden mit Sandelholzöl u. mit Copaivabalsam klar mischbare Kawawurzelextrakte durch Ausziehen der Kawawurzel mit hochprozentigem A. erhalten. Es hat sich nun ergeben, daß der therapeutisch wirksame Bestandteil des nach dem Hauptpatent hergestellten Extraktes dessen in Ä. l. Anteil ist, während der darin unlösliche Teil aus therapeutisch unwirksamen Stoffen, wie *Methystizin*, *Pseudomethystizin*, *Yan gonin*, *Glykosiden*, einer amorphen *Pflanzensäure* und sonstigen indifferenten Pflanzenstoffen besteht. Man zieht daher nun das aus der Kawawurzel mittels hochprozentigen A. erhaltene Extrakt mit Ä. aus, trennt die Lsg. von dem ungelöst gebliebenen und verdunstet den Ä. Den Rückstand löst man in Sandelholzöl u. dgl. Mit dieser Lsg. füllt man die Kapseln. Ihr Inhalt bleibt klar u. greift die Kapselwandungen nicht an.

**Kl. 32a. Nr. 203712** vom 8/2. 1905. [24/10. 1908].

**H. Mehner, Steglitz, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Quarzglas.** Zur Erhitzung des Schmelzgutes wird die mittels *Brennspiegeln* gesammelte Strahlung eines elektrischen Lichtbogens benutzt, u. zwar wird die Quarzglasschmelze zwecks *Läuterung* in einem abgeschlossenen Raum unter erhöhtem Gasdruck bis zur Dünflüssigkeit erhitzt, wodurch dem Verdampfen der Schmelze entgegengearbeitet wird. Auch kann die Entfernung des Schmelzgutes von dem heizenden Brennpunkte so geregelt werden, daß das Schmelzgut nicht zur Verdampfung gelangt. Zur Beseitigung des doch etwa entstehenden *Quarznebels* wird ein Gasstrom, welcher aus Flammgasen hergestellt wird, von oben nach unten durch den Herdraum geführt. Um die Arbeiter vor der ungeheuren Strahlung der Quarzgegenstände, die im Ofenraum selbst erzeugt werden müssen, und vor dem intensiven Licht zu schützen, werden die Schaulöcher aus Quarzglas mit innerem, durchscheinendem Metallspiegelbelag hergestellt, so daß man die weißglühenden Arbeitsgegenstände in sehr gedämpftem Licht, aber noch deutlich und scharf sieht.

**Kl. 34i. Nr. 203402** vom 13/2. 1907. [22/10. 1908].

**Albert Lang, Karlsruhe, Verfahren zum Erwärmen von Nahrungsmitteln, unter Anwendung der Reaktionswärme, die bei der Vereinigung von Metallpulvern mit Sauerstoff-, bzw. Schwefelträgern entsteht.** Das neue Verf. bezweckt, hintereinander zur Erwärmung von Nahrungsmitteln, z. B. von Konserven, zwei verschiedene Wärmegrade, d. h. zunächst einen niedrigeren u. dann einen höheren zu erzeugen, von denen der erstere die Konserve anwärmen und verflüssigen, der zweite dieselbe erst richtig erhitzen soll, so daß ein Anbrennen der Speise, das bei sofortiger Anwendung der höheren Temp. sicher erfolgen würde, vermieden wird. Zu dem Zwecke werden zwei *Metallpulver* von verschiedener Entzündungstemperatur und Wärmetönung, z. B. *Eisen-* u. *Aluminiumpulver*, mit ein und derselben Menge eines *Sauerstoff-*, bzw. *Schwefelträgers* durch mehrfache Entzündung von jeweils höherer Temp. nacheinander in demselben Gemenge zur Rk. gebracht. Entzündet man also das Eisenpulver-Aluminium-Sauerstoffträger-Oxydgemisch mit einem Streichholz, so entzündet sich nur das Eisenpulver-Oxydgemisch, das Eisen verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs des beigemengten Oxyds, ohne daß sich Aluminium an der Rk. beteiligt. Bringt man in der M. eine Zündvorrichtung an, welche eine so hohe Entzündungtemp. entwickelt, als zur Entzündung eines Aluminium-Oxydgemisches nötig ist (etwa 2000°), z. B. ein Stückchen *Magnesium*, so wird nunmehr das Aluminium auf Kosten des Sauerstoffs des gebildeten Eisenoxyds verbrannt; es wird also der Sauerstoffträger zweimal ausgesetzt und zweimal Wärme frei. In analoger Weise verlaufen die Rkk. bei Anwendung von *Zink- + Aluminiumpulvern*.



Kl. 39b. Nr. 202720 vom 28/12. 1907. [13/10. 1908].

