

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 22.

27. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

C. H. Wind, *Eine Ableitung des Entropiegesetzes*. Nach Erklärung einiger fundamentaler Begriffe und Benennungen und nach Mitteilung fundamentaler Erfahrungen u. Hypothesen werden mehrere Kompensationstheorien bewiesen u. aus ihnen das Entropiegesetz in folgender Fassung abgeleitet: 1. Eine mögliche Veränderung, auf welche eine Entropieverminderung des ganzen dabei in Betracht kommenden Systems folgt, ist eine nicht selbständig mögliche. 2. Ist eine Veränderung indifferent, dann ist die Entropie des ganzen Systems, das bei der Veränderung in Betracht kommt, in dem ursprünglichen u. dem neuen Zustand gleich. 3. Soll in einem System in Anbetracht einer bestimmten Veränderung Gleichgewicht bestehen, dann ist dazu nötig, daß auf die betrachtete Veränderung keine Entropieveränderung des ganzen bei der Veränderung in Betracht kommenden Systems folgt. Die Einzelheiten der Ableitung dieser Sätze, sowie der Folgerungen aus ihnen müssen im Original nachgelesen werden. (Chemisch Weekblad 4. 599—620. 21/9. [30/7.] Utrecht.)

LEIMBACH.

A. Sella, *Zu einer Notiz der Herren Battelli und Stefanini: „Beziehung zwischen dem osmotischen Druck und der Oberflächenspannung“*. BATTELLI und STEFANINI haben (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 11; C. 1907. I. 1299) durch eine einfache Versuchsanordnung die theoretisch begründete Behauptung, daß Lsgg. mit gleicher Oberflächenspannung isosmotisch sein müssen, demonstriert. Der Vf. zeigt, daß ihre Ausführungen inkorrekt sind. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 384—85. 15/9.*)

W. A. ROTH-Greifswald.

Lavoro Amaduzzi, *Entladungspotentiale bei Gegenwart von Diaphragmen*. Nach den herrschenden Ansichten geht dem Funken eine unsichtbare Konvektion von wachsender Intensität voraus. Der Vf. untersucht, ob sich das Entladungspotential ändert, wenn man durch Diaphragmen (Glimmerscheiben mit verschiedenen großen Löchern) diese Vorarbeit für den Funken erschwert. Durch diese Widerstände wird das Entladungspotential erhöht. Die Endresultate haben nur physikalisches Interesse. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 393—400. 15/9. Bologna. Phys. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Adolf Sieverts, *Zur Kenntnis der Okklusion und Diffusion von Gasen durch Metalle*. Um über einen vermuteten Zusammenhang zwischen Okklusion und Diffusion von Gasen Klarheit zu gewinnen, unternimmt Vf. gemeinsam mit Paul Beckmann I. Versuche über Okklusion. Wasserstoff wird in einem Quarzkölbchen in Berührung mit Metallen gebracht und die okkludierte Menge aus der Volumenabnahme bestimmt. Das Quarzkölbchen wird in einem elektrischen Ofen auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Für die Diffusion des Wasserstoffs durch den heißen Quarz wird eine entsprechende Korrektur angebracht und bei jeder Versuchsreihe ein blinder Versuch mit Stickstoff ausgeführt. 1. Kupfer und

Wasserstoff. Reiner Kupferdraht absorbiert von 400° ab geringe, mit steigender Temperatur wachsende Mengen H. Er hält beim Erkalten 0,05 Volumina H_2 zurück, die beim Erhitzen im Vakuum abgegeben werden. Versuche mit reduziertem Kupfer im Verbrennungsrohr ergeben wenig übereinstimmende Resultate: Es scheint, daß Kupferpulver nach dem Erhitzen und Abkühlen in H_2 0,5–0,8 Volumina des Gases zurückhält. Die Ansicht LEDUCS (C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 1254; C. 1903. II. 95), daß sich dabei Kupferhydrüre bilden, ist falsch. — 2. *Eisen und Wasserstoff.* 0,4 mm starker, weicher Eisendraht absorbiert von 400° an mit der Temperatur wachsende Mengen H_2 ; bei 900° ist ein Knickpunkt in der entsprechenden Kurve, von da ab wird die Zunahme der Absorption mit der Temperatur größer. Frischeisen u. reduziertes Eisen absorbieren bis 800° kaum meßbare Mengen H_2 ; bei 900° u. darüber wird mehr Wasserstoff absorbiert, als beim Erkalten zurückerhalten wird, und das „verlorene“ Gas läßt sich dem Metall auch durch Erhitzen im Vakuum nicht entziehen. Es scheint, daß der H_2 hier durch eine chemische Rk. verschwindet. Vf. glaubt mit HEYN (Ztschr. f. physik. Ch. 58. 760; C. 1907. I. 1486), im Gegensatz zu RICHARDS u. BEHR (Ztschr. f. physik. Ch. 58. 301; C. 1907. I. 1175), daß das Eisen in der H_2 -Atmosphäre den Wasserstoff direkt aufnimmt. — 3. *Eisen und Stickstoff.* N wird von Eisendraht oberhalb 900° langsam absorbiert, aber beim Erhitzen im Vakuum nicht abgegeben. Reduziertes Eisenpulver nimmt von 900° an Stickstoff auf; steigt die Temperatur weiter, so nimmt die absorbierte Menge N_2 ab. Vf. erklärt dieses Verhalten so, daß er annimmt, daß nur das γ -Eisen Wasserstoff zu lösen vermag, so daß erst beim Umwandlungspunkt 900° des β -Eisens in die γ -Modifikation die Absorption beginnt. — 4. *Nickel und Wasserstoff.* Die Absorption beginnt schon bei 200° , nimmt mit der Temperatur zu und beträgt bei 1000° 1 Volumen. — 5. *Kobalt und Wasserstoff.* Die Absorption wird bei 700° meßbar, sie wird bei 1000° 0,4 Volumina. Beim Erkalten halten die Metalle Co u. Ni nur Spuren von H zurück. Die Verss. wurden mit dem aus den Oxyden reduzierten Metall vorgenommen. Daß STRENTZ u. andere für Co und Ni viel höhere Werte finden (bis 150 Volumina), ist entweder auf irgendeine besonders feine Verteilung des Metalls zurückzuführen, oder aber es haben die erwähnten Forscher nicht berücksichtigt, daß Co beharrlich Wasserdampf zurückhält. — 6. Verss. mit *Silber und Wasserstoff* und *Silber und Sauerstoff* geben keine klaren Resultate. — 7. *Platin-Draht* vermag von 600° ab Spuren von *Wasserstoff* zu absorbieren; weitere Erhöhung der Temperatur bis 1000° hat nur geringen Einfluß.

II. Versuche über Diffusion. Ein evakuiertes Rohr aus dem zu untersuchenden Metall, das mit einem Manometer kommuniziert, befindet sich in einem elektrisch geheizten Porzellanrohr, durch das das Gas streicht. Die Druckzunahme im Manometer mißt die Diffusion. In allen Fällen nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Temperatur rasch zu. — *Kupfer und Wasserstoff.* Während das gewöhnliche Cu des Handels durch Erhitzen in H_2 brüchig wird, wird ein Rohr aus reinem Elektrolytkupfer nicht angegriffen. Die Diffusion beginnt bei 640° . — *Eisen und Wasserstoff.* Die Diffusion durch ein Rohr aus nicht härtbarem Fe beginnt bei 300° . *Stickstoff* u. *Kohlenoxyd* scheinen bis 1000° durch Eisen nicht zu diffundieren. — Durch *Nickel* diffundiert H_2 von ca. 450° an, aber nur langsam. — Durch *Silber* diffundiert bis 640° weder Wasserstoff, noch Sauerstoff.

Diffusion und Okklusion werden demnach im allgemeinen nicht bei gleicher Temperatur meßbar. Doch schließt das einen ursächlichen Zusammenhang nicht aus. Die Raschheit der Einstellung des Okklusionsgleichgewichtes ist jedenfalls abhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit. (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 129–201. 6/8. Leipzig. Lab. f. angew. Chemie der Univ.)

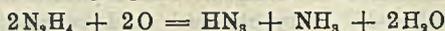
Ernst Beckmann u. Fritz Junker, *Ebullioskopische Bestimmungen in Phosgen, Äthylchlorid und Schwefeldioxyd*. I. Phosgen. $K_{P_{750}}$ 8,2°, D_{20}^{25} 1,42, löst J, JCl_3 , $AsCl_3$, $SbCl_3$, $SbCl_5$, Schwefelchloride u. organische Stoffe. Wegen der Apparatur und der Best. in anorganischen Lösungsmitteln vgl. auch *Ztschr. f. anorg. Ch.* 51. 100; C. 1906. II. 1636. Die Siedekonstante, bestimmt in 6 verschiedenen organischen Stoffen, beträgt 29. — Mol.-Gew. von Jod beträgt (gefunden) 264 gegen $J_2 = 254$. — *Jodtrichlorid* lieferte 233, berechnet 233,4. — *Arsenrichlorid*, $AsCl_3$, K_p 129,5—130°. Mol.-Gew. 192 gef., 181,4 ber. — *Antimontrichlorid*, K_p 222 bis 223°, gef. 250, ber. 226,4. — *Antimonpentachlorid*, gef. 318, ber. 293,3. — *Schwefelchlorür*, gef. 135, ber. 134,9. — *Schwefeldichlorid*, gef. 147, ber. für SCl_2 103. — *Prüfung der dissoziierenden Kraft des Phosgens*. Eg. und Benzoesäure zeigen das Mol.-Gew. für Doppelmoleküle in Phosgen. Dieses gehört daher zu den schwach dissoziierenden Stoffen. — II. Äthylchlorid als Lösungsmittel. K_p 12,5°. Die molekulare Erniedrigung, nach der Formel $0,0198 T^2 : w$ berechnet, ist 18,1, die nach der TROUTONschen Regel 17,7, die durch direkte Best. gefundene ist 19,5. Mol.-Gew. für Jod J_2 ber. 253,7, gef. 253. — *Schwefelchlorür*, ber. 134,9, gef. 132. — *Schwefeldichlorid*, SCl_2 , ber. 103, gef. 130. — III. Schwefeldioxyd als Lösungsmittel. K_p -10°. Die molekulare Gefrierpunktserhöhung wurde mit Paradichlorbenzol ermittelt zu 14,4. Die SS. haben ein höheres Mol.-Gew. als der einfachen Formel entspricht. Es bestätigte sich auch eine Best. WALDENS, daß KJ Doppelmoleküle bildet. — Mol.-Gew. von *Schwefelchlorür*, S_2Cl_2 , ist 134,9 ber., 143 gef. — *Schwefeldichlorid*, SCl_2 , gef. 226, ber. für S_2Cl_4 206. (*Ztschr. f. anorg. Ch.* 55. 371—85. 12/10. [12/8.] Leipzig. Lab. f. ang. Ch. d. Univ.) MEUSSER.

Hans Euler, *Gleichgewicht und Endzustand bei Fermentreaktionen*. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3. Heft 4. 1—11. — C. 1907. II. 510.) BLOCH.

Anorganische Chemie.

John Holmes und Philip John Sageman, *Molekularaggregation in Lösungen, bewiesen an den wässerigen Mischungen von Schwefelsäure mit anorganischen Sulfaten*. HOLMES hat gezeigt (*Journ. Chem. Soc. London* 89. 1774; C. 1907. I. 13), daß man aus den Volumenänderungen, die beim Vermischen von Fl. und Lsgg. eintreten, Rückschlüsse auf die zwischen den Molekeln wirksamen Kräfte ziehen kann. Gehen keine chemischen Veränderungen vor, so kann die Volumenänderung ξ aus dem Prozentgehalt a der Mischung nach der Gleichung: $\xi = a(100 - a)K$ berechnet werden. Zur weiteren Unters. dieser Verhältnisse wurde die Ausdehnung bestimmt, die beim Vermischen von *Schwefelsäure* und *anorganischen Sulfaten* in wss. Lsg. eintritt. Schwefelsäure und Sulfate allein geben beim Verdünnen mit W. eine Kontraktion. Um diesen Einfluß möglichst zu beseitigen, wurden solche Lsgg. gemischt, bei denen der kontrahierende Einfluß des bei der Vermischung zugesetzten W. sich gegenseitig aufhob. Die Ergebnisse werden in Tabellen und Kurven mitgeteilt, sie bestätigen die theoretischen Anschauungen. Zwischen den neutralen Sulfaten u. der Schwefelsäure treten keine chemischen Umsetzungen ein, alle diese Stoffe scheinen in Lsgg. gleiche Molekularaggregate zu bilden. Nur *Aluminiumsulfat* macht eine Ausnahme; schreibt man ihm die Formel $Al_2(SO_4)_3$ zu, so muß man der Schwefelsäure die Formel $(H_2SO_4)_2$ geben. Mischungen von sauren Sulfaten mit neutralen verhalten sich wie Mischungen, die die entsprechende Menge der freien S. enthalten. (*Proceedings Chem. Soc.* 23. 210. [4/11.*]; *Journ. Chem. Soc. London* 91. 1606—19. September. Government Laboratory.) SACKUR.

A. W. Browne und F. F. Shetterly, *Über die Oxydation von Hydrazin*. I. BROWNE (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 551; C. 1905. II. 14) hat gezeigt, daß bei der Einw. von H_2O_2 auf Hydrazinsulfat in schwefelsaurer Lsg. Stickstoffwasserstoffsäure gebildet wird. Etwas später (Science [N. S.] 22. 81) wurde gefunden, daß auch einige andere oxydierende Agenzien Hydrazinsulfat bei Ggw. von H_2SO_4 in Stickstoffwasserstoffsäure überzuführen vermögen. In der vorliegenden Abhandlung beschreiben Vf. Verss. zur Ermittlung der Bedingungen, unter denen bei der Einw. von Ammoniummetavanadat auf saure Hydrazinsulfatlsg. HN_3 gebildet wird. Es zeigte sich, daß tatsächlich bei der Einw. von Ammoniummetavanadat auf Hydrazinsulfat bei Ggw. von H_2SO_4 in von den Versuchsbedingungen abhängigem Umfange eine sekundäre Rk. eintritt, die zur B. von Stickstoffwasserstoffsäure und NH_3 führt. Unter den günstigsten Bedingungen wurden 13,55% der der Gleichung:



entsprechenden Mengen HN_3 erhalten. Die höchste Ausbeute an NH_3 betrug 21,3%. Die Best. von Hydrazin mittels Ammoniummetavanadat (HOFMANN und KÜSFERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 64; C. 98. I. 479) ist mit einem Fehler behaftet, der der gebildeten Menge HN_3 äquivalent ist, wenn die nitrometrische Methode angewendet wird, dagegen etwas kleiner bei der oxydimetrischen Methode. Der Fehler der nitrometrischen Methode betrug bei Verwendung eines LUNGESchen Nitrometers 4,5%, der Fehler der oxydimetrischen Methode dagegen ca. 1%. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1305—12. Sept. [Juni.] Cornell Univ.; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3953—62. 26/10.)

ALEXANDER.

Edward C. Franklin, *Kaliumammonozinkat*. Ein Vertreter einer neuen Klasse von Verbindungen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1274—77. Sept. — C. 1907. II. 1221. [Vgl. dazu FITZGERALD, S. 521.])

ALEXANDER.

A. Colani, *Untersuchungen über die Uranverbindungen*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1903. II. 707.) Nachzutragen ist folgendes. Einleitung: Als Ausgangsmaterial diente dem Vf. das Uranyl nitrat, welches nach dem Verf. von PÉLIGOT durch Auflösen in Ä. gereinigt wurde. Verwendet wurde das grüne Oxyd, U_3O_8 , das Uranooxyd, UO_2 , oder das Uranochlorid, UCl_4 . — Die Analyse der Uranverb. bietet allerlei Schwierigkeiten. Zu erstreben sind Uranlagg., welche nur Mineralsäuren und Ammoniumsals u. nur wenig oder gar keine Alkalisalze enthalten. Man peroxydiert event. das U durch sd. HNO_3 , fällt es darauf in der Siedehitze durch NH_3 , wäscht das abgeschiedene Ammoniumuranat mit verd. NH_4Cl -Lsg. aus u. verwandelt es durch Glühen in U_3O_8 . Genauer, aber umständlicher ist es, das U_3O_8 durch H bei Rotglut zu UO_2 zu reduzieren. Sämtliche Analysen sind auf $U = 240$ bezogen.

I. Binäre Uranverb. A. Verb. des U mit den Metalloiden der ersten Familie. Wasserfreies Uranochlorid, UCl_4 . Zur Darst. dieses Körpers verfährt man am besten nach dem Verf. von MATIGNON u. BOUBION oder nach demjenigen von DEMARÇAY, d. h. man erhitzt das grüne Oxyd entweder in einem mit S_2Cl_2 -Dämpfen beladenen Chlorstrom, oder in einem mit CCl_4 -Dämpfen gesättigten Kohlensäurestrom auf Rotglut, wobei das entstehende Chlorid in dem Maße seiner B. absublimiert. Soll die gleichzeitige B. von etwas UCl_4 völlig vermieden werden, so muß das grüne Oxyd durch Uranooxyd, UO_2 , ersetzt werden. Da das wasserfreie Uranochlorid äußerst hygroskopisch ist, so verwandte Vf. in den meisten Fällen an dessen Stelle die Doppelsalze $UCl_4 \cdot 2NaCl$ und $UCl_4 \cdot 2KCl$. Die Darst. dieser Doppelsalze erfolgt nach dem gleichen Verf., wie diejenige des UCl_4 , wobei man die Stelle der Röhre, an welcher sich letzteres kondensiert, mit der berechneten Menge $NaCl$, bezw. mit einem Überschuß von KCl beschickt und auf Dunkelrot-

glut erhitzt, solange sich UCl_4 -Dämpfe entwickeln. In chemischer Beziehung verhalten sich diese Doppelsalze wie eine Lag. von UCl_4 in den Alkalichloriden. Durch HBr -Gas wird das UCl_4 etwas unterhalb seiner Verdampfungstemperatur rasch in Bromid, UBr_4 , verwandelt, während eine analoge Umwandlung durch HJ -Gas nicht gelingt. Mit den H-Verbb. der Metalloide der zweiten und dritten Familie u. den binären Verbb. derselben und der Metalle, wie K, Na, Mg, Al, Sn u. Sb, tritt bei Rotglut doppelte Umsetzung ein. Durch W. wird das UCl_4 in der Kälte in HCl und Uranooxychlorid, bei Rotglut in HCl und UO_2 zerlegt. Die Einw. von UCl_4 auf die Sauerstoffverbb. auf trockenem Wege führt in der Regel zum Uranooxyd, UO_2 , u. einem Chlorid. — *Wasserfreies Uranobromid*, UBr_4 . Zahlreiche Verss. zur Darst. dieses Körpers ergaben, daß dieselbe eine sehr mühsame ist und am besten nach dem Verf. von HERMANN ausgeführt wird. — *Wasserfreies Uranojodid* ließ sich in reinem Zustande nicht gewinnen.

B. Verbb. des U mit den Metalloiden der zweiten Familie. *Uranooxyd*, UO_2 . Dieses Oxyd entsteht in krystallinischem Zustande u. a. durch Überleiten eines mit Wasserdampf beladenen CO_2 -Stromes über $\text{UCl}_4 \cdot 2\text{NaCl}$ bei einer Dunkelrotglut etwas übersteigenden Temperatur und Behandeln der Reaktionsmasse mit W. Ebenso einfach ist das Verf. von DITTE durch Glühen des grünen Oxyds, U_3O_8 . Durch die Best. der Dissoziationsspannung des *grünen Oxyds* bei den verschiedenen Temperaturen ließ sich der Beweis für die Nichtexistenz von Oxyden zwischen U_3O_8 u. UO_2 mit Sicherheit nicht erbringen, andererseits aber ergab sich, daß *Ammoniumuranat* durch Glühen in einem Platintiegel bei einer 900° nicht übersteigenden Temperatur in grünes Oxyd verwandelt wird, ohne daß eine Zers. des gebildeten U_3O_8 zu befürchten ist. — *Uranosulfid*, US_2 . Schwarzes bis stahlgraues Krystallpulver von starkem Metallglanz, bezw. sehr dünne, quadratische Krystalle, $c = 0,6152$ (DE SCHULTEN). Beständig gegen Hitze u. unschmelzbar bis 1000 oder 1100° , verbrennt beim Erhitzen an der Luft, beim Einstreuen in eine Flamme unter lebhaftem Funkensprühen. Wird durch verd. HCl langsam, durch konz. h. HCl rasch in UCl_4 und H_2S zers., durch HNO_3 energisch zu Uranylnitrat, H_2SO_4 und S oxydiert. Durch W. wird das Sulfid langsam zerlegt, so daß letzteres in feuchtem Zustande nicht über H_2SO_4 getrocknet werden kann. Wasserdampf zers. das Sulfid bei Rotglut in UO_2 , H_2S u. Schwefel. — *Uranoselenid*, USe_2 . Schwarzes Krystallpulver, äußerst leicht oxydierbar, daher stets in zugeschmolzenen Röhren aufzubewahren.

C. Verbb. des U mit den Metalloiden der dritten Familie. *Uraninitrid*, U_3N_4 . Schwarzes Krystallpulver, wl. in verd., leichter in konz. HCl , leicht oxydierbar durch HNO_3 . — *Uranophosphid*, U_3P_4 . Oxydiert sich sehr langsam an der Luft zu gelbem Uranylphosphat, wird durch W. langsam angegriffen, ist gegen verd. HCl beständig. — *Uranarsenid*, U_3As_4 . Das durch Einw. von H_3As auf $\text{UCl}_4 \cdot 2\text{NaCl}$ erhaltene Arsenid bildet schwarze, stark reflektierende, quadratische, bisweilen auch hexagonale Tafeln, das mit Hilfe von Natriumarsenid dargestellte ein mikrokrystallinisches, stahlgraues Pulver, während das geschmolzene Arsenid silberweiß ist. An trockner Luft ziemlich, an feuchter Luft weniger beständig. Das geschmolzene Arsenid sprüht beim geringsten Stoß Funken, die das Gas-Luftgemisch eines Bunsenbrenners zur Entzündung bringen können. — Die auf aluminothermischem Wege aus berechneten, der Formel U_3Sb_4 entsprechenden Mengen von Uranesquioxyd, Sb_2O_3 u. Al gewonnene, silberweiße, sehr brüchige *Uran-Antimon-Legierung* sprüht ebenfalls beim Hämmern und Aneinanderreiben Funken und entzündet sich beim Feilen.

II. Uranosalze. A. Einfache Uranophosphate. Die Darst. gelang nicht nach dem Verf. von DE SCHULTEN, wohl aber auf trockenem Wege. Da Platin in der Hitze durch die Uranphosphate sehr stark angegriffen wird, empfiehlt

es sich, bei der Darst. Tiegel aus Gold, weniger gut solche aus Porzellan zu verwenden. Die Analyse der Phosphate bietet allerlei Schwierigkeiten. — *Uranometaphosphat*, $2P_2O_5 \cdot UO_3$. Dargestellt durch längeres Erhitzen von 1 Teil UO_3 mit 4 Teilen Metaphosphorsäure in einem Rosetiegel aus Gold im CO_2 -Strom auf Rotglut. Das UO_3 kann auch durch irgendein amorphes Uranophosphat ersetzt werden. Das beste Verf. besteht im Erhitzen von überschüssiger Metaphosphorsäure mit Uranylнитrat auf Rotglut. Grünes, aus mkr. durchsichtigen, orthorhombischen Tafeln bestehendes Pulver, D°. 3,9, isomorph mit Thoriummetaphosphat. Schm. bei Luftabschluß in der Nähe des F. des Porzellans unter langsamem Verlust von P_2O_5 . Wird wie die übrigen Uranophosphate durch längeres Erhitzen im H-Strom in braunes Oxyd, H_3P u. P zerlegt. Luftbeständig. Wird durch konz. h. HCl , H_2SO_4 und HNO_3 nicht, durch h. konz. Alkalilaugen nur oberflächlich angegriffen, durch schm. Alkalien und Alkalicarbonate bei Luftzutritt in Alkaliphosphat u. amorphes Uranat, bei Luftabschluß in Phosphat u. Oxyd verwandelt. Schm. Alkalichloride zers. das Uranometaphosphat bei Luftabschluß in Pyrophosphat und P_2O_5 , welches letzteres mit dem überschüssigen Alkalichlorid $POCl_3$ und Alkaliphosphat bildet, während das Alkaliphosphat seinerseits mit dem Pyrophosphat (oder dem gleichzeitig entstehenden Orthophosphat) unter B. von Doppelsalzen reagiert. — Bei einer Wiederholung der Verss. von HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET (C. r. d. l'Acad. des sciences 96. 849) und von JOHNSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 976) erhielt Vf. an Stelle der von diesen Forschern beschriebenen *Uraniphosphate*, $3P_2O_5 \cdot UO_3$, bzw. $2P_2O_5 \cdot UO_3$, stets das Uranometaphosphat. Da die Metaphosphorsäure, wie direkte Verss. gezeigt haben, oberhalb Dunkelrotglut mit den Uranverb. lediglich Uranometaphosphat bildet, so erscheint die Existenz der von JOHNSON u. HAUTEFEUILLE und MARGOTTET beschriebenen Salze als höchst zweifelhaft. — *Uranopyrophosphat*, $P_2O_5 \cdot UO_3$. Amorphes Pyrophosphat erhält man durch Erhitzen des krystallinischen Phosphats, $(PO_3)_2UH_2 \cdot 5H_2O$, in einem CO_2 -Strom oder durch Erhitzen des zuvor getrockneten Uranylphosphats, $(PO_3)_2UO_3H_4 \cdot 3H_2O$, u. Reduktion des entstehenden amorphem Metaphosphats im H-Strom bei Dunkelrotglut. Amorphes, weißes oder schwach rosa bis schwach braun gefärbtes Pulver. Zur Darst. des krystallinischen Pyrophosphats erhitzt man das amorphe Salz oder das Uranylmetaphosphat in einem mit HCl -Gas beladenen, trocknen CO_2 -Strom im SCHLOESINGSchen Ofen oder irgendein Uranoxyd oder Uraniphosphat, am besten Uranipyro- oder -orthophosphat in einem mit $POCl_3$ -Dämpfen gesättigten CO_2 -Strom auf Rotglut. Weiße, blaßrosa bis blaßbraun gefärbte, fast immer schlecht ausgebildete, eine Verb. von Würfel und Oktaeder bildende Krystalle. Besitzt in chemischer Beziehung im allgemeinen die Eigenschaften des Metaphosphats, wird jedoch durch SS. langsam angegriffen. — *Uranorthophosphat*, $2P_2O_5 \cdot 3UO_3$. Amorphes Orthophosphat erhält man durch Füllen von Uranochlorid mit Trinatriumphosphat in einer CO_2 -Atmosphäre, Waschen, Trocknen und gelindes Glühen des Nd. im H-Strom. Durch Erhitzen in einem mit HCl -Gas beladenen, trocknen CO_2 -Strom auf mäßige Rotglut verwandelt sich das amorphe Salz in krystallinisches Orthophosphat. Dunkelgrünes, mikrokrySTALLINISCHES, hexagonale Flächen zeigendes, optisch-aktives Pulver, wird durch SS., besonders durch HNO_3 bedeutend leichter angegriffen, als die übrigen Uranophosphate. — *Basisches Uranophosphat*, $P_2O_5 \cdot 2UO_3$. Wird erhalten durch vorsichtige Reduktion von Uranylpyro- oder -orthophosphat mittels H u. Erhitzen des resultierenden amorphem Prod. im SCHLOESINGSchen Ofen in einem raschen HCl -Strom, ohne daß die M. schm., u. Behandeln desselben mit k. HNO_3 zur Entfernung des event. in Freiheit gesetzten UO_3 . Dunkelgrünes, mikrokrySTALLINISCHES, optisch aktives Pulver, wird durch sd. HNO_3 leicht angegriffen und durch Alkalichloride bei Rotglut in UO_3 und ein Doppelphosphat zerlegt. — *Uranochlorophosphat*, $2P_2O_5 \cdot 3UO_3 \cdot UCl_4$. Erhalten durch Einw. von überschüssigem UCl_4 auf

Metaphosphorsäure oder Uranopyrophosphat bei sehr dunkler Rotglut u. Behandeln des Prod. mit W. Grüne, orthorhombische Krystalle, $a:b:c = 0,8376:1:0,7473$ (DE SCHULTEN), wl. in HCl, l. in HNO₃ und Königswasser.

B. Uranodoppelposphate. Zur Darst. der Doppelposphate mischt man das wasserfreie *Alkaliphosphat* innig mit überschüssigem UO₃, event. unter Zusatz von Alkalichlorid, schm. die M. in einer CO₂-Atmosphäre in einem Rosetiegel aus Platin oder Gold, läßt sehr langsam (innerhalb 5—10 Stunden) erkalten und behandelt den oberen Teil der Schmelze — der untere enthält das nicht in Rk. getretene UO₃ — mit W. P₂O₅·UO₃·K₂O, aus UO₃, Kaliummetaphosphat und der doppelten Menge KCl, blaßgrüne, undurchsichtige, orthorhombische Krystalle, $a:b:c = 0,3711:1:0,3902$ (DE SCHULTEN), ll. in HNO₃ zu einer grünen Fl., die beim gelinden Erhitzen unter Entw. nitroser Dämpfe in Gelb übergeht, l. mit grüner Farbe in konz. HCl; auf Zusatz von W. scheidet die letztere Lsg. sehr gelatinöses Uranophosphat ab. — 4P₂O₅·3UO₃·6K₂O, aus UO₃, Kaliumpyrophosphat und KCl, grüne, durchscheinende, anscheinend orthorhombische, optisch-aktive Krystalle, l. in SS. — 3P₂O₅·4UO₃·K₂O, aus UCl₄·2KCl u. Kaliumorthophosphat, dunkelgrüne, kleine, anscheinend triklinische Krystalle, fast unl. in konz., h. HNO₃ u. HCl, l. in HF-Königswasser. — 3P₂O₅·4UO₃·Na₂O, aus UO₃, Natriummetaphosphat und NaCl, dunkelgrüne, monokline Krystalle, $a:b:c = 2,5605:1:1,1918$ (DE SCHULTEN), nahezu unl. in sd. HNO₃. — P₂O₅·UO₃·Na₂O, aus je 1 Mol. P₂O₅·2UO₃ u. Natriumpyrophosphat in Ggw. eines großen Überschusses von NaCl, smaragdgrüne, durchscheinende, orthorhombische Krystalle, $a:b:c = 0,6766:1:0,4006$ (DE SCHULTEN), wird durch SS. leicht angegriffen, enthält stets etwas P₂O₅·4UO₃·Na₂O. — 4P₂O₅·3UO₃·6Na₂O, aus UO₃ und Natriumpyrophosphat, grüne, durchscheinende, orthorhombische Krystalle, $a:b:c = 0,5758:1:0,2157$ (DE SCHULTEN), l. in den SS. — P₂O₅·UO₃·CaO, aus 1 Tl. Uranometaphosphat und 5 Tln. wasserfreiem CaCl₂, grüne, monokline Krystalle, $a:b:c = 1,508:1:1,124$, $\gamma = 93^\circ 29'$ (DE SCHULTEN), nahezu unl. in den SS. — P₂O₅·UO₃·SrO, erhalten wie das vorhergehende Salz, grüne, orthorhombische Krystalle, $a:b:c = 1,474:1:1,165$ (DE SCHULTEN). — P₂O₅·UO₃·BaO, erhalten wie das Ca-Salz oder auch aus 1 Tl. UCl₄·2NaCl, 3 Tln. Bariumpyrophosphat u. 10 Tln. BaCl₂, grüne, dünne Blättchen. (Ann. Chim. et Phys. [8] 12. 59—144. Sept.) DÜSTERBEHN.

