

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 25.

18. Dezember.

Apparate.

W. Kaufmann, *Neue Hilfsmittel für Laboratorium und Hörsaal*. W. VOLKMANNS „*physikalischer Baukasten*“ (Fabrikant G. BECK & Co. Berlin NO., Georgenkirchstraße 64) bedeutet dem Bunsenstativ gegenüber einen großen Fortschritt. Er enthält gezogene, wirklich runde Eisenstangen und präzise gefräste Muffen. Der Vf. empfiehlt als noch besser mit Messing überzogene und vernickelte Eisenröhren (ganz rund, 13 mm Durchmesser bei verschiedener Wandstärke) (pro m 90 Pfennig M. COCHRUS, Berlin S., Alexandrinenstr. 35) und eine kleine *Universal-muffe*, von denen zwei zu einer Drehmuffe vereinigt werden können (s. die Abbildungen im Original) und aufschraubbare Tischchen. Die Stangen werden in den Stativfuß drehbar eingesetzt. An den Bunsenklemmen ersetzt man den Stiel durch ein Stück Präzisionsrohr. Eine neue *Klemme* mit gutem Gewinde zum Verstellen, die runde Gegenstände genau zentrisch klemmt, wird beschrieben und abgebildet; ferner eine praktische *Tischklemme*, eine *Isoliermuffe* mit Hartgummistiel und praktische, einfache Isolierknöpfe. Es wird gezeigt, wie man ganze Apparate aus diesen Bestandteilen schnell und präzise aufbauen kann. Werden alle Löhler in derselben Weite hergestellt und alle Gewinde mit demselben Gang und einigt man sich allgemein über diese Maße, so wäre für die Laboratoriumstechnik viel gewonnen. Weitere Anregungen sind wünschenswert und sollten in der Physikal. Ztschr. gesammelt werden. Die Anfertigung der Präzisionsinstrumente haben Mechaniker GÜNTHER (Bonn, Phys. Inst.) und G. BECK & Co. Berlin NO. übernommen. (Physikal. Ztschr. 8. 748—52. 24/10. [17/9*.] Bonn a. Rh.) W. A. ROTH-Greifswald.

Henri Rousset, *Ein einfacher Trockenschrank mit vielseitiger Anwendbarkeit*. Der von François in Hautes-Rives konstruierte App. besteht im wesentlichen aus 2 übereinandergeschobenen Kupferzylindern, welche zwischen sich einen ringförmigen Raum einschließen. Der innere Zylinder ist an beiden Enden durch mit Gummischeiben gedichtete Glasplatten geschlossen. Einige Hähne vermitteln den Ein- und Austritt von Gasen und Dämpfen in den Innenzylinder sowohl wie in den Mantel. Der ganze App. liegt wagerecht auf einem einfachen Eisengestell. Der Mantel kann mit W. oder beliebigen Heizflüssigkeiten gefüllt und so direkt oder auch indirekt mit Dampf geheizt werden. Bei genügend starker Ausführung ist der Zylinder auch als *Vakuumtrockenschrank* und als *Autoklav* zu benutzen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 237—40. September.)

MEISENHEIMER.

E. Grimsehl, *Eine neue Quecksilberluftpumpe*. Die *Pumpe* ist nach dem Prinzip der hahnlosen Toeplerpumpen gebaut. Die ausgepumpte Luft tritt nicht in die Atmosphäre, sondern in einen Vorraum, der durch ein Wasserstrahlgebläse schon stark evakuiert ist. Daher kann die gesamte Pumpe niedrig sein, und genügt ein Heben des Niveaugefäßes um ca. 30 cm. Ein zugleich als Abschluß dienendes abgekürztes Barometer tritt erst in Tätigkeit, wenn auf ca. 20 mm vorgepumpt ist.

Hübsch konstruiert ist die Luftfalle. Der Vorraum, eine große Flasche mit Schriff, ist mit etwas konz. H_2SO_4 beschickt. (Physikal. Ztschr. 8. 762—64. 24/10. [17/9*] Hamburg.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Th. Wulf, *Ein neues Elektrometer für statische Ladungen*. Cf. S. 1370. Der Vf. hat sein Instrument mit einer Liliputbogenlampe für Projektionszwecke adaptiert. Überraschend ist anfangs der fast lineare Verlauf der Eichkurve. Der Vf. berechnet die Kurve unter gewissen vereinfachenden Annahmen und findet seine Voraussetzungen bestätigt. (Physikal. Ztschr. 8. 780—81. 24/10. [18/9*] Valkenburg-Holland-L.)
W. A. ROTH-Greifswald.

P. Spies, *Ein elektrochemisches Chronoskop*. Statt die Zeit zu bestimmen und aus der Wrkg. des Stroms die Stromstärke zu messen, kann man bei einem Knallgasvoltmeter umgekehrt verfahren. Die Messung des kleinen Gasvolumens geschieht in einem fast kapillaren Steigerrohr durch Best. des verdrängten Flüssigkeitsvolumens, (Näheres siehe im Original.) Bei Vergleichsmessungen braucht der Strom nicht bestimmt zu werden. Es empfiehlt sich, eine größere Anzahl von Akkumulatoren und Widerstand zu verwenden. Der App. hat keine beweglichen Teile, die das Aus- und Einrücken vermitteln: er stellt ein eichbares Chronoskop dar; der Wert eines Skalenteils ist in den verschiedenen Teilen der Skala konstant und kann durch Änderung der Stromstärke beliebig variiert werden. (Physikal. Ztschr. 8. 767—69. 24—10. [17/9*] Posen.)
W. A. ROTH-Greifswald.

E. Gehroke, *Einfaches Interferenzspektroskop*. Erstrebt man großes Auflösungsvermögen, so benötigt man große, breite u. sehr vollkommen plauparallele Platten, die den Preis des App. sehr hoch machen. Für Unterrichts- und Demonstrationszwecke genügen kleinere App. Der Vf. demonstriert einen App., dessen Gesamtlänge 53 cm beträgt, dessen Platte die Dimensionen $3 \times 15 \times 105$ mm hat. Er erlaubt noch $\frac{1}{100}$ des Abstandes der D-Linien aufzulösen. Ersetzt man die Platte durch ein Prisma, so ist der App. als ein gewöhnliches Spektrometer zu verwenden. Mit dem Plattenapp. läßt sich der Zeemaneffekt bequem zeigen. Der Preis des App. ist nicht höher als der eines gewöhnlichen BUNSEN-KIRCHHOFFSchen Spektralapp. (SCHMIDT & HAENSCH, Berlin S). (Physikal. Ztschr. 8. 781—83. 24/10. [18/9*] Berlin.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. D. Hinrichs, *Über die Endbestimmung der Atomgewichte aller in einer einzigen chemischen Reaktion eintretender Elemente*. (Vgl. S. 125. 578. 880. 1290 u. Register seit 1893.) Vf. hat wiederholt darauf hingewiesen, daß es nicht korrekt ist, bei der Best. eines At.-Gew. die übrigen zur Berechnung verwendeten Atomgew. einfach als bekannt und richtig anzusehen und alle Experimentalfehler auf die Rechnung des einen „unbekannten“ At.-Gew. zu setzen. Vf. hatte deshalb vorgeschlagen, die Beziehungen zwischen den betreffenden At.-Gew. durch eine „Bedingungsgleichung“ auszudrücken. Für zwei Elemente ist diese eine Gerade, für drei eine Ebene. Tritt dasselbe Element in zwei verschiedenen Rkk. ein, so erhält man, wenn bei jeder Rk. nur 2 Elemente beteiligt sind, zwei Gerade, deren Schnittpunkt das „absolute“ At.-Gew. dieses Elementes ergibt.