**Bruno Zelinski**, München, *Verfahren zur Herstellung von celluloidähnlichen Massen*. Als gänzlicher oder teilweiser *Campherersatz* bei der Herst. von celluloidähnlichen MM. aus *Nitro-* oder *Acetylcellulose* sollen nun diejenigen Körper verwendet werden, welche aus *ungesättigten cyclischen Ketonen* (Bestandteilen äth. Öle) oder künstlich dargestellten *Cyclohexenonen* einerseits u. *organischen Magnesiumverbindungen*, z. B. *Benzyl-* oder *Naphthylmagnesiumhalogeniden* andererseits entstehen. Diese Gruppen von neuen Körpern sind, wenn auch teilweise von flüssigem Aggregatzustand, in ausgezeichneter Weise in stande, Nitrocellulose, bezw. Acetylcellulose zu gelatinieren und ein transparentes, biegsames, dabei hartes *Celluloid* zu liefern. Vorteile der neuen Gelatinierungsmittel gegenüber dem Campher sind: kaum wahrnehmbarer Geruch, äußerst geringe Flüchtigkeit u. größte Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln. Die Beständigkeit der neuen Celluloidmassen gegen Wärme ist größer als die des Campher-celluloids, der Zers.-Punkt liegt weit höher. Von den neuen Campherersatzmitteln werden besonders geeignet genannt: *Benzylidihydrocarvon*,  $Kp_{20}$  204—206°, F. 69°. Das Oxim schmilzt bei 138°. —  $\alpha$ -*Naphthylidihydrocarvon*,  $Kp_{34}$  230—233°. Stellt bei gewöhnlicher Temp. ein dickflüssiges Öl dar; F. etwa 15°. Das Oxim ist flüssig. — *Benzylidihydropulegon*,  $Kp_{25}$  210—215°. Erstarrt im Kältemisch glasig. Das Oxim ist flüssig.

Kl. 39b. Nr. 202849 vom 31/1. 1907. [14/10. 1908].

**William Hamilton Brownlow**, Brockville, Kanada, *Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes unter Verwendung von Leim, Melasse und Glycerin*. Dieser *Kautschukersatz* besteht aus der bekannten Mischung von *Leim*, *Melasse* und *Glycerin*, welcher jedoch eine geringe Menge *Teer* zugesetzt ist, durch den die M. eine zähe, biegsame und vollkommen gummiartige Beschaffenheit erhält. Dieser *Kautschukersatz* läßt sich vor allen Dingen sehr vorteilhaft zum Füllen von Luftreifen verwenden.

Kl. 39b. Nr. 202850 vom 5/3. 1907. [14/10. 1908].

**Basler Chemische Fabrik**, Basel, *Verfahren zur Regenerierung von Kautschuk*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß während gewöhnlicher Ä. nur wenig Kautschuk löst, die über 100° sd. Äther ein hervorragendes Lösungsvermögen für Kautschuk besitzen, ohne auf letztere selbst verändert einzuwirken, u. zwar lösen sowohl über 100° sd. Äther der Fettreihe, als auch Äther der heterocyclischen u. der aromatischen Reihe Kautschuk beim Erhitzen auf 100—130° mit der größten Leichtigkeit. Bei Ausföhrung des Verf. werden die durch Behandlung von zerkleinertem *Kautschukabfall* mit genannten Äthern bei ca. 100° erhaltenen Lsgg. mit mehr von dem gleichen Lösungsmittel oder mit niedrig sd. KW-stoffen verd. u. in verschlossenen App. filtriert. Die klare Kautschuklsg. wird dann von dem Lösungsmittel durch Dest. auf dem Wasserbade oder in einem auf 130° erwärmten Ölbad im Vakuum zum größten Teil befreit, die hierbei nicht überdestillierenden hochsd. Äther werden aus der Kautschuklsg. mittels A. ausgewaschen. Zum Schluß wird die Kautschukmasse zweckmäßig mit A. oder Aceton digeriert. Als geeignet etc. nennt die Patentschrift: *Isoamyläther*, *Anisol*,  $\beta$ -*Naphtholäther*, *Guajacol*, außerdem Ä. der einwertigen (z. B. *Kresoläther* etc.), als auch der mehrwertigen *Phenole* (*Resorcinäther*, *Pyrogalloläther* etc), ferner *saure Äther* (*Resorcinmonoäther*, *Pyrogalloldiäther*), ferner *aromatische Äther mit ungesättigten Seitenketten* (*Safrol*, *Isosafrol*, *Eugenoläther*), die *Benzyläther*, *Xyloläther* sowie die rein aromatischen Äther, wie *Diphenyläther*, ebenso die Äther der heterocyclischen Reihe, z. B. *Borneoläthyläther*, die verschiedenen *Äther der Naphthalinreihe* etc.

Kl. 40 a. Nr. 202768 vom 6/9. 1905. [17/10. 1908].

**Metal Process Company**, New-York, *Verfahren zur Trennung von Metallen mit verschiedenen Schmelzpunkten unter Ausschluß der Luft in einem mit Schleudereinrichtung versehenen Ofen, sowie Ofen zur Ausführung des Verfahrens.* Um Metalle von verschiedenem F., z. B. das Lötmedium von verbrauchten Konservendbüchsen unter Ausschluß der Luft zu trennen, werden nun die Abgase der Heizungsanordnung durch die Einlaßöffnung für die zu trennenden Metalle abgeführt, während in der Siebtrommel die geschmolzenen Metalle von den ungeschmolzenen abgeschleudert werden, und letztere entweder durch den Nachschub, bezw. die fortwährende neue Zufuhr oder durch schräg gelagerte, rotierende gezahnte Scheiben dauernd aus der Trommel nach oben gehoben und nach der mit Wasserabschluß versehenen Auslaßöffnung für dieselben geführt werden. Durch diese eigenartige Anordnung des Ofens wird ein ununterbrochener Betrieb bei völligem Luftausschluß ermöglicht.