Alexander Thomas Cameron u. Sir William Ramsay, *Die chemische Einwirkung von Radiumemanation auf Lösungen von Kupfer, Blei und auf Wasser*. Teil II. In den früher beschriebenen Verss. über die Einw. von Radiumemanation auf Wasser (S. 1150) war gefunden worden, daß bei der Zers. des W. stets mehr Wasserstoff als Sauerstoff entsteht. Es lag nun nahe, zu vermuten, daß bei der Einw. der Emanation auf die Lsg. eines Schwermetalls dieses an Stelle des überschüssigen H abgeschieden werden würde. Bei der Einw. auf Kupfersulfatlösung wurde jedoch keine Cu-Abscheidung beobachtet, doch wurde unerwarteter Weise in dem Rückstand der Cu-Lsg. nach der Ausfällung mit H₂S Lithium spektroskopisch nachgewiesen. Dieses Ergebnis war so überraschend, daß es durch eine Reihe sehr sorgfältig angestellter Verss. geprüft und sichergestellt wurde. Der 4. Vers. wird ausführlich mit allen Vorsichtsmaßregeln beschrieben. Das Cu wurde aus mehrfach umkrystallisiertem Kupfersulfat elektrolytisch an einer rotierenden Elektrode gefällt u. in frisch destillierter HNO₃ gel. Diese Lsg. wurde in 2 aus demselben Glasrohr gemachte Gefäße gegeben, beide wurden evakuiert und das eine mit Radiumemanation aus 87,7 mg metallischen Radiums (angewendet als Bromid und Sulfat) behandelt. Die Emanation hatte ungefähr ein Volumen von 1,62 cmm. Am 2. Tage färbte sich die 2., mit Emanation behandelte Lsg. deutlich grün. Nach mehreren Wochen wurden die Gefäße geöffnet und der Gasinhalt herausgepumpt. Lsg. 1.

enthielt, wie zu erwarten, kein Gas, Lsg. 2. dagegen die folgenden Mengen: zum Vergleich sind die Gasmengen angegeben, die bei der Einw. der gleichen Emanationsmenge auf reines W. erhalten wurden:

	Cu-Lsg.	Wasser		Cu-Lsg.	Wasser
NO	1,12 ccm	— ccm	H ₂	0,44 ccm	3,746 ccm
N ₂	0,34 „	0,307 „	O ₂	1,12 „	1,562 „
CO ₂	0,27 „	0,065 „	Summe	3,29 ccm	5,710 ccm
CO	— „	0,030 „			

An Stelle des H₂, der aus reinem W. in reichlicher Menge entsteht, ist aus der Kupfernitratlösung offenbar NO aus Salpetersäure reduziert worden. Der Stickstoff der Kupferlsg. wurde absorbiert und das Spektrum des Rückstandes untersucht; es fand sich nur *Argon* und keine Spur von Helium und Neon, dagegen noch 2 neue, rote Linien. Wenn der N₂ aus der Atmosphäre in das Gefäß hineindiffundiert wäre, so hätte man neben dem Argon- auch das Heliumspektrum sehen müssen. Daher ist anzunehmen, daß der Stickstoff durch Reduktion der Salpetersäure entstanden ist. Das inaktive Gas, das aus dem reinen W. isoliert wurde, gab ein glänzendes *Neonspektrum*, und nur sehr wenig Helium. Hätte sich die Emanation, wie sie es in reinem Zustande tut, in Helium umgesetzt, so hätten 5 cmm Helium anwesend sein müssen, deren Spektrum die der anderen Gase weit übertroffen hätte.

Die Kupferlösung wurde nach dem Öffnen des Gefäßes mit Hilfe eines Pt-Rohres mit reinstem Schwefelwasserstoff behandelt und der Nd. in einem Quarzröhrchen zentrifugiert. Das Filtrat wurde eingedampft und getrocknet, es wog 1,67 mg. Bei der spektroskopischen Unters. zeigte es Natrium stark, Calcium schwach und deutlich die rote Lithiumlinie. Die vorhandene Lithiummenge kann auf 0,000 17 mg geschätzt werden. In dem Kontrollvers. ohne Emanation wurde ein Rückstand von 0,79 mg gefunden, der das Na-Spektrum stark und das Ca-Spektrum schwach, aber kein Li zeigte. Bei der Unters. der Kupfersulfidniederschläge wurde nach der Behandlung mit Emanation ein kleiner, schwarzer Nd. erhalten, der noch weiterer Aufklärung bedarf. Ähnliche Verss. wurden mit einer Lsg. von *Bleinitrat* angestellt. Der Rückstand nach dem Fällen des Sulfids gab nur das Natriumspektrum. Aus der Lsg. des Bleis wurde mit Ammoniak ein rotbrauner Nd. erhalten, der die Rkk. des Eisens zeigte.

Die experimentellen Ergebnisse, die bis jetzt ganz sicher gestellt sind, sind folgende: Aus der Emanation entsteht, wenn sie sich selbst überlassen ist, *Helium*, in Ggw. von reinem W. *Neon* u. in Ggw. von Cu-Lsg. *Argon*. Außerdem entsteht in der Cu-Lsg. *Lithium* und wahrscheinlich auch *Natrium*, da seine Menge bei Ggw. des Cu wesentlich größer ist als bei dessen Abwesenheit. Sorgfältige Unterss. des benutzten Glases hatte ergeben, daß es völlig frei von Li ist.

Zur Erklärung dieser neuen u. überraschenden Tatsachen kann man im Gegensatz zu RUTHERFORD annehmen, daß die α -Teilchen nicht mit dem Helium identisch sind. Beim Auftreffen der α -Teilchen auf die Atome der Emanation werden diese zersetzt, und es entsteht, wenn die Emanation allein vorhanden ist, Helium. Ist die Emanation aber mit den schwereren Wassermolekeln vereinigt, so geht ihre Zers. nicht so weit, sondern nur bis zum Neon. Bei Ggw. der noch schwereren Cu-Atome bleibt sie schon beim Argon stehen. Es scheint, als ob immer durch den Anprall der α -Teilchen ein Atom in andere Atome derselben Gruppe zersetzt wird. So entsteht aus Cu Natrium und Lithium. Schließlich haben die Vff. auch beobachtet, daß eine Lsg. von *Thoriumnitrat* dauernd geringe, aber deutlich nachweisbare Mengen von *Kohlendioxyd* produziert. (Proceedings Chem. Soc. 23. 217. [4/11.*]; Journ. Chem. Soc. London 91. 1593—1606. September. University College. London.)

SACKUR.

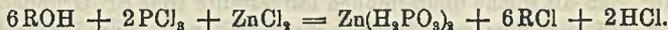
W. Denham Verschoyle, *Beziehung zwischen den Atomgewichten der Elemente*. Man kann das Atomgewicht jedes Elementes darstellen durch die Formel: $W = mx + (m + n)y$. Hier bedeutet $x = 16$, y das Atomgewicht des ersten Elementes der betreffenden Gruppe, m ist die Nummer der Gruppe und n eine positive oder negative ganze Zahl zwischen 0 und 5. Die Differenz zwischen den gefundenen und berechneten Werten ist stets sehr gering. Diese Beziehung kann die Ergebnisse RAMSAYS über die chemische Wrkg. der Radiumemanation erklären (vergl. vorst. Ref.), wenn man annimmt, daß die Atome aus Gruppen bestehen, von denen die eine das Atomgewicht 16 besitzt, und daß die α -Teilchen das Atomgewicht 2 haben. Dann ist nämlich $H_2O + 2\alpha = (16 + 4) + H_2 = \text{Neon} + H_2$, und $Cu + 2\alpha = \text{Argon} + \text{Natrium} + \text{Lithium}$. (Chem. News 96. 197—98. 18/10.) SACKUR.

Morris W. Travers, *Über Ammoniumamalgam*. Gegenüber der Kritik von MC PHAIL SMITH (S. 779) weist Vf. darauf hin, daß die Verss. von SMITH nicht gegen die Annahme von TRAVERS und RICH sprächen, daß Ammoniumamalgam eine Lsg. von „Ammonium“ in Hg sei. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3949—50. 28/9. [10/7.] Bangalore, Indien.) ALEXANDER.

Organische Chemie.

G. Ciamician, *Aufgaben und Ziele der heutigen organischen Chemie auf eigenem und biologischem Gebiete*. Leichtverständlicher, zusammenfassender Vortrag über den derzeitigen Stand der organischen Chemie. (Ztschr. d. österr. Ing.- u. Arch.-Ver. 59. 469—75; Naturw. Rundsch. 22. 453—55. 469—70; Österr. Chem.-Ztg. [2] 10. 252—58.) RONA.

William M. Dehn und Grant T. Davis, *Eine verbesserte Methode zur Darstellung von Alkylchloriden*. Während befriedigende Methoden zur Darst. von Alkylbromiden und -jodiden bekannt sind, sind die bekannten Methoden zur Darst. von Alkylchloriden besonders betreffs der Ausbeuten nicht befriedigend, weil in allen Fällen in mehr oder weniger großem Umfange Nebenrk. auftreten. Vf. fanden, daß Alkylchloride in guter Ausbeute erhalten werden können, wenn man Alkohole auf ein Gemisch von PCl_5 und wasserfreiem $ZnCl_2$ einwirken läßt. Die Rk. entspricht der Gleichung:

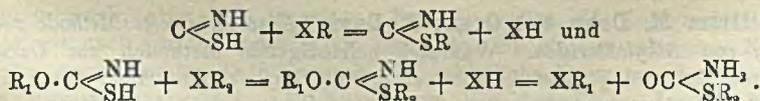


Es werden jedoch Zwischenprodd. gebildet, die von den Vff. noch untersucht werden sollen. Im besonderen wird die Darst. von Propylchlorid, Isoamylchlorid und Isobutylchlorid beschrieben.

Propylchlorid. Durch Auflösen von Zn in käuflicher HCl und Eindampfen der Lsg., bis die Temperatur der Fl. auf 240° gestiegen ist, wird $ZnCl_2$ dargestellt. Die h. M. (150 g) gießt man in einen Jenenser 1 l-Rundkolben und bewirkt durch Schwenken, daß das erstarrende $ZnCl_2$ eine möglichst große Oberfläche bietet. Den Kolben setzt man dann auf ein Wasserbad und versieht ihn mit einem Kautschukstopfen, durch den 2 Tropftrichter und ein Destillieraufsatz geführt sind. Der eine Tropftrichter wird so angebracht, daß durch ihn PCl_5 der tiefsten Stelle des Kolbens zugeführt werden kann, während durch den anderen der Alkohol auf die Oberfläche des Reaktionsgemisches getropft wird. Der Destillieraufsatz ist mit einem Thermometer versehen und mit einem Kugelhühler verbunden, in den durch einen Tropftrichter W. eingeführt wird, um das während der Rk. gebildete HCl-Gas zu absorbieren. Der Ausfluß des Kühlers wird mit einer gewöhnlichen Saugflasche

verbunden, die von Eiswasser umgeben ist. Nachdem der App. zusammengestellt ist, fügt man die Hälfte des PCl_5 (150 g) hinzu und läßt bei gelindem Erwärmen $\frac{1}{3}$ des Alkohols (90 g) eintropfen. Die noch übrigen Anteile des PCl_5 und des Propylalkohols werden dann gleichzeitig in äquivalenten Mengen zugesetzt. Schließlich entfernt man vom Wasserbade und erhitzt den Kolben mit einer ständig bewegten Flamme, bis die Dest. vollständig ist. Das in der Vorlage befindliche Gemisch von Öl und W. wird getrennt, das Öl mit CaCl_2 getrocknet und destilliert. Aus 270 g Propylalkohol wurden 330 g Propylchlorid (94% der Theorie) erhalten. In ähnlicher Weise wurden *Isoamylchlorid* und *Isobutylchlorid* dargestellt und Ausbeuten von 88, bezw. 85% der Theorie erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1328—34. Sept. Urbana. Chem. Lab. of the Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

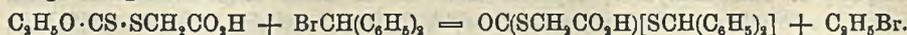
Einar Billmann, *Über die Konstitution der Thioamide*. In einer früheren Abhandlung (Studier over organiske Svovlforbindelser [Kbh. 1904. 107]) hat der Vf. die Frage von der gewöhnlich angenommenen Tautomerie bei den verschiedenen Thion- und Thiolverb. geprüft, besonders bei den Thioamiden. Einer der wesentlichsten Gründe, bei den Verb. dieser Gruppe Tautomerie anzunehmen, ist die Tatsache, daß viele Thioamide bei Einw. von Alkylhalogenen Aminothiolsäureäther bilden nach dem Schema: $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{S} \end{smallmatrix} + \text{XR} = \text{XH} + \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{SR} \end{smallmatrix}$ (X = Halogen, R = Alkyl), weiter, daß Thionurethane zu Thiolurethanen umgebildet werden nach: $\text{R}_1\text{O} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{S} \end{smallmatrix} + \text{XR}_2 = \text{XR}_1 + \text{OC} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{SR}_2 \end{smallmatrix}$ (R_1 und R_2 gleiche oder verschiedene Alkyle). Von beiden Arten Thioamiden entstehen also Derivate von Thiolsäuren. Die Entstehung dieser Thiolverb. glaubt man vielfach davon herrührend, daß die Thioamide, resp. Thionurethane bei Umsetzung mit den Alkylhalogenen in tautomerer Form reagieren, also nach:



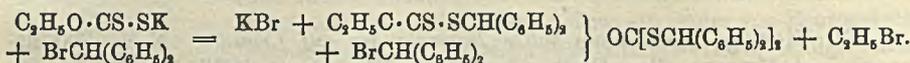
Zu dieser Annahme müßte bewiesen sein, daß 1. eine Rk. nach dieser Gleichung überhaupt eintreten kann, und 2. daß Verb. mit der unveränderlichen Gruppe $\cdot\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{S} \end{smallmatrix}$ nicht mit Alkylhalogen reagieren können. Tatsächlich hat man aber kein Beispiel dafür, daß als solche unumstößlich festgestellte freie SH-Gruppen mit Alkylhalogen nach der angenommenen Formel reagieren, und dann liefert der Vf. den Gegenbeweis zur 2. Annahme, indem er feststellt, daß wirkliche Thiocarbonylverb. (also Thionverb.), bei denen die Möglichkeit der Tautomerie oder Desmotropie ausgeschlossen ist, mit Alkylhalogen Alkylthiolverb. bilden können. Er wählt dazu die nach seinen früheren Angaben leicht herstellbaren Xanthogenatsäuren, welche den Thionurethanen der Formel nach ganz analog sind und auf dieselbe Weise wie diese mit Alkylhalogen reagieren, dabei aber den Vorteil haben, N-frei zu sein.

Seine Resultate sind die folgenden: 1. Beim Erhitzen von *Xanthogenatessigsäure mit Bromessigsäure* bis ca. 120° entsteht Dithiolcarbonatessigsäure nach dem Schema: $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{SCH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{H} = \text{OC}(\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{H})_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Diese S. bildet sich hierbei zu 74% der Theorie und kann leicht auf diesem Weg hergestellt werden. — 2. Beim Erhitzen von β -*Xanthogenatpropionsäure mit β -Jodpropionsäure* entsteht analog β -Dithiolcarbonatpropionsäure nach dem Schema: $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{JCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} = \text{OC}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Die Ausbeute an dieser S. ist noch besser als bei der B. von Dithiolcarbonatessigsäure.

Das rührt zum Teil davon her, daß das gebildete Alkylhalogen auch auf Xanthogenat wirkt. Das hat der Vf. direkt bewiesen durch Erhitzen von *Xanthogenatessigsäure mit Äthyljodid*. Hierbei wird die mit Xanthogenatessigsäure und Äthylthionthiolcarbonatessigsäure isomere Äthylthiolcarbonatessigsäure gebildet. — 3. Durch Kochen einer Lsg. von *Xanthogenatessigsäure und Diphenylmethylbromid* in Bzl. wird analog den beiden vorhergehenden Rkk. Diphenylmethylthiolcarbonatessigsäure gebildet:

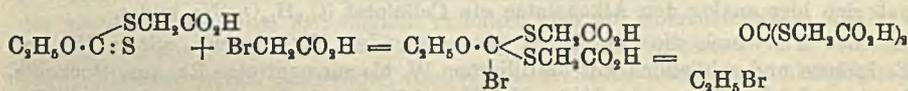


4. Aus *Diphenylmethylbromid und Kaliumxanthogenat* entsteht primär Diphenylmethylxanthogenat, welches jedoch augenblicklich mit einem zweiten Molekül Diphenylmethylbromid reagiert. Denn selbst mit einem Überschuß von Kaliumxanthogenat ist das Reaktionsprod. nicht Diphenylmethylxanthogenat, sondern auch Diphenylmethylthiolcarbonat:



Wahrscheinlich hat man es hier mit einer allgemeinen Methode zur *Darst. von* vielen *Dithiolkohlensäurederivaten* zu tun und mittelbar mit einer Herst. anderer organischer S-Verbb. So ist im experimentellen Teil die Darst. von Diphenylmethyldisulfid aus Diphenylmethylthiolcarbonat beschrieben.

Diese Rkk. zeigen deutlich, daß allgemein bei der Umsetzung von Thioamiden und Thiourethanen mit Alkylhalogen unter B. von Thiolverbb. die Anwesenheit einer Thiocarbonyl- und nicht einer Sulfhydrylgruppe die Ursache ist, und die Thioamidogruppe $\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ und nicht $\cdot\text{C}(\text{SH})\text{:NH}$ ist. — Die Umsetzung, die also nicht auf Tautomerie beruhen kann, muß in einer Addition und Subtraktion von Alkylhalogen bestehen. Entgegen WHEELER und DUSTIN (Amer. Chem. Journ. 24. 424; C. 1900. II. 1264) kommt Vf. zur Ansicht, daß, da die Amide, die den Aminen näher stehen als die Imide und kein Alkylhalogen zu addieren vermögen, die Addition an der Gruppe $\cdot\text{C}\text{:NH}$, resp. $\text{C}\text{:S}$ erfolgt, nicht an :NH —, z. B. bei Xanthogenatessigsäuren nach folgendem Schema:



Entsprechend erfolgt die Rk. bei *Thionurethanen* und *Iminoäthern*.

Experimenteller Teil. Vgl. auch den theoretischen Teil. — *Dithiolcarbonatessigsäure*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{S}_2$; aus Bromessigsäure und Xanthogenatessigsäure unter Durchleiten eines CO_2 -Stromes bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad oder bei höherer Temperatur; weiße, krystallinische, schwach riechende M., F. 156,6° (korr.), wl. in k. Bzl. — *Äthylester*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}_2$; blendend weiße Krystallnadeln (aus h. A.), F. 49,2°. — Neben dieser S. entsteht *Äthylthiolcarbonatessigsäure*, welche durch ihre leichte Löslichkeit in k. Bzl. von der Dithiolcarbonatessigsäure abgetrennt werden kann. — β -*Dithiolcarbonatpropionsäure*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}_2$; blendend weiße Nadeln (aus W.), F. 115—116°; all. in A., ll. in Eg., Essigester, Aceton, Ä. und Chlf., wl. in h. Bzl., scheidet sich aus diesen Lsgg. mit Lg. ab; gibt beim Erhitzen mit alkoh. NaOH Thiohydracrylsäure und Na_2CO_3 . — *Diphenylmethylthiolcarbonatessigsäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}_2$; man erhitzt 9 g Xanthogenatessigsäure, 13,8 g Diphenylmethylbromid und 35 ccm Bzl. 2 1/4 Stunden auf dem Wasserbad. Krystalle, F. 130,6°, ll. in A. und Aceton, zll. in Ä. und h. Bzl., fast unl. in k. W. und Bzn., gibt mit alkoh. NaOH Thiobenzhydrol, thioglykolsaures Na und Na_2CO_3 . — *Diphenylmethylthiolcarbonat*,

$C_{27}H_{12}OS_2$; aus 2 Mol. Diphenylmethylbromid, gel. in Bzl., und 1 Mol. Kaliumxanthogenat auf dem Wasserbad. Sternförmige Aggregate von weißen Krystallnadeln (aus absol. A.), F. 135,8°, unl. in W., all. in k. Bzl., Toluol u. Chlf., scheidet sich aus diesen Lsgg. auf Zusatz von Lg., aus der Chlf.-Lsg. auch auf Zusatz von A. ab; ll. in h. Eg., Essigester und Aceton, wl. in h. A. und Ä., geht beim Erhitzen über in einen intensiv blauen Stoff (Thiobenzophenon?), gibt mit alkoh. NaOH Na_2CO_3 u. Thiobenzhydrol; oxydiert man das in alkal. Lsg. entstehende Prod. mit J, so erhält man *Diphenylmethyldisulfid*, $C_{18}H_{12}S_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot S \cdot S \cdot CH(C_6H_5)_2$; F. 152°, 1 g löst sich in 125 cem absol. A. — Bei der S-Best. in diesen Körpern hat sich die Methode nach ASBÓTH (Erhitzen mit einem Gemisch wasserfreier Soda u. Na_2O_2 im Nickeltiegel) bewährt. (Oversigt over det kgl. Danske Videns kabernes Selskabs Forhandling 1907. Heft 2. 83—104. April. Kopenhagen. Chem. Lab. der polyt. Lehranstalt.)

BLOCH.

W. Vieweg, *Einwirkung kalter Natronlaugen auf Cellulose*. Nach WICHELHAUS und VIEWEG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 441; C. 1907. I. 800) zeigt die aus der Natronverb. erhaltene „mercerisierte“ Cellulose in chemischer Beziehung ein anderes Verhalten wie die natürliche; der Vf. tut nun dar, daß die Verschiedenheit der Verhältnisse in der Natron-Cellulose-Verb. bedingt wird durch die wechselnde Stärke der NaOH. Er trug bei Zimmertemperatur Cellulose (in Form von Verbandwatte) in NaOH verschiedener Stärke (von $\frac{1}{2}$ —40%) ein, bestimmte die jedesmalige Abnahme des NaOH-Gehaltes der Laugen genau, berechnete sie auf Cellulose und stellt nun die Resultate in einer Kurve dar. Der erste Knickpunkt auf derselben tritt bei 16%ig. NaOH ein. Hier hat die Cellulose etwa 13% NaOH aufgenommen. Man kann die Laugenkonzentration bis zu 24% steigern, ohne daß mehr NaOH von der Watte aufgenommen wird. 13% NaOH in der Cellulose aber entsprechen der Verb. $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$ von GLADSTONE (Journ. Chem. Soc. London 5. 17 [1852]). Bei Konzentration der NaOH über 24% wird wieder NaOH aufgenommen, bis ein neuer Knick bei ca. 40%ig. Lauge eintritt; damit nähert sich die Natroncellulose der Verb. $(C_6H_{10}O_5)_2(NaOH)_2$. — Aus diesem Verhalten geht mit Sicherheit hervor, daß es sich bei der *Mercurisation der Baumwolle* um eine chemische Rk. handelt, daß sich hier analog den Alkoholaten ein Cellulosat $(C_{12}H_{10}O_{10})_2Na$ bildet.

Der Vf. wusch die der Kurve entsprechenden Natronverb. mit h. W., mit Essigsäure und schließlich mit destilliertem W. bis zur neutralen Rk. aus, trocknete, brachte gleiche Mengen in 2%ig. NaOH, schüttelte $\frac{1}{2}$ Stunde und titrierte. Der Titerrückgang der NaOH gab den von den vorbehandelten (= Behandlung mit verschieden konz. NaOH, nachheriges Auswaschen u. Trocknen entsprechend der Mercurisation in der Technik) Cellulosen aufgenommenen Anteil an NaOH. Aus den wieder in einer Kurve aufgezeichneten Werten geht hervor, daß die Fähigkeit solcher Cellulose, NaOH aufzunehmen, um so größer wird, je stärker die Lauge ist, mit der die Cellulose vorbehandelt (mercerisiert) war. Vorbehandlung mit einer Lauge, die stärker als 16%ig ist, kann dieses Vermögen der Cellulose nicht mehr steigern. Umgekehrt kann man aus der Best. dieses aufgenommenen Natrons schließen, welche Vorbehandlung die Watte durchgemacht hatte, und bis zu welchem Grade die Cellulose ihr Natronaufnahmevermögen verändert, d. h. bis zu welchem Grade die Mercurisation vorgeschritten ist. Vf. schlägt vor, diesen Grad *Mercurisationsgrad* zu nennen. Er schwankt für Baumwolle zwischen 1 und 3%; Mercurisationsgrad von reiner Baumwolle 1,0%, Sulfitzellstoff 1,2%, Baumwolle Togo 1,4%, Nitrierbaumwolle A 1,4%, desgleichen B 1,5%, ägyptische Baumwolle 1,6%, Natronzellstoff 1,6%, Filtrierpapier 1,6%, Sulfatzellstoff 1,7%, Kupferoxydammoniakcellulose (Glanzstoff) 4,0%, Xanthogenatzellstoff (Viscose) 4,5%. Dieser Merceri-

sationsgrad hat für die verschiedenen Cellulosearten einen ganz konstanten Wert, so daß er als analytisches Hilfsmittel dienen kann.

Noch schärfer als durch Titration läßt sich der Mercerisationsgrad mittels der SCHOTEN-BAUMANNschen Rk. bestimmen. Vf. variierte die Konzentration der NaOH bei gleichbleibenden Mengen von Cellulose, NaOH und Benzoylchlorid. Mit steigendem Gehalt der Lauge wurden die Benzoessäurewerte größer und es zeigte sich, daß auf 1 Mol. Natron nicht 1 Mol. Benzoylchlorid entfiel, sondern zwei. Das Natron muß hierbei in den Chemismus der Rk. wesentlich eingreifen. Da die Cellulose 3 OH-Gruppen enthält, so liegt die Auffassung nahe, daß die eine derselben — nämlich die durch Na substituierte — der Benzoylierung entgeht, während die beiden anderen ihr unterliegen. (Wahrscheinlich spielt bei *Saccharose*, bei welcher nur 6 OH-Gruppen *benzoyliert* werden statt der erwarteten 8, das Saccharat die gleiche Rolle wie hier das Cellulosat.) Zur Best. der Menge des von der Cellulose aufgenommenen NaOH dividiert man den Benzoessäureanteil des Cellulosebenzoats mit 6, da die Aufnahme von NaOH (Mol.-Gew. 40) zu der von Benzoessäure (Mol.-Gew. 122) im Verhältnis 1 : 6 (Mol.-Gew.-Verhältnis = 1 : 3) erfolgt. Die Feststellung der Benzoessäurewerte geschieht entweder durch die Ausbeutebest. oder durch Verseifung mit alkoh. Kali. — Diese indirekte Bestimmung des Natrons ist 6-mal genauer, wenn auch umständlicher als die direkte. Laugenkonzentrationen über 16% lassen die direkte quantitative Best. auch nicht mehr zu, weil die Zähigkeit der reagierenden Massen zu groß ist.

Da die Behandlung mit NaOH den Mercerisationsgrad der Cellulose erhöht, gibt Vf. folgende Erklärung des Vorganges: Von der Cellulose, bisherige Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$ einer Polyose, wird man in Anbetracht dessen, daß SKRAUP daraus die Biose $C_{12}H_{20}O_{10}$ isolierte und GLADSTONE das Natriumcellulosat, $(C_{12}H_{19}O_{10})_nNa$, gewann, das hier näher studiert wurde, besser von einer Polyose $(C_{12}H_{20}O_{10})_x$ sprechen. Wegen der Natronaufnahme hat die Cellulose sauren Charakter; sie wird der Polykieselsäure vergleichbar im Verhältnis zur Kieselsäure H_2SiO_3 . Die Aufnahmefähigkeit für Natron muß verschieden sein, je nachdem das Molekül größer oder kleiner ist. Nimmt man an, daß das Molekül Cellulose durch die Mercerisation verkleinert wird, so erklären sich daraus auch die Verschiedenheiten des Mercerisationsgrades. Der Mercerisationsgrad der normalen Watte ist 1,0, der der höchstmercerisierten 2,8; folglich verhalten sich die Molekulargrößen wie 3 : 1. Die Moleküle von Baumwolle und Glanzstoff stehen im Verhältnis 4 : 1. Wie die Polykieselsäure durch Aufnahme von W. in einfache Kieselsäure übergeht, so enthält die mercerisierte Baumwolle mehr chemisch gebundenes W. als die ursprüngliche Watte (man bezeichnet sie deshalb auch als Hydratcellulose). Das Cellulosemolekül wird also durch die sauren OH-Gruppen zusammengehalten und diese werden durch Alkalien aufgespalten. Die anderen Verschraubungen der Cellulose sind die Aldehydgruppen, die durch S. gelöst werden, wobei ein Abbau bis zur Dextrose eintritt. — Die Folgerung, daß sich das Mol.-Gew. der Cellulose beim Abbau durch NaOH verkleinern muß, läßt sich auch aus der 1. Kurve ableiten. Der erste Teil verläuft in gebogener Linie. Handelte es sich um eine Verteilung von NaOH zwischen W. und Cellulose, so müßte die Kurve in eine gerade Linie übergehen. Lauge, die stärker ist als 16%ig, hört auf, das Mol.-Gew. abzubauen; die Kurven nehmen nun den Verlauf einer geraden Linie, so daß es sich nicht mehr um eine chemische Verb., sondern nur noch um Verteilung von NaOH zwischen W. und der Verb. $C_{12}H_{19}O_{10}Na$ handelt. Im Endstadium der Kurve scheint wieder eine chemische Wrkg. einzutreten, aber ohne daß die Molekulargröße angetastet wird; es tritt nur ein zweites Mol. NaOH an die Verb. heran unter B. des Körpers $C_{12}H_{19}O_{10}Na, NaOH$.

Nach alledem glaubt der Vf. aussprechen zu dürfen, daß die Best. des Mer-

cerisationsgrades nicht nur gestattet, die Herkunft und die Vorbehandlung der Cellulose zu erkennen, sondern daß sie auch zahlenmäßig angibt, in welchem Verhältnis das ursprüngliche große Mol. der Cellulose verkleinert wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3876—83. 28/9. [15/8. 22/7.*] Berlin. Technol. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Orme Masson, *Die Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Cyankalium*. (Journ. Chem. Soc. London 91. 1449—74. September. University of Melbourne. — C. 1907. II. 896.) SACKUR.

A. Hantzsch, *Fluorescenz und chemische Konstitution. Erwiderung an Herrn H. Kauffmann*. Vf. hat zusammen mit A. Gorke durch erneute Verss. Widersprüche zwischen seinen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1572; C. 1907. I. 1685) und H. KAUFFMANNs (S. 306) Beobachtungen über die *Fluorescenz der isomeren, dioxybenzoldisulfosauren Salze* aufzuklären gesucht und gefunden, daß die Salze sowohl der *Hydrochinondisulfosäure*, als auch der *Resorcindisulfosäure*, $C_6H_2(OH)_4(SO_3K)_2$, in völlig reinem Zustand und in rein wss. Lsg. überhaupt nicht fluorescieren. Die angeblich starke Fluorescenz des Hydrochinonderivates, die nach KAUFFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 838; C. 1907. I. 1115) einen „neuen, sicheren Weg zur Konstitutionsbest. eröffnet“, ist auf Spuren von Zersetzungprodd. zurückzuführen, die schon durch minimale Mengen Alkali gebildet werden können.