I. Die unbestimmten Gleichungen, welche die Berechnung des Atomgewichtes beherrschen, werden an einem praktischen Beispiel im Anschluß an die Bestst. des Atomgewichtes von Brom durch BAXTER (Ztschr. f. anorg. Ch. 50. 389; C. 1906. II. 1382) näher erläutert (S. 125).

II. Die direkte Bestimmung der „absoluten“ Atomgewichte aus den Schnittpunkten zweier oder mehrerer Geraden wird für *Thallium* an den Analysen von CROOKES (Phil. transact. 1873. 273) und von LÉPIERRE (Bull. Soc. Chim. Paris 9. 166; C. 93. I. 716) gezeigt.

III. Die „genauen“ Atomgewichte können für alle bei einer einzigen chemischen Reaktion vorhandenen Elemente gleichzeitig nach einer neuen Methode berechnet werden, die darauf beruht, daß die Abweichungen der Experimentalwerte der betreffenden Elemente von den runden At.-Geww. graphisch in ihrer gegenseitigen Abhängigkeit dargestellt und aus den Ordinaten des Fußpunktes eines vom Nullpunkt auf die Linie (resp. Fläche) der Abweichungen gefällten Lotes das wahre At.-Gew. berechnet wird (Näheres s. im Original). Die Umrechnung der vom Vf. früher (S. 125 u. 880) für *Chlor*, *Brom* und *Silber* gegebenen Werte nach dieser Methode führt zu den Zahlen: Cl = 35,5—0,000307 u. Ag = 108 + 0,000320 (nach den Bestst. von RICHARDS), Cl = 35,5—0,000614 und Ag = 108—0,00064 (DUMAS), Br = 80 + 0,00037 u. Ag = 108—0,00037 (BAXTER). Die Abweichungen von den runden At.-Geww. sind so gering, besitzen zum Teil sogar entgegengesetztes Vorzeichen, daß sie nach Vf. nur Experimentalfehler zum Ausdruck bringen. Die wahren At.-Geww. sind daher genau: Cl = 35,5, Br = 80 und Ag = 108. Vf. fand für die wichtigsten Bestst. der übrigen chemischen Elemente seit einem Jahrhundert nach dieser Methode ebenfalls nur unbedeutende Abweichungen. Nach Vf. sind die absoluten At.-Geww. identisch mit den nach der neuen Methode aus den Versuchen berechneten genauen At.-Geww.

Aus den Verss. von STAS über Silbernitrat berechnet Vf. jetzt: Ag = 108—0,00054, Stickstoff = 14 + 0,00067. Sauerstoff = 16 + 0,00069 und aus den von CROOKES über Thalliumnitrat: *Thallium* = 204 + 0,00004, N = 14—0,00003, O = 16—0,00003. Die Lehre von STAS ist daher ein Irrtum (cf. Vf. *Moniteur scient.* [4] 20. I. 419; C. 1906. II. 197).

IV. Vf. berechnet aus sechs chemischen Operationen, u. zwar der Verbrennung von Diamant, der Synthese von Thalliumnitrat, der Dest. von wasserfreiem Borax mit Methylalkohol und HCl, der Elektrolyse von Kupfervitriol, der Erhitzung von Natriumpyroarseniat im HCl-Strom und der Synthese von AgCl nach seiner neuen Methode von zwölf Elementen, nämlich *Kohlenstoff*, *Sauerstoff*, *Wasserstoff*, *Stickstoff*, *Natrium*, *Silber*, *Kupfer*, *Thallium*, *Schwefel*, *Bor* und *Arsen*, At.-Geww. von hoher Genauigkeit. Als Normalmaß der Materie dient wie früher (Vf., C. r. d. l'Acad. des sciences 117. 1075; C. 94. I. 313) der Diamant (C = 12). Das Endergebnis ist, daß die wahren At.-Geww. der geprüften 12 Elemente gleich den absoluten At.-Geww. oder gleich ganzen (genau halben) Zahlen sind, mit einer Genauigkeit von 0,001. Die Wahrscheinlichkeit der Einheit der Stoffe ist danach für diese 12 Elemente eine sehr hohe (nach Vf. wie 10^{72} : 1). (*Moniteur scient.* [4] 21. II. 733—50. Nov.)

GROSCHUFF.

G. D. Hinrichs, *Neue Methode zur Bestimmung der genauen Atomgewichte für alle bei einer einzigen chemischen Reaktion vorhandene Elemente gleichzeitig*. Der größte Teil der Abhandlung ist ein Auszug aus Abschnitt III der in vorst. Ref. wiedergegebenen Arbeit.

Durch Anwendung seiner neuen Methode auf die Verss. von URBAIN über *Terbium* fand Vf.: H = 1—0,0000007, O = 16—0,0000007 und Tb = 159 + 0,0000542 (vgl. auch Vf., C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1196; C. 1906. II. 93). Nach den Verss. von CURIE hat man für *Radium* genau 226,5. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 715—18. 28/10.* [9/9.]

GROSCHUFF.