Kl. 40 a. Nr. 203149 vom 21/2. 1907. [19/10. 1908].

**Zinkgewinnungs-Gesellschaft m. b. H.**, Berlin, *Verfahren zur Entzinkung von zink- und eisenhaltigen Stoffen durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure und nachfolgendem Auslaugen.* Um nach diesem Verf. arme Zinkcarbonaterze u. Abfälle und Rückstände von der Aufbereitung solcher Erze zu verarbeiten, werden diese Erze vor dem Auslaugen mit verd. Schwefelsäure mit einer zum Sulfatisieren des Gesamtgehaltes an sulfatisierbaren Metallen genügenden Menge konz. Schwefelsäure im Flammofen erhitzt, wobei die Temp. bis zur Zers. des gebildeten Eisensulfats zu Eisenoxyd gesteigert wird, wobei ferner, wenn Cadmium vorhanden ist, auch dieses in basisches Sulfat umgewandelt. Die schwefelhaltigen Röstgase können in bekannter Weise auf Schwefelsäure verarbeitet werden. Das abgekühlte Röstprod. wird mit verd. Schwefelsäure ausgelaugt. Hierbei gehen die basischen Sulfate des Zinks und gegebenenfalls Cadmiums unter Umbildung zu gewöhnlichen Sulfaten in Lsg., während das Eisenoxyd als Rückstand hinterbleibt. Dieser wird fein vermahlen und nach dem Trocknen als Eisenrot verwertet. Die erhaltene Sulfatlauge wird in bekannter Weise weiter verarbeitet.

Kl. 40 a. Nr. 203315 vom 27/6. 1906. [21/10. 1908].

**Thomas James Heskett**, Brunswick (Victoria, Austr.), *Verfahren zur Gewinnung von Metallen aus Sulfiden und sulfidischen Mischerzen.* Zur Gewinnung von Metallen aus Sulfiden oder sulfidischen Mischerzen führt man die Sulfide oder die nach dem Herunterschmelzen der Mischerze im Schachtofen entstandenen gereinigten Sulfide ununterbrochen im geschmolzenen Zustande einer Oxydationskammer zu, in der sich die nicht oxydationsfähigen, schwerflüchtigen Metalle am Boden der Kammer ansammeln, während die leichter flüchtigen Oxyde der oxydationsfähigen Metalle zusammen mit schwefliger S. in eine Reduktionskammer abgeführt und dort durch Reduktionsmittel zu Metall reduziert werden, wobei wiederum die weniger flüchtigen Metalle sich am Boden der Reduktionskammer ansammeln, während die flüchtigeren Metalle in eine Kondensationsanlage übertreten, wo sie je nach ihrem Verflüchtigungsvermögen der Reihe nach kondensiert werden

Kl. 40 a. Nr. 203518 vom 28/10. 1906. [26/10. 1908].

**Emile Vuigner**, Paris, *Verfahren zur Gewinnung des Zinks und des Bleies aus schwefelzinkreichem Bleiglanz und dergleichen.* Bei der üblichen Verwendung von Eisen als Niederschlagsmetall bei der sogenannten Niederschlagsarbeit, mittels welcher aus Schwefelblei Blei durch Eisen niedergeschlagen wird, bildet sich infolge unvollständiger Zers. des Schwefelbleies der schwer zu verarbeitende „Bleistein“; außerdem werden große Mengen eines fremden Metalles, nämlich Eisen, in das Erz



eingeführt, was die Gewinnung der Begleitmetalle Zink, Kupfer, Gold u. Silber in reinem Zustande erschwert. Diese Übelstände sollen nun dadurch vermieden werden, daß als *Niederschlagsmetall* ein in dem Erz schon von Natur aus enthaltenes Metall, nämlich das *Zink*, verwendet wird, welches zwar auf das Schwefelblei, in der für eisenhaltige Zuschläge bekannten Art u. Weise angewandt, nur wenig einwirkt, sich mit diesem aber glatt umsetzt, wenn das unter Zusatz von Flußmitteln, insbesondere von *Alkali-* u. *Erdalkalihaloidsalzen* geschmolzene Erz mit Zink versetzt. Das als Niederschlagsmetall zu verwendende Zink kann man aber auch erst während der Niederschlagsarbeit entstehen lassen, wenn man z. B. an Stelle von Zinkmetall dem geschmolzenen Erz ein Gemenge von Zinkoxyd mit einem Reduktionsmittel, z. B. Kohle, zusetzt. An Stelle dieses kann man aber auch das zu verarbeitende, jedoch vorher abgeröstete Erz selbst verwenden, da es nach der Röstung Blei- u. Zinkoxyd enthält. Röstet man daher einen Teil des Erzes ab u. vermenget es unter Zusatz eines Reduktionsmittels, z. B. Kohle, mit ungeröstetem Erz, so wird aus dem Zinkoxyd Zink gebildet, u. setzt sich dasselbe im status nascendi mit dem Schwefelblei noch energischer um als fertiges, metallisches Zink. Das Bleioxyd hingegen setzt sich bei den hier vorliegenden Verhältnissen mit dem Schwefelblei unter B. von metallischem Blei und von schwefeliger S. um. Enthält das Erz Edelmetalle, so legieren sich diese mit dem frei werdenden metallischen Blei und können aus ihren Legierungen mit Leichtigkeit abgeschieden werden. Das in dem Erz etwa enthaltene Schwefelkupfer bleibt mit dem Zink in dem Ofen zurück u. ist von diesem mit Leichtigkeit zu trennen.