Man erhält die fluorescenzfreien Salze am sichersten, wenn man je 22 g Resorcin, bzw. Hydrochinon fein gepulvert in 19 g H_2SO_4 langsam einträgt, nach einigen Stunden die Resorcinmasse $\frac{1}{2}$ —1 Stunde auf 60° , die Hydrochinonmasse einige Stunden im Wasserbad erwärmt, mit A. verdünnt und mit etwas weniger als der berechneten Menge konz., alkoh. Kali fällt. Die so erhaltenen Salze löst man wiederholt in W. von 30 — 40° und fällt sie mit A. Sie zeigen, in neutraler und saurer, in verd. und konz. Lsg. untersucht, keine Spur Fluorescenz. Vf. hat aber auch feststellen können, daß sich die Präparate KAUFFMANNs ganz genau so verhalten, daß sie nur fluorescieren, wenn man sie in Brunnen- oder Wasserleitungswasser löst, dagegen keine Spur von Fluorescenz zeigen, wenn man sie in Leitfähigkeitswasser und in Jenenser Glas untersucht. Die Fluorescenz wurde also offenbar nur durch den Alkaligehalt der untersuchten Lsgg. bedingt. Damit ist aber der wesentlichste Inhalt der Arbeit KAUFFMANNs (l. c.) widerlegt; die Sulfo-Gruppe, SO_3K , ist überhaupt kein Fluorogen, der rätselhafte Einfluß der H-Ionen aber auf das Verschwinden der Fluorescenz erklärt sich einfach durch eine Zers. der fluorescierenden Verunreinigungen beim Ansäuern. Demnach muß die Überempfindlichkeit mancher Fluorescenzerscheinungen zur größten Vorsicht mahnen, sie als Charakteristikum der reinen Stoffe anzusehen u. sie zur Basis weitgehender Spekulationen zu machen.

Im weiteren verteidigt sich Vf. sehr entschieden gegen die Art, wie sich KAUFFMANN mit des Vfs. Einwänden gegen die Auxochromtheorie abfindet, und zitiert jetzt ausführlich, was sich in den Arbeiten KAUFFMANNs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1729; 34. 690; C. 1900. II. 246; 1901. I. 888) an unerklärten Widersprüchen findet, wonach schon die einfachsten Substitutionen (Alkylierung, Acylierung, Phenylierung, Halogenierung) ganz verschieden auf das Leuchtvermögen einwirken. Auch die neuesten Arbeiten KAUFFMANNs lösen die Rätsel nicht, sondern gestalten die Verhältnisse durch Erhebung der Nitrogruppe zu einem Fluorogen nur noch verworrener. Ausdrücklich wendet sich Vf. noch dagegen, daß KAUFFMANN von Succinylobernsteinsäureester nach der Formel des Vfs. als von „Chinonhydrodicarbonsäureester in verkappter, modifizierter, neuer Form“ spricht, während doch gerade Vf. nachgewiesen hat, daß, entgegen einer früheren Auffassung, der *Succinylobernsteinsäureester* kein Chinonhydrodicarbonsäureester sein

kann. Die Unmöglichkeit aber, die blaue Fluorescenz mit der Ggw. des Hydrochinonringes als Luminophor u. des Carbäthoxyls als Fluorogen zu erklären, geht aus der Tatsache hervor, daß der Succinylobernsteinsäureester fluoresciert, ohne einen Hydrochinonring, ja sogar ohne einen Benzolring zu enthalten, daß dagegen der den „luminophoren“ Hydrochinonring enthaltende Monochlorhydrochinonäther nicht fluoresciert.

In einer Nachschrift bestreitet Vf., daß er jemals „allen echten Benzolderivaten die Fluorescenz abgesprochen“ habe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3536—43. 28/9. [22/7.] Leipzig.)

LEIMBACH.

A. Hantzsch, *Über das Verhalten von sehr schwachen Säuren und von Pseudosäuren gegen Ammoniak*. Alle einfachen Phenole, aber auch solche, die in o-Stellung ein oder zwei Alkyle besitzen, sowie die Naphthole im allgemeinen, gehen mit trockenem Ammoniak mehr oder minder vollständig in Ammoniumsalze über, Phenole aber u. Naphthole, die in o-Stellung eine negative Gruppe CO·R besitzen, können nach Verss. von Edith Morgan wegen ihrer Indifferenz gegen Ammoniak zu den „Kryptophenolen“ AUWERS, (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3167; C. 1906. II. 1318) gezählt werden. Thymol u. Pseudocumenol bildete in Toluollsg. mit 1 Mol. Ammoniak Ammoniumsalze zu 11%, α -Naphthol zu 25,5%, β -Naphthol zu ca. 23%. Fein verteilt trockenem NH₃ ausgesetzt, nimmt Thymol 12,8% an Gewicht zu (ber. für 1 Mol. NH₃ 11,3%) Pseudocumenol 12,6% (ber. 12,5%), α -Naphthol 12,0% (ber. 11,8%), β -Naphthol 11,8% (ber. 11,8%). Salicylsäureester aber liefert bei —40° zwar mit NH₃ in äth., toluolischer oder Ligroinlsg. einen weißen Nd., bei gewöhnlicher Temperatur jedoch ist die Salzbildung = 0.

Mischt man eine gewogene Menge Substanz mit Glaspulver, u. bringt man sie in einem beiderseits offenen Glasröhrchen in ein Eudiometer über absoluten Ammoniak, so absorbieren die Naphthole die berechnete Menge NH₃, während Naphtholcarbolsäureäthylester, C₁₀H₆(COOC₂H₅·1)(OH·2) völlig indifferent bleiben. Benzaldoxim absorbiert total, die Monomethyläther der Dioxybenzole werden ganz oder teilweise zers. Mesitol hat in 1/2 Stunde 20 ccm, in 1 Tag 21,6 ccm statt der berechneten 23,8 ccm NH₃ absorbiert. p-Oxybenzoesäureester absorbierte wie ein normales Phenol 23,6 statt 24,6 ccm NH₃, die m-Verb. nur 18,9 statt 24,1 ccm, der Salicylsäureäthylester aber in 1 Tag noch nicht 2 ccm. Auch das Phenolhydroxyl der Salicylsäure zeigt sich indifferent gegen NH₃. Salol absorbiert zwar 20,1 ccm statt 23,9 ccm, sein Ammoniumsalz ist aber in indifferenten Lsg. fast ganz dissoziiert. α -Naphthol- β - und β -Naphthol- α -carbonsäure absorbieren noch nicht 3 ccm statt der berechneten 23 ccm NH₃.

Wie das Carbäthoxyl wirken auch Acetyl und Benzoyl in o-Stellung. p-Oxybenzophenon und sein Dibromderivat absorbieren nahezu die berechnete Menge, fast indifferent aber sind die Oxyketone der Orthoreihe, CH₃·C₆H₃(OH·1)(COCH₃ oder COC₂H₅·2) und C₁₀H₆(COCH₃·2)(OH·1). Indifferent gegen NH₃ zeigt sich dann noch der Dioxyterephthalsäureester, und minimal sauer ist die Enolfom des Diacetbernsteinsäureesters, dessen zu 4% statt 9,1% gebildetes NH₄-Salz schon an der Luft wieder zerfällt.

Die B. von Ammoniumsalzen in indifferenten Lösungsmitteln weist man nach Verss. von A. Gorke u. F. Staiger am besten kryoskopisch nach. Man bestimmt den E. von 20 ccm Bzl., führt 1/4—1 Millimol Substanz ein, bestimmt E. wieder u. gibt dann die molekulare Menge Ammoniak in Form einer sehr sorgfältig hergestellten 0,1 n.-Lsg. von trockenem NH₃ in reinem Bzl. hinzu. Die erste kryoskopische Best. ergibt das Mol.-Gew. der betreffenden schwachen S., die zweite gestattet einen ungefähren Schluß auf den Umfang der Salzbildung. Bei totaler Salzbildung findet man die Mol.-Gewichte der NH₄-Salze, bei völlig fehlender Salz-

bildung das arithmetische Mittel der Mol.-Geww. der Komponenten (S. + -NH₃), bei teilweiser Salzbildung Mittelwerte zwischen diesen Extremen.

In den auf Veranlassung des Vf. von DOLLFUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 226; C. 1902. I. 522) vorgenommenen Unterss. des Verhaltens einer Reihe von Pseudo-säuren gegen NH₃ handelt es sich, wie jetzt GORKE gefunden hat, fast überall bei den langsamen Fällungen um Übersättigungserscheinungen, und die Ammoniakreaktion kann somit nur noch im Fall der Existenz zweier gesonderter Formen (wie bei aci- und echten Nitrokörpern), aber nicht mehr, wenn nur eine einzige Form vorliegt (wie bei den Nitraminen), angewendet werden. Unter Bedingungen, unter denen Benzoesäure als NH₄-Salz gefällt wurde, blieb *m*-Chlorbenzoesäure u. *p*-Aminobenzoesäure unverändert. Nitromethan ammonium wird aus sehr verd. Bzl.-Lsg. leicht in meist sehr kleinen Krystallen vom Lichtbrechungsvermögen des Bzls. gefällt. Das Ammoniumsalz des Nitroharnstoffes bildet ebenso wie der Nitroharnstoff selbst leicht übersättigte Bzl.-Lsgg. Die schwer erkennbaren Nadelchen des Ammoniumsalzes des Benzoylcyanamids sind so klein, daß sie durch das Filter hindurch gehen. Methylnitramin in 0,01-n. Bzl.-Lsg. und ähnlich Nitrophenollsg. trübt sich kaum durch NH₃, läßt aber beim Schütteln plötzlich das NH₄-Salz in dichten Nadeln niederfallen. Zum Schluß werden noch einige weitere Angaben von DOLLFUS (l. c.) berichtet: Acetylaceton gibt, wenn es rein ist, mit NH₃ in Bzl.-Lsg. stets sofort einen Nd. Die Angaben über die Existenz einer isomeren, direkt salzbildenden Form des Triketohexamethyltricarbonsäureesters, des wahren Phloroglucintricarbonsäureesters, sowie über das Verhalten sehr verd. HCl-Lsgg. gegen Ag-Nitrat und über deren Leitfähigkeit bestätigten sich nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40 3798 bis 3805. 28/9. [14/7.] Leipzig.)

LEIMBACH.

Walter William Reed u. Kennedy Joseph Previté Orton, *Das Wandern von Brom beim Chlorieren von Bromanilinen*. Mehrere Verss., unter verschiedenen Bedingungen durch Einw. von Chlor auf *p*-Bromanilin zum 2,6-Dichlor-4-bromanilin (FITTING, BÜCHNER, LIEBIGS Ann. 188. 22) zu kommen, ergaben ein Gemisch von Dichlorbromanilin, Chlordibromanilin u. Trichloranilin, das weder direkt, noch nach Überführung in die Acetylchloramine oder in die Ba-Verbb. der Nitroaminobenzole durch fraktionierte Krystallisation zerlegt werden kann. Die B. dieser Nebenprodd. ist darauf zurückzuführen, daß in 4 stehendes Br auch bei Vermeidung eines Überschusses von Chlor leicht verdrängt wird u. dann selbst substituierend wirkt, was durch das analoge Verhalten des 2,4-Dibromanilins bewiesen wird. Um nun 2,6-Dichlor-4-bromanilin in reiner Form zu gewinnen, kann man Acetylchloramino-2-chlor-4-brombenzol unter Druck 4 Stdn. auf 130° erhitzen oder *p*-Bromanilin mit einem Chloramin, Acetylchloramino-2,4-dichlorbenzol ist besonders geeignet, im Sinne der Gleichung umsetzen:



Hierzu setzt man eine Lsg. von 5,8 g des Chloramins in 15 ccm Chlf. zu 2 g *p*-Bromanilin in 15 ccm Chlf. und erwärmt, bis die oft sehr heftige Rk. eintritt; nach dem Abkühlen filtriert man, leitet in das Filtrat HCl ein und kocht die gefällten Chlorhydrate mit 75%ig. A., der 5% konz. HCl enthält; aus der so gewonnenen Lsg. krystallisiert C₆H₄NCl₂Br in farblosen Nadeln, F. 85°. — 2,6-Dichlor-4-bromacetanilid, C₆H₃ONCl₂Br, aus Dichlorbromanilin beim Erhitzen mit Acetylchlorid in Eg. oder durch Umlagerung von Acetylchloramino-2-chlor-4-brombenzol erhalten, bildet farblose Prismen aus A., F. 204–205°. — Acetylchloramino-2,6-dichlor-4-brombenzol, C₆H₃ONCl₂Br = C₆H₃Cl₂Br·NCl·COCH₃, aus 1,2 g des Anilids in 30 ccm w. Eg. und einem geringen Überschuß einer 0,68-n. Chlorkalklg.; rechtwinklige Prismen aus PAe., F. 81°. — 1-Nitroamino-2,6-dichlor-4-brombenzol,

$C_6H_3O_2N_2Cl_2Br = C_6H_4Cl_2Br \cdot NH \cdot NO_2$, aus 0,75 g Dichlorbromanilin in 20 ccm Eg. u. 1 ccm 87%ig. reiner HNO_3 bei langsamem Zusatz von 2 ccm Essigsäureanhydrid; farblose Nadeln aus der h., sehr verd. Lsg. in wss. Na_2CO_3 nach Zusatz von HCl , F. 132° (Zers.).

o-Bromanilin, in 20%ig. HCl gel., wird durch 2 Cl_2 , ebenfalls in HCl gel., glatt in 2,4-Dichlor-6-bromanilin, Nadeln aus A., F. 82°, übergeführt. — Analog liefert 2,6-Dibromanilin 4-Chlor-2,6-dibromanilin, Krystalle aus A., F. 94°. — 2,4,6-Trichlor-3-bromanilin, $C_6H_3NCl_3Br$, aus 2,85 g *m*-Bromanilin in 400 ccm 20%ig. HCl und 315 ccm einer 0,33-n. Cl -Lsg. in 20%ig. HCl ; farblose Nadeln aus 75%ig. A., F. 85°. Seine Monoacetylverb., $C_8H_5ONCl_2Br$, entsteht beim Kochen in Eg. mit wenig überschüssigem Acetylchlorid; Tafeln aus Bzl., F. 188—189°. Beim mehrstündigen Kochen des Trichlorbromanilins mit Essigsäureanhydrid entsteht die Diacetylverb. $C_{10}H_7O_2NCl_2Br$; Prismen aus PAe., F. 133—134°, ll. in den gewöhnlichen Mitteln. — 2 g 2,4-Dichloranilin in 200 ccm 20%ig. HCl geben mit 85,3 ccm 0,32-n. Cl -Lsg. in 20%ig. HCl reines *s*. Trichloranilin, dessen Ausbeute wegen seiner Löslichkeit in W. gering ist. — Sulfanilsäure liefert auch bei Anwendung nicht ausreichender Cl -Mengen immer nur *s*. Trichloranilin. — Zur Darst. des 2,4-Dichloracetanilids löst man 100 g Acetanilid in 800 ccm Eg. und fügt 131 g gepulvertes geschmolzenes Natriumacetat hinzu; in die h. Mischung leitet man Cl , bis die Gewichtszunahme 2 Cl_2 entspricht; ein geringer Überschuß an Cl wird mit einigen ccm wss. SO_2 fortgenommen. 50 g des Dichloracetanilids löst man in 500 ccm Eg. und fügt so viel einer 0,6—0,7-n. Chlorkalklg. hinzu, daß ca. 5% Cl im Überschuß vorhanden sind; auf Zusatz von W. scheidet sich das Acetylchloramino-2,4-dichlorbenzol krystallinisch ab, das zur Chlorierung von Anilinen verwendet werden kann. (Proceedings Chem. Soc. 23. 210. [4/11.*]; Journ. Chem. Soc. London 91. 1543—54. Sept. Bangor. Univ. College of North Wales.) FRANZ.

Kennedy Joseph Previté Orton und Walter William Reed, *Isomere Veränderung bei Benzolderivaten. Ersetzung von Halogen durch Hydroxyl in Chlorbromdiazobenzolen*. Das Studium des Überganges von Halogendiazobenzolen in Chinondiazide (ORTON, Journ. Chem. Soc. London 87. 99; C. 1905. I. 1010) an den *s*. trisubstituierten Chlorbromdiazobenzolen ergibt, daß bei der Zers. der Diazoniumhydroxyde nicht nur *o*-ständiges, sondern nebenher auch *p*-ständiges Halogen durch $HO \cdot$ ersetzt wird; denn 2,6-Dichlor-4-bromdiazobenzol liefert neben Chlor- auch Bromionen, während beim 4-Chlor-2,6-dibromdiazobenzol auch Chlorionen beobachtet werden. In beiden Fällen kann festgestellt werden, daß, unabhängig von der Natur des austretenden Halogens, von 100 Atomen Halogen 80 aus der *o*-Stellung, 20 aus der *p*-Stellung stammen. Dasselbe gilt für 2,4-Dichlor-6-brom- und 6-Chlor-2,4-dibromdiazobenzol, bei denen weiterhin gefunden wird, daß die beiden verschiedenen *o*-Substituenten in gleicher Menge austreten. Demnach verhalten sich die an dieser Rk. teilnehmenden Mengen Halogen je nach der Stellung 2,4,6 wie 2 : 1 : 2. Zur Erklärung des Reaktionsverlaufes war bereits früher angenommen worden, daß durch Verschiebung des $HO \cdot$ des Diazoniumhydroxyds an ein C des Ringes eine chinoide Zwischenform entsteht, aus welcher dann Halogenwasserstoff austritt. Aus den eben gegebenen Zahlen könnte demnach der Schluß gezogen werden, daß in diesen *s*. Verb. jede der beiden *o*-chinoiden Formen doppelt so oft gebildet wird wie die *p*-Form. Die bei diesen Verss. erhaltenen Resultate sprechen in gewissem Sinne für die CAINSche Auffassung der Diazokörper als chinoider Verb. (S. 587), wenigstens in Lsgg.; man müßte aber zur Ergänzung annehmen, daß neben der *p*-chinoiden Konstitution zwei ähnliche *o*-chinoiden existieren könnten. Eine Erklärung für die Wanderung des $HO \cdot$ aus der Diazogruppe an

ein C des Ringes würde diese Formulierung ebenfalls nicht geben können; in fester Form haben die Diazoniumsalze echt aromatische Konstitution.

Experimentelles. 4 *Chlor-2,6-dibromanilin*, aus 4-Chloranilin und Brom in Eg., farblose Nadeln, F. 95,5°. — 4-*Chlor-2,6-dibrombenzoldiazoniumdisulfat* krystallisiert auf Zusatz von Ä. aus dem Gemisch von 10 g des Chlordibromanilins in 25 ccm Eg., 2,5 ccm konz. H_2SO_4 in 25 ccm Eg. und 5,5 ccm Amylnitrit. Zur Kuppelung mit β -Naphthol löst man 0,5 g des Sulfats in 95%ig. A. und fügt einen geringen Überschuß β -Naphthol, in 50 ccm A. gel., hinzu. — 4-*Chlor-2,6-dibrombenzol-1-azo- β -naphthol*, $C_{16}H_9ON_2ClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, rote Nadeln aus Eg. + wenig Essigsäureanhydrid, F. 156—157°. Der Übergang in Chinondiazid wurde in früher beschriebener Weise am Dicarbonat und Acetat verfolgt; bei dem Dicarbonat wurde nach dem Filtrieren und Ansäuern des Filtrats mit HNO_3 das oben angegebene Verhältnis von Br:Cl gefunden; die Zers. des Acetats zeigt hierin eine beträchtliche Abweichung. Das ausgeschiedene Chinondiazid ist der Analyse nach wahrscheinlich ein Gemisch von 3-Chlor-5-bromchinon-6-diazid und 3,5-Dibromchinon-4-diazid; hierfür spricht auch die Zus. des durch Kuppeln mit β -Naphthol erhaltenen Azo- β -naphthols.

2,4-*Dichlor-6-bromanilin* wird aus 2,4-Dichloranilin (vgl. vorst. Referat) durch Bromieren in Eg. erhalten, Krystalle aus A., F. 81,5—82°; in eben beschriebener Weise geht es beim Diazotieren in 2,4-Dichlor-6-brombenzoldiazoniumdisulfat über, das mit β -Naphthol in Methylalkohol 2,4-*Dichlor-6-brombenzol-1-azo- β -naphthol*, $C_{16}H_9ON_2Cl_2Br = C_6H_2Cl_2Br \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, rote Nadeln aus Eg. + wenig Essigsäureanhydrid, F. 148—149°, liefert. Die Zers. des Diazoniumdicarbonats und -acetats führte für ersteres zu dem schon mitgeteilten Resultat, verläuft aber bei dem Acetat nur sehr langsam. Aus dem Gemisch der entstehenden Chinondiazide wurde kein einheitliches Prod. isoliert. — 3,5-*Dichlor-1-oxybenzol-2-azo- β -naphthol*, $C_{16}H_{10}O_2N_2Cl_2 = C_6H_2(OH)Cl_2 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, wird durch Zers. von s. Trichlorbenzoldiazoniumacetat bei einwöchentlichem Stehen der wss. Lsg. und Kuppeln des in Chlf. l. Anteiles der Abscheidung mit β -Naphthol in alkoh. Lsg. erhalten und bildet rote Nadeln aus A., F. 205°.

2-*Chlor-4,6-dibromanilin* wird aus p-Bromacetanilid erhalten, indem man das entsprechende Chloramin darstellt, das zu 2-Chlor-4-bromacetanilid, Krystalle aus A., F. 151°, umgelagert wird; das aus letzterem erhaltene Anilin wird in Eg. bromiert. 2-Chlor-4,6-dibrombenzoldiazoniumdisulfat, F. 99°, liefert mit β -Naphthol 2-*Chlor-4,6-dibrombenzol-1-azo- β -naphthol*, $C_{16}H_9ON_2ClBr_2$, rote Nadeln aus Eg. + wenig Essigsäureanhydrid, F. 160—161°. Die Zers. des Dicarbonats und Acetats verläuft analog.

2,6-*Dichlor-4-bromanilin* (vgl. vorst. Ref.) wird in das Diazoniumdisulfat übergeführt, das mit β -Naphthol in methylalkoh. Lsg. 2,6-*Dichlor-4-brombenzol-1-azo- β -naphthol*, $C_{16}H_9ON_2Cl_2Br$, rote Nadeln aus Eg. + wenig Essigsäureanhydrid, F. 170°, liefert. Bei der Zers. des Diazoniumdicarbonats wurde das Verhältnis des ausgetretenen Cl und Br bestimmt; aus den Zersetzungsprodd. des Acetats wurde 3-*Chlor-5-brom-o-chinondiazid*, $C_6H_2ON_2ClBr$, Krystalle, F. 115—116°, bei 118° Zers., isoliert; hier, wie bei den anderen Zerss. konnte die p-Verb. nicht erhalten werden.

Die Zers. des 3-*Chlor-5-brom-p-diazotoluols* wurde an dessen Na-Verb. untersucht; für die austretenden Halogene wurde das Verhältnis Cl:Br = 1:1,17 gefunden. Zur Darst. der Diazoverb. wurde Aceto-p-toluidin in Eg. mit einem kleinen Überschuß Chlorkalk behandelt, das Reaktionsprod. mit 20%ig. HCl gekocht und nach beendeter Hydrolyse mit NaOH nicht ganz vollständig neutralisiert; 3-Chlor-toluidin wird dann mit Wasserdampf übergetrieben, das, in Eg. gel., mittels der berechneten Menge Br in 3-*Chlor-5-brom-p-toluidin*, C_7H_7NClBr , farblose Nadeln aus A., F. 65°, übergeführt wird; *Acetylderivat*, $C_9H_8ONClBr$, Prismen aus A.,

F. 169°. Das Diazoniumdisulfat aus dem Toluidin läßt sich mit β -Naphthol in A. zu *3-Chlor-5-brom-p-toluolazo- β -naphthol*, $C_{17}H_{13}ON_2ClBr$, rote Nadeln aus Eg., F. 129—130°, kuppeln. — Das Zersetzungsprod. des Tetrabrombenzoldiazoniumacetats war früher als einheitlich angesehen worden; es liefert aber mit β -Naphthol ein *Tribromphenolazo- β -naphthol*, $C_{16}H_9O_2N_2Br_3$, rote Nadeln, F. 203°, dessen F. durch Umkrystallisieren aus Eg. + Essigsäureanhydrid auf 212—216° steigt. — *Tetrabrombenzolazo- β -naphthol*, $C_6HBr_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, rote Nadeln aus Eg. + wenig Essigsäureanhydrid. (Proceedings Chem. Soc. 23. 212. [4/11.*]; Journ. Chem. Soc. London 91. 1554—72. Sept. Bangor. Univ. College of North Wales.) FRANZ.

L. J. Simon u. A. Conduché, *Einwirkung der Oxalessigester auf die Aldehyde in Gegenwart von Ammoniak und primären Aminen. Neue, allgemeine Reaktion der Aldehyde*. (Kurze Referate nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. 1904. I. 1415; II. 656.) Nachzutragen ist folgendes. Der aus *Oxalessigester und Benzaldehyd in Ggw. von NH_3* entstehende *Phenylketopyrrolidoncarbonsäureäthylester*, $C_{18}H_{13}O_4N$, unl. in W. u. PAe., wl. in Chlf. u. k. Bzl., ll. in h. A. u. Aceton, enthält 1 Mol. W., welches er nur im Vakuum auf dem Wasserbade ohne Zers. verliert. Krystallisiert in wasserfreiem Zustande aus Aceton in mkr. hexagonalen, in Bzl. unl. Blättchen, die an feuchter Luft kein W. wieder aufnehmen, wohl aber beim Umkrystallisieren aus 95%ig. A. oder verd. Essigsäure. *Phenylhydrazon*, $C_{19}H_{15}O_2N_2$, hellgelbe Krystalle, F. 172—173°, l. in H_2SO_4 mit blauer, später über Grün und Braun in Dunkelrot übergelender Farbe. *Oxim*, $C_{18}H_{14}O_2N_2$, Krystalle + 1 Mol. W., F. 100°, wasserfrei 150°, ll. in A., l. in konz., h. H_2SO_4 mit roter Farbe. $C_{18}H_{13}O_4NK$, wl. in k. W., unl. in A. $C_{18}H_{13}O_4N \cdot NH_4$, unl. in A., l. in W. zu etwa 1,5%. $C_{18}H_{13}O_4NAG$, l. in NH_3 . $C_{18}H_{13}O_4N \cdot C_6H_5NH_2$, aus den Komponenten in alkoh. Lag., weiße Krystalle, F. 160°, verliert bei 120—130° innerhalb 75 Stdn. sein Anilin. p-Toluidinsalz, weiße Nadeln, zers. sich bei 173°, wird, wie das Anilinsalz, in alkoh. Lag. durch $FeCl_3$ rot gefärbt, zerfällt aber unter den gleichen Bedingungen weit langsamer in seine Komponenten, wie dieses.

Kondensationsprod. aus Oxalessigester und Salicylaldehyd in Ggw. von NH_3 , $C_{18}H_{13}O_6N + H_2O$, weißer Körper, zers. sich bei 175°, färbt h., konz. H_2SO_4 im auffallenden Licht intensiv blau, im durchfallenden Licht grün, verliert nur im Vakuum bei 100° sein W. ohne Zers., welches er bei gewöhnlicher Temperatur an feuchter Luft wieder aufnimmt. $C_{18}H_{13}O_5N \cdot NH_4$, weißer Körper, unl. in A., wl. in W., zers. sich bei 190°. $(C_{18}H_{13}O_5N)_2Cu \cdot 4H_2O$, durch Umsetzung des Ammoniumsalzes mit Kupferacetat in wss., mit Essigsäure angesäuertes Lag., unl. in W., wird bei 130° nicht völlig wasserfrei. — *Kondensationsprod. aus Oxalessigester und Anisaldehyd in Ggw. von NH_3* , $C_{14}H_{12}O_5N$, weiße Prismen aus A., zers. sich bei 160°, erzeugt mit h., konz. H_2SO_4 eine blaue Färbung. $C_{14}H_{14}O_5N \cdot NH_4$, weißer, geruchloser Körper, zers. sich bei 175°. — *Kondensationsprod. aus Oxalessigester und Vanillin in Ggw. von NH_3* , $C_{14}H_{15}O_6N + 2H_2O$, rhombische Prismen aus Essigsäure, zers. sich bei 180°, färbt konz., h. H_2SO_4 blau, wird bei 100—110° wasserfrei, zieht an feuchter Luft kein W. wieder an. Das K-Salz, kleine Nadeln aus verd. A., ist sl. in W. — *Kondensationsprod. aus Oxalessigester und Piperonal in Ggw. von NH_3* , $C_{14}H_{13}O_6N + H_2O$, unl. in W., l. in h. A., färbt konz. H_2SO_4 blau, wird bei 110° oder im Vakuum bei 80—90° wasserfrei, zieht an feuchter Luft das W. wieder an. $C_{14}H_{13}O_6NK$, Nadeln, relativ wl. in W. $(C_{14}H_{13}O_6N)_2Cu + 2C_2H_4O_2$, aus dem Kondensationsprod. u. Kupferacetat, gelblichgrüne, optisch aktive Nadeln, die ihre Essigsäure beim Erhitzen verlieren. — *Kondensationsprod. aus Oxalessigester und m-Nitrobenzaldehyd in Ggw. von NH_3* , $C_{18}H_{12}O_6N_2 + H_2O$, in W. etwas löslicher, als die übrigen Verbb., besteht, u. Mk. betrachtet, aus einem Gemisch von Nadeln und Blättchen, in denen ohne Zweifel Stereoisomere vorliegen. Das

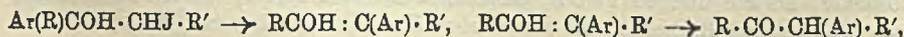
Ag-Salz ist wl. in h. W., krystallisiert aus letzterem und ist beständiger, als dasjenige der Benzaldehydverb. $C_{13}H_{11}O_6N_2K \cdot 2H_2O$, Krystalle aus verd. A. — *Kondensationsprod. aus Oxalessigester und Furfurol in Ggw. von NH_3 , $C_{11}H_{11}O_5N$* , gleicht den übrigen Verb. — *Kondensationsprod. aus Oxalessigester und Acetaldehyd in Ggw. von NH_3 , $C_8H_{10}O_4N$* , Krystalle, die, u. Mk. betrachtet, aus einem Gemisch von viereckigen Tafeln u. Nadeln bestehen, von denen die ersteren bei 146° ohne Zers. schm., die letzteren sich bei 132° zers. und alkoh. $FeCl_3$ -Lsg. rot färben, l. in W. zu etwa $1\frac{1}{100}$. $C_8H_{10}O_4N \cdot NH_3$, sintert bei 150° , zers. sich bei 160° , l. in W. zu $4,337\%$. ($C_8H_{10}O_4N$) $_2Cu \cdot 2H_2O$, dunkelgrüne Krystalle, wl. in k. W., verlieren ihr W. bei $130-140^\circ$, bezw. im Vakuum bei 100° schwer und nehmen es an feuchter Luft wieder auf. — *Kondensationsprod. aus Oxalessigester und Önanthol in Ggw. von NH_3 , $C_{13}H_{21}O_4N$* , optisch aktive Blättchen, F. 128° ohne Zers., und Nadeln, swl. in h. W., l. in A. u. Aceton. $C_{13}H_{23}O_4N \cdot NH_3$, optisch aktive Nadeln, F. 146° unter Zers., wl. in sd. W. u. h. A., swl. in den k. Lösungsmitteln. $C_{18}H_{30}O_4NK \cdot H_2O$, Nadeln aus verd. A., l. in k. W. zu $1,5\%$, leichter in h. W., wird bei $110-120^\circ$ wasserfrei. $C_{18}H_{26}O_4NAg + \frac{1}{2}H_2O$, lichtbeständige Nadeln.

Kondensationsprod. aus Oxalessigester und Benzaldehyd in Ggw. von Methylamin, $C_4H_{10}O_4N$, weiße Nadeln, zers. sich bei 162° , unl. in W., zl. in h. A., gleicht im übrigen den analogen, in Ggw. von NH_3 gewonnenen Verb. $C_4H_{15}O_4N \cdot CH_3NH_2$, zerfließliche, klinorhombische Prismen, zers. sich bei 155° , ll. in W. und A., etwas weniger in Ä. — *Kondensationsprod. aus Oxalessigester und Benzaldehyd in Ggw. von Allylamin, $C_{10}H_{17}O_4N$* , Nadeln aus A. oder wss. Aceton, zers. sich bei 146° , unl. in W., l. in A. Das Allylaminsalz krystallisiert in Prismen, zers. sich bei 142° , ll. in A. Das K-Salz ist ll. in W. u. A. — *Kondensationsprod. aus Oxalessigester und Benzaldehyd in Ggw. von Benzylamin, $C_{20}H_{29}O_4N$* , Nadeln, F. 190° unter Zers., Benzylaminsalz, $C_{27}H_{35}O_4N_2$, Nadeln, F. 140° , zl. in A., weniger in Ä.