Ernst Sommerfeldt, *Über flüssige und scheinbar lebende Krystalle*. Erhitzt man die feste Modifikation der „flüssigen Krystalle“ langsamer, als mit dem LEHMANNschen App. möglich ist, so läßt sich noch ein Zwischenstadium beobachten, in dem die zwischen Träger und Deckglas befindliche Fl. genau wie ein gewöhnlicher Krystall zwei aufeinander senkrechte Auslöschungsrichtungen besitzt („labil krystallinflüssige Phase“). Besonders beim *p-Azoxyphenetol* läßt sich die labile Phase leicht realisieren; ihr Existenzgebiet läßt sich durch Zusätze von verwandten Körpern erheblich vergrößern. Der Umwandlungspunkt labil \rightarrow stabil schwankt, die Umwandlung ist nicht reversibel. Nach der Emulsionstheorie ist dies Zwischenstadium schwer zu erklären. In der labilen krystallinflüssigen Phase ist die Größe der einzelnen Krystallindividuen die gleiche wie im festen Zustand, im stabilen ist sie submikroskopisch. Dort sind die Molekeln ungeordnet, im labilen Zustand sind sie parallel angeordnet. Der Vf. zeigt kinematographische Mikrophotographien der fl. und scheinbar lebenden Krystallen vor. Die Ähnlichkeit der scheinbar lebenden Krystalle und der Lebewesen ist eine mehr äußerliche. (Physikalische Ztschr. 8. 799—800. 24/10. [Vortrag Dresden.] Tübingen.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Gehrcke u. O. Reichenheim, *Anodenstrahlen*. Vierte Mitteilung. (cf. S. 9.) Wenn die Kanalstrahlen selbst aus leuchtenden Teilchen bestehen, sollten sie wie die Kanalstrahlen eine Verschiebung der Spektrallinien aufweisen. In der Tat läßt sich der *Dopplereffekt* an *Lithium-* und *Natriumstrahlen* beobachten. Die „bewegte Intensität“ bildet sich auf der photographischen Platte unscharf ab. Die Verschiebung ist für Li stärker als für Na. D_1 u. D_2 sind gleich stark verschoben. Messungen an D_2 ergeben $v = 1,0-1,4 \times 10^7$ cm/sec; $\frac{\epsilon}{\mu} = 0,43 \times 10^3$; $\frac{\mu_{Na}}{\mu_H} = 21$. Das Verhältnis ist also fast das gleiche wie das der Atomgewichte. Zum gleichen Resultat führen Verss. über die magnetische Ablenkung. ($v = 1,76-1,87 \times 10^7$ cm/sec; $\frac{\epsilon}{\mu} = 0,41-0,46 \times 10^3$; $\frac{\mu_{Na}}{\mu_H} = 21-23$). Beim Li ist für die Hauptintensität $\frac{\mu_{Li}}{\mu_H} = 8,3-8,6$, für die steifsten Strahlen 11—14. Beim Sr ist, wenn man annimmt, daß ein Sr-Teilchen eine doppelt so große Ladung hat, wie ein Li- oder Na-Teilchen $\frac{\mu_{Sr}}{\mu_H} = 90$. Die Farbe der *Strontiumanodenstrahlen* (Anode ein Gemisch aus Kohlenpulver mit SrJ_2 und $SrBr_2$) ist indigoblau. Die Vff. schließen, daß die unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen erzeugten Anodenstrahlen aus geschleuderten Metallionen bestehen, und daß die Energie der Strahlen hauptsächlich vom Anodenfall herrührt. Die Parallelität zwischen Anoden- u. Kathodenstrahlen ist also sehr weitgehend. Genaueren Verss. $\frac{\epsilon}{\mu}$ zu bestimmen, haben sich bisher experimentelle Schwierigkeiten entgegengesetzt. (Physikalische Ztschr. 8. 724—26. 24/10. [16/9.*] Charlottenburg. Phys. Techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Gehrcke u. O. Reichenheim, *Die Strahlen der positiven Elektrizität*. Die ersten Strahlen der positiven Elektrizität entdeckte GOLDSTEIN 1886 (Kanalstrahlen = „strahlende Materie“). Die Korpuskeltheorie ist nach den Unterss. der letzten Jahre mehr als eine Arbeitshypothese. Die Anode ist auf die Kanalstrahlen einflußlos. Intensive Anodenstrahlen sind erst neuerdings von den Vff. gefunden (cf. vorst. Ref.). Kanalstrahlen und Anodenstrahlen sind in ihrem Wesen identische Erscheinungen, doch ist die Entstehungsweise der *Kanalstrahlen* noch

nicht sicher gestellt, wogegen die Entstehung der Anodenstrahlen an Salzelektroden leicht verständlich ist: Die vom Salz erzeugten positiven Ionen werden durch den Anodenfall beschleunigt. Während bei den Kanal- u. Anodenstrahlen $\frac{e}{\mu}$ je nach den von den verschiedenen Elementen erzeugten Ionen verschieden ist, ist für die α -Strahlen stets ein Wert gemessen worden, der innerhalb der Versuchsfehler doppelt so groß ist als der für Wasserstoffkanalstrahlen gefundene, so daß alle α -Strahlenteilchen aus Helium zu bestehen scheinen. Dann müßte das He allerdings die doppelte Ladung besitzen wie Wasserstoff.

GOLDSTEINS K_1 -Strahlen scheinen mit den Kanalstrahlen identisch zu sein. Sie bewegen sich dem elektrischen Kraftfeld entgegen. Hier müssen weitere Unterss. noch verschiedentlich Aufklärung ergeben. Auch über andere, den Kanalstrahlen verwandte Strahlenarten ist noch wenig sicheres bekannt.

Diese Strahlen der positiven Elektrizität bestehen aus Teilchen ponderabler M., doch scheint es auch *positive Elektronen* zu geben. — In der Diskussion werden andere Bezeichnungen für die von den Vf. untersuchten Strahlen vorgeschlagen; „positive Ionenstrahlen“, um das Wort „Anodenstrahlen“ für noch zu findende Strahlen positiver Elektronen frei zu halten. (Physikal. Ztschr. 8. 726—29. 24/10. [16/9.*] Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Otto Hahn, *Radioaktivität*. Bericht über die von Mai bis Oktober 1907 erschienenen Arbeiten. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 713—20. 8/11. [28/10.]) BLOCH.

C. Fredenhagen, *Über die Emissionsursachen der Spektren*. (cf. S. 509.) BUNSENS und KIRCHHOFFS Beweis, daß die bekannten Spektrallinien die Metalllinien sind, ist nicht schlüssig, da die Linien in sauerstofffreien Flammen (HCl-, HBr-, HCN-, HF-Flamme) ausbleiben oder statt dessen bei den zweiwertigen Metallen andere auftreten. Temperaturunterschiede gegenüber den Sauerstoffflammen können nicht die Ursache hiervon sein. Man kann in Sauerstoffflammen die Emission der Chlorflammspektren erzeugen, wenn man genügend Chlor hineinbläst und umgekehrt. Die Emission der bekannten Flammspektren ist an die Oxydierung, bezw. Halogenierung der Metalle gebunden. Im Prinzip kann es sich um Temperatur- oder Chemilumineszenz handeln. Die Verss. des Vfs. zeigen aber, daß die Flammspektren auf Chemilumineszenz zurückzuführen sind.

Bezüglich der Nebenserien, welche nur in sehr heißen Flammen sichtbar werden, sind noch keine entscheidenden Verss. angestellt. Eine geeignete sauerstofffreie Flamme ist die HF-Flamme, doch muß man, um Explosionen zu vermeiden, dem Fluor Chlor zusetzen, wodurch die Temperatur herabgesetzt wird. Die grüne Tl-Linie und die D-Linien bleiben in der HF-Flamme aus. In *Alkalivakuumlampen* bilden sich aus dem Gase stets Alkalioxyde; doch übernehmen bei relativ leicht flüchtigen Metallen in erster Linie die Metallämpfe die Leitung. Bei 600 bis 700° ist Li noch nicht merklich flüchtig. Bei Natrium erscheinen die Hauptserie u. die Nebenserie, doch überwiegen noch die D-Linien. Bringt man Wasserstoff in das Rohr, so treten die D-Linien stark zurück, und die direkt über dem destillierenden Metall befindliche Schicht nimmt eine laubgrüne Farbe an. Beim Kalium variiert die Farbe des emittierten Lichtes stark mit der D. des Dampfes (von fahlgrün bis dunkelpurpur). Die Nebenserien treten schon bei 150° auf, ohne die Hauptserie. Die Nebenserien verblassen mit steigender Temperatur (von ca. 200° an), u. die Hauptserie tritt auf. Ist der Dampfdruck trotz hoher Temperatur durch Verarmung an K tief, so treten die Nebenserien sehr intensiv und teilweise mit neuen Linien wieder auf (cf. GOLDSTEIN, S. 1381). Die Intensität der Linien der Hauptserie ist von der Konzentration des K-Dampfes unabhängig, was mit den An-