Kl. 40 a. Nr. 203628 vom 21/10. 1906. [26/10. 1908].

Henry Livingstone Sulman, London, *Verfahren zur Herstellung von Zinkoxyd durch Auslaugen von Erzen mit schwefliger Säure*. Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß man auf beliebige Weise hergestelltes *Zinkbisulfit* unter Verwendung eines Teiles von aus dem Prozesse selbst gewonnenen Zinkoxyds in Monosulfit nach folgender Formel verwandelt:  $ZnH_2(SO_3)_2 + ZnO = 2ZnSO_3 + H_2O$ . Diese Rk. geht namentlich dann glatt vor sich, wenn man sie in einer *Röhrenmühle* oder in einem sonstigen App. durchführt, in welchem eine Zermahlung des Gemisches vor sich geht, so daß das scheinbar auf die Bisulfitlag. zunächst ganz einflußlose Zinkoxyd, das sich mit einer dünnen Schicht Zinkmonosulfit überzieht, dem Bisulfit stets neue Teile seiner Oberfläche darbieten muß. Das Bisulfit wird in beliebiger Weise, beispielsweise in der bekannten Weise, dadurch hergestellt, daß man die aufzuarbeitenden Zinkerze, Zinkverbö, Zinkrückstände u. dgl. gegebenenfalls nach vorhergehendem Röstprozeß mit schwefliger S. behandelt. Die Verwandlung des Monosulfits in *Zinkoxyd* geschieht durch Erhitzen. Die hierbei entstehende schweflige S. wird zum Auflösen neuer Zinkerze benutzt. Dieses Verf. eignet sich auch zur Behandlung von Blei- und Zinkkonzentraten, welche als Prodd. verschiedener Trennungsverff. erhalten werden, und dient zu einer äußerst gründlichen *Trennung des Zinks von Blei und Silber*.

Kl. 40 a. Nr. 204004 vom 15/9. 1907. [4/11. 1908].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der franz. Patentanmeldung vom 18/9. 1906 gewährt.)

Henri Herrenschildt, Paris, *Verfahren zur Abscheidung von Metallen und Nichtmetallen aus ihren natürlichen und künstlichen Verbindungen im Schmelzprozeß*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß das *Bor*, wenn es auch nur in geringer Menge im Schmelzbade zugegen, imstande ist, eine vollkommene Trennung der abgeschiedenen Elemente zu bewirken, bezw. zu verhindern, daß sie sich teilweise wieder vereinigen oder mit Kohle verbinden. Am zweckmäßigsten wird das Bor

in den Schmelzprozeß eingeführt, indem man Borsäure als solche oder ein borsaures Salz, wie Borax u. dgl., mit der zur Reduktion nötigen Kohlenmenge mischt und dieses Gemenge in den zu behandelnden Rohstoff, z. B. eisenhaltiges *Zinners*, phosphorhaltiges *Eisenerz*, *Bleiglanz*, *Bauxit* (Verarbeitung auf *reine Tonerde* unter Abscheidung des Eisens und der Kieselsäure als *Ferrosilicium*), *Quarz* (Gewinnung reinen *Siliciums*), einträgt, der seinerseits, z. B. als Sauerstoffverb., ebenfalls mit der zur Reduktion nötigen Kohlenmenge versetzt worden ist. Das ganze Gemenge wird nun derjenigen Temp. unterworfen, z. B. im elektrischen Ofen, die zur Überführung in den flüssigen Zustand notwendig ist. Durch die Wrkg. der Wärme und gegebenenfalls der Kohle auf den zu behandelnden Rohstoff werden die Metalle und Nichtmetalle in Freiheit gesetzt und gelöst, wobei das zugleich freigemachte Bor seine trennende Wrkg. auf die gel. Metalle und Nichtmetalle ausübt. Es ist selbstverständlich, daß man die Zerlegung der Erze vornehmen kann, wie man will, d. h. daß man die Kohlenmenge nur so abzumessen braucht, daß zuerst die leichter reduzierbaren Metalle abgeschieden werden.