Kondensationsprod. aus Oxalessigester und Benzaldehyd in Ggw. von Anilin oder aus Oxalessigester und Benzalanilin, $C_{19}H_{17}O_4N$, weiße Krystalle, F. 173° ohne Zers., unl. in W., swl. in Ä., Bzl. und k. A., leichter in h. A., Eg. u. konz. Mineralsäuren, färbt eine Lsg. von CrO_3 in konz. H_2SO_4 braunviolett. $C_{19}H_{16}O_4NK \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$, weiße Krystalle, F. 40° , wl. in k. W., leichter in A. und sd. W., swl. in Alkalialzlgg., wird im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur wasserfrei. ($C_{19}H_{16}O_4N$) $_2Ba$, weißer, anscheinend krystallinischer Körper, swl. in W., etwas leichter in A., zers. sich erst oberhalb 300° . ($C_{19}H_{16}O_4N$) $_2Cu$, grasgrüne Krystalle, unl. in W. und den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Eg. und Chlf., zers. sich gegen 180° . $C_{19}H_{16}O_4NAg$, weißer, amorpher, am Licht sich langsam verändernder Körper, zers. sich bei 140° , unl. in W. und A. Bildet kein Anilinsalz. Phenylhydrazon, $C_{26}H_{23}O_3N_2$, Krystalle aus A., F. 150° . — *Kondensationsprod. aus Oxalessigester und Benzaldehyd in Ggw. von p-Toluidin, $C_{27}H_{25}O_3N_2$* , Krystalle, F. 146° , färbt alkoh. $FeCl_3$ -Lsg. nur sehr schwach. — *Kondensationsprod. aus Oxalessigester und Benzal-p-toluidin, $C_{30}H_{29}O_4N$* , weiße Krystalle, F. 161° , färbt alkoh. $FeCl_3$ -Lsg. wie die korrespondierende Anilinverb. rot. (Ann. Chim. et Phys. [8] 12. 5—58. Sept.)

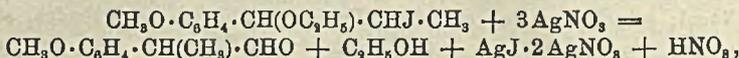
DÜSTERBEHN.

M. Tiffeneau, *Wanderung der Phenylgruppe bei den aromatischen Jodhydrinen durch Austritt von HJ an ein und demselben Kohlenstoffatom.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 684; C. 1907. I. 160 u. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1156.) Der Beweis dafür, daß der Übergang der Jodhydrine, $Ar(R)COH \cdot CHJ \cdot R'$ (R u. R' = H oder irgend ein Kohlenstoffradikal) in Keton oder Aldehyd sich in zwei verschiedenen Phasen:



also unter Austritt der HJ an ein und demselben C-Atom vollzieht, ergibt sich aus dem verschiedenen Verhalten der Alkyljodhydrine, $\text{Ar(R)C(OAlk)·CHJ·R'}$, gegenüber AgNO_3 und HgO . Bei der Einw. von AgNO_3 hydrolysiert die freiwerdende HNO_3 das Umlagerungsprod. unter B. von Keton oder Aldehyd, genau so wie bei den nicht ätherifizierten Jodhydrinen, während bei der Einw. von HgO zwar die HJ ebenfalls eliminiert, das Umlagerungsprod. aber nicht weiter verändert wird.

Das durch Einw. von HgO und J auf *Anethol* in Ggw. von A. entstehende *Äthyljodhydrin*, $\text{CH}_3\text{O·C}_6\text{H}_4\text{·CH(OC}_2\text{H}_5\text{)·CHJ·CH}_3$, lagert sich unter dem Einfluß einer konz. AgNO_3 -Lsg. in Ggw. von Ä. wie das korrespondierende nicht ätherifizierte Jodhydrin glatt in *p*-Methoxyhydratropaaldehyd um:



während bei der Einw. von HgO in Ggw. von Ä. nur HJ unter Wanderung der Phenylgruppe abgespalten wird:



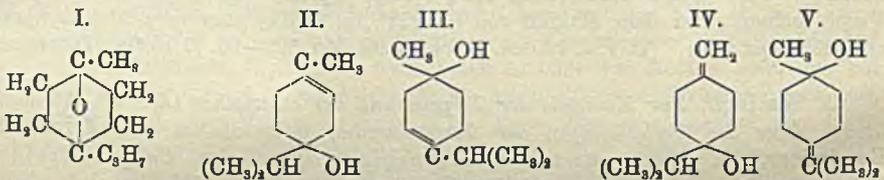
Verb. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O·CH:C(CH}_3\text{)·C}_6\text{H}_4\text{·OCH}_3$, Kp. 269—271°, D^o. 1,044, fixiert 2 Atome Brom. — *Verb.* $\text{CH}_3\text{O·CH:C(CH}_3\text{)·C}_6\text{H}_4\text{·OCH}_3$, Kp. 262—263°, D^o. 1,065. Beide Verb. gehen unter dem Einfluß von SS. (25%ig. HNO_3) glatt in *p*-Methoxyhydratropaaldehyd über. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 593—96. [7/10.*]) DÜSTERB.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 86. Abhandlung. *Über die Verbindungen der Terpinenreihe*, mitbearbeitet von Friedrich Boedecker. I. Halogenwasserstoffverbindungen der Terpinenreihe. Leitet man in ganz trockenes, in CS_2 gel. Terpinen trockenes HCl -Gas ein, so entsteht *Terpinenmonochlorhydrat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$, Kp₁₁. 85—95°, das mit Eisessig-HCl leicht in das Dichlorhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{·2HCl}$, F. 52°, übergeht. Vorteilhafter stellt man das Monochlorhydrat aus Sabinen dar, indem man dieses unter guter Kühlung u. sorgfältigem Abschluß von Feuchtigkeit mit trockenem HCl -Gas sättigt und das Reaktionsprod. dann im Vakuum fraktioniert; das so dargestellte reine Monochlorhydrat, Kp₁₂. 87—92°, D²⁰. 0,982, $n_D^{20} = 1,4824$, setzt selbst beim Abkühlen mit einem Gemische von festem CO_2 und Ä. keine Krystalle ab, es bildet kein wl. Nitrosat (im Gegensatz zum Limonenderivat), tauscht sein Halogen viel schwerer gegen OH aus als Limonenmonochlorhydrat und liefert mit Eisessig-HCl in guter Ausbeute Terpinendichlorhydrat, F. 52°. Da das Monochlorhydrat ungesättigt ist, so entsteht es aus dem KW-stoffe unter Auflösung der intracyclischen Bindung; ob gleichzeitig dabei Verschiebung der semicyclischen Bindung in den Kern stattfindet, ist noch unentschieden.

II. Über das Terpinenterpin, Schmelzpunkt 137°. Den Angaben Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 575; C. 1907. I. 888 ist ergänzend hinzuzufügen, daß Sabinen ganz ausschließlich das Terpin vom F. 137° liefert, wenn man nur 24 Stdn. mit verd. H_2SO_4 (auf 100 g KW-stoff 1800 ccm 5%ig. S.) schüttelt; Präparate, die Pinen oder andere Terpene enthalten, liefern Gemische von gewöhnlichem cis-Terpinhydrat mit Terpinenterpin, die nur durch wiederholte Krystallisation namentlich aus Essigester, worin das Terpinenderivat leichter l. ist, zu trennen sind. Bei der Umwandlung in das Terpin tritt als Zwischenprod. stets Terpinenol auf; dieser ungesättigte Alkohol liefert, wenn je 50 g davon 3 Tage lang mit 1800 ccm 5%ig. H_2SO_4 geschüttelt werden, ebenfalls Terpin, und zwar ist die so dargestellte Verb. reiner als die aus Rohsabinen erhaltene. Terpinenterpin ist mit Wasserdämpfen merklich flüchtig, wss. Lsgg. dieser Verb. lassen sich daher nicht verlustlos eindampfen; mit cis-Terpin liefert es bei etwa 108° schm. Mischkrystalle.

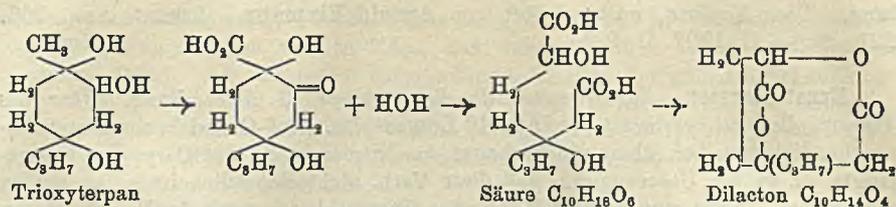
III. Über das Cineol der Terpinenreihe, mitbearbeitet von Fritz Meister. Unterwirft man Terpinenterpin mit gesättigter Oxalsäurelsg. der Dest. mit Wasserdampf, so entsteht neben einer etwas unterhalb 175° sd. gesättigten Verb. eine oberhalb 200° sd. ungesättigte, nämlich Terpinenol. Die durch Schütteln mit verd. KMnO_4 -Lsg. in der Kälte von ungesättigten Körpern befreite u. dann mit Wasserdampf übertriebene niedrig sd. Verb. hat die Zus. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, Kp. 172—173°, D. 0,897, $n_D = 1,4485$, wird selbst bei starkem Abkühlen (CO_2 u. Ä.) nicht fest und ist das Cineol der Terpinenreihe I.; es riecht dem gewöhnlichen Cineol sehr ähnlich, aber angenehmer als dieses. Läßt man HBr auf die stark gekühlte Lsg. in Lg. einwirken, so bilden sich keine so charakteristischen Verbb., wie beim gewöhnlichen Cineol; es scheidet sich ein allmählich krystallinisch erstarrendes, sehr unbeständiges Öl ab, und aus der davon abgegossenen Fl. erhält man Krystalle von Terpinendibromhydrat. Freies Brom erzeugt in einer abgekühlten Ligroinlsg. von Terpinencineol einen hellroten, krystallinischen Nd.; bei der Oxydation mit KMnO_4 liefert Terpinencineol ganz andere Produkte, wie gewöhnliches Cineol unter den gleichen Bedingungen.

IV. Über Terpinenol. Aus Terpinenterpin sind durch Wasserabspaltung theoretisch die vier ungesättigten Alkohole II.—V. möglich; davon ist V. identisch



mit dem γ -Terpineol vom F. 69°; die drei anderen werden zur Unterscheidung von den ungesättigten Alkoholen aus gewöhnlichem Terpinhydrat und wegen ihrer Beziehungen zum Terpinen als Terpinenole bezeichnet, u. zwar II. als Terpinenol-(4) [Δ^1 -p-Menthenol-(4)], III. als Terpinenol-(1) [Δ^4 -p-Menthenol-(1)] und IV. als sem-Terpinenol-(4) [Methen-(1)-menthanol-(4)].

1. Über das natürlich vorkommende Terpinenol. Das im Majoran- u. Cardamomenöl vorkommende Terpinenol ist, zumal da das aus ihm gewonnene Glycerin beim Erwärmen mit HCl Carvenon liefert (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 600; C. 1907. I. 891), sowie seinem sonstigen Verhalten nach als Terpinenol-(4) II. angesprochen werden. Mit dieser Auffassung ließen sich jedoch noch nicht diejenigen Resultate in Einklang bringen, die die weitere Oxydation des Glycerins mit KMnO_4 lieferte, und die a. a. O. bereits mitgeteilt worden sind. Die Frage, in welchem Verhältnis zueinander die beiden SS. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6$ vom F. 205—206° u. 188 bis 189° stehen, scheint zunächst dahin beantwortet werden zu können, daß die hoch schm. S. und das zugehörige niedrig schm. Lacton aktive, die niedrig schm. S. und das zugehörige hoch schm. Lacton inaktive Modifikationen derselben Verb. sind; das schien auch daraus hervorzugehen, daß aus den aktiven Terpinenolmodifikationen ganz überwiegend die hoch schm. S., aus den inaktiven ganz ausschließlich die niedrig schm. S. erhalten wird. In letzter Zeit gemachte Beobachtungen haben es indessen wieder zweifelhaft gemacht, ob die Dinge wirklich so einfach liegen; unter Vorbehalt weiterer Prüfung auf Zulässigkeit lassen sich die beobachteten Tatsachen kaum anders deuten als unter der Annahme, daß die Methylgruppe des Terpinenols zur CO_2H -Gruppe oxydiert wird, das Trioxyterpan würde sich dann zu einer Dioxydicarbonsäure afoxydieren, die sich unter Austritt von 2 Mol. W. zu einem Dilacton schließt:



2. Über aktives Terpinenol-(4) aus Sabinen. Sabinen liefert, wie bereits mitgeteilt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 594; C. 1907. I. 890) beim Schütteln mit verd. H_2SO_4 neben Terpinenterpin, F. 137°, mit etwa 33% Ausbeute einen optisch-aktiven, ungesättigten Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, der mit dem Terpinenol aus Majoran- und Cardamomenöl identisch ist; durch die glatte Bildungsweise aus Sabinen gewinnt die Annahme, daß er Terpinenol-(4) ist, eine starke Stütze.

3. Über inaktives Terpinenol aus Terpinendihydrochlorid. Das aus Terpinendihydrochlorid beim Schütteln mit wss. KOH entstehende inaktive Terpinenol liefert bei der Oxydation mit KMnO_4 neben geringen Mengen eines nach Methylheptonen riechenden Ketons ein Glycerin, dessen weitere Oxydationsprodd. beim Kochen mit konz. HCl das bei 72° schm. Lacton $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ und daraus die S. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6$, F. 188—189°, geben.

4. Terpinenol aus Terpinenterpin (F. 137°). Das aus Terpinenterpin gewonnene Terpinenol (s. Abschnitt III.) enthält, da es bei der vorstehend beschriebenen Oxydationsfolge ebenfalls das bei 72—73° schm. Lacton und die zugehörige S. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6$, F. 188—189°, liefert, sicher Terpinenol-(4), vielleicht neben Terpinenol-(1).

5. Über das Vorkommen von Terpinenol im flüssigen Terpeneol des Handels. Die Ggw. dieses Alkohols im flüssigen Handelsterpeneol läßt sich erweisen, wenn die niedrigst ad. Anteile dieses Präparates, die durch Ausfrieren von α - u. β -Terpeneol befreit worden sind, längere Zeit mit verd. H_2SO_4 geschüttelt werden; da sich Terpinenol viel schwieriger zum Terpin hydratisiert wie α - u. β -Terpeneol, so reichert es sich in dem ungel. bleibenden Öle an und kann schließlich durch wiederholtes Schütteln mit S. in Terpinenterpin übergeführt, aber auch als unveränderter Alkohol mit folgenden Eigenschaften gewonnen werden: Kp. 208 bis 210°, D_{18}^{20} 0,9265, $n_D^{18} = 1,4781$. Obwohl der so erhaltene Alkohol bei der Oxydation mit KMnO_4 die bekannten Abwandlungsprodd. des inaktiven Terpinenols und mit Eisessig-Halogenwasserstoffen die Terpinenhalogenide lieferte, entstand doch aus dem inaktiven Glycerin beim Kochen mit HCl nicht Carvenon, sondern ein menthenonartig riechendes Keton, dessen Semicarbazon viel höher schmolz als Carvenonsemicarbazon. Die Aufklärung dieses abweichenden Verhaltens kann erst die im Gange befindliche weitere Unters. bringen.

V. Verhalten und Konstitution des Terpinennitrosites. S. das Ref. nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 579; C. 1907. I. 888. Vf. weist zum Schlusse seiner Erörterungen, in die er, wie a. a. O. auch die Konstitution des Terpinens mit einbezieht, auf den verhältnismäßig hohen Kp. — nach mehrmaligem Destillieren über Na 178—179° — des aus dem krystall. Dihydrochlorid regenerierten KW.-stoffes hin und teilt mit, daß es ihm inzwischen gelungen ist, ein Terpinen mit semicyclischer Doppelbindung synthetisch darzustellen, das er β -Terpinen nennt, und dessen Kp. bei 176° liegt; im übrigen ähnelt dieser KW.-stoff dem bekannten α -Terpinen. (LIEBIG'S Ann. 356. 197—226. 12/10. [9/8.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

HELLE.

O. Wallach, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. 87. Abhand-

lung. *Über Nopinon*, mitbearbeitet von Arnold Blumann. (LIEBIGS Ann. 356. 227–49. — C. 1907. II. 982.) HELLE.

Ernst Deussen, *Zur Kenntnis der Sesquiterpene*. 1. Abhandlung. *Über das Caryophyllen*, mitbearbeitet von Arnold Lewinsohn. Auf Grund beobachteter Unregelmäßigkeiten bei Schmelzpunktsbest. am Nitrosochlorid des Caryophyllens gelangte Vf. zu der Überzeugung, daß diese Verb. nicht einheitlich ist. Um dies zu entscheiden, wurde eine größere Menge des Nitrosochlorids nach der Vorschrift von KREMERS u. SCHREINER (Pharmaceut. Archives 2. 293; C. 99. II. 1119) aus Nelkenstiöl — α_D der verwendeten Fraktionen = $-8,81^\circ$ bis $-8,96^\circ$ — dargestellt; die Verb. besaß stets schwach bläulichen Farbenton, der auch durch Waschen mit k. A. oder Ä. nicht zu beseitigen war, sondern erst bei monatelanger Aufbewahrung am Lichte oder im Dunkeln verschwand.

Zieht man *Caryophyllennitrosochlorid*, für das FF. von $158-162^\circ$ gefunden wurden, auf dem Wasserbade bei etwa 70° mit A., dem 10% Essigester zugesetzt sind, mehrmals aus, so hinterbleibt ein Rückstand, der sich aus Chlf. in glänzenden Krystallkrusten vom Zersetzungspunkt 177° (bei schnellerem Erhitzen 179°) abscheidet; dies sehr beständige Nitrosochlorid, das in A., Essigester, Ä. und PAe. so gut wie unl., in Bzl. u. Chlf. zu etwa 1% l. ist — die Lsgg. sind kalt farblos, in der Wärme blau gefärbt —, ist optisch inaktiv. In den vereinigten Mutterlaugen finden sich zwei weitere krystallinische Verbb., die aus dem beim Eindunsten zurückbleibenden, mit Harz durchsetzten Krystallbrei dadurch zu gewinnen sind, daß man den Rückstand erst zweimal aus A., dann aus der 20fachen Menge w. Essigesters unter Zusatz von etwas A. umkrystallisiert; es scheiden sich zuerst glasglänzende, derbe Krystalle der Zus. $C_{15}H_{21}NOCl$, F. bzw. Zersetzungspunkt scharf 159° , $[\alpha]_D = -98,07^\circ$ (in Bzl.; $p = 0,8681\%$, $t = 17^\circ$), späterhin lange, bisweilen sternförmig gruppierte Nadeln aus, die aus h. PAe., dann aus A. umkrystallisiert, bei $162,5-163,5^\circ$ farblos schm. Diese letzte Verb. hat die Zus. $C_{15}H_{23}NO_2$, sie ist stark rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +217,2^\circ$ (in Bzl.; $p = 0,8519\%$, $t = 18^\circ$), und scheint monomolekular zu sein; sie nimmt in Lsg. sofort Brom auf, reagiert nicht mit Benzylamin, ist aber kein Zersetzungsprod. des Nitrosochlorids vom F. 159° . Letzteres, dessen w. Essigesterlsg. blau gefärbt ist, und von dem noch nicht feststeht, ob es mono- oder dimolekular ist, unterscheidet Vf. als β -Nitrosochlorid des *Caryophyllens* von dem als α -Verb. bezeichneten, optisch inaktiven Isomeren (Zers. 177 , bezw. 179°).

Setzt man das rohe Nitrosochlorid mit Benzylamin um, so bilden sich die von KREMERS und SCHREINER schon beschriebenen *Caryophyllennitrolbenzylamine*, F. 167 und 128° (unscharf) im Mengenverhältnis von etwa 1 : 4. Das reine α -Nitrosochlorid setzt sich dagegen erst bei vielstündigem Erhitzen mit Benzylamin um, liefert aber einzig und allein dabei die niedrig schm. β -Base von KREMERS und SCHREINER; da sie optisch inaktiv ist und somit dem α -Nitrosochlorid entspricht, soll sie fortan als α -Nitrolbenzylamin des *Caryophyllens* bezeichnet werden. Chlorhydrat glänzende Blättchen (aus verd. A.), F. 195° (schwache Verfärbung); inaktiv. Die dem β -Nitrosochlorid (F. 159°) zugehörige Base schm. nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Chlf. und A. bei $172-173^\circ$ und ist, abweichend vom Nitrosochlorid, stark rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +221,43^\circ$ (in Chlf.; $p = 3,5822\%$, $t = 18^\circ$); das aus ihr dargestellte Chlorhydrat ist dagegen wieder linksdrehend. Diese Base wird vom Vf. im Gegensatz zur Bezeichnung von KREMERS u. SCHREINER jetzt β -Nitrolbenzylamin des *Caryophyllens* genannt.

Erhitzt man 5 g α -Nitrosochlorid mit einer Lsg. von 4 g Na in 50 ccm Methylalkohol etwa 6 Std. lang unter Rückfluß zum Sieden, so resultiert monomolekulares, optisch inaktives α -Nitrosocaryophyllen, $C_{15}H_{23}ON$, farblose, schiefe Rhomben

(aus A.) oder rosettenartige Blättchen (aus Bzl.), F. 116°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, dagegen unl. in PAe., das durch Addition ein krystallinisches Bromprod. liefert. Als unreines α -Nitrosochlorid, F. 171°, der gleichen Behandlung unterworfen wurde, fand sich in der Mutterlauge der α -Nitrosoverb. ein isomeres, optisch aktives Nitrosocaryophyllen, Nadeln (aus A.), F. 120—121°, $[\alpha]_D = +61,77^\circ$ (in Chlf.; $p = 2,0829\%$, $t = 19^\circ$), das vorläufig als β -Nitrosocaryophyllen von der α -Verb. unterschieden werden soll.

Nimmt man bei der Darst. des *Caryophyllennitrosits* nach der Vorschrift von KREMERS u. SCHREINER (Pharmaceut. Archives 2. 283; C. 99. II. 943) statt eines Teils PAe. die $2\frac{1}{2}$ -fache Menge, so erhält man die Verb. in langen blauen Nadeln vom F. 115° in einer Ausbeute von 18—20%. Übergießt man 10 g dieses Nitrosits mit der 3fachen Menge A. und läßt zu der auf 0° abgekühlten Mischung tropfenweise eine etwa 10%ige alkoh. KOH-Lsg. fließen, bis die blauen Nadeln verschwunden sind, säuert dann sofort vorsichtig mit verd. Essigsäure an u. schüttelt nach dem Verdünnen mit Eiswasser mit Ä. aus, so resultiert beim Verdunsten des Lösungsmittels ein mit grünlichem Öle durchsetzter Krystallbrei; nach dem Abpressen auf Ton erhält man aus PAe. verfilzte Nadeln vom F. 139—139,5°. Die Zus. dieser, in den meisten Lösungsmitteln l. Verb. stimmt am besten auf die Formel $C_{18}H_{24}O_8N_2$, die Verb. ist ungesättigt, monomolekular und rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +120,0^\circ$ (in Bzl.; $p = 1,537\%$, $t = 18^\circ$). Die Lsg. dieses weißen Nitrosits in Eg., sowie in alkoh. HCl ist schwach grünblau gefärbt; wird eine solche gefärbte Eisessigsig. auf etwa 100° erhitzt, so verschwindet die Färbung, und es entsteht ein krystallinischer Körper, der mit der später erwähnten Nitroverb. viel Ähnlichkeit hat. Läßt man bei der Einw. von KOH auf das blaue Nitrosit das Rk-Gemisch vor dem Ansäuern mit Essigsäure etwa 4 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, so entsteht eine ungesättigte, monomolekulare Verb., $C_{18}H_{23}ON$, prismatische Nadeln (aus PAe. oder Eg.), F. 162—163°, $[\alpha]_D = +209,2^\circ$ (in Bzl.; $p = 1,719\%$, $t = 18^\circ$), die Vf. vorläufig als *d-Nitrosocaryophyllen* bezeichnet.

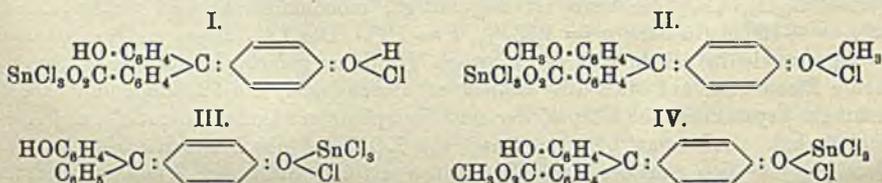
Wird das blaue Nitrosit mit Lg. (Kp. etwa 90°) auf dem Wasserbade am Rückflußkühler und unter Durchleiten von CO_2 erhitzt, so scheidet sich, während die blaue Lsg. allmählich grün und schließlich gelb wird, ein gelber, voluminöser Nd. ab, der abfiltriert u. mit sd. Lg. ausgewaschen aus Aceton nach Zusatz von niedrig sd. PAe. in seidenartigen Nadelchen vom F. 159° (Zers.) krystallisiert. Diese Verb., deren Zus. noch nicht ganz sicher ermittelt ist, ist optisch inaktiv, ll. in KOH, u. verhält sich gegen Brom völlig gesättigt. Die vom Nd. abfiltrierte Ligroinlsg. hinterläßt einen mit viel Harz verunreinigten Rückstand, der, auf Ton abgepreßt, aus PAe. umkrystallisiert werden kann. Der so erhaltene Körper, rosettenförmig angeordnete flache Nadeln, F. 130,5°, nimmt sofort Brom auf, scheint die Zus. $C_{16}H_{22}N_2O_4$ zu haben u. ist optisch inaktiv. Kocht man das blaue Nitrosit mit A., bis die Blaufärbung verschwunden ist, so entsteht neben viel Öl eine krystallinische Verb. vom F. 128°.

Wenn man die grünblau gefärbten Mutterlauge von der Darst. des Nitrosits mit W. wäscht, den PAe. im Vakuum abdunstet und das zurückbleibende Öl mit Wasserdampf übertreibt, solange bis das übergende Öl anfängt, schwerer als W. zu werden, so erhält man einen KW-stoff, $C_{15}H_{24}$, dessen Kp. u. D. etwas niedriger sind als diejenigen des Caryophyllens. Er liefert selbst nach mehrmaliger Fraktionierung stets etwas α -Nitrosochlorid vom F. 177°, hauptsächlich aber ein bei 122° schm. Nitrosochlorid; für ein verhältnismäßig reines Präparat dieses KW-stoffes wurden ermittelt: $Kp_{14,5}$, 123—124°, D^{20} , 0,8990, $n_D^{20} = 1,49617$, $\alpha_D = -25,03^\circ$; MR. = 66,31, ber. für $C_{15}H_{24}$, 66,15. Es scheint daher so, als ob das Caryophyllen aus zwei isomeren KW-stoffen besteht, von denen einer durch SS. invertierbar ist.

Da sowohl das α -Nitrosochlorid, als auch der aus dem Caryophyllen entstehende Caryophyllenalkohol optisch inaktiv und verhältnismäßig recht beständig sind, so vermutet Vf., daß sie hinsichtlich ihrer Konstitution in Beziehung zueinander stehen. (LIEBIGS Ann. 356. 1—23. 12/10. [4/7.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.)

HELLE.

Kurt H. Meyer u. A. Hantzsch, *Über die Halochromie des Phenolphthaleins und seiner Ester*. Vf. haben die Salzbildung des Phenolphthaleins, sowie seines lactoiden und seines chinoiden Esters mit Säuren genauer untersucht. Bei -30° addiert das Phenolphthalein unter Rotfärbung 1—2 Mol. HCl, spaltet sie aber bei Erwärmen wieder unter Entfärbung ab. Mit AlCl_3 aber u. SnCl_4 entstehen prachtvoll rote Doppelverb. $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{AlCl}_3$ u. $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{SnCl}_4$, die als völlige Analoge der farbigen Salze mit anorganischen SS. aufzufassen sind. Genau das gleiche Verhalten zeigt der lactoide Dimethyläther, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ein Vergleich der vorliegenden Verb. mit unzweifelhaft chinoiden Derivaten des Phenolphthaleins führt zum Schluß, daß alle Säuresalze der Phenolphthaleingruppe chinoid sind. Dem SnCl_4 -Doppelsalz des Phenolphthaleins kommt Formel I., dem des lactoiden Dimethyläthers die Formel II., den Salzen aber des Benzaurins und seines chinoiden Carbonsäureesters die Formeln III. u. IV. zu.



A. *Doppelsalze des Phenolphthaleins*. Aluminiumchloriddoppelsalz, $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{AlCl}_3$. B. in Nitrobenzollsg. mit berechneten Mengen. Beim Eingießen der Lsg. in viel CS_2 unter Schütteln fällt es in prachtvoll roten Flocken aus, die zu leuchtend zinnoberrotem Pulver getrocknet, beim Erhitzen verkohlen, ohne zu schm. Das ebenso dargestellte Zinnchloriddoppelsalz enthält 1 Mol. Krystallbenzol, das es beim Erwärmen im Vakuum langsam abgibt. Rotes, sehr hygroskopisches Pulver; F. $78-79^\circ$. Nach vierwöchentlichem Erwärmen im Exsiccator enthält das Salz 27,7 statt 24,52% Cl.

B. *Doppelsalze des lactoiden Dimethyläthers*. Aluminiumchloriddoppelsalz, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{AlCl}_3$. Zinnoberrotes Pulver, das beim Erhitzen verkohlt. Zinnchloriddoppelsalz, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{SnCl}_4$. Aus der tiefroten CS_2 -Lsg. scheiden sich langsam rote Kryställchen mit grünem Oberflächenschimmer ab. F. $128-129^\circ$; rot l. in Chlf., orangegelb l. in A.

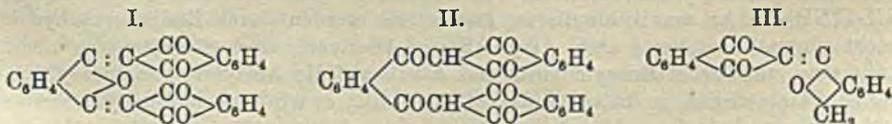
C. *Chinoider Phenolphthaleinmethylester und seine Derivate (Benzaurincarbonsäureester)*. Darst. 20 g Phenolphthalein werden mit 40 g Dimethylsulfat bis zur Lsg. gekocht und k. in 300 cc mit Eisstückchen gekühlte NaOH gegossen. Unter weiterer Kühlung mit Eis schüttelt man die tiefrotviolette Lsg. mehrmals mit Chlf. aus, um Dimethylsulfat und etwa gebildeten Diester zu entfernen, fügt 200 cc Chlf. hinzu und läßt 30%ig. Essigsäure bis zur Gelbfärbung der ursprünglichen Lsg. zufließen. Aus der tiefroten eingeengten Chlf.-Lsg. scheidet sich zuerst in der Hauptsache Phenolphthalein ab, dann aber auf Zusatz von Lg. der chinoiden Ester in roten Flocken, die selbst nach mehrmaligem Lösen in Bzl. und Fällen mit Lg. noch 10% Phenolphthalein enthalten. Rotes, amorphes Pulver, das bei ca. 100° erweicht und bei $127-130^\circ$ schm., ll. in Bzl., Chlf. und A., weniger l. in Bzl. und Ä., konz. mit roter, verd. mit gelber Farbe. Violett wird von diesen Lsgg. absorbiert. Lsg. in Alkali rotviolett z. B. auch in fl. Ammoniak. Mit trockenem

Ammoniak entsteht ein tiefrotviolettes NH_4 -Salz. Der Ester ist außerordentlich leicht verseifbar. Sämtliche Lsgg. des Esters entfärben sich mehr oder minder rasch an feuchter Luft. Eine Methoxybest. gelingt leicht durch Zusatz einiger Tropfen W. zu der alkoh. Lsg., Eindampfen u. Wägen des rückständigen Phenolphthaleins. — *Hydrochlorid*. B. in äth. Lsg. mit HCl als rote Flocken. Aluminiumchloriddoppelsalz, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{AlCl}_2$. Zinnoberrotes Pulver. — *Zinnchloriddoppelsalz*, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{SnCl}_4$. B. in Chlf.-Lsg. mit der berechneten Menge SnCl_4 . Rote Flocken.