schauungen des Vfs. harmoniert. Beim Rb und Cs treten die Linien der Nebenserien sehr intensiv auf, während die der Hauptserie fehlen. Bei Tl tritt nur die grüne Linie deutlich auf, was durch die relativ große Flüchtigkeit des Thalliumoxyds erklärlich ist. Die Verss. machen es also für K, Rb u. Cs sehr wahrscheinlich, daß die Nebenserienlinien reine Metalllinien sind. Verdampft man die Halogenverb., so sinkt die Konzentration der Metaldämpfe, und steigt wegen der erhöhten Temperatur die der Oxyddämpfe; zugleich steigt die Intensität der Hauptlinien, u. sinkt die der Nebenlinien. Die Halogenverb. der Alkalimetalle emittieren selbst im sichtbaren Spektralgebiet keine besonderen Linien. Nach LENARD emittiert das Innere des Alkaliflammens hauptsächlich die Neben-, das Äußere die Hauptlinien!

Nach der Ansicht des Vfs., die sich an eine LENARDSche Hypothese anlehnt, erfolgt die Emission der Nebenserien dadurch, daß das Metallatom von einem Wertigkeitszustand in den anderen übergeht. Auch die metallische Leitfähigkeit wird durch solche Wertigkeitsänderungen (Abgabe und Aufnahme negativer Elektronen) vermittelt. Nach dieser Anschauung müßten bei größerer Stromdichte die höheren Nebenserien gegenüber den niederen bevorzugt werden. Nach LENARD sind die Träger der Hauptserien elektrisch neutral, während die der Nebenserien Wanderungserscheinungen zeigen wie positiv geladene Atome! Auch dieser Befund stützt die Anschauung des Vfs. (Physikal. Ztschr. 8. 729—37. 24/10. [16/9.*] Leipzig.) W. A. ROTH-Greifswald.

Karl Scheel, *Über thermische Ausdehnung in tiefer Temperatur.* (Physikal. Ztschr. 8. 755. — C. 1907. I. 1480.) W. A. ROTH-Greifswald.

Karl Scheel und Wilhelm Heuse, *Bestimmung der Ausdehnung des Platins zwischen -183° und Zimmertemperatur mit dem Komparator und dem Fizeauschen Apparat.* Die vom Vf. (s. vorsteh. Ref.) und von KAMERLINGH ONNES u. CLAY abgeleiteten Formeln stehen nicht miteinander im Einklang. Die Messung wird nach beiden bisher benutzten Methoden wiederholt. Die Temperaturmessung erfolgt mittels eines Platinwiderstandsthermometers. Als Badflüssigkeit wird fl. Sauerstoff und Ä-CO_2 benutzt, so daß bei -183 , -78 und $+16^{\circ}$ gemessen wird. Die Differenz der Messungen nach beiden Methoden (-183 und $+16^{\circ}$) ist 7μ pro m, zwischen zwei verschiedenen Pt-Stäben 16μ . Die Ausdehnung ist kleiner als die von KAMERLINGH ONNES u. CLAY berechnete. Es ergibt sich die Formel:

$$l_t = l_0 (1 + 8,911 \cdot 10^{-6} t + 0,00491 \cdot 10^{-9} t^2).$$

(Physikal. Ztschr. 8. 756—60. 24/10. [17/9.*] Charlottenburg. Phys. Techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Emil Bose, *Physikalisch-chemische Demonstrationsversuche ohne Materialverbrauch.* In geschlossenen Gefäßen lassen sich Vorlesungsvers. mit kostbaren Materialien vornehmen, weil es sich um einmalige Anschaffung handelt, und Verss. mit übelriechenden Substanzen. Der Vf. stellt eine Reihe von Verss., namentlich aus dem Gebiet der Löslichkeitserscheinungen, zusammen, die sich in einem abgeschlossenen Gefäß vornehmen lassen, also jederzeit wieder gebrauchsfertig sind. Die fertigen Röhren sind (mit Anleitungen) von KAHLBAUM zu beziehen. (Physikal. Ztschr. 8. 761—62. 24/10. [17/9.*] Danzig.) W. A. ROTH-Greifswald.

R. Danneberg, *Verwendung des Zinksulfidschirmes als Lehrmittel zu Schulversuchen über Wärmestrahlen und als Röntgenschirm.* Hexagonale Zinkblende leuchtet beim Bestrahlen mit kurzwelligem Licht auf; das Nachleuchten wird durch Wärmestrahlen ausgelöscht. BUCHLER & Co. in Braunschweig liefern für 7,50 Mark

bequeme Schirme von gutem Korn. Es werden hübsche, einfache Schulverss. angegeben, um die Existenz u. Eigenschaften von dunkler Wärmestrahlung zu zeigen. Der Schirm ist besser als der teurere Bariumplatincyanürschirm. (Physikal. Ztschr. 8. 787—90. 24/10. [4/8.] Dresden.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

R. Faust, *Was ist das Radium? Die Zusammensetzung der Metalle, berechnet und dargelegt.* Seit die Phlogistontheorie verlassen ist, scheut man sich, Elemente mit negativem At.-Gew. anzunehmen, mit Unrecht! Der bekannte Vers. von RAMSAY stellt keinen Zerfall des Cu dar, sondern zeigt, daß die Alkalien aus einem Metall u. Radium bestehen, wo das Radium, genauer die Radiumemanation, ein negatives At.-Gew. hat (—88,5). Die Best. des At.-Gew. zu 225 beruht auf einem Rechenfehler. Das Radium ist dem Stickstoff am ähnlichsten und bildet wie dieser Verbb. von der Form M_4R [Alkalimetall z. B. $(\frac{1}{2}, Cu)_4Ra = K = 39$]. M_4HR [Erdalkalimetall z. B. $(\frac{1}{2}, Ag_2, HRa)_4 = Ca = 41$] usf. Ra_2, Ar_4 ist *Jod.* (Sep. vom Vf. Dresden-N. 1907. 15 S.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Heinrich Willy Schmidt, *Über den Durchgang der β -Strahlen des Aktiniums durch Materie.* Das exponentielle Absorptionsgesetz gilt für die β -Strahlen nicht streng. (Cf. S. 441.) Der Absorptionskoeffizient wächst mit steigender Dicke; doch ist es fraglich, ob die Strahlen beim Durchgang durch Materie einen Geschwindigkeitsverlust erleiden. Es tritt Streuung ein, die bis zur Reflexion führen kann. Diese reflektierte Strahlung ist früher nicht mit berücksichtigt worden; man hat den Verlust durch beide Vorgänge zusammen gemessen. An β -Strahlen vom UX hat der Vf. beide Koeffizienten für sich gemessen (S. 1147) u. seine Formeln verifiziert. Der Vf. wiederholt die Verss. mit Aktinium B (0,25 g GIESELSches Emanium), das auf eine 0,122 mm dicke Al-Platte aufgetragen wird. Die experimentell an verschieden dicken Sn- und Pb-Platten gefundenen Kurven der reflektierten Strahlung steigen rascher an als die theoretischen. Die Formeln waren unter gewissen, vereinfachenden Annahmen abgeleitet. Die Best. der „Verlustkoeffizienten“ ist nicht übermäßig genau, da die Strahlung nicht ganz homogen ist. Die maximale reflektierte Strahlung nimmt mit steigendem At.-Gew. der untersuchten Metalle zu; das Gleiche gilt für das Verhältnis von „Verlustkoeffizient“ : D. u. Reflexionskoeffizient : D., das Umgekehrte für das Verhältnis „wahrer Absorptionskoeffizient“ : D. $\left[\frac{\alpha}{D} \right]$.