**Kl. 40b. Nr. 203557** vom 14/7. 1906. [24/10. 1908].

**Frederick William Fletcher**, Helpston, Engl., und **Lionel William John Digby**, Haycock, Engl., *Metallegierung für Hufbeschläge*. Zur Herst. von Beschlägen (Platten oder Hufbeschlägen) insbesondere für *Rennpferde* wird nun eine Legierung aus *Aluminium*, *Kanonenmetall*, vorzugsweise leicht fl., z. B. aus 10 Tln. Kupfer, 1 Tl. Zinn und  $\frac{1}{4}$  Tl. Zink und *Weißmetall*, bestehend aus einer Legierung von 6 Tln. Zinn mit 1 Tl. Kupfer unter Zusatz einer solchen von 6 Tln. Zinn mit 1 Tl. Antimon, in ungefähr folgendem Verhältnis: 30 Gewichtsteile Aluminium, 1 Gewichtsteil Kanonenbronze,  $\frac{1}{4}$  Gewichtsteil Weißmetall verwendet.

**Kl. 40c. Nr. 203519** vom 4/4. 1906. [29/10. 1908].

**Adolphe Jean Marie Thiro**t, Bourges, Cher, und **Louis Anguste Mage** dit **Nouguer**, Verdun (Meuse, Frankr.), *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Zinn*. Zwecks Darst. von *reinem Zinn* als fest zusammenhängendem u. anhaftendem Nd. unter Verwendung einer außerhalb des elektrolytischen Bades gewonnenen Zinnlauge und uul. Anode wird nun eine in bekannter Weise hergestellte und mit *Natriumsulfid* unter Vermeidung eines als Sulfid in Lsg. verbleibenden Überschusses gereinigte *Natriumstannaitlösung* bei mindestens 80° und einer Stromdichte von 300—400 Amp. auf den Quadratmeter Anodenfläche der Elektrolyse unterworfen.

**Kl. 42i. Nr. 202917** vom 26/6. 1907. [13/10. 1908].

**Rudolf Michel**, Bruckhausen a. Rh., *Verfahren zur Heizwertbestimmung brennbarer Gase*. Bekanntlich ergibt sich der Heizwert eines ständig gekühlten Gases aus der Gleichung:  $H = \frac{W}{G} (t_0 - t_n)$ , wo  $G$  die in einer gewissen Zeit verbrennende Brennstoffmenge,  $W$  die in derselben Zeit durchfließende Kühlmenge u.  $t_n$  bzw.  $t_0$  die Kühlmittelzufuß-, bzw. -abfußtemp. bedeutet. Um nun in einfacher Weise den Heizwert ohne jedesmalige Rechnung direkt zu ermitteln, wird nach der vorliegenden Erfindung das Prod.  $W (t_0 - t_n)$  konstant erhalten, so daß sich aus der an einem Gasmesser angezeigten Brennstoffmenge  $G$  der Heizwert ergibt. Zu diesem Zwecke wird durch Verbrennen eines Gases eine bestimmte Wärmemenge erzeugt, in einem Gascalorimeter festgehalten und die Menge des Gases, die zur Erzeugung dieser Wärmemenge notwendig ist, gemessen. Um nun eine bestimmte Wärmemenge in dem Gascalorimeter zu erzeugen, muß sowohl der Wasser- oder Flüssigkeitszufuß als auch die Temp. des einfließenden und abfließenden  $W$ . konstant er-



halten werden. Die Menge des zufließenden W. wird durch eine konstante Druckhöhe und gleiche Eintrittsöffnung und die Temp. des ein- und ausfließenden W. in an sich bekannter Weise durch Thermoregulatoren konstant erhalten. Da also die durchfließende Wassermenge in gleichen Zeiten konstant ist, und die Ein- u. Austritttemp. konstant erhalten werden, so werden im Calorimeter in gleichen Zeiten gleiche Wärmemengen aufgenommen, u. die Messung der Menge des diese Wärmemenge liefernden Gases erfolgt durch Beobachtung des Gasmessers. Die bei der Verbrennung des Gases abgegebene Wärmemenge ist demnach umgekehrt proportional dem in einer bestimmten Zeit verbrauchten Gase. Die Bestimmung des Heizwertes geschieht demnach nach Einstellung der durchfließenden Wassermenge und der Temp. durch Ablesung des Gasmessers, indem dieser in einer bestimmten Zeit verbrauchten Gasmenge entsprechende Heizwerte zukommen. Z. B. der Durchgang des W. beträgt 40 l pro Stunde, die Eingangstemp. ist  $10^{\circ}$  u. die Ausgangstemperatur  $25^{\circ}$ , mithin die stündlich aufgenommene Wärmemenge:  $(25-10) \cdot 40 = 600$  W.-E. Ist die am Gasmesser abgelesene verbrauchte Gasmenge = 120 l pro Stunde, so ist der Heizwert pro 1 cbm des Gases =  $\frac{600}{120} \cdot 1000 = 5000$  W.-E., bei

130 l stündlichem Gaskonsum wäre der Heizwert pro 1 cbm dann =  $\frac{600}{130} \cdot 1000 = 4616$  W.-E.