In 2 Kurventafeln sind die Absorptionsspektren der Doppelsalze und Sulfate des Phenolphthaleins, seines Dimethyläthers, des chinoiden Esters und des Benzaurins dargestellt, indem auf der Abszisse die Schwingungszahlen $\frac{1}{\lambda}$ in vierstelligen Reziproken der Wellenlängen angegeben sind, auf der Ordinate aber rechts die Schichtdicke, welche einer Verdünnung 1:10000 n. entsprechen würde, links ihr Logarithmus. Im wesentlichen ist Lage, Form und Intensität der Streifen dieselbe. Kleine Verschiedenheiten lassen sich durch auxochrome Wirkung der Methylgruppe erklären.

Schließlich wurde noch der zeitliche Verlauf der Entfärbung der Phenolphthaleinsalze durch Alkali mittels Leitfähigkeitsmessungen an *Tetrabromphenolphthalin* verfolgt. Zur B. seines Dinatriumsalzes wurden $\frac{1}{2}$ Millimol. in 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. CO_2 -freier NaOH gelöst, es wurde dann festgestellt, daß die Leitfähigkeit während 1 Stunde konstant blieb, und die Leitfähigkeit während weiterer 1—2 Stunden bestimmt, nachdem man 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH hinzugefügt hatte. Die anfangs tiefrotviolette Lsg. entfärbte sich allmählich fast ganz, wurde aber erst auf weiteren Alkalizusatz farblos. Eine Zertrümmerung des Moleküls fand nicht statt. Die spez. Leitfähigkeit der Lsg. des Dinatriumsalzes betrug bei 25° in reziproken Ohm $59,25 \cdot 10^4$, stieg mit dem Zusatz der überschüssigen Lauge in 0,3 Min. auf $126,7 \cdot 10^4$, um in 60 Min. auf $96,2 \cdot 10^4$ zu fallen, dann aber konstant zu bleiben. Ein entsprechendes Resultat gab ein Vers. bei doppelter Verdünnung; nur daß eine konstante Leitfähigkeit erst 120 Minuten nach Zusatz der überschüssigen Lauge erreicht wurde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3479—88. 28/9. [26/7.]) LEIMBACH.

C. Marchese, *Kondensation des Diketohydrindens mit Phthalsäureanhydrid*. Vf. suchte festzustellen, ob die Kondensationsprodd. von *Diketohydrinden* und seiner Derivate irgendwelche Analogie mit den Phthalacenderivaten von ERRERA aufwiesen, was jedoch nicht der Fall war. Dargestellt wurden: *Anhydrophthalylbis-diketohydrinden*, $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{O}_8$ (Formel I.). B. in geringer Menge aus Diketohydrinden und Phthalanhydrid bei Ggw. von Acetanhydrid, in besserer Ausbeute bei etwa 1-stdg. Kochen von 5 g Natriumhydrindencarbonsäureester, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{CNaCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (2 Mol.), mit 2,5 g Phthalsäureanhydrid (2 Mol.) u. 25 ccm Acetanhydrid am Rückflußkühler. Gelbe Nadeln (aus sd. Xylol oder sd. Nitroblz.), F. gegen 325° , swl. in

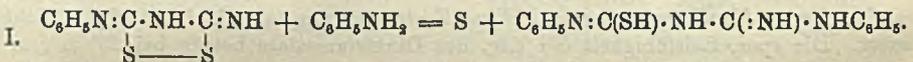


A., Essigsäure, sd. Bzl., unl. in W., l. in w. Alkalien unter Rotfärbung. — *Phthalylbisdiketohydrinden*, $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{O}_8$ (Formel II.). B. beim Kochen der Anhydroverb. $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{O}_8$ (5 g) mit alkoh. KOH bis zur Lsg. Kleine, gelbliche Krystalle (aus Essigester), F. 198° , wl. in A., Bzl., Xylol, Essigsäure, l. in Essigester, all. in Nitrobenzol. Die Verb. hat wahrscheinlich zuerst die Konstitution einer Hydroxylverb. und nimmt

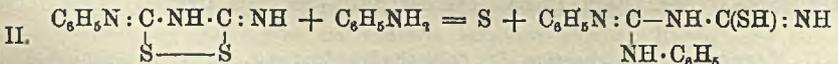
erst dann die obige Ketoform an. Mit Acetanhydrid bildet sie beim Kochen die Anhydroverb. zurück, mit Alkalien gibt sie sl. rote Salze. Ag-Salz, sehr schnell sich zers. Ca-Salz, rot, sl. Ba-Salz, $C_{20}H_{12}O_8Ba, 11H_2O$, amorphe, rote, grün reflektierende M. — Bei der Reduktion der Anhydroverb. mit Essigsäure u. Zinkpulver wurde eine Verb., F. 273—275°, weiße M. (aus Eg.), wl. in A., noch weniger in W., Bzl., Xylol, l. in Essigester, erhalten, der vielleicht die Formel III. zukommt. — Bei der Einw. von Campheranhydrid auf Diketohydrinden konnte Vf. bisher nur das bereits bekannte *Acetyl- α,γ -diketohydrinden*, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle CHCOCH_3$, F. 110°, isolieren. (Gaz. chim. ital. 37. II. 303—9. 20/9. [Juli.] Messina. Allgem. chem. Univ.-Lab.)

ROTH-Cöthen.

Emil Fromm und Emil Vetter, *Über Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen. Einwirkung von Aminen und Hydrazinen auf Thiurete. Neue Synthese von Triazolonen*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung: FROMM, LIEBIGS Ann. 348. 144; FROMM, SCHNEIDER, LIEBIGS Ann. 348. 161; C. 1906. II. 792. 793.) Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen werden sowohl durch Alkalien, als auch durch NH_3 und Amine unter Abscheidung von elementarem S gespalten. Die Vff. prüften in dieser Beziehung die Einw. von Anilin u. Phenylhydrazin auf Thiurete. Erwärmt man Anilin mit salzsaurem Phenylthiuret ohne Lösungsmittel, so wird das Thiuret weitgehend gespalten, u. es resultiert Thiocarbanilid; läßt man jedoch 2 Mol. Anilin auf 1 Mol. salzsaures Phenylthiuret in sd. alkoh. Lsg. einwirken, so entsteht unter Abscheidung von elementarem S eine Verb. $C_{14}H_{14}N_4S$ nach folgender Gleichung:



Der entstehende Körper ist also Phenylguanidophenylthioharnstoff, was weiter dadurch bewiesen wird, daß er mit Benzylchlorid u. NaOH leicht am S benzyliert wird. Wäre die Rk. nach II. gegangen, so würde die entstehende Verb. $C_{14}H_{14}N_4S$

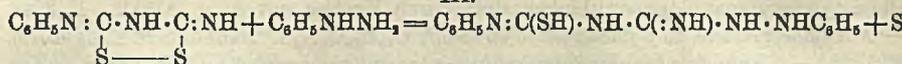


mit Benzylchlorid und NaOH nach den Erfahrungen bei Phenylthiobiureten nicht benzyliert, sondern in ein Cyanamidderivat $C_6H_5N:C(NHC_6H_5) \cdot NH \cdot C:N$ verwandelt worden sein. — Ein endgültiger Beweis dafür, daß die Abspaltung des S nach I. vor sich geht, ist folgender: Phenylthiuret gibt bei der Umsetzung mit p-Phenetidin ein anderes Prod. als p-Phenethylthiuret bei der Umsetzung mit Anilin; verschiedene Prodd. entstehen jedoch nur, wenn die Rk. analog I. verläuft; verläuft die Rk. nach II., so müßten identische oder höchstens tautomere Prodd. entstehen. — Die Arylguanidoarylthioharnstoffe sind Basen der Formel $ArNH \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NHAr$, welche mit SS. wl. Salze bilden und sich in einer tautomeren Form, $ArN:C(SH) \cdot NH \cdot C(NH) \cdot NHAr$ am S alkylieren lassen; sie werden durch Essigsäureanhydrid leicht einmal acetyliert, ihre Alkyl- (Benzyl-)derivate merkwürdigerweise nicht. Läßt man umgekehrt Benzylchlorid und Alkali auf die Acetylarlylguanidoarylthioharnstoffe einwirken, so tritt nur das Alkali in Rk., es wird aus den Acetylderivaten 1 Mol. W. zu Anhydroverb. abgespalten.

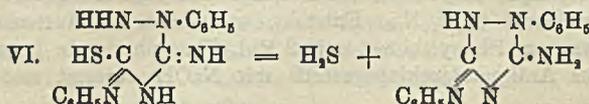
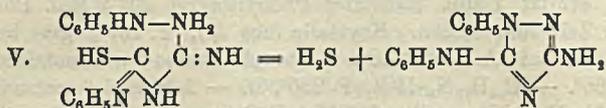
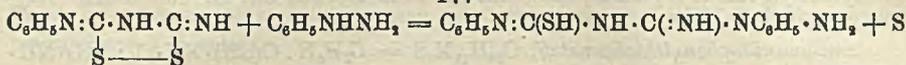
Phenylhydrazin wirkt auf Thiurete in konz. alkoh. Lsg. schon in der Kälte, besser beim Erwärmen unter Abspaltung von elementarem S. Bei dieser Rk. scheinen stets zwei Körper zu entstehen, von denen der eine jedoch in so geringer Menge auftritt, daß seine Isolierung nicht immer möglich ist. Die Vff. halten einstweilen das Hauptprod. für den nach Gleichung III. entstandenen Körper, weil der-

selbe bei der Spaltung ein Triazol ergibt, für welches FROMM u. v. GÖNCZ (S. 1326) die Formel eines 1-Phenyl-3-amino-5-anilino-triazols annehmen (V.). Das in geringerer Menge entstehende Prod. nehmen sie nach Gleichung IV. entstanden an, da bei

III.



IV.



seiner Zers. ein Körper VI. entsteht, der durchaus identisch ist mit einem Stoffe, für den FROMM und v. GÖNCZ die Formel eines 1-Phenyl-3-anilino-5-amino-triazols annehmen.

Experimenteller Teil. Vgl. auch den theoretischen Teil. — *Phenylthiuret*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{---} \end{array} \text{C}:\text{NH}$. Gibt mit sd. Anilin ohne Lösungsmittel Thiocarbanilid,

mit 2 Mol. Anilin in sd. alkoh. Lsg. Phenylguanidophenylthioharnstoff, mit 2 Mol. Phenylhydrazin Anilguanidophenylthioharnstoff u. 1-Phenyl-3-anilino-5-amino-triazol. — *Thiocarbanilid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}$. Aus Anilin und salzsaurem Phenylthiuret auf dem Wasserbade. — *Phenylguanidophenylthioharnstoff*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{NC}_6\text{H}_5$. Aus 1 Mol. salzsaurem Phenylthiuret u. 2 Mol. Anilin in sd. alkoh. Lsg. Weiße Blättchen (aus A.); F. 197°. — $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S} \cdot \text{HCl}$. Federartige Krystalle (aus A.), F. 179°. Gibt, gelöst in A., mit Benzylchlorid und NaOH *Phenylguanido-ψ-phenylthiobenzylharnstoff*, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}(\text{SC}_7\text{H}_7) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{NC}_6\text{H}_5$. Krystalle (aus A.), F. 157°. — *p-Phenethylthiuret*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{S}_2$. Das HCl-Salz entsteht aus p-Phenetyldithiobiuret u. FeCl_2 . — $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{S}_2 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$; Krystalle (aus W.), F. 137°. — *p-Phenethylguanidophenylthioharnstoff*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ON}_4\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$. Aus salzsaurem Phenylthiuret und 2 Mol. p-Phenetidin in alkoh. Lsg. Blättchen (aus A.), F. 168°. — *p-Phenethylguanidophenyl-ψ-thiobenzylharnstoff*, $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{ON}_4\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}:\text{C}(\text{SC}_7\text{H}_7) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{NC}_6\text{H}_5$. Aus p-Phenethylguanidophenylthioharnstoff, Benzylchlorid u. NaOH in alkoh. Lsg. Krystalle (aus A.), F. 230°. — *p-Phenetyldithiobiuret*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{S}_2$. Neben Di-p-phenethylthioharnstoff beim Erhitzen gleicher Gewichtsteile von p-Phenetidin und Persulfocyanensäure auf dem Wasserbade. Blättchen (aus A.), F. 178°; l. in k. Alkali. — *Di-p-phenethylthioharnstoff*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{NS}_2$. Blättchen (aus A.), F. 170°; unl. in k. Alkali. — *Phenylguanido-p-phenethylthioharnstoff*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ON}_4\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5$. Aus salzsaurem p-Phenethylthiuret und 2 Mol. Anilin. Krystalle (aus A.), F. 170°; gibt mit Benzylchlorid und NaOH *Phenylguanido-p-phenethyl-ψ-thiobenzylharnstoff*, $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{ON}_4\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}(\text{SC}_7\text{H}_7) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{NC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5$. Blättchen (aus A.), F. 166°.

Phenylacetylguanidophenylthioharnstoff, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ON}_4\text{S}$. Harte Krystalle (aus Eg.), F. 240°, unl. in A. — *Anhydrophenylacetylguanidophenylthioharnstoff*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}$.

Aus Phenylacetylguanidophenylthioharnstoff bei kurzem Kochen mit w. Alkali in alkoh. Lsg. oder bei Einw. von Benzylchlorid u. Alkali. Nadeln (aus A.), F. 200°. — *p*-Phenetylacetylguanidophenylthioharnstoff, $C_{16}H_{20}O_2N_4S$. Krystalle (aus Eg.), F. 183°. — *Anhydro-p*-phenetylacetylguanidophenylthioharnstoff, $C_{15}H_{18}ON_4S$. Aus Phenetylacetylguanidophenylthioharnstoff durch Kochen mit A. u. Alkali. F. 204°. — Phenylacetylguanido-*p*-phenetylthioharnstoff, $C_{16}H_{20}O_2N_4S$. Nadeln (aus Essigsäure), F. 172°. — *Anhydrophenylacetylguanido-p*-phenetylthioharnstoff, $C_{15}H_{18}ON_4S$. Aus Phenylacetylguanido-*p*-phenetylthioharnstoff beim Kochen mit A. und KOH. Krystalle (aus A.), F. 187°.

Anilguanidophenylthioharnstoff, $C_{14}H_{16}N_5S = C_6H_5N : C(SH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NHC_6H_5$. Man erhitzt 1 Mol. salzsaures Phenylthiuret mit 2 Mol. Phenylhydrazin in w. A. kurze Zeit zum Sieden. Krystalle (aus A.), F. 167°; gibt beim Erhitzen mit verd. HCl oder mit A. und NaOH *1-Phenyl-3-amino-5-anilino*triazol, $C_{14}H_{18}N_5$; Blättchen, F. 166°. — $C_{14}H_{18}N_5 \cdot HCl$, F. 230°, ll. — *1-Phenyl-3-acetamino-5-anilino*triazol, $C_{15}H_{18}ON_5 \cdot H_2O$. Krystalle mit 1 Mol. H_2O (aus verd. Essigsäure.) — *1-Phenyl-3-anilino-5-aminotriazol*, $C_{14}H_{18}N_5$. Entsteht, wenn man die Mutterlauge beim Erhitzen von salzsaurem Phenylthiuret mit 2 Mol. Phenylhydrazin in wenig A. nach Abscheidung des Anilguanidothioharnstoffs mit NaOH versetzt und mit Wasserdampf dest.

Anilguanido-p-phenetylthioharnstoff, $C_{16}H_{19}ON_5S$. Beim Erhitzen von *p*-Phenethylthiurechlorhydrat mit 2 Mol. Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. Krystalle (aus A.), F. 168° unter Zers.; gibt mit NaOH in alkoh. Lsg. *1-Phenyl-3-amino-5-phenetino*triazol. — Weiteres Prod. bei der Herst. ist der *Aminophenylguanido-p*-phenetylthioharnstoff, $C_{16}H_{19}ON_5S$. Weiße Blättchen, F. 236°. — *1-Phenyl-3-amino-5-phenetino*triazol, $C_{16}H_{17}ON_5$. Krystalle (aus A.), F. 134°. — $C_{16}H_{17}ON_5 \cdot HCl$. Dünne Blättchen, F. 66°, ll. in W. — *Diacetylverb.* $C_{20}H_{22}O_5N_5, H_2O$. Verfilzte Nadelchen, F. 145–148°. — *1-Phenyl-3-p*-phenetino-5-aminotriazol, $C_{16}H_{17}ON_5, HCl$. Man zerlegt das Rohprod. der Einw. von Phenylhydrazin auf *p*-Phenethylthiuret durch alkoh. NaOH u. behandelt die Mutterlauge vom *1-Phenyl-3-amino-5-p*-phenetino-triazol mit HCl. Gallertartige M., ll. in A. — $C_{16}H_{17}ON_5 \cdot HCl$; F. 175°, wl. (LIEBIGS Ann. 356. 178–96. 21/9. [24,6.] Freiburg i. Br. Univ.-Lab. Philos. Abt.) BLOCH.

J. H. Long, *Über das Vereinigungsvermögen von Casein mit gewissen Säuren*. Vf. hat früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 363; 28. 372; C. 1905. I. 1568; 1906. I. 1703) über die Mengenverhältnisse berichtet, in denen sich Casein mit verschiedenen Alkalien unter Salzbildung vereinigt, und hat später (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 223. 295; C. 1907. I. 1278. 1802) das Verhalten der Salzsäure gegen die Prodd. der peptischen Verdauung des Caseins beschrieben. In der vorliegenden Abhandlung berichtet Vf. über Versuche zur Best. des *Vereinigungsvermögens des Caseins mit Säuren* bei Abwesenheit von Pepsin bei gewöhnlicher und höherer Temperatur. Diese Verss. zeigen, daß Casein sich gegen SS. ebenso ausgesprochen basisch verhält, wie es gegen Alkalien sauer ist. Bei gewöhnlicher Temperatur vereinigt sich 1 g trockenes Casein mit ca. 7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl, HBr, HJ, H_2SO_4 u. Essigsäure. Auch mit Weinsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure und anderen SS. vereinigt sich Casein, doch konnten bei diesen die numerischen Werte nicht ermittelt werden. Das Vereinigungsvermögen mit Basen ist etwas größer, da 1 g 9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, KOH, LiOH, Ammoniumhydroxyd oder Carbonat aufnimmt. Bei Anwendung von Wärme, wie beim Eindampfen schwach saurer Lsgg. mit Casein, ist das Vereinigungsvermögen bedeutend größer. HCl scheint bei höherer Temperatur in ungefähr viermal größerer Menge aufgenommen zu werden, als bei der Titration in der Kälte. Bei HBr und HJ sind die bei höherer Temperatur aufgenommenen Mengen entsprechend größer. Dies könnte einfach dadurch veranlaßt

werden, daß die Erwärmung die Vereinigung mit additiven Aminogruppen des Caseins begünstigt, wird aber zweifellos wenigstens zum Teil durch hydrolytische Spaltung und Vereinigung mit den Prodd. der Hydrolyse veranlaßt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1334—42. Sept. [Juli.] Chicago. Northwestern Univ. Medical School.)

ALEXANDER.

Thomas B. Osborne u. S. H. Clapp, *Die Hydrolyse von Excelsin*. Als Ausgangsmaterial benutzten Vff. *Bertholletia excelsa* die Paranaß. Das zur Hydrolyse verarbeitete Excelsin bestand aus hexagonalen Krystallen, die in einer Tafel in schönen Mikrophotogrammen wiedergegeben sind. Die Hydrolyse ergab nachstehendes Resultat:

Glykokoll	0,60%	Cystin	nicht gefunden
Alanin	2,33 „	Oxyprolin	„ „
Aminovaleriansäure	1,51 „	Tyrosin	3,03%
Leucin	8,70 „	Arginin	16,02 „
Prolin	3,65 „	Histidin	1,42 „
Phenylalanin	3,55 „	Lysin	1,64 „
Asparaginsäure	3,85 „	Ammoniak	1,80 „
Glutaminsäure	12,94 „	Tryptophan	<u>vorhanden</u>
Serin	nicht gefunden		
		In Summa	61,09%

Für den hohen Gehalt an Arginin wurde keine Erklärung gefunden. (Amer. Journ. Physiol. 19. 53—60. 1/6. Connecticut. Lab. d. Agricult. Experim. Stat.)

BRAHM.

Thomas B. Osborne u. S. H. Clapp, *Die Hydrolyse von Hordein*. Die Hydrolyse des Hordeins, welches aus Gerstenmehl gewonnen war, ergab nachstehende Werte:

Glykokoll	0,00%	Cystin	nicht bestimmt
Alanin	0,43 „	Tyrosin	1,67%
Valin	0,13 „	Oxyprolin	nicht bestimmt
Leucin	5,67 „	Arginin	2,16%
Prolin	13,73 „	Histidin	1,28 „
Phenylalanin	5,03 „	Lysin	0,00 „
Asparaginsäure	nicht bestimmt	Ammoniak	4,87 „
Glutaminsäure	36,35%	Tryptophan	<u>vorhanden</u>
Serin	nicht bestimmt		
		Summe	71,32%

Auffallend ist der hohe Gehalt an *Prolin*, der in dieser Höhe bisher nie beobachtet wurde, der hohe Gehalt an Ammoniak, das Fehlen von Lysin und der hohe Gehalt an Glutaminsäure, der ähnlich beim Gliadin beobachtet wurde. (Amer. Journ. Physiol. 19. 117—24. 1/6. Connecticut. Lab. d. Agricult. Experim. Stat.)

BRAHM.

Physiologische Chemie.

R. W. Thatcher und H. R. Watkins, *Studien über den Stickstoffgehalt des Weizens und dessen Verteilung in verschiedenen Teilen des Pflanzenindividuum*. Die Verss. der Vff. zeigen, daß in bezug auf das Gewicht und den Stickstoffgehalt die äußeren Körner der in der Mitte der Ähre befindlichen Ährchen die besten sind. Ob diese Eigenschaften sich auf folgende Generationen übertragen lassen, soll durch spätere Verss. ermittelt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1342 bis 1351. Sept. PULLMAN, Lab. of Washington Agr. Experiment Stat.) ALEX.

J. Chevallier u. Abal, Untersuchungen über die *Collinsonia canadensis* L. Die vorliegende Abhandlung zerfällt in einen geschichtlichen, botanischen, chemischen und physiologischen Teil. Das frische und getrocknete Rhizom der in Nord- und Mittelamerika einheimischen Pflanze enthält ein saponinartiges Glucosid, sowie ziemlich beträchtliche Mengen von Harz, Tannin und organischen SS. Die Pflanze besitzt in erster Linie eine diuretische und schwach herzstärkende Wrkg. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 513—21. September.) DÜSTERBEHN.

Diana Bruschi, Autolyse im Endosperm des *Ricinus*. Im weiteren Verfolg früherer Verss. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. 563; C. 1906. II. 1851) weist Vf. nach, daß die im ruhenden Ricinussamen vorhandenen Fermente, in Ggw. von Sauerstoff auch im Brei von ruhenden Endospermen, die von ihren Embryonen getrennt sind, aktiv werden können. Diese Fermente veranlassen die Zers. der Reservestoffen u. die B. von reduzierenden Zuckern in großer Menge, die aus der Zers. von Ricinusöl stammen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 785 bis 789. [5/5.*] Rom. Physiolog. Lab. des Kgl. Botan. Inst.) ROMA.

H. W. Houghton, Der Einfluß von Farbstoffen auf einige Verdauungsfermente. Einfluß von Farbstoffen auf Pepsin. Orlean beeinflusst bei den angewandten Mengenverhältnissen (1:100 bis 1:1600) die enzymatische Einwrkg. des Pepsins auf Fibrin nicht, verringert sie aber beim Eialbumen und Casein. Saffran verringert die enzymatische Einwrkg. auf Fibrin, Eialbumen u. Casein, wenn es in Mengen von 1:100 bis 1:400 angewendet wird, während geringere Mengen keinen Einfluß ausüben. Curcuma beeinflusst die enzymatische Wrkg. auf Fibrin nicht, wenn es in Mengen von 1:800 oder weniger angewendet wird, während es beim Casein und Eialbumen die enzymatische Wirkung in jedem Falle herabsetzt. Cochenille und Bismarckbraun verringern die enzymatische Einw. auf Fibrin u. Casein, bei stärkerer Konz. als 1:400, beim Eialbumen dagegen immer. Croceinscharlach 1—B verhindert die enzymatische Einw. auf Fibrin vollkommen, beim Casein u. Eialbumen tun dies Lagg. von 1:100 bis 1:200, während kleinere Mengen die enzymatische Wrkg. herabsetzen.

Einfluß von Farbstoffen bei der Hydrolyse von Butterfett durch Lipase. Von den beiden Farbstoffen, Orlean und Ölgelb, die zum Färben von Butter benutzt werden, wirkt keiner verzögernd auf die hydrolytische Spaltung des Butterfettes durch Lipase ein. Es wurde im Gegenteil ein fördernder Einfluß auf die Verseifungsgeschwindigkeit beobachtet, der wahrscheinlich durch die Ggw. lipolytisch aktiver Substanzen in den Farbstoffen veranlaßt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1351—57. Sept.) ALEXANDER.

Alberto Scala, Über die wahrscheinliche chemische Konstitution der Labdiastase. (Vgl. Staz. sperim. agrar. ital. 36. 941; C. 1904. I. 1019.) Nach den Unterss. des Vfs. ist das Labenzym eine schwache Base, die aus einem Albumosenkern und aus amidierten Seitenketten besteht. Bloßes Erhitzen, auch beim Verlust der koagulierenden Fähigkeit, ändert nicht wesentlich die chemische Konstitution, hingegen übt Formaldehyd eine tiefgreifende Wrkg., wohl durch Ersatz des Amid-H durch die Methylengruppe, auf das Enzym. Bezüglich der Ansichten des Vfs. über den Chemismus der Labwirkung cf. Original. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 129—49. Roma. Hygien. Inst. der Univ.) ROMA.

Hans Euler, Zur Kenntnis der alkalischen Verdauung. (Cf. Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 213; C. 1907. I. 1319.) Verss. des Vfs. über die Spaltung von *Glycylglycin* mittels *Trypsin* und *Erepsin* ergeben zunächst, daß die alkal. Verdauungsfermente

selbst durch das Alkali nicht aktiviert werden. Geringe Alkalikonzentrationen beschleunigen vielmehr die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Neutralisation des Substrates, teils verhindern sie die Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch auftretende, freie Spaltprodd. Die Alkalisalze der Spaltprodd. beeinflussen nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit der Peptidspaltung nur unbedeutend. In weiteren Verss. zwecks Vergleiches der Spaltung des Glycylglycins mit der *Hydrolyse des Caseins durch Erepsin* wurde gefunden, daß die Hydrolyse des Caseins und des Dipeptids im wesentlichen gleich verläuft. Bei den Caseinverss. tritt die Zerstörung des Enzyms (durch das Alkali) in den Hintergrund gegenüber der Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Spaltprodd., beim Glycylglycin ist das Umgekehrte der Fall. Die Reaktionskoeffizienten nehmen beim Casein mit der Zeit stark ab, die Anfangsgeschwindigkeiten sind aber den Fermentkonzentrationen recht nahe proportional. Bei Verss. über *Spaltung von Glycinanhydrid* durch Alkali zeigten sich die Anfangsgeschwindigkeiten proportional den Konzentrationen des anwesenden (dissoziierten) Natriumhydroxyds. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt sowohl bei der Einw. des Alkalis, wie bei der der S. mit der Zeit stark ab, infolge Bindung des katalysierenden Agens durch das auftretende Spaltprod. — Unterss. über die alkal. Verdauungsenzyme in keimenden Erbsensamen ergaben, daß von eingetretener Keimung an bis zu dem Stadium, in dem die Seitenwurzeln schon ausgewachsen sind (im Verlauf von 10 Tagen), die Menge des peptidspaltenden Fermentes nahezu konstant war. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 2. Heft 39. 1—13. 18/7. [13/2.])

RONA.

François B. Sumner, *Weitere Beobachtungen über chemische und physikalische Beziehungen zwischen Fischen und deren umgebendem Medium*. Im Anschluß an frühere Unters. (vgl. S. 1540) teilt Vf. noch weitere Ergebnisse mit. Bei einzelnen Fischen finden sich bestimmte, von der Jahreszeit abhängige Unterschiede der osmotischen Phänomene, die durch eine wechselnde Zus. des umgebenden Mediums bedingt werden. Temperaturschwankungen und Änderungen des physiologischen Zustandes der Tiere bedingen diese Unterschiede. Bei *Fundulus heteroclitus* konnte Vf. im Gegensatz zu früheren Beobachtungen feststellen, daß man im Winter den Fisch im stark verd. Seewasser erhalten kann. Ein Zusatz von 1% Seewasser zu Süßwasser genügt, um die Fische lange Zeit im normalen Zustande zu erhalten. Durch vergleichende Zusätze mit Rohrzucker wurde nachgewiesen, daß die Wrkg. dieser geringen Seewasserzusätze nicht mit einer Erhöhung des osmotischen Drucks zusammenhängt. Bei einer Konzentration von 4% Rohrzucker u. Anwesenheit einer ganz geringen Menge Seewasser hielten sich die Fische recht gut. Normal- u. Halbnormallsgg. wirken dagegen schädlich, auch wenn dieselben isotonisch mit Seewasser u. letzteres mit dem Fischblut isotonisch war. In Lsgg. von chemisch reinem NaCl in dest. W. hielten sich die Fische sichtlich gesund, ein Beweis, daß die Seefische zur Befriedigung eines physiologischen Bedürfnisses des NaCl bedürfen. Beim Studium der toxischen Wrkg. einiger Gifte zeigte es sich, daß einige in Süßwasser schneller als in Seewasser wirkten, und daß umgekehrt CuCl₂ und Essigsäure auf Süßwasserfische in verd. Seewasser weniger heftig einwirkten. CuCl₂ wirkte in Zuckerlsg. schwächer als in Süßwasserlsg. Durch viele Cl-Bestst. wurde nachgewiesen, daß der Salzgehalt des Fischkörpers von der Konzentration des umgebenden Mediums abhängig ist. (Amer. Journ. Physiol. 19. 61—96. 1/6. New-York. Aquarium Biol. Lab. and Woods Hole Mass. United. States Fisheries Lab.)

BRAHM.

Lorenzo Coleschi, *Die Magensekretion beim Gebrauch von Kochsalzwässern*. Die Kochsalzwässer vermehren die Sekretion des HCl durch die Magenschleimhaut. Die hypotonischen Kochsalzwässer begünstigen diese vermehrte Sekretion im Ver-

gleich zu den hypertonen mehr. (Arch. d. Pharmacol. experim. 6. 239—50. Mai. Rom. Corso libero di Idrolog. Med. e Balneoterapia alla R. Univ.) RONA.