Ist das At.-Gew. A , so schwanken die Größen $\frac{\alpha}{D} \sqrt[3]{A}$ um einen Mittelwert 24. Die Gesetzmäßigkeiten sind ähnlich wie für die β -Strahlen von UX, wenn auch die Zahlenwerte andere sind. Der wahre Absorptionskoeffizient scheint der Querschnittsumme aller Atome proportional zu sein. (Physikal. Ztschr. 8. 737—43. 24/10. [16/9.*] Gießen.)

W. A. ROTH-Greifswald.

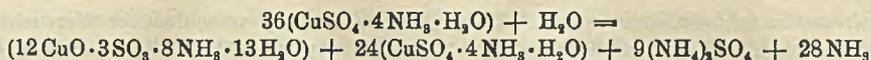
H. Geitel, *Über gemeinsam mit Herrn J. Elster angestellte Untersuchungen, betreffend die Radioaktivität des Bleis und der Bleisalze.* In Verfolgung der früheren Unterss. (Physikal. Ztschr. 7. 841 und 8. 273; C. 1907. I. 937 und 1724) ist nunmehr der Nachweis erbracht, daß tatsächlich RaF der wirksame Bestandteil der Bleiverbb. ist. Das folgt aus der Halbierungskonstante, dem Ionisierungsbereich der X-Strahlen in Luft und aus dem chemischen Verhalten der aktiven Substanz, die sich wie Polonium aus salzsaurer Lsg. auf Cu-Platten niederschlagen läßt. Damit steht im Einklang, daß sehr alte Pb-Proben inaktiv sind. Das gewöhnliche

Pb enthält in der Regel Spuren von RaD gel., das auf lange Zeit RaE und F entwickelt. Letzteres macht sich als Ionisator der Luft bemerklich. (Physikal. Ztschr. 8. 776. 24/10. [17/9.*] Wolfenbüttel.) W. A. ROTH-Greifswald.

John Jacob Fox, *Löslichkeit des Bleisulfats in konzentrierten Lösungen von Ammoniumacetat.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Analyse von Ammoniumacetat-lsgg. mit steigender Konzentration, welche bei 24,9° mit Bleisulfat gesättigt waren, ergab höhere Werte für das gelöste Bleisulfat als sich nach der Formel von NOYES (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 747; C. 1905. II. 449) berechnen lassen. Die feste Phase besteht aus Bleisulfat und bleibt bei Konzentrationen des Ammoniumacetats bis etwas über 3-n. unverändert; bei höheren Konzentrationen entsteht Bleiammoniumsulfat, $Pb(NH_4)_2(SO_4)_2$. Die Löslichkeit des $PbSO_4$ wächst beträchtlich mit höherer Konzentration des Ammoniumacetats, während die feste Phase aus Blei- u. Bleiammoniumsulfat besteht. Das Blei in der Lsg. liegt wahrscheinlich als Acetat vor, da die Menge des gel. Sulfats allmählich geringer wird als das Äquivalent des anwesenden Bleies, wenn die Konzentration des Ammoniumacetats über 3-n. steigt. (Proceedings Chem. Soc. 23. 199—200. 13/7. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

David W. Horn, *Über einige Cuprammoniumsulfate. IV. Cuprammoniumsulfat.* (Vgl. S. 211.) Vf. zeigt, daß eine Lsg. des Cuprammoniumsulfats, $CuSO_4 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$ (vgl. HORN und TAYLOR, Amer. Chem. Journ. 32. 279; C. 1904. II. 1103) sich anders verhält als eine gleich konz. Lsg., die durch Zusatz der erforderlichen Menge NH_3 zu einer 0,1-n. $CuSO_4$ -Lsg. dargestellt worden ist. Dieses verchiedenartige Verhalten ist deshalb von besonderem Interesse, weil bei allen früheren Unterss. über die Natur ammoniakalischer Kupfersulfatlsgg. die Lsgg. durch Zusatz von NH_3 zu Kupfersulfatlsgg. dargestellt worden sind, und weil DAWSON (Journ. Chem. Soc. London 89. 1666; C. 1907. I. 325) vor kurzem bei der Unters. zweier 0,1-n. Lsgg. des Salzes $CuSO_4 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$ und mehr NH_3 enthaltender Lsgg. übereinstimmende Resultate erhalten hat.

Versetzt man eine 0,1-n. Kupfersulfatlsg. mit soviel NH_3 , daß sie in bezug auf NH_3 0,4-n. ist, so kann diese Lsg. in verschlossener Flasche mindestens ein Jahr lang aufbewahrt werden, ohne daß sie sich in merkbarer Weise verändert. Eine in bezug auf Cu 0,1-n. Lsg. des Salzes $CuSO_4 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$ dagegen beginnt unter gleichen Bedingungen nach ca. 32 Stdn. eine sichtbare Menge einer blauen krystallinischen Substanz abzuscheiden. Die Abscheidung dauert einige Zeit lang fort. Filtriert man aber nach einigen Monaten einen Teil der Lsg. ab, so scheidet sich innerhalb eines weiteren Jahres auch bei Anwesenheit einer kleinen Menge der krystallinischen Substanz nichts mehr ab. Die Veränderung der Lsg. wird nicht durch Unbeständigkeit des Salzes $CuSO_4 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$ veranlaßt, da dieses Salz mindestens ein Jahr lang im Exsiccator über CaO aufbewahrt werden kann, ohne daß es eine Veränderung erleidet. Die bei der Analyse der krystallinischen blauen Substanz erhaltenen Resultate entsprechen der Formel eines basischen Cuprammoniumsulfats, $4CuO \cdot SO_3 \cdot 2\frac{2}{3}NH_3 \cdot 4\frac{1}{3}H_2O$. In der Lsg. verbleiben nach Ausscheidung des basischen Salzes ca. $\frac{2}{3}$ der ursprünglich vorhandenen Cu-Menge. Durch A. kann aus derselben unverändertes $CuSO_4 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$ ausgefällt werden. $\frac{1}{4}$ der gesamten SO_3 -Menge muß in anderer Form in der Lsg. enthalten sein, und zwar, da die Lsg. freies NH_3 enthält, als Ammoniumsulfat. NH_3 ist in der Lsg. in dreierlei Form enthalten, und zwar als freies NH_3 , als Kernammoniak (das im Cuprammoniumsulfat enthaltene NH_3 bezeichnet Vf. als „nuclear“) und als gebundenes NH_3 (Ammoniumsulfat). Alle beobachteten Tatsachen lassen sich durch die Gleichung:



ausdrücken. Das basische Salz $4\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\frac{2}{3}\text{NH}_3 \cdot 4\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ ist in genügend konz. NH_3 l., scheidet sich aber auch aus, wenn ein geringer Überschuß von NH_3 zugegen ist. (Amer. Chem. Journ. 38. 475–89. Oktober. [Januar.] BRYN MAWR Coll. Chem. Lab.) ALEXANDER.