**Kl. 42i. Nr. 203041** vom 25/4. 1907. [15/10. 1908].

**Otto Berg**, Göttingen, *Quecksilberluftpumpe*. Die Neuerung bezieht sich auf Quecksilberluftpumpen derjenigen bekannten Art, bei welcher eine in einem Gefäß unter Quecksilberabschluß stehende Tauchglocke vorgesehen ist, die ein die Öffnung und Schließung selbsttätig bei der Bewegung der Glocke bewirkendes Druckventil besitzt. Das Wesentliche dieser Neuerung beruht darin, daß die Saugleitung, das Druckventil und die Tauchglocke zentrisch ineinander geschachtelt sind, und daß der mit dem Druckventil verbundene Teil der Saugleitung abgedichtet verschiebbar ist. Durch diese Anordnung wird eine für die Bewegung günstige Massenverteilung und eine sichere Führung für das Auslaßventil der Tauchglocke erreicht, das direkt auf oder in dem Endrohr der Saugleitung gleitet.

**Kl. 48c. Nr. 203773** vom 30/6. 1907. [27/10. 1908].

**Rickmann & Rappe**, G. m. b. H., Kalk b. Köln, *Verfahren zur Herstellung getrübler Emails unter Verwendung von Cerverbindungen*. Bei dem Einschmelzen der opaken Glasflüsse nach Pat. 99165 (vgl. C. 99. I. 79), welche die opake Eigenschaft einem Zusatz von Cerfluorid oder Cersilicofluorid verdanken, geht durch das Verschmelzen die trübende Wrkg. leicht verloren, indem die genannten Cerverb. zu einem klaren Glase aufgelöst werden. Dieser Übelstand soll nun durch Anwendung von *Ceroxyd* oder solchen Cerverb., welche in der Glühhitze in Oxyd übergehen, z. B. *Cercarbonat*, vermieden werden. Diese Verb. werden mit dem fertig geschmolzenen Email, ähnlich wie Zinkoxyd, vermahlen und dann auf Blech eingebrannt. Auf diese Weise ist das Oxyd nur eine kurze Zeit der Hitze ausgesetzt, u. die trübende Wrkg. bleibt bestehen. Das erhaltene Email zeigt prachtvollen Glanz und starke Deckung, während ein mit Cerfluorid auf diese Weise hergestelltes Email vollständig matt aussehen u. eine raue, blasige Oberfläche zeigen würde. Statt reinen Ceroxyds läßt sich auch ein Gemenge der verschiedenen Ceritoxye (*Ceriterden*) verwenden, wie solche hauptsächlich als *Nebenprod. bei der Herst. von Thoriumnitrat* gewonnen werden. Je höher der Cergehalt dieses Gemenges ist, desto weißer ist das damit hergestellte Email.

**Kl. 55b. Nr. 203230** vom 3/1. 1907. [15/10. 1908].

**Carl G. Schwalbe**, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung von weißem Holzschliff aus gedämpftem oder gekochtem Holz*. Um aus *Braunholzschliff* ein dem *Weißschliff* in der hellen Farbe gleichkommendes Prod. durch Dämpfen, bezw. Auskochen zu erhalten, werden diese Maßnahmen nun unter möglichster *Vermeidung von Luftsauerstoff*, event. unter Zuführung von *Reduktionsmitteln*, wie *Sulfiten, Bisulfiten u. Schwefelnatrium*, durch Tränken des Holzes mit Lsgg. dieser Salze, vorgenommen. Dabei kann man das Holz im Vakuum entlüften u. mit luftfreiem Dampf dämpfen; auch kann man dem Tränken u. Dämpfen ein Auskochen mit W. folgen lassen.

**Kl. 57b. Nr. 203373** vom 31/1. 1908. [22/10. 1908].

**Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering)**, Berlin, *Hart kopierende Silbersalzpapiere*. Beim Gebrauch der nach Pat. 85121 (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. R. 377) durch Zusatz von Ferricyansalzen, Chromaten und Chromsäure zu den Silberkopierpapierpräparationen erhaltenen *hart kopierenden photographischen Papieren* haben sich infolge ihrer gelbbraunen Farbe Schwierigkeiten herausgestellt, die nun dadurch vermieden werden sollen, daß den betreffenden Emulsionen *Vanadinsäuren, vanadinsäure Salze* oder *komplexe Verb. der Vanadinsäuren*, wie z. B. *Phosphorvanadinsäure, Arsenvanadinsäure*, in geringer Menge zugesetzt werden, wodurch farblose Papiere erhalten werden.

**Kl. 76a. Nr. 201256** vom 11/11. 1905. [13/10. 1908].

**Georges Malard**, Tourcoing, Frankreich, *Vorrichtung zum Entschweißen von Rohwolle in einem ununterbrochenen Arbeitsgange*. Diese Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß die zu entschweißende Wolle durch einen Zuführungstrichter auf eine etwa 45° zur Horizontalen geneigte, geradlinig verlaufende Rinne mit durchlöcherter Boden befördert und während ihres, durch ihr Eigengewicht bewirkten Herabgleitens auf der Rinne in bekannter Weise nacheinander durch verschiedene konz. Waschl., die auch wieder gesondert aufgefangen u. abgeführt werden, berieselt wird.