Elbert W. Rockwood u. Clarence van Epps, *Die Einwirkung verschiedener Arzneimittel auf die Ausscheidung von Harnsäure und Kreatinin*. Veranlaßt durch die Verss. von MACLEOD u. HASKINS (Journ. of Biol. Chem. 2. 231; C. 1906. II. 1857), die zu anderen Resultaten gekommen waren, stellten Vf. eine Reihe von Stoffwechselunterss. an, wobei außer anderen Arzneistoffen ebenfalls Natriumbicarbonat und Natriumcitrat gegeben wurde. Die Patienten erhielten zum Teil purinfreie Diät, zum Teil eine Kost, deren Puringehalt genau bekannt war (Kartoffeln und Theobromin). Harnsäure wurde nach der Methode FOLIN-SHAFFER, Kreatinin nach FOLIN, N nach KJELDAHL u. P_2O_5 durch Titration mit Uranacetat bestimmt. Bei purinfreier oder schwach purinhaltiger Nahrung wird durch Lithiumcarbonat die Harnsäureausscheidung nicht vermehrt, eher verringert. Auch P_2O_5 ist verringert. Natriumcitrat, Natriumbicarbonat und Kaliumacetat bewirken selbst in großen Dosen keine Vermehrung der Harnsäureausscheidung. Colchicum verringert ebenso wie Lithiumcarbonat die Ausscheidung von Harnsäure. Natriumsalicylat und Aspirin bewirken eine auffallende Harnsäurevermehrung. Durch eine Beigabe von Schokolade zur Nahrung konnte, in Übereinstimmung mit anderen Autoren, keine Vermehrung der Harnsäure beobachtet werden. Die Kreatininausscheidung wurde durch die angewandten Arzneimittel nicht beeinflußt. Vf. erklären die Unterschiede zwischen den Verss. von MACLEOD u. HASKINS und den eigenen dadurch, daß die Verss. von viel zu geringer Dauer waren, denn ROCKWOOD (Amer. Journ. Physiol. 12. 38; C. 1905. I. 273) konnte nachweisen, daß die Mittelwerte der Harnsäureausscheidung einer längeren Periode bei demselben Individuum kaum Unterschiede aufwiesen, während von Tag zu Tag große Schwankungen zu beobachten waren. (Amer. Journ. Physiol. 19. 97—107. 1/6. Iowa. Staats-Univ. Chem. Lab.) BRAHM.

L. Spiegel, *Beziehungen der Phenole zur Schwefelsäureausscheidung*. In Anlehnung an die EHRLICHsche Seitenkettentheorie untersuchte Vf., ob bei genügend langdauernder Zufuhr von Phenolen eine Vermehrung auch der Gesamtschwefelsäure im Urin sich feststellen läßt. Die Unterss. führten vorläufig zu keinem eindeutigen Ergebnis. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 57. 270—78. 29/8. Berlin. Chem. Abt. des pharmakol. Inst.) RONA.

Giovanni Alessandro, *Einfluß der Purganzien, der Brechmittel und der Enteroklysmen auf den Gehalt des Dünndarmes an Secretin und an Enterokinase*. Wie die Verss. zeigen, beeinflussen die angewandten Abführmittel (Ricinusöl, Magnesiumsulfat, Kalomel), die Brechmittel (Apomorphin, Ipecacuanha, Tartarus stibiatus), wie die Enteroklysmen nicht den Gehalt der Dünndarmschleimhaut des Hundes an Secretin und an Enterokinase. (Arch. d. Pharmacol. experim. 6. 265—79. Mai 1907. [April 1904.] Messina. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

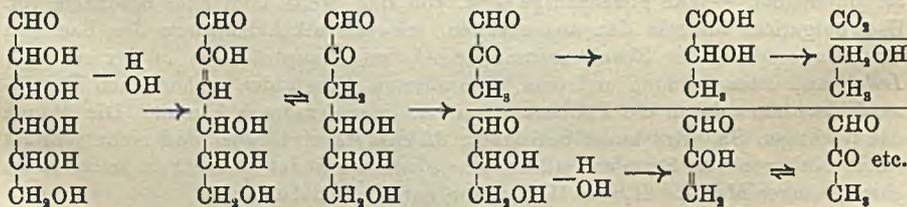
Alexandre Hébert, *Giftigkeit der Salze des Chroms, des Aluminiums und des Magnesiums; ihre Wirkung auf verschiedene Fermente. Vergleich mit den entsprechenden Eigenschaften der seltenen Erden* (vgl. auch S. 1003). Bei der Fortsetzung seiner Verss. über die Giftigkeit der Salze (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 690; C. 1907. I. 127) stellt Vf. nach der früher befolgten Methodik fest, daß die Giftigkeit der Salze des Cr, Al, Mg u. der seltenen Erden für die untersuchten Organismen in der folgenden Reihenfolge abnimmt. Für Fische (Elritzen, Cyprinus ploxinus): Zr—Th, Al, Cr—Ce, La—Mg (die zu Gruppen zusammengestellten Metalle

Zr—Th usw. wirken etwa in gleicher Stärke); für Pflanzen: Zr—Th, Ce, La, Cr, Al—Mg; für *Aspergillus*: Th—Ce, La—Zr, Al—Cr, Mg; für Hefe: Th, Zr—Cr—Al—Ce, La, Mg; für lösliche Fermente: Zr—Th, Al—Cr—Ce, La, Mg. Beziehungen zwischen Giftigkeit oder antiseptischer Wrkg. der Metalle und ihren Atomgewichten oder ihrer Wertigkeit sind nicht vorhanden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1026—32. 5/10.) LÖB.

Attilio Bonanni, *Über das Verhalten des Ameisensäuren und des essigsauren Calciums im Organismus*. Vf. prüfte die Ausscheidungsverhältnisse der Ameisensäure und der Essigsäure bei Kaninchen und bei Hunden bei Einführung der entsprechenden Calciumsalze intravenös oder subcutan. Die normalerweise mit dem Urin pro die ausgeschiedene Ameisensäuremenge beträgt beim Kaninchen 0,0063 bis 0,0083 g, beim Hund 0,0049—0,0099 g. Nach intravenöser, bezw. subcutaner Injektion von 2,0 g Ameisensäure Calcium betrug beim Hund die Ausscheidung 0,2468—0,3029, bezw. 0,2495—0,2912 g. Nach intravenöser, bezw. subcutaner Injektion von 1,0 g Calciumformiat beim Kaninchen betrug die Ausscheidung 0,1556 bis 0,1796, bezw. 0,1370—0,1823 g. — Die normalerweise mit dem Urin pro die ausgeschiedene Menge Essigsäure beträgt beim Kaninchen 0,0514—0,0576 g, beim Hund 0,0330—0,0439 g. Nach der intravenösen, bezw. subcutanen Injektion von 2,0 g Calciumacetat betrug die Ausscheidung beim Hund 0,0138—0,0168 g, bezw. 0,0174—0,0129 g, nach ebensolchen Injektionen von 1,0 g Substanz beim Kaninchen 0,0080—0,0099, bezw. 0,0071—0,0090 g. (Arch. d. Farmacol. sperim. 6. 419—43. August—September. Roma. Inst. di Farmacol. sperim. della R. Univ.) ROMA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Wohl, *Die neueren Ansichten über den chemischen Verlauf der Gärung*. Nach einem kurzen Überblick über die älteren Gärungstheorien und einigen Betrachtungen über Enzymwrkkg. im allgemeinen (die B. der Enzyme und ihr Verschwinden in der Zelle ist nach Bedarf durch die allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen chemischer Rkk. geregelt) geht Vf. auf die neueren Ansichten über den Zerfall der Hexosen bei der *alkoh. Gärung* ein. Wie bereits früher (in v. LIPP-MANN, *Chemie der Zuckerarten* 1904. 1891) mitgeteilt, ist es wahrscheinlich, daß der Traubenzucker durch Wasserabgabe, Umlagerung und Spaltung zunächst in je 1 Mol. *Methylglyoxal* und *Glycerinaldehyd* zerfällt, welche weiterhin in *Milchsäure* und endlich in A. und CO₂ übergehen:



Alle angenommenen Rkk. sind durch die Erfahrung auf anderen Gebieten wohl begründet und zum großen Teil auch mit den angeführten Substanzen selbst durch Einw. chemischer Agenzien durchgeführt. Allerdings ist es bisher nicht gelungen, Methylglyoxal oder Glycerinaldehyd zu vergären; ferner wird nach SLATOR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 123; C. 1907. I. 651) auch Milchsäure durch lebende Hefe nicht vergoren, während man gerade im Gegenteil eine besonders schnelle Ver-

gärung erwarten sollte, wenn diese Substanzen die Rolle von Zwischenprodd. spielen. Gegen diesen Einwand wird geltend gemacht, daß beim Zerfall des Zuckers lokale Überhitzungen eintreten werden, unter deren Einfluß nascente Zwischenprodd. Umsetzungen erleiden können, die sie in isoliertem Zustande nur bei höherer Temperatur oder überhaupt unter anderen Bedingungen zeigen. — Bei Rkk., welche durch kolloidale Katalysatoren hervorgerufen werden, könnte ganz allgemein die Reaktionswärme insofern eine Rolle spielen, daß an der Oberfläche der kolloidalen Wände, an welchen der Vorgang verläuft, infolge Verlangsamung der Wärmeableitung die Energieverteilung modifiziert und so der Reaktionswiderstand und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit geändert wird. — Bei der Vergärung des Zuckers entsteht als einziges gasförmiges Prod. CO_2 , kein CO , H_2 oder C_2H_4 . (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1169—77. 12/7. [23/5.*] Danzig.) MEISENHEIMER.

H. Schade, *Berichtigung und Nachtrag zu der Arbeit: „Über die Vergärung des Zuckers ohne Fermente.“* Vf. berichtet die früher (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 1; C. 1906. II. 1774) von ihm ausgesprochene Ansicht über den Zerfall von Zucker in alkal. Lsg. nach der Arbeit von BUCHNER, MEISENHEIMER und SCHADE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4217; C. 1907. I. 362) und hebt hervor, daß der von ihm damals geführte Nachweis, daß Acetaldehyd + Ameisensäure unter dem katalytischen Einfluß von Rhodium sich zu $\text{A.} + \text{CO}_2$ umsetzen, unberührt gültig bleibt. Es kann daher auch jetzt noch der Abbau des Zuckers zu A. u. CO_2 ohne Enzyme rein katalytisch bewerkstelligt werden über die Stufen: Dextrose \rightarrow Milchsäure \rightarrow Acetaldehyd + Ameisensäure \rightarrow $\text{A.} + \text{CO}_2$, wobei als Katalysatoren der Reihe nach konz. Alkali, verd. H_2SO_4 und Rhodiummohr zur Verwendung kommen. (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 510—12. 24/9.) MEISENHEIMER.

G. Belonowski, *Über die Produkte des Bakterium coli commune in Symbiose mit Milchsäurebacillen und unter einigen anderen Bedingungen.* Zur biologischen Desinfektion des Darmkanals, d. h. zur Zurückdrängung der für den Organismus schädlichen Darmfäulnis ist von verschiedenen Autoren die Einführung neuer Bakterien in den Darm, insbesondere von Milchsäurebakterien, empfohlen worden. Von diesem Gesichtspunkte aus hat Vf. es unternommen, den Einfluß des Vorhandenseins von zwei Arten Milchsäurebakterien, dem *Bacillus lactis acidi* und dem *Bacillus* der bulgarischen sauren Milch, *Bac. bulgaricus*, auf einen der Erreger der im Darmkanal vor sich gehenden Gärungsprozesse, das *Bacterium coli commune*, zu erforschen. Zu dem Zwecke wurden 2% Milchzucker enthaltende Bouillon-Peptonnährslgg. mit frischen Bakterienkulturen geimpft und nach 8tägiger Gärung bei 39° untersucht. — Die gleichzeitige Ggw. von *Bac. lactis acidi* oder besonders von *Bac. bulgaricus* führt in den angegebenen, schwach alkal. Kulturen des *Bac. coli* eine Herabsetzung der Eiweißspaltung herbei, was hauptsächlich in der geringen Indol- und Phenolbildung und dem verminderten Abbau der vorhandenen Eiweißstoffe (bestimmt durch die Fällbarkeit mit A.) zum Ausdruck kommt. Die Menge der flüchtigen SS. wird kaum beeinflusst; Milchsäure wird bedeutend mehr gebildet als in Kulturen von *Bact. coli* allein, Bernsteinsäure findet sich nur in letzteren in ganz geringer Menge. H_2S u. Mercaptane entstehen dabei nicht.

Läßt man Reinkulturen von *Bact. coli* in der gleichen Nährslg. wie oben, aber ohne Zuckerzusatz, sich entwickeln, so treten viel stärkere Fäulnisercheinungen auf: Es wird etwa siebenmal soviel Indol, ferner H_2S und Spuren von Phenol u. Mercaptan gebildet, und beträchtlich mehr Eiweiß zerstört. Das Vorhandensein von CaCO_3 befördert den Eiweißzerfall, ohne daß es jedoch auch bei Zucker Gegenwart zur Milchsäurebildung kommt; eine ähnliche Wrkg. übt ein Zusatz von 2% Na_2CO_3 aus. — Auf den zuckerhaltigen Nährsubstraten waren am Ende der Verss.

alle Bakterien bereits zugrunde gegangen, mit Ausnahme des Experiments, bei dem ein CaCO_3 -Überschuß vorhanden war; in allen anderen Fällen hatten sie sich sehr üppig entwickelt. (Biochem. Ztschr. 6. 251—71. 1/10. [2/9.] Berlin. Chemische Abteilung des Patholog. Inst. d. Univ.)

MEISENHEIMER.

F. Rothenbach u. W. Donselt, *Über das Vorkommen von Bacterium xylinum in Schnellseigbildnern*. Obwohl die Bildner der Versuchsfabrik sorgfältig ausgedämpft und dann mit Reinkulturen von *Bact. orleanense*, bezw. *xylinoides* geimpft wurden, ließ sich auch in diesem Jahre wieder bei genauer Unters. in sieben von neun Fällen im Ablaufessig und den Spänen *Bacterium xylinum* nachweisen (Dtsch. Essigind. 10. 17; C. 1906. I. 948); offenbar hatten sich vereinzelt Bakterien in den Ritzen und Fugen der Desinfektion mit Wasserdampf entzogen und waren allmählich wieder zur Entwicklung gelangt. Daher würden sich wohl Bildner aus Porzellan oder Steingut vorzüglich für eine Essigfabrik mit Reinzuchtbakterien eignen. (Dtsch. Essigind. 11. 349—50. 25/10.)

MEISENHEIMER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Octave Lecomte, *Die Mineralwässer von Persien*. (Forts. von S. 1259.) Analysiert wurden das W. von Kâgrand Beckendi in der Nähe von Cazevine (I.) und 3 Quellen in der Nähe von Maragha, nämlich das W. von Sarisouille (II.), Chorchou (III.) und Goushaiche (IV. u. V., obere u. untere Quelle). Das W. von Sarisouille war etwas trübe, milchig. In 1 l W. sind enthalten in mg:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Gesamt- CO_2	336,3	2182,0	2096,6	2351,00	1915,00
Freie und halbgebundene CO_2	173,0	1630,3	1720,0	1831,80	1410,00
CO_2 der neutralen Carbonate	163,3	551,7	376,6	519,20	505,00
SiO_2	19,0	30,0	28,0	24,00	26,00
Al_2O_3	3,0	3,0	92,0	3,00	0,00
$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$	2,3	46,8	26,7	2,45	0,00
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	599,1	919,9	366,8	986,58	933,77
$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	—	936,6	683,9	482,15	775,98
NaHCO_3	—	116,5	244,0	399,87	68,36
CaSO_4	407,7	—	—	—	—
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	429,9	—	—	—	—
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1664,2	620,5	179,6	165,10	160,18
Na_2HAsO_4	—	—	6,7	6,00	3,00
NaCl	509,0	666,9	122,8	111,20	142,70

(Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 305. 1/10. 350—53. 16/10.)

DÜSTERBEHN.

Alfredo Quartaroli, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über Wein*. (Vgl. S. 263.) In moderner Weise beschäftigt sich Vf. mit der Frage der Art der Bindung und Verteilung der SS. und Basen im Wein und entwickelt die in Betracht kommenden Formeln u. Gleichungen. In 8 Weinen bestimmte Vf. den Gehalt an *Weinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure*, sowie $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$, CaO , MgO u. *Gesamtbasen*, als K_2O berechnet. Die H_2SO_4 besitzt eine weit höhere Dissoziationskonstante als die anderen hier in Betracht kommenden SS. und ist offenbar vollständig im Wein salzartig gebunden, ebenso die Phosphorsäure (als einbasisch betrachtet). Die Menge der freien Weinsäure im Wein ist durchaus nicht so gering, wie bisher angenommen wurde; die Acidität

der Weine rührt außer von den SS. noch von sauren Esterverb., von Öngerb- säure und wohl noch von anderen bisher unbekanntem komplexen SS. des Weines her. Von den anderen SS., Äpfelsäure, Bernsteinsäure u. Essigsäure, ist die letztere am wenigsten in Form von Salzen im Wein vorhanden. Vf. betrachtet weiter immer im Hinblick auf die Dissoziationskonstanten der SS. die Gleichgewichte und die Verteilung der Basen bei Zusatz von Weinsäure, Citronensäure (diese S. fand sich in den untersuchten Weinen nicht) u. von Mineralsäuren zum Wein. Ein Teil der zugefügten Weinsäure wird dann z. B. versalzt auf Kosten der Salze der anderen SS. nach ganz bestimmten, von der Zus. des Weines abhängigen Gleichgewichtsbeziehungen. Bei Zusatz geringer Mengen Citronensäure wird diese zum großen Teil in saures Citrat verwandelt. Die Verhältnisse bei Zusatz von Mineralsäuren hat Vf. schon früher besprochen und wendet sich schließlich der Frage der Wrkg. der entsäuernden Substanzen zu. Wegen aller dieser Betrachtungen muß auf das Original verwiesen werden. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 321—50. [5/6.] Pisa. Agrikulturchem. Lab.)

ROTH-Cöthen.

H. Matthes u. F. Streitberger, *Über die Zusammensetzung der Kakaorohfaser.* Die *Kakaorohfaser* enthält nicht nur färbende Extraktivstoffe, sondern auch N-haltige Substanzen als Verunreinigungen. Zur Ausführung der Unters. wurde aus je 9 g reinem Puderkakao Rohfaser nach den in der Tabelle angegebenen Verff. hergestellt u. in dieser nach KJELDAHL der Gehalt an N bestimmt. Es ergaben sich folgende Werte (Tabelle I.):

Tabelle I.

	g N	g N-Substanz
WEENDER-Verf.	0,0086	0,0538
Verf. von J. KÖNIG	0,0285	0,1781
Verf. von J. KÖNIG, modifiziert von MATTHES und MÜLLER	0,0068	0,0425

Tabelle II.

Angabe des Verfahrens nach welchem die Rohfaser gewonnen wurde.	In der wasser- u. aschefreien Subst.				Gehalt der Rohfaser an			
	Rohfaser	Einzelbestandteile der Rohfaser			Rein-cellulose	Lignin	Cutin	
		%	Rein-cellulose %	Lignin %				Cutin %
WEENDER-Verf.	8,03	7,83	3,85	3,87	0,114	49,17	49,38	1,45
	7,52		3,69	4,03	0,111	47,13	51,45	1,42
	7,95							
Methode von KÖNIG	12,01	12,56	4,08	8,33	0,236	32,48	65,64	1,88
	13,21		4,22	8,17	0,171	33,60	65,06	1,36
Methode von KÖNIG, modifiziert von MATTHES u. MÜLLER	6,77	7,34	4,16	2,93	0,251	56,68	39,90	3,42
	7,45		4,10	3,05	0,192	55,86	41,52	2,62
	7,81							
Methode von LUDWIG	7,34	6,21	4,17	1,82	0,216	67,15	28,37	3,48
	6,38		4,63	1,30	0,277	74,56	20,98	4,46

Der Stoff, welchen KÖNIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3564; C. 1906. II. 1528) als Cellulose bezeichnet, ist zum mindesten wesentlich veränderte Cellulose. Vf.

haben auf reine Cellulose (in Form von besonders vorbereitetem Filtrierpapier) nach J. KÖNIG H_2O_2 in NH_3 -Lsg. einwirken lassen. Nach eintägigem Stehen wurde abfiltriert, mit h. W., absol. A., zuletzt mit Ä. gewaschen, bei 105° getrocknet und zurückgewogen. Es ergab sich, daß die Cellulose bei dieser Behandlung nicht nur ca. 3—4% an Gewicht verlor, sondern daß sie auch in ein mkr. feinfaseriges, hygroskopisches Prod. umgewandelt worden war. — Die Vermutung, daß die nach den verschiedenen Verf. gewonnenen Rohfasern in ihrer Zus. sich wesentlich voneinander unterscheiden würden, bestätigte sich, wie die Tabelle II. zeigt:

Demnach ist es unbedingt erforderlich, daß bei Angabe von Rohfaserwerten das Verf. bezeichnet wird, nach dem diese gewonnen wurden. Es ist unzulässig, den durch ammoniakalische H_2O_2 -Lsg. oxydierbaren Teil der Rohfaser schlechthin als Lignin zu bezeichnen, da zweifellos die Extraktivstoffe und N-Substanzen, von denen die Rohfaser nur schwer zu befreien ist, dem Oxydationsprozeß mit anheimfallen. Eine Trennung von Lignin u. Cellulose ist nach der Methode von J. KÖNIG bei Kakao nicht angängig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4195—99. 26/10. [12/10.] Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie.) JOST.

Medizinische Chemie.

Shepherd Ivory Franz, *Die physiologische Studie eines Migränefalles*. In einem heftigen Falle von Migräne wurde der Harn von OTTO FOLIN untersucht und dabei festgestellt, daß im vorliegenden Falle eine Störung des Stoffwechsels nicht eingetreten ist. Die Resultate sind in ausführlichen Tabellen niedergelegt, deren Einzelheiten im Original eingesehen werden müssen. (Amer. Journ. Physiol. 19. 14—38. 1/6. Waverley. Mass. MCLEAN-Hospital. Lab.) BRAHM.

Oswaldo Polimanti, *Über das Verhalten des Blutdruckes und der Respiration bei der akuten Chloroformvergiftung*. Nach den Verss. des Vf. ist die wirkliche Todesursache bei der akuten Chloroformvergiftung ein gleichzeitiger Herz- und Respirationsstillstand. (Arch. d. Farmacol. sperim. 6. 251—53. Mai.) RONA.

C. Raimondi, *Die Heilung der Quecksilbervergiftung und ihre Beziehung zur Ionenlehre*. (Vgl. B. KRÖNIG und TH. PAUL, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 25. 1; C. 97. II. 369.) Nach einer Zusammenstellung der bisher bekannten Gegenmittel bei Hg-Vergiftungen, sowie deren Verhütungsmaßregeln bespricht der Vf. die Arbeit von L. SABBATANI (Riforma medica 1907. 767) u. hebt unter anderem folgende chemische Ausführungen daraus hervor. Als Gegenmittel bei Hg-Vergiftungen sind zu empfehlen: NaCl, NaBr, NaJ, H_2S u. $Na_2S_2O_3$, und zwar nimmt die Wirksamkeit dieser Mittel zu in der Reihenfolge, in der sie aufgeführt sind. Die Natriumhalogensalze vermindern die Konzentration der Hg-Ionen sowohl durch Zurückdrängen der elektrolytischen Dissoziation, als auch durch B. von Salzen der Quecksilberhalogenwasserstoffsäuren, H_2S und die Alkalisulfide infolge der B. des wenig dissoziierten $HgS \cdot Na_2S_2O_3$ wirkt noch viel mehr, weil es Doppelverb. bildet, bei deren Dissoziation das Hg zum Anion wird. (Boll. Chim. Farm. 46. 717—21. Oktober.) HEIDUSCHKA.

Hermann Jastrowitz, *Zur Bilanz des Stoffwechsels bei Sclerodermie*. Mit Ausnahme einer verminderten Resorption eiweißhaltiger Nahrungsmittel ließ sich keine Anomalie des Stoffwechsels nachweisen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 419—23. 31/7. Berlin. Hydrotherap. Anstalt der K. Univ.) ABDERHALDEN.

Hans Weber, *Über Immunisierungsversuche bei Trypanosomenkrankheiten. Zusammenfassender Bericht.* Vf. kommt zu folgenden Schlüssen: Die Versuche einer aktiven Immunisierung gegen Trypanosomeninfektionen haben bis jetzt keine Aussicht auf praktischen Erfolg. Bessere Aussichten hat die passive Immunisierung. Die Behandlung mit Atoxyl und Farbstoffen (Benzidin- und Triphenylmethanfarbstoffe) hatte den größten Erfolg, ob jedoch dauernden ist noch unentschieden. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 576—626. 31/7. Berlin. Lab. der hydrotherap. Anstalt der K. Univ.)
ABDERHALDEN.

J. Matillon, *Das Reinkulturverfahren zur Behandlung der Enteritis der Kinder.* METSCHNIKOFF (Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 77; C. 1907. I. 1211) hat auf den hemmenden Einfluß der Milchsäure u. der Milchsäurebacillen auf die Darmfäulnis aufmerksam gemacht. Man besät durch Einführung von Milchsäurefermenten in den Darm damit dessen Schleimhaut u. verwandelt dadurch die schädliche Flora in eine fäulniswidrige, nützliche Art. Vf. referiert über die Arbeiten METSCHNIKOFFS und das *Lactobacillin*, ein Gemisch des *Bacillus bulgaricus* mit ausgewählten Milchsäuremikroben. BELONOWSKY hat damit an Mäusen Verss. angestellt; die Tiere nahmen an Gewicht zu, und ihre Dejekte waren nicht fäulnisfähig. HERTER und COHENDY fanden, daß nach der Verwendung von *Lactobacillin* die gebundenen Schwefelsäureester im Urin vermindert waren; im Zusammenhange damit war auch die Darmfäulnis herabgesetzt. COMBE teilte Kurven mit, aus denen man die Herabsetzung von Indol und Phenol im Harn ersehen konnte. Vf. hat an Kindern, die an Durchfällen verschiedener Art litten, Verss. angestellt, die er mittelt. Diese Verss. fielen günstig aus und ermutigen dazu, das *Lactobacillin* für diese Fälle zu empfehlen, entweder in Form von saurer Milch oder von Pulver. (Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 304—7. 15/9.)
PROSKAUER.

Guisepe Moscatti, *Das Glykogen in der menschlichen Placenta, Verlauf und Mechanismus seines Verschwindens nach der Austreibung, gerichtlich-medizinische Bedeutung. Experimentelle Untersuchungen.* Als Hauptergebnisse der Arbeit führt Vf. die folgenden an. Das Glykogen kommt in der Placenta in einer mittleren Menge von 0,5% vor; die ganze darin enthaltene Menge beträgt ca. 3 g. Gleich nach der Austreibung bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet man eine Abnahme des Glykogens, die aber schon nach der ersten halben Stunde nicht mehr so rapid ist, und nach 23 Stunden ist nichts oder nur Spuren davon nachweisbar. Zusatz von antiseptischen Mitteln, außer einer gewissen Beschleunigung des gänzlichen Schwundes, ändert an dem Vorgang im allgemeinen nichts. Die Placenta der unreifen Frucht ist (relativ) etwas reicher an Glykogen als diejenige einer ausgetragenen. Näheres cf. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 386—97. 15/10. [25/8.] Neapel. Physiolog.-chem. Inst. der K. Univ.)
RONA.

Agrikulturchemie.

Michele Abbado, *Der Rauch und der von ihm den Pflanzen verursachte Schaden.* Im Anschluß an das Buch von HASELHOFF und LINDAU: „Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch“, Leipzig 1903, und die besonders italienische Verhältnisse berücksichtigende Arbeit von BRIZI über Rauchbeschädigungen der Pflanzen (Staz. sperim. agrar. ital. 36. 279; C. 1903. II. 630) bespricht auch Vf. zunächst ganz allgemein I. die Rauchfrage, insbesondere zunächst die Frage, welche Schäden wirkliche Rauchsäden sind. Im speziellen Teile wendet sich Vf. unter Berücksichtigung der neueren Literatur II. der Wirkung von Schweflig-

säureanhydrid und Schwefelsäure zu. Nach Vf. bedingen SO_2 und SO_3 in der Zus. der Böden keine für die Vegetation schädlichen Veränderungen, sie wirken auch nicht direkt auf die Wurzeln, sondern nur auf die Blätter und andere Krautteile der Pflanze. Schon ganz geringe Dosen wie $\frac{1}{1,000,000}$ können bei längerer Einw. von Schaden sein. Abgesehen von der manchmal eintretenden Entfärbung der Blüten nimmt die Menge der H_2SO_4 in den Blättern zu, wobei man allerdings auch auf die in den Böden vorhandenen Sulfate Rücksicht zu nehmen hat. Aus harz- oder wachshaltigen Blättern wird die H_2SO_4 , die sonst vom Regen weggespült werden kann, schwer entfernt. Außer der Entfärbung können auf den Blättern Flecken auftreten und endlich der Tod der Pflanzen. Die Größe des Rauchsadens hängt vor allem von der Natur der Pflanze, dann aber auch von den äußeren Bedingungen, von dem Boden, dem Klima, der Jahreszeit ab. Bei der Beurteilung eines Schadens, die auf botanischem und chemischem Wege zu erfolgen hat, muß man stets auch die Pflanzen im gesunden Zustande, sowie den Boden zum Vergleich untersuchen. III. Chlor und Salzsäure. Schäden, die nur auf diese Bestandteile zurückzuführen sind, treten in der Praxis kaum auf. Vf. bespricht dann Schäden durch. IV. Flußsäure. V. Nitrosegase. VI. H_2S . VII. Essigsäure. VIII. NH_3 . IX. Brom und Jod. X. Cyan. XI. Verschiedene organische Verbindungen (Teer, Pyridin und ähnliche Verbb., Phenole u. dgl., Asphalt). XII. Pulver, d. h. staubförmige Bestandteile der Gase, wie vor allem Sulfate von Pb, Zn, Cu und Fe, As-Verbb., ferner K-, Na-, Ca-, Mg-, Mn-, Cd-, Co- etc. Salze. Alle diese Verbb. bringen nur in ganz besonderen Ausnahmefällen einen größeren Schaden. — In einem Anhang geht Vf. noch auf die Wrkg. von Leuchtgas und Acetylen ein und stellt eine weitere Arbeit unter Berücksichtigung der neuesten Literatur in Aussicht. (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 909—62; 39. 97—118. 385—405; 40. 391—425. Mailand. Pathol. Pflanzenlab. d. K. Agrikulturschule.) ROTH-Cöthen.

Jacob G. Lipman und Percy E. Brown, *Ammoniakverluste aus Nährsalzlösungen*. Bei Unterss. über das Nitrifikationsvermögen verschiedener Böden fanden Vff., daß nach OMELIANSKI (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. 5. 539; C. 99. II. 531) hergestellte Ammoniumsulfat-Kulturlsgg. große Menge von NH_3 verlieren. Verss. der Vff. zur Best. des Umfanges dieser Verluste ergaben, daß fast $\frac{3}{5}$ der gesamten, in der frischen Kulturlösung enthaltenen NH_3 -Menge im Verlauf von 24 Tagen verloren gehen. Die Verluste sind bedeutend größer, wenn die Lsgg. entsprechend den Angaben OMELIANSKIS mit Magnesiumcarbonat versetzt werden, als wenn Calciumcarbonat verwendet wird. Dies entspricht den Beobachtungen von LÖHNIS (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 13. 706; C. 1905. I. 624.) Die Verss. der Vff. sprechen auch dafür, daß bei der Nitrifikation des NH_3 gasförmiger N in Freiheit gesetzt werden kann, u. daß die B. von Nitrit u. Nitrat gleichzeitig erfolgen kann, auch wenn große Mengen NH_3 in der Kulturlsg. zugegen sind. (Journ. Amer. Chem. Soc. 29. 1358—62. Sept. New-Brunswick, New-Jersey. Experiment Stat.) ALEXANDER.