F. Cornu, *Cupritkrystalle in alter Fehlingscher Lösung*. Die Wände einer Flasche mit FEHLINGScher Lsg., die mindestens 10 Jahre gestanden hatte, wiesen einen roten Überzug aus sehr kleinen, vollkommen durchsichtigen, rubinroten Oktaedern auf, deren Zugehörigkeit zum Cuprit auf chemischem Wege festgestellt werden konnte. Auf dem Boden fand sich ein Schlamm von Cupritkryställchen, bei denen die Oktaeder durch Würfel Flächen abgestumpft wurden. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 26. 342. Leoben.) ETZOLD.

R. Aschkinass, *Ladungseffekte an Poloniumpräparaten*. Die von den α -Teilchen transportierten positiven Ladungen auf isolierten Leitern aufzufangen, glückt nur im sehr hohen Vakuum und in einem transversalen magnetischen Felde, das die negativen relativ langsamen Teilchen ablenkt. Unter solchen Umständen erkennt man deutlich, daß sich ein gut isoliertes Poloniumpräparat negativ auflädt. Läßt man auf das Präparat kein Magnetfeld einwirken, so lädt sich das Präparat etwa doppelt so stark positiv auf, woraus folgt, daß Polonium etwa doppelt soviel negative wie positive Elektrizität emittiert. Es sind in der Strahlung zwei oder viermal soviel Elektronen wie α -Teilchen vorhanden. (Physikal. Ztschr. 8. 773–75. 24/10. [18/9.*] Berlin. Phys. Inst. d. K. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

Heinrich Leiser, *Modifizierter Oettelscher Apparat zum sofortigen Ablesen der Prozentzahl der elektrolytischen Reduktion*. Es ist bei längeren Versuchsreihen sehr bequem, den Prozentgehalt der elektrolytischen Ausbeute direkt ablesen zu können. Für Reduktionen wird hierzu ein einfacher, etwas modifizierter OETTELscher App. empfohlen. Ist a das Bezugsvolumen des Knallgasvoltameters, also $\frac{2}{3}a$ sein Gehalt an Wasserstoff, und b das gemessene Gasvolumen, das aus dem Kathodenraum entsteht, so ist die prozentische Ausbeute $x = \frac{(\frac{2}{3}a - b) 100}{\frac{2}{3}a}$. Wird a stets =

75 ccm gewählt, so braucht man nur b von 50 abzuziehen und mit 2 zu multiplizieren, um x direkt hinschreiben zu können. Der Vf. beschreibt einen App., der es ermöglicht, durch einfaches Öffnen und Schließen von Hähnen ohne Lösung von Schlauchverbindungen immer 75 ccm aus dem Knallgasvoltameter zur Ablesung zu bringen. Die Einzelheiten dieses Verf. sind ohne die der Abhandlung beigegebene Figur im Referat nicht wiederzugeben. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 689–90. 25/10. [23/9.] Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule Charlottenburg.) SACKUR.

Heinrich Leiser, *Zur elektrolytischen Reduktion der Wolframsäure*. Reduziert man *Wolframsäure* in saurer Lsg. an einer Platinkathode, so erhält man eine blaue Lsg. Zur quantitativen Unters. der Reduktionsstufe empfiehlt es sich, Nickelanoden zu verwenden, weil Ni an der Anode vollständig gel. wird, so daß keine sekundäre Oxydation des Reduktionsprod. eintreten kann, und außerdem das gel. Ni-Salz weder kathodisch abgeschieden, noch selbst oxydiert werden kann. Die Gehaltsbest. der reduzierten Wolframsäure erfolgte durch Zusatz von überschüssigem Ferrisalz und Titration mittels Permanganat. Auf diese Weise ergab sich, daß dem ersten, eine blaue Lsg. bildenden Reduktionsprod. die Formel W_6O_{11} (Meta-

wolframsäureanhydrid) zukommt. Die Übereinstimmung verschiedener Versuchsreihen lehrt, daß ein einheitliches Prod. vorliegt. An einer Bleikathode entstehen dagegen verschiedene Stoffe gleichzeitig. Die Titration der Lsg. ergibt, daß die Reduktion weniger weit geht als am Platin, die gleichzeitige Verfolgung der Ausbeute mittels Messung des Gasvolumens zeigt jedoch das Gegenteil. Der hierzu benutzte App. ist in einer vorhergehenden Mitteilung beschrieben worden (vgl. vorstehendes Referat). Gleichzeitig wurde die Ausscheidung eines geringen braunen Nd. an der Bleikathode beobachtet, der nach der Analyse die Zus. WO_3 zu haben scheint. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 690—94. 25/10. [23/9.] Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule Charlottenburg.) SACKUR.

Otto Hönigschmid, *Über das Molybdänsilicid $MoSi_2$, das Wolframsilicid WSi_2 , und das Tantalasilicid $TaSi_2$* . Der Vf. hat mittels der früher (Monatshefte f. Chemie 27. 1069; C. 1907. I. 324) beschriebenen aluminothermischen Methode nun ein neues Silicid des Mo, des W und des Ta erhalten, die alle, wie auch die früher hergestellten Silicide des Zr und Ti, der allgemeinen Formel $MeSi_2$ entsprechen. Da stets ein Überschuß von Si vorhanden war, so scheinen die Verbb. $MeSi_2$ die höchste Silicierungsstufe dieser Metalle vorzustellen. Die Existenz der Verbb. Mo_2Si_3 und W_2Si_3 von VIGOUROUX (C. r. d. l'Acad. des sciences 127. 393 und 129. 1238; C. 98. II. 855 u. 1900. I. 246) scheint dem Vf. keineswegs einwandfrei bewiesen, da die Analysenmethoden von VIGOUROUX keine zuverlässigen Resultate liefern können. — Die Isolierung und Reinigung der Silicidkrystalle war in allen drei Fällen die gleiche, der Regulus wurde in der Wärme abwechselnd mit HCl und 10%ig. KOH behandelt zwecks Aufslg. von Al u. Si, u. dann, wenn diese Reagenzien keine Einw. mehr hervorriefen, das zurückbleibende Krystallpulver mit starker HF erhitzt, um noch vorhandene SiO_2 , sowie etwaige sogenannte Silicoaluminide zu entfernen. Al war danach kaum mehr in Spuren nachzuweisen.