**Kl. 78c. Nr. 203190** vom 26/1. 1907. [23/10. 1908].

**Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Aktien-Gesellschaft**, Berlin, *Füllmassen für Granaten und Minen, sowie rauchschwache Schießpulver und Sprengstoffe für den Gruben- und Bergwerksbetrieb*. Diese Füllmassen etc. bestehen aus *nitrierten Dialkyloxamiden*, z. B. *Dinitrodimethyloxamid, Dinitrodiäthylloxamid* und ähnlichen, welche zweckmäßig erhalten werden, wenn man die Dialkyloxamide bei Temp. von 15° mit Salpeterschwefelsäure behandelt, aus welcher S. sie sich meist als reinweiße Pulver ausscheiden. Die *Dinitrodialkyloxamide* sind gegen Schlag außerordentlich unempfindlich, entwickeln dagegen bei der üblichen Prüfung im Bleizylinder eine große Kraft und lösen sich in vielen organischen Fl. auf. Im Ölbad langsam erhitzt, verpufft z. B. das Dinitrodimethyloxamid nicht bei Temp. unter 200° wie andere Salpetersäureester der aliphatischen KW-stoffe, sondern sublimiert, ohne rote Dämpfe zu entwickeln. Sie sind daher ganz besonders geeignet zur Herst. von *Füllmassen für Granaten und Minen*, sowie zur Herst. von *Schießpulvern und Sprengstoffen für den Bergbau*. Setzt man z. B. 5% Dinitrodimethyloxamid den *Nitroglycerin- und Nitrocellulosepulvern* zu, so zeigt das erhaltene Prod. vollkommene Stabilität. Die Verbrennungsgeschwindigkeit u. Verbrennungstemp. wird vermindert und dadurch eine Erniedrigung des Druckes im Rohr bewirkt.



**Kl. 78c. Nr. 203377** vom 10/2. 1906. [24/10. 1908].

**Gaston Chandon de Briailles**, Paris, *Verfahren zum Nitrieren von Cellulose*. Bei dem neuen Verf. zum Nitrieren von Cellulose wird der zur Erzielung eines bestimmten Stickstoffgehalts der Nitrocellulose u. eines Prod. von möglichst gleicher Beschaffenheit geeignete Konzentrationsgrad der Nitriersäure, sowie eine zweckentsprechende Temperatur der S. während der ganzen, sich über mehrere Stunden erstreckenden Dauer des Nitrierens dadurch nach Möglichkeit aufrechterhalten, daß durch das Säuregemisch während der Nitrierung ein elektrischer Strom von etwa 3—4 Volt Spannung hindurchgeleitet wird. Durch die Wrkg. des elektrischen Stromes wird das aus der Cellulose ausscheidende W. sofort zersetzt, so daß einerseits eine Verdünnung der Nitriersäure, andererseits eine schädliche übermäßige Wärmeentw., die durch das in die S. eintretende W. entstehen würde, verhindert wird. Die fortwährend stattfindende Konzentration der zur Verwendung kommenden SS. gestattet, sich fast unbegrenzt immer derselben SS. zu bedienen, ausgenommen den bei Entstehung der Nitrocellulose abgehenden Teil, den man nur nötig hat, bei jedem neuen Nitrierprozeß durch frische S. zu ersetzen.

**Kl. 78c. Nr. 203714** vom 15/12. 1904. [24/10. 1908].

**Louis Lheure**, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Chloratsprengstoffen*. *Chloratsprengstoffe*, welche nur aus dem Sauerstoffträger u. Paraffin bestehen, sind bekannt; das neue, durch Einfachheit u. Billigkeit ausgezeichnete Verf. bezweckt die Herst. eines solchen Sprengstoffs feiner Körnung, der infolge seiner geringen Dichte zu Patronen komprimiert werden kann u. trotz größter Sprengkraft nicht explosiv ist, d. h. nur durch einen entsprechenden Quecksilberzünder zur Explosion gebracht werden kann. Das Verf. besteht darin, daß das Chlorat zunächst fein gepulvert und dann in das geschmolzene Paraffin eingetragen wird, worauf die M. nach dem Erstarren zerkleinert und durch ein Sieb gedrückt wird, wodurch ein granuliertes Prod. entsteht. Die auf diese Weise hergestellten Chloratsprengstoffe entzünden sich bei Berührung mit einem rotglühenden Eisen an freier Luft nicht, brennen im Feuer lebhaft, jedoch ohne Explosionserscheinung; auch durch heftigen Schlag kann die Explosion sich niemals der ganzen Masse mitteilen. Lediglich mittels knallsauren Quecksilbers ist die Explosion an freier Luft eine vollständige.

**Kl. 89c. Nr. 203191** vom 28/8. 1906. [21/10. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 194046 vom 13/12. 1905; vgl. C. 1908. I. 1125.)