Rosenfeld, *Fütterungsversuche mit nach verschiedenen Systemen getrockneten Kartoffeln und mit getrockneten Zuckerschnitteln*. Vf. berichtet über ausgedehnte Fütterungsverss. an Schweinen mit Kartoffelflocken, Kartoffelschnitteln u. Zuckerschnitteln. Es sollte nachgewiesen werden, ob die Art der Trocknung auf Kartoffeltrockenpräparate in bezug auf die Verfütterung von Einfluß ist. Kartoffelflocken werden erzeugt, indem Kartoffeln nach der Reinigung gedämpft, gequetscht und zwischen 2 mit Dampf von $3\frac{1}{2}$ Atm. geheizte Walzen geleitet werden, auf welche der Kartoffelbrei in papierdünnere Schicht aufgetragen und nach dem Trocknen durch geeignete Messer abgeschabt wird. Zur Erzeugung von Kartoffelschnitteln

werden die Kartoffeln nach der Reinigung in Scheiben geschnitten u. durch Feuergase getrocknet. Die Zuckerrübenschnitzel werden nach dem STEFFENSchen Brühverf. gewonnen und ebenfalls durch Feuergase getrocknet. Bei gleichem Grundfutter wurden gleiche Mengen Flocken, Kartoffelschnitzel und Zuckerschnitzel verfüttert. Aus den Verss. folgert Vf., daß die Kartoffelflocken diätetisch am günstigsten gewirkt haben, denn von den Kartoffelschnitzeln und den Zuckerschnitzeln können nur Teile der Mengen beigebracht werden, die an Flocken verabreicht werden können. Flockenbeigabe beeinflusste die Fütterung von Kartoffelschnitzeln und Zuckerschnitzeln günstig. Auch das Schlachtergebnis ist für die mit Flocken gefütterten Schweine am besten. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 30. 456—57. 17/10. Karstaedt. Versuchsstation für Schweinefütterung.) BRAHM.

Analytische Chemie.

Cyril G. Hopkins, *Festsetzung von Ausdrücken für Berichte von Analysenergebnissen*. Vf. berichtet als Vorsitzender über Beschlüsse des von der Association of American Agricultural Colleges and Experiment Stations eingesetzten Komitees. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1312—14. September. Urbana. Univ. of Illinois.)

ALEXANDER.

William M. Dehn, *Eine gasometrische Methode zur Bestimmung von Wasserstoffsperoxyd*. Natriumhypobromit wirkt auf Wasserstoffsperoxyd vollkommen quantitativ entsprechend der Gleichung: $H_2O_2 + NaBrO = NaBr + H_2O + O_2$ ein. Zur Messung des entwickelten O_2 benutzt Vf. das früher (Ztschr. f. anal. Ch. 45. 604; C. 1906. II. 1580) von ihm beschriebene Urometer. Während der Hahn *E* (vergl. die Abbildung l. c.) geöffnet, die Hähne *D* und *F* geschlossen sind, füllt man von oben Hypobromitlösung in *C* ein, bis die Rohre *A* und *C* bis etwas über den Hahn *E* gefüllt sind. Hahn *E* wird dann geschlossen und Hahn *F* so geöffnet, daß die Hypobromitlösung aus dem Rohr *C* bis zur Einschnürung ausfließt, während *A* durch den Luftdruck gefüllt bleibt. Der Dreiweghahn *D* wird dann so gestellt, daß *B* zuerst mit etwas H_2O_2 ausgespült werden kann, und dann wird *B* bis zu passender Höhe mit H_2O_2 gefüllt. Man läßt nun

t/mm	728	732	736	740	744	748	752	756	760	764	768
4°	1,2664	1,2734	1,2802	1,2872	1,2942	1,3011	1,3081	1,3151	1,3222	1,3290	1,3359
8°	1,2463	1,2531	1,2600	1,2669	1,2736	1,2805	1,2876	1,2944	1,3013	1,3081	1,3150
12°	1,2251	1,2317	1,2387	1,2454	1,2522	1,2589	1,2657	1,2726	1,2828	1,2860	1,2928
16°	1,2044	1,2111	1,2178	1,2245	1,2311	1,2378	1,2444	1,2512	1,2574	1,2646	1,2713
20°	1,1817	1,1884	1,1948	1,2015	1,2080	1,2145	1,2213	1,2279	1,2345	1,2410	1,2475
24°	1,1583	1,1649	1,1719	1,1777	1,1843	1,1907	1,1972	1,2036	1,2100	1,2169	1,2230
28°	1,1345	1,1411	1,1476	1,1538	1,1603	1,1665	1,1731	1,1796	1,1857	1,1922	1,1986
32°	1,1085	1,1149	1,1213	1,1275	1,1338	1,1401	1,1465	1,1528	1,1589	1,1562	1,1715
36°	1,0843	1,0905	1,0967	1,1030	1,1093	1,1155	1,1214	1,1279	1,1341	1,1402	1,1465
40°	1,0605	1,0666	1,0725	1,0786	1,0849	1,0909	1,0971	1,1033	1,1094	1,1155	1,1216

bei entsprechender Stellung von *D* ein bestimmtes Volumen H_2O_2 -Lsg. zur Hypobromitlg. zufließen, worauf sofort O_2 -Entw. erfolgt. Hierauf läßt man die Hauptmenge der oberhalb *E* befindlichen Hypobromitlg. zufließen, läßt 1—2 Min. lang stehen, füllt *C* mit Hypobromitlg., bis das Niveau in *A* und *C* gleich hoch ist, u. liest das Volumen des entwickelten O_2 ab. Das Gewicht des O_2 und das Gewicht der entsprechenden H_2O_2 wird nach den gebräuchlichen Formeln berechnet. Zur Darst. der Hypobromitlg. löst man 100 g NaOH in 250 ccm W., versetzt je

100 ccm dieser Lsg. mit 10 ccm Brom und setzt schließlich ein gleiches Volumen W. zu. Diese Lsg. hat D. 1,25. Bei genauen Bestst. muß der Dampfdruck der Hypobromitlösung berücksichtigt werden. In der obigen Tabelle sind die Mengen H_2O_2 in Milligrammen angegeben, die 1 ccm O_2 bei wechselnder Temperatur und wechselndem Atmosphärendruck entsprechen. Die Korrekturen für den Dampfdruck der Hypobromitlg. (D. 1,25) sind dabei berücksichtigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1315—19. Sept. [14/6.] Urbana. Chem. Lab. of the Univ. of Illinois.) ALEX.

W. D. Richardson, *Mitteilung über die volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure*. Während im allgemeinen die Resultate, die bei Anwendung der PEMBERTONSchen Methode zu volumetrischen Best. der Phosphorsäure erhalten werden, mit denen der gravimetrischen Methode übereinstimmen, kommen zuweilen Abweichungen bis $+1\%$ P_2O_5 vor. Verss. des Vfs. haben ergeben, daß der Fehler durch die Ggw. von H_2SO_4 veranlaßt wird. Bei Düngemitteln, besonders bei sulfathaltigem Superphosphat muß deshalb in der folgenden Weise verfahren werden: In einer 250 ccm-Flasche werden 2 g der Probe mit 30 ccm konz. HNO_3 und 5 ccm konz. HCl bis zum Sieden erhitzt. Dann setzt man 10 ccm W. hinzu und kocht 5 Min. lang. Nach Zusatz von 25—30 ccm 10%iger $BaCl_2$ -Lösung läßt man erkalten, füllt bis zur Marke auf, filtriert durch ein trockenes Filter und benutzt nach Entfernung der ersten Anteile des Filtrats 25 ccm für die Best., die weiter entsprechend der A.O.A.C.-Modifikation der PEMBERTONSchen Methode ausgeführt wird.

Bei Ggw. von H_2SO_4 wird wahrscheinlich mit dem Ammoniumphosphomolybdat ein komplexes Ammoniumsulfomolybdat ausgefällt, das gegen Alkali und Phenolphthalein in ähnlicher Weise reagiert, wie Ammoniumphosphomolybdat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1314—15. Sept. Chicago. Lab. of SWIFT and Co.) ALEX.

Henry C. Frey, *Der qualitative Nachweis von schwefliger Säure in Leinsamenöl etc.* 10 ccm des Öls gießt man in ein Reagensglas (ca. 150 : 18 mm), hängt ein bis zur Hälfte schwach befeuchtetes Jodstärkepapier hinein und erhitzt allmählich bis nahezu zum Sieden. Ist SO_2 zugegen, so tritt an der Stelle, bis zu welcher das Papier befeuchtet ist, die charakteristische Blaufärbung auf. Bei niedrig siedenden Ölen, wie gewaschenem Petroleum, Steinkohlenteeröl etc., destilliert man 100 ccm aus einem Glaskolben unter Verwendung eines kurzen LIEBIGSchen Kühlers und bringt das befeuchtete Jodstärkepapier am Ende des Kühlrohres an. Die Dest. darf nicht zu schnell ausgeführt werden. Zur Darst. des Jodstärkepapiers versetzt man 2 g Stärke mit 100 ccm siedenden, dest. W., fügt eine Lsg. von 0,2 g KJ in 5 ccm kalten, dest. W. hinzu, befeuchtet mit dieser Lsg. Filtrierpapier und trocknet langsam. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1372. September. Philadelphia.) ALEXANDER.

A. Stutzer, *Die Verwendung von Calciumnitrat bei Oxydationsschmelzen*. (Mitteilungen aus der analytischen Praxis.) Bei Ermittlung des Gesamtschwefels in vegetabilischen Stoffen bediente sich der Vf. mit gutem Erfolg des basischen Calciumnitrates, welches unter Verwendung des N der Luft nach BIRKELAND-EYDE in großen Mengen hergestellt wird. Die bei der Oxydation der organischen Substanz entstehende CO_2 wird hierbei vom basischen Kalksalpeter sofort als $CaCO_3$ gebunden. — Man mengt 5 g der gemahlene vegetabilischen Substanz in einem größeren Tiegel aus getriebenem Eisen (von welchem in der Schmelze nichts nachweisbar ist) mit 35 g $Ca(NO_3)_2$, schüttet weitere 15 g $Ca(NO_3)_2$ als Decke oben auf, erhitzt zunächst mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner, steigert die Hitze dann mittels Teclubrenners, rührt die M. mit einem Platinspatel um, entfernt die Flamme, wenn die Entw. von braunen nitrosen Dämpfen beginnt, läßt erkalten u.

übergießt mit W. — Das basische Calciumnitrat hat bei Oxydationsschmelzen den Vorteil, daß es bereits unter 100° schmilzt, und größere Mengen von Gasen nicht entwickelt werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1637. 20/9. [2/8.] Königsberg.) BLOCH.

W. Fleischmann und H. Warmbold, *Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung des Fettes der Kuhmilch*. Die Vf. suchen die Zus. des Milchfettes rechnerisch unter folgenden Voraussetzungen festzustellen: 1. daß man es nur mit Triglyceriden der Fettsäuren zu tun habe; 2. daß neben der Ölsäure keine ungesättigte Fettsäure vorhanden sei; 3. daß sich die Menge der Buttersäure zur Menge der Capronsäure wie 2:1 verhalte; 4. daß sich im Milchfett an unl. Fettsäuren 87,75% befinden; 5. daß die Jodzahl im Mittel 32, demnach der Gehalt an Ölsäure 35,52% betrage; 6. daß die KÖTTSTORFERSche Zahl 227 betrage; 7. daß das mittlere Molekulargewicht aller Fettsäuren 234,5, das der flüchtigen 98,7, das der nicht flüchtigen 264 betrage. Ableitung und Verwertung der benutzten Formeln lassen sich auszugsweise nicht wiedergeben. Vf. geben eine Anzahl durchgeführter Milchfettanalysen und Berechnungen der elementaren Zus. an Hand der auf Grund obiger Annahmen entwickelten Formeln. (Ztschr. f. Biologie 50. 375—92. Göttingen.) LÖB.

E. Isnard, *Über die Bestimmung des Fettes in der Milch nach dem Verfahren von Marchand*. Vf. benutzt eine Mischung von 70 ccm A. von 86° und 50 ccm Ä. (D. 0,724) und bringt die zu prüfende Milch vor Ausführung der Unters. durch Verdünnen mit W. stets auf die D. 1,020; sollte die D. der Milch unter diesem Werte liegen, so ist eine gesättigte Lsg. von Milchzucker hinzuzufügen. Der Fettgehalt in 1 l Milch von der D. 1,020 berechnet sich nach der Formel $n \times 2,33 + 6,70$, worin n die Zahl der am App. abgelesenen Teilstriche bedeutet. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 358—59. 15/9. Guéryville. Lazarett.) RÜHLE.

Dioscoride Vitali, *Über den physiologischen Nachweis von menschlichem Blut wie auch die Methode, menschliches Blut von dem der Tiere zu unterscheiden*. Zusammenfassender Vortrag über das im Titel erwähnte Thema mit besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von UHLENHUT und vom Vf. auf dem Gebiete. (Boll. Chim. Farm. 46. 573—86. August.) RONA.

Hermann M. Adler, *Eine klinische Methode zur Bestimmung der Alkalität des Blutes*. Zur Ausführung der Best. bringt man 1 ccm frisches Kaninchenblut in ein Zentrifugenröhrchen, das 10 Tropfen einer 1%ig. NaF-Lsg. enthält, setzt 10 Tropfen einer $\frac{1}{1}$ -n. NaCl-Lsg. hinzu u. zentrifugiert. Die klare Fl. wird durch eine Pipette entfernt u. 2 Tropfen einer 0,1%ig. alkal. Rosolsäurelsg. zugesetzt. Die Färbung wird mit einer Standardlsg. verglichen. Derselbe Vers. wurde mit geronnenem Blute wiederholt, dessen Eiweißstoffe durch Kochen koaguliert waren. Die Rk. war in beiden Fällen nahezu neutral. Handlicher wird die Methode, wenn man das Serum gegen Filterpapier prüft, das mit Rosolsäure getränkt ist. Normales Serum bewirkt eine starke Rötung. In einem Falle von Diabetes wurde diese Rötung nicht beobachtet, ebenso ließ sich bei Meningitis u. Icterus eine Abnahme der Alkalität feststellen. Weitere Unterss. werden in Aussicht gestellt. (Amer. Journ. Physiol. 19. 1—4. 1/6.) BRAHM.

Duyk, *Ein einfaches und schnelles Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung von Seife in Fettemulsionen*. Eine bestimmte Menge, z. B. 20 g, der Substanz werden mit einem bekannten Volumen w. W. vermischt und so viel Zucker hinzugefügt, daß sich ein klarer Sirup bildet; das Ganze wird hierauf unter ge-

lindem Rühren auf dem Wasserbade erhitzt bis sich die M. in eine Fettschicht und in eine durchscheinende oder schwach opaleszierende wss. Schicht getrennt hat. Wird letztere mit einer konz. NaCl-Lsg. vermischt, so scheidet sich etwa vorhandene Seife vollständig ab. Die nach dem Filtrieren und Waschen mit Salzwasser an der Luft getrocknete Seife ist durch Auflösen in starkem A. in großer Reinheit zu erhalten. Dieses Verf. ist auch anwendbar für den Nachweis und die Best. von *Seife in gewissen Desinfektionsmitteln*, die Teerstoffe und deren Abkömmlinge zur Grundlage haben. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 345—46. 15/9. [Juli.] Brüssel. Lab. der direkten Steuern, Zölle u. Verbrauchsabgaben.) RÜHLE.

A. G. Woodman und H. P. Talbot, *Der Fluorgehalt von Malzflüssigkeiten*. Nach der früher beschriebenen Methode zur annähernden Best. kleiner Mengen von Fluoriden (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1437; C. 1906. II. 1736) haben Vff. den *Fluorgehalt von Malzflüssigkeiten und Braumaterialien* bestimmt. Bei CO₂-reichen Bieren erwies es sich als notwendig, etwas größere Mengen Bariumacetat zuzusetzen, damit sicher ein Überschuß im Filtrate vom BaSO₄ + BaF₂ enthalten ist. Aus demselben Grunde muß auch beim Ätzen mehr H₂SO₄ (3—4 ccm an Stelle von 2 bis 3 ccm) angewendet werden. Die Verss. zeigen, daß die Ggw. kleiner Mengen Fluor in Malzflüssigkeiten eher die Regel, als die Ausnahme ist. Die Hauptquelle für das Fluorid ist das Malz selbst. Zuweilen stammen auch kleine Mengen aus dem Brauzucker, der Hefe oder dem W., aus letzterem besonders dann, wenn es durch Fluorid enthaltenden Gips künstlich gehärtet worden ist. 1 Teil Fluorid in 100 000 Tln. Malzflüssigkeit (10 mg pro l), kann nach den Unterss. der Vff. als Grenze für den zulässigen Fluoridgehalt angenommen werden. Der größte Teil der untersuchten Biere enthielt nicht mehr, als 1:5 000 000 (0,2 mg pro l). Wenn 150 ccm einer Malzflüssigkeit genug Fluorid enthalten, um bei 80° eine sichtbare Ätzung hervorzurufen, so ist der Verdacht berechtigt, daß Fluorid zugesetzt worden ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1362—66. Sept. [Juni.] Massachusetts Inst. of Technology.) ALEXANDER.

Technische Chemie.

Edward Bartow und J. M. Lindgren, *Einige Reaktionen bei der Wasserbehandlung*. Bei Verss. zur Reinigung des für die Versorgung der Universität von Illinois dienenden W. machten Vff. die Beobachtung, daß die auf Grund der Analysenresultate berechnete Menge Kalk nicht imstande war, die Alkalität des W. in der erwarteten Weise herabzusetzen. Es wurde deshalb eine Reihe systematischer Verss. mit Wässern aus dem Staate Illinois ausgeführt, um Aufklärung über die bei der Wasserbehandlung eintretenden Rkk. zu erhalten. Die Ergebnisse dieser Verss. zeigen, daß die Rkk. in einer bestimmten, von der Menge des angewandten Reagens abhängigen Reihenfolge sich vollziehen. Beabsichtigt man, die inkrustierenden Konstituenten vollkommen zu beseitigen, so muß das Reagens in beträchtlichem Überschuß angewendet werden. Bei der Behandlung mit Kalk werden während des ersten und zweiten Stadiums der Einw. 70—80% des vorhandenen Calciumcarbonats oder ca. 50% der vorhandenen Erdalkalicarbonate entfernt. Um nur wenig mehr zu entfernen, ist nahezu die doppelte Menge Kalk erforderlich, u. zur maximalen Beseitigung der Härtebildner, die möglich ist (ca. 80% bei den untersuchten Wässern), muß nahezu die dreifache Menge Kalk angewendet werden. Die Ggw. von Natriumdicarbonat muß bei der Wasserbehandlung berücksichtigt werden. Möglicherweise werden die Rkk. auch durch andere Salze beeinflusst. Bei Wässern, die Sulfate enthalten, kann die maximale Enthärtung weder durch Kalk allein, noch

durch Soda allein bewirkt werden. Soll nur eines der beiden Reagenzien verwendet werden, so ist Soda vorzuziehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1293—1305. Sept.)

ALEXANDER.

John Winkler, *Faktoren bei der Borsäurefabrikation*. Vf. beschreibt die Methoden zur Darst. von Borsäure aus *Ulexit* (Calciumnatriumborat), sowie verschiedene Methoden zu quantitativen Best. von Borsäure in Erzen. Betreffs der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1366—71. Sept. [Mai.] Daggett, Californien.)

ALEXANDER.

H. Rüdiger, *Spiritus und Spirituspräparate*. Bericht über den Stand der Industrie im Jahre 1906. (Chem. Ind. 30. 550—59. 15/10. 580—94. 1/11. Frankfurt a. d. Oder.)

BLOCH.

A. Wahl, *Farbstoffe*. Bericht über die Fortschritte in den Jahren 1905 und 1906. (Moniteur scient. [4] 21. II. 603—15. September.)

BLOCH.

J. Lewkowitsch, *Die synthetische Darstellung optisch-aktiven Petroleums aus Glyceriden*. Es ist dem Vf. in Gemeinschaft mit **Hans Pick** gelungen, auf einfache Weise *Glyceride* mittels Zinkstaubs glatt in ein Gemisch von *KW-stoffen* überzuführen, welches völlig das Verhalten von Rohpetroleum zeigt. Von optisch-aktiven Fetten, deren Aktivität ausschließlich durch die Konfiguration der Fettsäuren bedingt ist, lieferte das stark rechtsdrehende *Chaulmoograöl* nach dieser Methode ein gasförmiges, sowie ein fl. Destillat, die beide den charakteristischen Geruch von Petroleumkohlenwasserstoffen besaßen. Das fl. Prod. erwies sich in Chlf.-Lsg. ebenfalls als stark rechtsdrehend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4161—62. 26/10. [12/10.] London.)

HAHN.

Patente.

Kl. 29b. Nr. 187263 vom 13/12. 1905. [17/7. 1907].

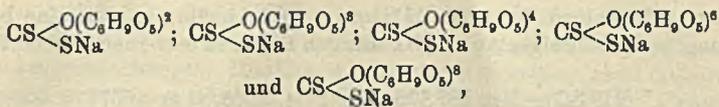
Emile Crumière, Paris, *Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide aus Kupferoxydammoniaklösungen*. Es ist bekannt, daß die Auflöslichkeit der Baumwolle, Ramie oder anderer Faserstoffe in Kupferoxydammoniak durch eine oxydierende Vorbehandlung erhöht wird. Diese letztere soll nun mittels *Ozons* in Ggw. alkal. Fll., wie Soda oder Pottasche, bewirkt werden, indem z. B. die genannten Stoffe in ein Bad dieser Alkalicarbonate, durch welches ein Strom von *Ozon* oder *ozonisierter Luft* geleitet wird, getaucht werden.

Kl. 29b. Nr. 187369 vom 13/8. 1904. [1/8. 1907].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Anmeldung ist die Priorität der franz.

Patentanmeldung vom 14/8. 1903 gewährt worden.)

Société française de la viscose, Paris, *Verfahren zur Herstellung gereinigter Viscoselösungen*. Die bekanntlich durch Behandeln von mit Natronlauge vorbehandelter Cellulose mit Schwefelkohlenstoff entstehende *Viscose*, *Cellulosexanthogenat*, $\text{CS} < \begin{matrix} \text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6) \\ \text{SN}_R \end{matrix}$, unterliegt infolge ihres Gehalts an in W. und Alkalilösungen l. Fremdkörpern (Verunreinigungen) und namentlich in der Wärme der Umwandlung durch folgende Zwischenstufen:



von denen die drei ersten Stoffe, nämlich die Xanthogenate C_6 , C_{12} , C_{18} in W. l. und in Salzlösungen unl. sind, während die Xanthogenate C_{24} und C_{36} in W. und Salzlösungen unl. oder swl. sind. Wenn das Xanthogenat die Stufe C_{48} erreicht hat, zersetzt sie sich und bildet Cellulose zurück; bei Ggw. der genannten Verunreinigungen hat nun das Xanthogenat die Neigung, sehr rasch in die Verb. C_{48} überzugehen, d. h. rasch als Cellulose auszufallen. Um dies zu vermeiden muß daher das Xanthogenat von allen darin enthaltenen Verunreinigungen, die außerdem das *Gerinnungsbad* (Ammoniumsulfat) bei der Herst. künstlicher Fäden aus Xanthogenat unbrauchbar machen und zum Teil mit in den Fäden gehen und dessen Fessigkeit beeinträchtigen, befreit werden. Dies geschieht nun dadurch, daß man das gesamte in der Rohviscose enthaltene Xanthogenat durch längeres Erwärmen auf 50° in die zum Spinnen günstigsten Stufen C_{24} oder C_{36} verwandelt und dann die Viscose in eine Salzlösung einfließen läßt, in welcher sich nur die Verunreinigungen auflösen. Die hiervon befreiten und gewaschenen Xanthogenate werden sodann in Natronlauge aufgelöst und sind nun zum Verspinnen fertig.

Kl. 29b. Nr. 188542 vom 3/2. 1905. [11/9. 1907].

Leonhard Lederer, Sulzbach, Oberpfalz, *Verfahren zur Herstellung von geformten Celluloseverbindungen aus aliphatischen Celluloseestern*. Das aus Pat. 175379 (vgl. C 1906. II. 1544) bekannte Lösungsmittel für Celluloseester, das Acetylentetrachlorid ist nun auch ganz besonders geeignet zur Herst. geformter Celluloseverbb. wie Blöcken, Platten, Stäben, Röhren, Bändern, Fäden und dergleichen, die sich durch große Elastizität auszeichnen. Durch das Acetylentetrachlorid werden die Celluloseester zunächst erweicht, bezw. verflüssigt, worauf die event. mit Füllmitteln versetzte M. durch Pressen in Formen oder durch geeignete Öffnungen hindurch in die gewünschte Form gebracht wird. Um dünne Fäden zu erzeugen, läßt man den feinen Lösungsstrahl in A. oder eine andere Celluloseester nicht lösende Fl. treten; doch kann man auch ohne Fällungsmittel arbeiten.

Kl. 29b. Nr. 189140 vom 13/11. 1903. [9/9. 1907].

Guido Henckel von Donnersmarck, Neudeck, O.-Schl., *Verfahren zur Herstellung eines roßhaarähnlichen Produktes*. Um bei dem bekannten Verf. zur Herst. von künstlicher Seide und dergleichen durch Überziehen von Robgarnfäden mit Celluloselösungen und nachträgliches Koagulieren und Fixieren der Cellulose gleichmäßige zylindrische, schwächer oder stärker beschwerte Fäden zu erzielen, läßt man nun die Fäden zugleich mit der anhaftenden Celluloselösung in senkrechter Richtung, von oben nach unten durch die Mitte einstellbarer Öffnungen austreten u. leitet sie in bekannter Weise in ein Koagulationsbad (Lsg. von Ammoniumsalzen, Säurebäder und dergleichen).

Kl. 29b. Nr. 190217 vom 29.9. 1904. [25/10. 1907].

(Zus. Pat. zu Nr. 186387 vom 14/9. 1904; vgl. S. 1134.)

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, Akt.-Ges., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung glänzender Fäden aus einer Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak*. Das Verf. des Hauptpatents läßt sich nun auch mit gleichem Erfolg mit einer verdünnten Alkalilauge, deren Alkaligehalt jedoch nicht unter 5% Alkali sinken darf, ausführen, wobei das Ammoniak der Kupferoxydammoniak-

celluloselsg. vollkommen in dem Fällbade zurückbleibt, so daß eine besondere Einrichtung, um gasförmiges Ammoniak aus den Fäden zu entfernen, entbehrlich wird.

Kl. 30 h. Nr. 187876 vom 27/4. 1905. [1/8. 1907].

Leo Dithmer, Burscheid, Bez. Düsseldorf, *Verfahren zur Herstellung phosphorhaltiger Präparate*. Zur Herst. dieser bei *Rachitis*, *Osteomalacie* und ihren Begleiterscheinungen zu reichenden Phosphorpräparate verknetet man *Phosphoröle*, *Couvertüre (Überzugsschokolade)* und *Rahm* oder Phosphoröle und Couvertüre allein unter Luftabschluß, am besten bei Ggw. von Kohlensäure, in dünnwandigen Kautschukbeuteln miteinander. Die M. wird dann möglichst rasch gekühlt, wobei sie infolge des fast plötzlich eintretenden Erstarrens den *Phosphor* in gleichmäßiger Verteilung festhält. Um nach der Erstarrung eine besonders haltbare, feste Form zu erzielen, setzt man der Couvertüre oder dem Gemisch derselben mit Rahm schon vor der Bearbeitung oder beim Abkühlen des fertigen Gemisches Fruchtlacke, Schokoladenlack und ähnliche Lacke zu. Nach der Abkühlung wird die M. zu Pastillen, Tabletten, Pillen etc. geformt.

Kl. 30 h. Nr. 187948 vom 2/12. 1904. [5/9. 1907].

Max Elb, G. m. b. H., Dresden, *Verfahren zur Entwicklung von Kohlensäure für Bäder*. *Kohlensäurebäder* werden nun in der Weise erzeugt, daß das *kohlensaure Salz* in einer porösen oder perforierten, schmiegsamen Umhüllung, z. B. in einem Sack, einer Umhüllung aus porösem oder durchlochtem Papier o. dgl., in das Badewasser gebracht und in dieser Form mit der Säure in Berührung gebracht wird.

Kl. 30 h. Nr. 189110 vom 16/3. 1906. [4/9. 1907].

„Sicco“, med.-chem. Institut Friedrich Gustav Sauer, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zum Haltbarmachen von aus tierischen Organen frisch bereitetem Lecithin*. Zum Haltbarmachen von aus tierischen Organen frisch bereitetem *Lecithin* löst man es in einem geeigneten Lösungsmittel, mischt es mit *Chinin*, salzsaurem oder schwefelsaurem *Chinin* in Substanz oder in Lsg. und bringt das Ganze zur Trockne. Man erhält so an Stelle des bisherigen braunen Präparats von äußerst unangenehmem, ranzigem Geruch ein fast weißes, höchstens schwach gelbliches Pulver oder Schüppchen, die sich zu Pulver verreiben lassen, fast geruchlos sind und nur den bitteren Geschmack des Chinins zeigen und sich nicht zersetzen. Das Präparat löst sich in h. W. zu einer opalisierenden Fl., l. in h. A., weniger in k. A. zu einer klaren, schwach gelben Lsg., die beim Vermischen mit W. klar bleibt.

Kl. 30 h. Nr. 189959 vom 20/12. 1906. [12/10. 1907].

Rudolf Reiß, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung zusammengesetzter Tonerdelösungen*. Tonerdelsg., die mit den wirksamen Extraktstoffen aus Pflanzen oder anderen medizinisch oder technisch verwendbaren Stoffen angereichert sind, gelang es bisher wegen der fällenden Eigenschaften der Tonerdesalze nicht, herzustellen. Dies gelingt nun, indem man *Säureauszüge* wie *essigsäure*, *ameisensäure*, *milchsaure Auszüge* *medizinisch* oder *technisch wirksamer Stoffe* mit *Aluminiumhydroxyd* ganz oder teilweise sättigt. Letzteres kann dadurch geschehen, daß der Säureauszug mit einer entsprechenden Menge Aluminiumsulfat versetzt und die Schwefelsäure durch eine Base wie Calciumcarbonat, Bleicarbonat gefällt wird. Die Säureauszüge haben vor den alkoholischen mancherlei Vorzüge. Bei Herst. derselben können neben den SS. (Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure u. a.) auch A. und Methylalkohol oder andere Solvenzien verwendet werden. Die Patentschrift beschreibt die Herst. einer *Arnika-Tonerdelösung* und einer *Teer-Tonerdelösung*.

Kl. 30i. Nr. 187697 vom 27/11. 1906. [23/7. 1907].

Albert Busch, Braunschweig, *Verfahren zur Herstellung von haltbaren, wässrigen Quecksilbersalzlösungen*. Haltbare, wss., durch Eiweißlg. nicht fällbare Quecksilbersalzlsgg. werden nun erhalten, wenn man die bekannten in W. wl. *Hexamethylen-tetramin-Quecksilberdoppelsalze* in verd. Lsgg. der *Alkali- oder Erdalkalichloride oder -bromide* zur Auflösung bringt oder die trockenen Gemische aus diesen Salzen und den genannten Quecksilberdoppelsalzen in W. auflöst. Die Lsgg. sind sehr dauerhaft; so ist z. B. das sonst leicht in Calomel übergehende *Quecksilberchlorid* (Sublimat) in diesen Lsgg. oder den damit getränkten Substraten (*Sublimatwatte, Sublimatgaze*) durchaus haltbar.

Kl. 30i. Nr. 188713 vom 29/5. 1906. [5/9. 1907].

Napoleon Gasiorowski, Lemberg, Galizien, *Verfahren und Vorrichtung zur Desinfektion von Gegenständen aller Art mittels eines Formaldehyd-Wasserdampf-Luftgemisches*. Um bei dem *Desinfizieren mittels eines Formaldehyd-Wasserdampf-Luftgemisches* bei höherer Temperatur ein rasches und gleichmäßiges Erwärmen aller im Desinfektionsapparate befindlichen Gegenstände, deren völliges Durchdringen durch die mit Formaldehyd und Wasserdampf gesättigte Luft und somit ihre vollkommene Desinfektion ohne jedwede Beschädigung zu bewirken, werden die zu desinfizierenden Gegenstände in einem mit Heißluftverteiler und verschließbarer Austrittsöffnung versehenen kesselartigen Behälter der Einw. von mit Formaldehyd und Wasserdampf gesättigter Luft von 45–60° zunächst bei geöffneter Austrittsöffnung und hierauf bei geschlossener Öffnung ausgesetzt.