Molybdänsilicid; aus 10 g MoO_3 , 90 g reinem Quarzsand, 100 g Al-Grieß und 125 g S-Blumen. Eisengrau, metallglänzend; vierseitige Prismen mit aufgesetzten Pyramiden, die oft abgestumpft sind; D° 5,88; bleibt an der Luft, in der Bunsenflamme und beim Glühen im O-Strom unverändert; erglüht mit F-Gas bei gewöhnlicher Temperatur, mit Cl unterhalb Rotglut unter Kondensation von rotbraunem $MoCl_5$; Br wirkt bei Rotglut nicht ein. Es ist unl. in 10%ig. Alkali, in Mineralsäuren, Königswasser und HF, momentan l. im Gemisch HNO_3 —HF; schmelzendes NaOH zers. es rasch, geschmolzenes $KHSO_4$ reagiert selbst bei Rotglut nicht. Zur Analyse (Mo-Best.) wurde mit HF u. konz. HNO_3 oxydiert zu MoO_3 , diese in NH_3 gelöst und das NH_4 -Salz nach Vertreiben des überschüssigen NH_3 nach v. DER PFORDTEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 1925) bestimmt. Zur Best. des Siliciums wird der größte Teil der SiO_2 mit einem Teil der MoO_3 durch Eindampfen der Aufslg. der Kalischmelze mit HNO_3 abgeschieden, das von der Kieselsäure ablaufende Filtrat neutralisiert, die offenbar als Silicomolybdat in Lsg. gehaltene SiO_2 mittels Mercuronitrat ausgefällt, das quantitativ erhaltene Gemenge von MoO_3 und SiO_2 im HCl-Strom erhitzt und die Kieselsäure nach völliger Entfernung der Molybdänsäure gewogen.

Wolframsilicid; aus 20 g WO_3 , 90 g Quarzsand, 100 g Al-Grieß und 125 g S-Blumen. Graue, oft ins Bläuliche spielende, metallglänzende, sechseckige Prismen; D° 9,3; reagiert mit F und Cl wie $MoSi_2$; Brom wirkt bei Rotglut merklich ein; beständig beim Erhitzen an der Luft, verbrennt langsam im O-Strom bei Rotglut; widerstandsfähig gegen alle Mineralsäuren, langsam angreifbar durch konz. HF, rasch durch HF— HNO_3 , langsam durch 10%ig. Alkali, leicht durch schmelzendes Alkali; $KHSO_4$ ist bei Rotglut ohne Einw. Best. des W wie die des Mo bei $MoSi_2$; in der Lsg. des Ammoniumwolfrates wurde W mittels Mercuronitrat gefällt und

nach dem Glühen als WO_3 zur Wägung gebracht. Bei der Best. des Si muß das Gemisch von SiO_2 und WO_3 zur Verflüchtigung der letzteren im HCl -Strom auf Rotglut erhitzt werden.

Tantalsilicid; aus 15 g Tantalsäureanhydrid, 100 g Al-Grieß u. 125 g S-Blumen. Vierseitige, dem MoSi_2 an Farbe und Glanz ähnliche Prismen mit aufgesetzten Pyramiden. D^o. 8,83. Chemisches Verhalten wie MoSi_2 und WSi_2 ; zll. in HF ; oxydiert sich beim Erhitzen im O-Strom und reagiert mit F erst bei gelindem Anwärmen; wird von schmelzendem Alkali leicht und glatt zersetzt. (Monatshefte f. Chemie 28. 1017—28. August. 25/9. [16/5.*] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.)

BLOCH.

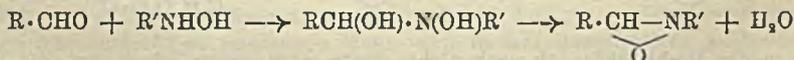
G. Mie, *Die optischen Eigenschaften kolloidaler Goldlösungen*. Nach Verss. von Steubing. Bisher ist noch nie festgestellt, ob zwischen der optischen Resonanztheorie u. den experimentellen Ergebnissen der Verss. über die kolloidalen Metalllsgg. Übereinstimmung herrscht. STEUBING untersucht einige verschieden gefärbte Lsgg. von Gold, die möglichst homogene Teilchen enthalten. Bestimmt wird die Absorptionskurve, die Intensität des seitlich ausgestrahlten Lichts im Vergleich zur Stärke des durchgehenden, die Zahl der Teilchen im cmm (mit dem Ultramikroskop), der Goldgehalt (durch Elektrolyse) und der Polarisationszustand des seitlich ausgestrahlten Lichts. Das Licht ist niemals elliptisch polarisiert. Die seitliche Ausstrahlung macht nur einen kleinen Bruchteil des ganzen Lichtverlustes aus. Bei konstantem Goldgehalt in den roten Lsgg. ändert sich die Absorptionskurve nur unwesentlich mit der Teilchengröße. Die Kurven für Absorption und für diffuse Strahlung ist von der Teilchengröße stark abhängig, etwa den Volumina der Teilchen proportional.

Ähnliche Ergebnisse geben die blauen Lsgg., die stärker diffus strahlen. Farbe der Lsg. und Teilchengröße stehen in keinem gesetzmäßigen Zusammenhang. Von Resonanzerscheinungen kann bei den kolloidalen Metalllsgg. nicht die Rede sein. Der Vf. rechnet die Zerstreung des Lichts an kleinen, optisch homogenen Metallkugeln durch u. findet, daß die Versuchsergebnisse mit diesen einfachen Annahmen gut übereinstimmen. Das in den Lsgg. fein verteilte Gold hat eine ganz andere Absorption als das feste; es ist nicht blaugrün, sondern rot durchsichtig. (Physikal. Ztschr. 8. 769—73. 24/10. [13/9.*] Greifswald. Phys. Inst.) W. A. ROTH-Greifsw.

N. Puschin, *Das Potential und die chemische Konstitution der Metallegierungen*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 1—45. — C. 1907. I. 1724 u. II. 1315.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

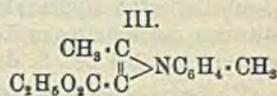
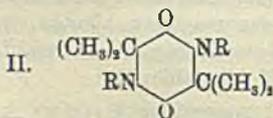
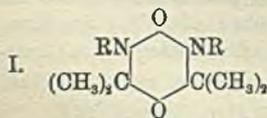
Johannes Scheiber und Hubert Wolf, *Über die N-Alkylketoxime. II.* (Fortsetzung von S. 1491.) Nachdem festgestellt ist, daß Aceton und Acetessigeste mit β -substituierten Hydroxylaminen reagieren können, versuchen die Vff., die Konstitution der erhaltenen Kondensationsprodd. zu ermitteln. Ein analoger Reaktionsverlauf, wie bei der B. der N-Alkylalldoxime:



wurde schon durch die Molekulargewichtsbestimmungen für die Acetonderivate widerlegt. Das Prod. aus Acetessigeste u. Phenylhydroxylamin scheint Isoximidostruktur zu besitzen, während das p-Tolyhydroxylaminderivat wieder anders konstituiert ist. In allen Fällen scheint aber die Annahme einer intermediären B. von N-Alkylketoximhydraten berechtigt zu sein.