**Hermann Claassen**, Dormagen, *Verfahren zur Wiedergewinnung der Abfallwässer der Diffusion*. Das Verf. des Hauptpat. wird nun derart verbessert, daß die durch wiederholte Zurückführung der Abfallwässer in die Diffusionsbatterie absetzbar gewordenen Schnitzerteilchen nicht nur aus dem letzten Diffuseur, sondern aus allen Diffuseuren nacheinander derart zu den Klärapparaten gebracht werden, daß die Fl., die sich beim langsamen Durchfließen der betreffenden Ablaufwässer durch den Sammelbehälter mit diesen absetzbaren Schnitzerteilchen angereichert hat, stetig am Boden des Sammelbehälters in ungefähr gleichen Mengen wie bei dem Verf. des Hauptpat. abgezogen wird, während die noch nicht absetzbare Schnitzerteilchen enthaltende, darüber stehende Fl. so lange in die Diffusionsbatterie zurückgeführt wird, bis auch diese Teilchen absetzbar geworden sind.

**Kl. 89i. Nr. 203306** vom 20/6. 1907. [30/10. 1908].

**John Augustus Just**, Syracuse, V. St. A., *Verfahren zur Gewinnung von reiner Milchzuckerlösung oder von reiner Milchsäure aus unreinen Lösungen*. Molke enthält gewöhnlich etwa  $\frac{1}{3}\%$  Fett, außerdem  $\frac{1}{4}$ —1% Proteinstoffe, welche teils aus

Casein, teils aus geronnenem Milcheiweiß bestehen. Milcheiweiß hat die Neigung, sich beim Gerinnen als eine Art von Schlamm abzusetzen, welcher sich schwer abfiltrieren oder auf andere Weise mechanisch abscheiden läßt. Beim Eindampfen von Molke zur Herst. von Milchezucker haften die feinen Fettkügelchen und die Proteinstoffe an den erzeugten Krystallen u. geben ihnen beim Aufbewahren einen unangenehmen Geruch und eine Mißfärbung. Wenn man solche Krystalle in W. löst, gehen auch die Verunreinigungen in das W. über und setzen sich beim Eindampfen wieder an den Milchezuckerkrystallen fest. Wenn man den Milchezucker durch A. oder dgl. fällt, werden die in der Milch vorhandenen Fremdstoffe, z. B. das Milcheiweiß, ebenfalls gefällt und verunreinigen den gewonnenen Milchezucker. Um nun aus Molke einen reinen Milchezucker oder anderer reiner Prodd. geeignete reine Milchezuckerlösung zu gewinnen, wird die unreine Lsg. (z. B. *Molke*, *Magermilch*, Lsgg. des *Rohmilchezuckers* des Handels) zunächst mit einem absorptionsfähigen Mittel, z. B. *Kieselgur*, *Talk*, *Asbest* oder *Knochenkohle* zwecks B. einer rahmartigen Paste gemischt, die M. getrocknet, mit einem Lösungsmittel für Milchezucker ausgelaugt, und die so erhaltene reine Milchezuckerlsg. entweder für sich verwendet oder durch Vergärenlassen mit geeigneten Gärungsregern in Milchsäure übergeführt. Dabei wird die Mischung von absorptionsfähigem Material und roher Milchezuckerlsg. so rasch getrocknet, daß eine möglichst gleichförmige Verteilung des Milchezuckers in der M. erhalten bleibt, und die B. größer Milchezuckerkrystalle vermieden wird. Man kann dies in der Weise erreichen, daß man den Brei in dünner Schicht auf die Oberfläche einer mit Dampf beheizten rotierenden Trommel laufen läßt u. die Breischicht nach erfolgtem Trocknen durch ein Messer abschabt.

### Bibliographie.

- Kotte, E.**, Lehrbuch der Chemie. Lehrgang auf moderner Grundlage nach methodischen Grundsätzen. (2 Teile.) Teil I: Einführung in die Chemie. Dresden 1908. gr. 8. VIII und 205 SS. mit 117 Figuren. Leinenband. Mark 3.
- Lauber, E.**, Praktisches Handbuch des Zeugdrucks. Supplementband II: Jahresbericht über die Fortschritte des Zeugdrucks u. verwandter Industrien, herausgegeben von A. SANSONE. Jahrgang I (etwa 12 Lieferungen). Liefg. 2. Leipzig 1908. gr. 8. SS. 33—64 mit Mustern u. Figuren. Jede Liefg. Mark 2.
- Minet, A.**, L'Electrochimie. Productions électrolytiques des composés chimiques. 2. édition. Paris 1908. 8. 176 pg. av. 30 figures. Mark 2.
- Les Fours Electriques et leurs applications. 2. édition, entièrement refondue. Paris 1908. 12. 168 pg. av. 61 Figures. Mark 2.
- Schmid, J. F.**, Das Photographieren. Ratgeber für Amateure u. Fachphotographen. 2., neu bearbeitete und vermehrte Auflage von B. Herget. Wien 1909. 8. 471 SS. mit 1 farbigen Tafel und 123 Figuren. Mark 6.
- Séverin, J.**, Toute la Chimie Minérale par l'électricité. Paris 1908. gr. in-8. 800 pg. av. 66 figures. Mark 21.
- Wright, H.**, Hevea brasiliensis or Pará Rubber, its Botany, Cultivation, Chemistry and Diseases. 3. edition. Colombo 1908. roy. 8. XVII and 204 pg. with 89 plates. cloth. Mark 12,50.