Kl. 30i. Nr. 189109 vom 16/5. 1906. [4/9. 1907].

August Scherl, Berlin, *Verfahren zum Desinfizieren von Büchern*. Zum Desinfizieren von Büchern, Schriften u. dgl. werden dieselben nun in einem evakuierten, auf ca. 50–65° erwärmten Desinfektionsraum der Einw. eines Gemisches von *Methyl- oder Äthylalkohol* mit *Wasserdampf* unter eventuellem Zusatz von *Thymol, Menthol* oder ähnlichen Substanzen etwa 1½ Stunden lang ausgesetzt. Um einen möglichst raschen Eintritt großer Mengen des Dampfes in den Desinfektionsraum, was die desinfektorische Wirkung sehr unterstützt, zu bewirken, werden die Dämpfe in einem separaten Gefäß mit Rückflußkühler durch Erhitzen eines wss. A., der auf 100 Vol. 96%igen A. 80% W. in einer der Größe des Apparates und der Anzahl der Bücher entsprechenden Menge enthält, entwickelt.

Kl. 30i. Nr. 189519 vom 18/5. 1906. [10/10. 1907].

The Roessler & Hasslacher chemical company, New-York, *Verfahren zum Reinigen von Luft mittels Überleitens über Alkalisuperoxyd*. Bei dem Verfahren der Reinigung von verdorbener, Wasserdampf u. Kohlensäure enthaltender Luft durch Leiten über *Alkalisuperoxyd*, wobei Kohlensäure gebunden und Sauerstoff frei gemacht wird, hindert das sich bildende Carbonat, bezw. Bicarbonat durch Überziehen des restlichen Superoxyds das weitere Freiwerden von Sauerstoff, bezw. die Bindung der Kohlensäure. Um dies nun zu vermeiden, wird dieses Carbonat, bezw. Bicarbonat dauernd durch beständige Bewegung von dem Superoxyd entfernt, was z. B. dadurch geschehen kann, daß das stückige Superoxyd in eine in einem geschlossenen Zylinder rotierende gelochte Trommel, durch welche die zu reinigende Luft hindurch geleitet wird, eingefüllt wird.

Kl. 31c. Nr. 187219 vom 22/10. 1905. [20/7. 1907].

William Speirs Simpson, London, *Verfahren zum Reinigen von Metallen durch*
 XI. 2. 123

Absaugen der sich entwickelnden Gase. Um das zwecks Reinigung der Metalle erfolgende Entgasen durch Absaugen unter Bewegung des Schmelzgutes, was bisher in einem besonderen Gefäß ausgeführt wurde, ohne möglichst wenig Abkühlung bewirken zu können, werden nunmehr die sich entwickelnden Gase während der Schmelzung im Tiegel unter beständigem Schütteln des letzteren abgesaugt.

Kl. 32b. Nr. 178520 vom 26/7. 1905. [24/11. 1906].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zum Verspiegeln durchsichtiger Gegenstände.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß man auch durch einfachen Auftrag einer *Quecksilberpaste*, z. B. mittels Pinsels, welche das *Quecksilber in möglichst fein verteilter Form* enthält, auf Glas oder andere durchsichtige Flächen, bezw. Gegenstände, *Spiegel — Quecksilberspiegel* — herstellen kann. Der spiegelnde Belag bildet sich beim Eintrocknen der aufgestrichenen Paste von selbst; dabei kann man das Quecksilber vor der Verdunstung durch Überziehen mit gelöstem Kolophonium oder Schellack o. dgl. schützen. Geeignete Quecksilberpasten werden durch Reduktion von Quecksilbersalzen auf nassem Wege, z. B. mittels Natriumbisulfits, am besten bei alkal. Rk. u. bei Ggw. von Eiweißkörpern oder ähnlichen Kolloiden, erhalten. Ungeeignet zum *Verspiegeln* ist z. B. das fein verteilte Quecksilber nach LOTTERMOSEER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 57. 484). Es ist ohne weiteres einzusehen, welche weitgehender Anwendung das äußerst einfache Verf. fähig ist.

Kl. 32b. Nr. 186061 vom 26/7. 1905. [15/6. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 178520 vom 26/7. 1905; vgl. vorstehend.)

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden, *Verfahren zum Verspiegeln durchsichtiger Gegenstände.* Wie schon im Hauptpat. angegeben, werden brauchbare *Verspiegelungspasten* durch Reduktion von Quecksilbersalzen bei alkal. Rk. in Ggw. von Eiweißsubstanzen oder deren Spaltungs- u. Verdauungsprod., eiweißähnlichen Substanzen, Gummiarten oder anderen Kolloiden (*Albumin, Gelatine, Blut, Gummi arabicum, Albumose, Stärke*) erhalten. Das Quecksilber fällt alsdann als weißgrauer, schwerer Nd. aus, den man durch Auswaschen mit A., A. u. Ä etc. reinigen kann; die so erhaltene *Quecksilberpaste* stellt eine äußerst feine Suspension von fein verteiltem Quecksilber in W., A. oder anderen indifferenten Mitteln dar; als *Reduktionsmittel* kommen außer den im Hauptpat. bereits benannten noch *Brenzcatechin, Pyrogallol, Hydrochinon, Hydrazinsulfat, p-Aminophenol* etc. in Betracht.

Kl. 32b. Nr. 186830 vom 3/7. 1906. [11/7. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 178520 vom 26/7. 1905; vgl. vorsteh. auch I. Zus.-Pat 186061.)

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden, *Verfahren zum Verspiegeln durchsichtiger Gegenstände.* Die Verspiegelung gemäß dem Haupt- u. I. Zus.-Pat. gelingt nun besser mit *Quecksilberamalgapasten*, welche sich besser u. gleichmäßiger auftragen lassen u. besser auf den zu verspiegelnden glatten Flächen haften; auch erhalten die damit erhaltenen Spiegel je nach Wahl des mit dem Quecksilber amalгамиerten Metalls besondere Farbtöne. Solche Amalgapasten werden erhalten, indem man *Quecksilber in feinsten Verteilung* mit anderen Metallen, wie Zinn, Silber, Blei, Zink, Cadmium, Wismut, Kupfer u. a. amalгамиert, oder indem man Quecksilbersalze bei Ggw. der damit zu amalгамиierenden Metalle, letztere in Metall- oder Salzform, so daß die Amalгамиierung schon während der Entstehung des fein verteilten Quecksilbers und bezw. des ebenfalls erst durch Reduktion der Metallsalze entstehenden anderweitigen Metalls erfolgt, gemäß Pat. 186061 reduziert.

Die fertige Amalgampaste preßt man zwecks Entfernung von Metallresten durch ein Filter von Seidengaze.

Kl. 32b. Nr. 186831 vom 3/7. 1906. [11/7. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 186520 vom 26/7. 1907; vgl. vorstehend und I. u. II. Zus.-Pat. Nr. 186061 u. Nr. 186830.)

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden, Verfahren zur Herstellung von Amalgamen in äußerst fein verteilter, zum Verspiegeln durchsichtiger Gegenstände gemäß Pat. 186830 geeigneter Form. Das Pat. hat die bereits im Pat. 186831 beschriebene Herst. der nach diesem Pat. zu verwendenden *Quecksilberamalgampasten* zum Gegenstand.

Kl. 32b. Nr. 189364 vom 21/11. 1906. [8/10. 1907].

Chemische Fabrik Güstrow Dr. Hillringhaus & Dr. Heilmann, Güstrow i. M., Verfahren zur Herstellung getrüberter Gläser und Emailen. An Stelle der bisher gebräuchlichen *Trübungsmittel*, namentlich des Zinnoxids, soll nun das billigere *Zirkonoxyd* oder bei billigeren Emailen zirkonoxydhaltige Stoffe, wie *Zirkonerde* und *Zirkon*, verwendet werden. Je nach Herkunft des Minerals entstehen dabei gelbliche, braune oder graue Emailen von einer sehr schönen, gleichmäßigen Färbung und Deckkraft; die Färbung wird natürlich durch Spuren von Eisen, Wolfram, Chrom und Cer etc. bewirkt.

Kl. 39a. Nr. 186639 vom 30/10. 1906. [9/7. 1907].

Heinrich Bubenheim, Köln-Nippes, Verfahren und Vorrichtung zum Trocknen von Kautschuk, Guttapercha und anderen plastischen Massen. Das Verf. kombiniert die beiden bisherigen Trockenmethoden, so daß die M. während des Trocknens in einem erwärmten Raume, aus dem die Luft abgesaugt wird, mittels Maschinen durchknetet wird, wodurch die Anwendung niedrigerer Temperaturen u. kürzerer Erwärmungsdauer, wodurch der Stoff geschont wird, möglich ist.

Kl. 39b. Nr. 185241 vom 16/2. 1906. [5/7. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 185240 vom 14/2. 1906; vgl. S. 1037.)

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität der franz. Patentanmeldung vom 8/6. 1905 gewährt.)

H. Cathelineau und A. Fleury, Verfahren zur Herstellung eines plastischen Produktes. Es wurde gefunden, daß sich das Gemisch der drei Stoffe *Casein*, *Cellulose* und *Phenol* bei einem Zusatz von *Campher*, weil dieser Phenole und Cellulose löst, leichter verarbeiten läßt. Sonst ist das Verfahren des Hauptpat. unverändert.

Kl. 39b. Nr. 186952 vom 10/7. 1906. [12/7. 1907].

A. Bourdes, Paris, Verfahren zur Gewinnung von Grasgummi und ähnlichen Gummisorten. Das gebräuchliche Verf. zur Gewinnung von *Kautschuk* arbeitet mit schweren und komplizierten Maschinen; um mit wesentlich einfacheren Mitteln auszukommen, werden nun die gummihaltigen Pflanzenteile durch sogenannte *Reißwölfe* oder durch in gezahnten Trommeln sich bewegende *Raufer* fein zerrissen; an geeigneten Stellen sind diese Reißmaschinen mit Durchlaßöffnungen versehen, durch welche die zerkleinerten Teile ununterbrochen in kleinen Mengen auf ein mit W. bespültes Sieb fallen, welches letzteres die Gummiteile zurückhält, die Holzteile aber zum nochmaligen Zerreißen und Weiterbehandeln abgibt, ohne daß wesentliche Mengen Gummi mit denselben fortgeführt werden, oder daß wie bisher größere Mengen Holzteile auf dem Sieb vom Gummi zurückgehalten werden. Werden die Holzfasern

nochmals mit h. W. durchgerührt, so sondern sich die geringen mitgerissenen Kautschukmengen auch noch von den Holzteilen und können abgeschöpft werden, so daß die Ausbeute, trotz der einfachen Mittel, doch eine vollkommene ist.

Kl. 39 b. Nr. 186997 vom 11/9. 1906. [11/7. 1907].

Franz Schnell, Gutenstein, Nieder-Österreich, Georg Wilhelm Mayer, Wr.-Neustadt und Emil Hartwich, Wien, *Verfahren zur Herstellung plastischer, zu Drechslerwaren geeigneter Massen*. Diese wie Holz bearbeitbare *Kunstmasse* wird erhalten, indem einem dicken Brei aus Getreidemehl u. W., Pflanzenfasern oder Holzmehl, sowie geringe Mengen von Tierfasern (Tierhaare) zugesetzt werden, worauf das Ganze mit kiesel-saurem Alkali vermischt und nach weiterem Durchkneten in passende Formen gepreßt und getrocknet wird. Die neue *Holzersatzmasse* eignet sich besonders zur Anfertigung von Spulen, da sie leichter wie Holz ist u. sich schneiden und abschleifen läßt.

Kl. 39 b. Nr. 187479 vom 10/10. 1905. [22/7. 1907].

Heinrich Pflüger, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus koaguliertem Blut mittels Formaldehyd*. Der Verwendung von durch *Formaldehyd* in bekannter Weise zu *koagulierendem Blut* zur Herst. plastischer MM. unter der üblichen Beigabe von Füll- und Farbstoffen steht das langsame Gerinnen des Blutes durch Formaldehyd im Wege. Das neue Verf. beruht nun auf der Beobachtung, daß dieses Gerinnen sofort eintritt, wenn dem Blut vor dem Vermischen mit Formaldehyd *essigsaurer Kalk* zugesetzt wird. Das mit Acetat versetzte Blut wird daher in üblicher Weise mit Füllstoffen (Sägemehl, Leder, Kalk u. dergl.) und Farbstoffen (Ocker, Bleiweiß, Ruß u. dergl.) vermischt und dann durch Zusatz von Formaldehyd zum Gerinnen gebracht, das sich nun so schnell vollzieht, daß die Füllstoffteilchen in der M. möglichst gleichmäßig verteilt bleiben. Die unter Beigabe von *Holzmehl* hergestellte *Kunstmasse* soll insbesondere zu *Tafeln, Pflasterklötzen, Eisenbahnschwellen* und ähnlichen, dem Einfluß der Witterung widerstehenden Gegenständen verarbeitet werden.

Kl. 39 b. Nr. 188340 vom 28/2. 1904. [4/9. 1907].

Leopold Sarason, Hirschgarten b. Berlin, *Verfahren zur Bearbeitung von Klebverbindungen mit Formaldehyd*. Das Verf. bezweckt die Herst. plastischer, homogener, gegen mechanische und chemische Angriffe widerstandsfähiger Massen aus *Verbb. des Klebers mit Schwermetallsalzen* (Alaun), mit *Gerb-säure, Pikrinsäure*, bezw. solchen *Fällungsreagenzien des Klebers*, welche eine chemische Verb. mit diesem ergeben und welche bei Zusatz von *Formaldehyd* durch einen Gelatinierungsvorgang zu homogenen, fest zusammenhängenden MM. eintrocknen. Das Verf. besteht daher darin, daß man diese in W. unl. *Verbb. des Klebers* aus Lsgg. desselben mittels der genannten Chemikalien ausscheidet, mit Formaldehyd vermischt und dann in Formen eventuell unter Druck trocknen läßt. Die so erhaltenen Gegenstände lassen sich mit beliebigen Werkzeugen bearbeiten und können als *Horn-, Hartgummi- u. dgl. -Ersatz* dienen. Als Kleber kommen insbesondere die Abfallprodd. der Weizen- und Reißstärkefabrikation, *Weizen- und Reis-kleber*, aber auch der *Kleber des Ricinussamens oder der Lupinen (Conglutin)* in Betracht.

Kl. 39 b. Nr. 188546 vom 10/10. 1905. [10/9. 1907].

E. Meyer-Zimmerli, Zürich, *Verfahren zur Herstellung einer als Isoliermasse und als Imprägniermittel für Fasermaterial zu verwendenden plastischen Masse*. Eine in der Wärme nicht erweichende, elektrisch gut isolierende und Feuchtigkeit

abhaltende, besonders zur Imprägnation von Fasermaterial (z. B. Preßspan, Leinwand, Papier etc.) geeignete plastische M. wird nun erhalten durch Mischung von erhitztem Wachs vegetabilischen, animalischen oder mineralischen Ursprungs (z. B. Paraffin, Ozokerit, Carnaubawachs etc.) mit auf gleiche Temperatur gebrachtem chinesischen oder japanischen Holzöl oder einem anderen Öl dieser Gruppe. Nachdem die mit der h. M. durch Eintauchen imprägnierten Materialien abgetropft sind, bringt man sie noch in einen Härteraum, der auf etwa 40–80° erwärmt ist, wodurch die imprägnierte M. in einigen Stunden vollkommen erhärtet u. selbst durch die größte Hitze nicht mehr zu erweichen ist.

Kl. 39 b. Nr. 188574 vom 3/1. 1905. [10/9. 1907].

Zühl & Eisemann, Schenkendorf b. Königs-Wusterhausen, *Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk*. An Stelle der bisher zur *Regenerierung des Kautschuks* benutzten Ätzalkalien sollen nunmehr *Seifenlösungen* (Fett- oder Harzseife) bei etwa 110–180° mit oder ohne Druck verwendet werden, da dieselben den zerkleinerten Kautschuk nicht nur wie die Ätzalkalien oberflächlich, sondern durch die ganze M. hindurch durchdringen und außerdem die starke Ätzwrkg. der freien Ätzalkalien auf den Kautschuk in Wegfall kommt. Durch Beimischung von *aliphatischen oder aromatischen KW-stoffen*, z. B. *Bzn., Petroleum, Bzl., Xylol, Naphthalin* oder von *Terpentinöl* oder dgl., zur Seifenlösung wird das Eindringen der letzteren in den zerkleinerten Kautschuk noch wesentlich begünstigt. Auch können noch Salze, welche, wie *Schwefelalkalien* oder *schweflige saure Alkali*, zur Lösung oder Aufnahme des *Schwefels* geeignet sind, dem Regenerierungsmittel zugesetzt werden.

Kl. 39 b. Nr. 188822 vom 9/11. 1905. [10/9. 1907].

Rheinische Gummi- und Celluloid-Fabrik, Mannheim-Neckarau, *Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Massen*. Als *Campherersatz* bei der Herst. celluloidartiger MM. sollen nun die *Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit Terpenen, terpenhaltigen ätherischen Ölen, Harzen und Balsamen* (z. B. mit Pinen, Terpinen, Terpinhydrat, Camphen, Dipenten, Cineol, Campheröl, Betelöl, Rosmarinöl, Lorbeeröl, Benzoharz, Copaivabalsam, Tolubalsam, Kolophonium, Terpentin; vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 57 und Pat. 136323; C. 1902. II. 1351), welche eine große Lösungsfähigkeit für Cellulose besitzen, verwendet werden.

Kl. 39 b. Nr. 188823 vom 19/1. 1906. [10/9. 1907].

(Der diesem Patente zugrunde liegenden Anmeldung ist die Priorität der französischen Patentanm. vom 28/1. 1905 gewährt.)

Société française de la viscosse, Paris, *Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Cellulosexanthogenat*. Eine leicht formbare, durchaus homogene *plastische M.* wird nun aus *Cellulosexanthogenat* dadurch erhalten, daß man dieses im ungel. Zustand nach gründlicher Durcharbeitung in geschlossenen Formgefäßen (Röhren oder Vorlagen) auf etwa 30° während 24–36 Stunden erhitzt, wobei das Xanthogenat, wie bekannt, zers. u. reine *Cellulose* zurückgebildet wird. Natürlich können der M. auch Füll- und Farbstoffe oder dgl. zugesetzt werden.

Kl. 39 b. Nr. 188981 vom 6/2. 1906. [10/9. 1907].

Bernhard Grätz, Berlin, *Verfahren zum Reinigen von Rohkautschuk*. Bei der Reinigung des *Gummis* mit *Amylalkohol* zwecks Extraktion der harzartigen, wachsartigen, öligen Bestandteile bei Siedetemperatur wird der Gummi selbst erheblich angegriffen, was man bisher durch Zusatz von Aceton oder Methylalkohol zu verhindern suchte, wodurch aber die Lösekraft des Amylalkohols herabgesetzt wird.

Besser gelingt dies nun durch einen *Zusatz von Wasser* zu dem als Extraktionsmittel zu verwendenden Amylalkohol, da hierdurch dessen Lösekraft nicht herabgesetzt, sondern der Lösevorgang unter Umständen beschleunigt wird. Die Trennung der Harze etc. vom Amylalkohol geschieht am besten durch Dest. mittels Wasserdampf.

Kl. 39^b. Nr. 189235 vom 2/6. 1906. [4/9. 1907].

D. Sandmann, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Kautschuk, Guttapercha und Balata*. An Stelle der bisher zur *Abscheidung des Kautschuks etc. aus den Milchsäften* benutzten SS. und Salze sollen nun fluorhaltige Stoffe, insbesondere *Flußsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure* oder deren Salze (*Fluorkalium, Fluornatrium*, die sauren Salze, *kieselfluorwasserstoffsaures Natrium, Kalium, Zink*), und zwar in wesentlich geringerer Menge als die bisherigen Reagenzien, verwendet werden. Man kann die Salze in fester Form zugeben u. erst im Milchsaft die Lsg. erzeugen, oder man kann Lsgg. anwenden. Sogar längere Zeit aufbewahrte Milch, die oft den Gummi schwer abschied, kann mittels der Fluorverb. leicht verarbeitet werden, da der durch Vergärung gebildete A. zur Koagulation des Gummis beiträgt, die Vergärung des Zuckers aber durch Zusatz von Fluorverb. unterstützt, durch andere SS. oder Salze aber erschwert wird. Das W. läßt sich aus dem so gewonnenen Prod. leicht durch Pressen entfernen.

Kl. 39^b. Nr. 189703 vom 27/5. 1906. [16/10. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 152111 vom 28/2. 1902; vgl. C. 1904. II. 382.)

Leonhard Lederer, Sulzbach, Oberpf., *Verfahren zur Herstellung hornartiger Substanzen*. An Stelle des Chloralhydrats können nun auch die *Chloralkoholate* für sich oder in Verb. mit anderen Substanzen, z. B. Chloralhydrat, Phenol, Phenolestern, Säureestern u. a., mit oder ohne Verwendung von Lösungsmitteln, auch solchen, welche *Acetylcellulose* nicht lösen, bei dem Verf. des Hauptpat. zur *Herst. hornartiger Massen aus Celluloseacetat* verwendet werden.

Kl. 39^b. Nr. 190817 vom 17/11. 1905. [31/10. 1907].

Richard Köster, Frankfurt a. O., *Verfahren zur Herstellung eines als Gummiersatz geeigneten Stoffes*. Ein *Kautschukersatz* wird nun erhalten, wenn man *Ölsäure* oder eine andere ungesättigte Fettsäure bei Ggw. von W. und mehrstündigem Umrühren mit frisch, d. h. in Ggw. der Ölsäure gefälltem *Aluminiumhydroxyd* (indem man der M. Aluminiumsulfat und Natronlauge zusetzt) kocht. Die B. einer Alkaliseife wird auf diese Weise sicher vermieden. Die erhaltene unveränderlich elastische Masse ist l. in Chlf., Bzl., Bzn., Xylol, Schwefelkohlenstoff, fetten, äth. und Mineralölen, sowie Carbolineum, unl. dagegen in A. und Ä. Die M. mischt sich mit 50 und mehr % Kautschuk, ohne die Eigenschaften des letzteren wesentlich zu beeinträchtigen; sie läßt sich vulkanisieren, wobei die M. schließlich einen muscheligen Bruch annimmt und sich pulverisieren läßt. Das Pulver löst sich wie die ursprüngliche M. Diese kann in Lsg. als *Imprägnierungsmittel* für Zelte, Kleiderstoffe, Tucho, Papiere, Leder od. dgl. oder als Rostschutzmittel verwendet werden. Mit *Asbest* gemischt, gibt die M. einen plastischen, für Dichtungszwecke geeigneten Körper (*Dichtungsmasse*).

Kl. 40^a. Nr. 187414 vom 5/11. 1905. [25/7. 1907].

F. Brandenburg, Lendersdorf b. Düren, und A. Wiens, Bitterfeld, *Verfahren zum Raffinieren von Metallen durch metallisches Calcium*. Bei der Reinigung von fl. Metallen wie Kupfer, Bronze, Stahl, Roheisen etc. mittels metall. *Calcium* soll letzteres nun nicht mehr in massiven Stücken wie bisher in das Metallbad einge-

bracht werden, wobei das Calcium sofort verdampfte oder an der Oberfläche verbrannte, sondern es wird in zerkleinertem Zustande, z. B. in Form von Spänen od. dgl., mit anderen Metallen, ebenfalls in zerkleinertem Zustande, also auch in Form von Spänen od. dgl. mechanisch vermischt und diese Mischung unter Anwendung von Druck zu Briketts irgendwelcher Form gepreßt, welche dem zu reinigenden Metall zugefügt werden. Durch die Beigabe der Späne anderer Metalle hat man es in der Hand, die Schmelztemperatur der Briketts beliebig zu verändern; wenn es z. B. gilt, Metalle von hoher Schmelztemperatur zu reinigen, so wird man den Calciumspänen Späne von solchen Metallen zusetzen, welche schwerer schmelzen als Calcium. Für die *Reinigung von Kupfer* wird man also Kupfer- oder Bronze-späne, für die *Reinigung von Flußeisen* oder Stahl Späne von Stahl oder Flußeisen, bei niedrig schmelzenden Metallen (F. 1050° u. weniger), z. B. *mattem Gußeisen*, solche von Aluminium den *Calciumspänen* beimischen.

Kl. 40a. Nr. 187415 vom 8/2. 1906. [22/7. 1907].

The metals extraction limited, London, *Verfahren zur Gewinnung von Nickel aus Nickelerzen oder gerösteten Lechen*. Zur Extraktion von Nickel aus Nickelerzen oder gerösteten Lechen werden nunmehr die fein zermahlene Erze oder Speisen mit Magnesiumchlorid gemischt, auf etwa 250° erhitzt und dann mit W. ausgelaut oder unter Druck in einer Magnesiumchloridlsg. digeriert. In beiden Fällen resultiert infolge der leichten Zersetzlichkeit des MgCl₂ in Oxychlorid und Salzsäure eine *Nickelchloridlösung*, welche in bekannter Weise auf Nickel verarbeitet wird.

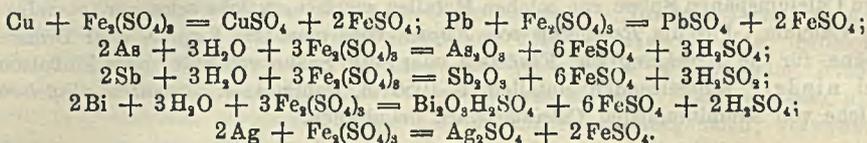
Kl. 40a. Nr. 187457 vom 23/7. 1905. [25/7. 1907].

Th. Goldschmidt, offene Handelsgesellschaft, Essen, Ruhr, *Verfahren zur Gewinnung von Metallen in hoch erhitztem, flüssigen Zustande unter Bildung leichtflüssiger Schlacke aus Metallsauerstoff-, Metallschwefel- oder Metallhalogenverbindungen oder Gemengen dieser Stoffe mit Reduktionsstoff nach Art des Aluminiumthermits*. Silicium allein an Stelle des Aluminiums bei dem GOLDSCHMIDTSchen *Thermilverfahren* zu verwenden, führt zu keinem Resultat; dies gelingt aber, wenn man dem Silicium Calcium beimischt, so daß also Calcium und Silicium, entweder als getrennte Körper oder als Legierungen als Reduktionsstoff nach Art des *Aluminiumthermits* dient, wobei das Silicium infolge der dabei eintretenden hohen Wärmewirkung des Calciums, insbesondere seiner hohen Reaktionsgeschwindigkeit selbst als aktiver Reduktionsstoff wirkt; doch wird man ein solches Gemisch wählen, in welchem Silicium den kleineren Teil der aktiven Reduktionsstoffe bildet. Eine Mischung von 20% Calcium, 10% Silicium und 70% Eisenoxyd gibt z. B. *glatt schmiedbares Eisen* und eine im wesentlichen aus Calciumsilicat bestehende *dünnflüssige Schlacke*. Infolgedessen ist diese Mischung sowohl zur Herst. von Metallen verwendbar, da z. B. auch die Rk. mit Chromoxyd in derselben Weise verläuft, als auch als Schweißmittel, da viel Wärme frei wird.

Kl. 40a. Nr. 187518 vom 29/3. 1905. [25/7. 1907].

Anson Gardner Betts, Troy, V. St. A., *Verfahren zur Verarbeitung von Anodenschlamm der elektrolytischen Bleiraffinierung*. In dem *Anodenschlamm* der elektrolytischen Bleiraffinierung befinden sich Kupfer, Blei, Arsen, Antimon, Wismut, Silber, Gold etc.; zur Gewinnung dieser Metalle, bezw. Metalloide wird der Schlamm mit Oxydationsmitteln, und zwar mit einer oxydierenden Salzlsg., z. B. einer Lsg. von *Ferrisulfat* behandelt, welche nur ein geringes Lösungsvermögen für Antimonoxyd besitzt, dagegen Kupfer und Arsen in Lsg. überführt, worauf das *Antimonoxyd* aus dem Rückstand durch ein Lösungsmittel, z. B. *Flußsäure*, Salz-

säure, Weinstein oder Natriumsulfid entfernt wird. Das bei der Behandlung mit Ferrisulfat aus dem Anodenschlamm in Lsg. gegangene Silber wird noch in Gw. des Rückstandes mittels Kupferplatten wieder niedergeschlagen, während der dann mit Flußsäure behandelte und dadurch vom Antimon befreite Rückstand mittels eines Schmelz- oder sonstigen Verf. auf Gold und Silber verarbeitet wird. Das Ferrisulfat wird aus dem entstandenen Ferrosulfat vorteilhaft elektrolytisch regeneriert. Es handelt sich bei dem neuen Verf. insbesondere um die Trennung des Antimons von dem in Lsg. gehenden Kupfer, Arsen etc.:



Kl. 40 a. Nr. 188018 vom 25/10. 1905. [19/9. 1907].

Th. Goldschmidt, Essen, Ruhr, *Chlorierungsverfahren für Weißblechabfälle in geschlossenem Gefäß*. Das bekannte *Entzinnungsverf.* für Weißblechabfälle mittels gasförmigen Chlor wird nun dahin verbessert, daß das gasförmige Reaktionsmittel allein oder in Verb. mit inerten Gasen oder inerten Fl. im Innern des geschlossenen, die Weißblechabfälle enthaltenden Behälters einer kräftigen Bewegung (Durchwirbelung) ausgesetzt wird, um Gleichmäßigkeit der Temperatur in den verschiedenen Teilen des Behälters, erforderlichen Falles eine schnelle Abkühlung des Inhaltes zu ermöglichen und damit eine gleichmäßige Entzinnung ohne Angriff des Eisens zu erzielen. Zu diesem Zweck kann auch noch eine wasserfreie Fl., z. B. *Chlorsinn* durch den Behälter mitgeführt werden.

Kl. 40 a. Nr. 188019 vom 8/2. 1906. [23/9. 1907].

The metals extraction corporation limited, London, *Verfahren zur Vorbereitung sulfidischer Mischerze für die Gewinnung der in ihnen enthaltenden Metalle durch Entfernung des Zinkgehaltes der Erze*. Um das die Gewinnung der übrigen Metalle erschwerende Zink aus sulfidischen Mischerzen zu entfernen, werden letztere zunächst bei dunkler Rotglut sulfatisierend geröstet, worauf das gebildete Zinksulfat ausgelaugt und mit Calciumchlorid in Zinkchlorid übergeführt wird. Diese Zinkchloridlauge dient zur Extraktion der letzten noch im ausgelaugten Erz verbliebenen Zinkmengen, indem dieselbe mit der Chlorzinklauge bei deren Kp. digeriert wird. Aus der nun das gesamte Zink als Oxychlorid, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{ZnO}$, enthaltenden Lsg. wird das Zink als Zinkoxydhydrat oder Zinkcarbonat mittels Ätzkalkes, Magnesia oder kohlen-sauren Kalks gefällt, von dem Chlorid durch Waschen befreit u. auf Handelszink verarbeitet, während das vom Zinkgehalt befreite Erz nach üblichen Schmelzverfahren auf Blei, Silber, Kupfer etc. verarbeitet wird.

Kl. 40 a. Nr. 190233 vom 16/2. 1906. [18/10. 1907].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Reinigung schwer schmelzbarer Metalle, wie Wolfram oder Thorium, von Oxyden durch Zusatz eines diese reduzierenden Metalles und starkes Erhitzen des zu reinigenden Metalles*. Das Wesen des neuen Verf. besteht darin, daß dem von seinen Oxyden zu reinigenden Metall ein solches Metall (z. B. Tantal oder ein anderes Metall der Vanadinsgruppe) zugesetzt wird, welches Oxyde bildet, die flüchtiger sind als das zu reinigende Metall (Wolfram oder Thorium) und daher durch Erhitzung angetrieben werden können.