1. Versuche zur Aufklärung der Konstitution der aus Aceton und β -substituierten Hydroxylaminen entstandenen Stoffe. Ein Vergleich der Kondensationsprodd. aus Aceton u. Phenyl- oder p-Tolyhydroxylamin mit N-Alkylaldoximen zeigt völlige Verschiedenheit beider Körperklassen. Besonders das verdoppelte Molekulargewicht, die Nichtaddition von Phenylisocyanat u. das Verhalten gegen Säurechloride und -anhydride sprechen gegen Konstitutionsgleichheit. Beim Einleiten von HCl in die äth. Lsg. einer der Substanzen scheidet sich ein weißes, schnell verharzendes Prod. ab, das wahrscheinlich kein Chlorhydrat, sondern ein Zersetzungsp. ist. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure tritt Spaltung in die Komponenten ein. Um nachzuweisen, ob der B. der Kondensationsprodd. etwa die B. von Mesityloxyd vorangeht, wurde letztere Verb. mit denselben beiden Hydroxylaminen in Rk. gebracht. Mit p-Tolyhydroxylamin wurde nichts, mit Phenylhydroxylamin sehr wenig einer bei 107° schm. Verb. erhalten, die mit dem betreffenden Kondensationsprod. nicht identisch war. Mit Benzylhydroxylamin ergab *Mesityloxyd* in guter Ausbeute ein einfaches *Additionsprod.* $C_{13}H_{10}NO_2$ vom F. $101-102^\circ$. Das Phenylhydroxylaminprod. hat also wahrscheinlich die analoge Zus. Um festzustellen, ob die Kondensationsprodd. noch eine Carbonylgruppe besitzen, wurden dieselben mit Hydroxylamin in Rk. gebracht. Aus *Aceton*, Phenylhydroxylamin u. Hydroxylamin wurde eine Verb. $C_8H_{10}NO$ vom F. 135° u. wahrscheinlich doppelter Molekulargröße, aus Aceton, p-Tolyhydroxylamin und Hydroxylamin eine Verb. $C_8H_{10}NO$ vom F. 112° erhalten. Eine einwandfreie Konstitutionsaufklärung der Kondensationsprodd. gelang nicht, doch halten die Vf. die Formeln I. und II. für wahrscheinlich. Die intermediäre B. eines N-Alkylketoximhydrats soll später bewiesen werden.

2. Versuche zur Aufklärung der zwischen Acetessigester und β -substituierten Hydroxylaminen stattfindenden Reaktionen. Acetessigester und Phenylhydroxylamin liefern bei langem Stehen zwei isomere Verbb.; zuerst eine vom F. $120-121^\circ$, bei noch längerem Stehen eine vom F. 136° . Beide liefern mit Eg. eine ebenfalls isomere Verb. vom F. 137° , u. alle drei geben dasselbe Bromprod. — Verb. $C_{21}H_{24}N_2O_5$ vom F. $120-121^\circ$. Weiße Prismen aus sd. A.; l. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer Lg. — Verb. $C_{23}H_{24}N_2O_5$ vom F. 136° . Prismen von ähnlichem Verhalten. Beide gehen durch Lösen in k. Eg., Stehenlassen (2 Std.) und Fällen mit W. über in die Verb. $C_{21}H_{24}N_2O_5$ vom F. 137° . Nadeln von ähnlicher Löslichkeit. Löst man eine der drei Verbb. in A., setzt bis zur Grünfärbung Brom zu und fällt mit W., so entsteht die *Bromverb.* vom F. 166° . Nadelchen aus verd. A. Anscheinend ein Gemisch aus zwei Verbb., $C_{30}H_{17}N_2O_4Br$ und $C_{30}H_{16}N_2O_4Br_2$. Mit p-Tolyhydroxylamin liefert Acetessigester nur ein Prod., eine Verb. $C_{13}H_{15}NO_2$. Krystalle aus A. F. 172° . Wird selbst von sd. Eg. nicht verändert. In alkoh. Lsg. mit Brom entsteht daraus eine einheitliche Verb. $C_{13}H_{14}NO_2Br$. Krystalle aus verd. A. F. 190° . Über die Kon-



stitution der Verbb. läßt sich noch nichts bestimmtes sagen, doch hat die Verb. $C_{13}H_{15}NO_2$ vermutlich die Konstitution III. (LIEBIGS Ann. 357. 25-39. 17/10. [21/7.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie von Prof. BECKMANN.) POSNER.

Johannes Scheiber und Hubert Wolf, *Über die N-Alkylketoxime. III.* Im Anschluß an die im vorstehenden Ref. behandelten Rkk. prüfen die Vf. das Ver-

halten der aliphatischen *Diketone gegen β -substituierte Hydroxylamine*, erhielten aber nur mit *Diacetyl* brauchbare Resultate.

1. Über das Verhalten von *Diacetyl* gegenüber β -substituierten Hydroxylaminen. *Diacetyl* liefert mit *Benzylhydroxylamin* in einem beliebigen Lösungsmittel ein *Additionsprod.* $C_{11}H_{15}NO_3$. Krystalle aus A. F. 107,5°. Leicht zersetzlich, gibt alle Rkk. seiner Komponenten. Die Verb. ist demnach sicher ein *N-Alkyldiketoximhydrat*. Mit *Phenylhydroxylamin* läßt sich *Diacetyl* beliebig im Verhältnis 1:1 oder 1:2 in Rk. bringen. — *Verb.* $C_{10}H_{13}O_3N = C_6H_5O_2 + C_6H_7ON$. Aus molekularen Mengen der Komponenten bei 0°. Weiße Krystalle. F. 95°. Leicht zersetzlich. — *Verb.* $C_{14}H_{19}O_5N = 2C_6H_5O_2 + C_6H_7ON$. Aus den entsprechenden Mengen der Komponenten bei Zimmertemperatur. Weiße Krystalle aus Lg. F. 105°. Ziemlich beständig in Lsg. Wird von verd. Mineralsäuren gespalten und gibt die Rkk. der Komponenten. Mit *p-Tolylhydroxylamin* vereinigt sich *Diacetyl* nur im Verhältnis 1:2, aber zu zwei verschiedenen Verbb. — *Verb.* $C_{15}H_{21}O_5N = 2C_6H_5O_2 + C_7H_9NO$ vom F. 106°. Entsteht durch Mischung der Komponenten bei Zimmertemperatur. Weiße Krystalle aus Lg. Wird von verd. HCl in die Komponenten gespalten. — *Verb.* $C_{15}H_{21}O_5N$ vom F. 132°. Entsteht aus den Komponenten im Eisschrank. Weißes, haltbares Krystallpulver aus Lg. F. 132°. Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren.

2. Weitere Versuche mit *Naphthylhydroxylamin* sowie mit *Methyläthyl-diketon*, *Methylbenzyl-diketon* und *Benzil* verliefen ergebnislos. Die Konstitutionen der vorstehend beschriebenen Verbb. lassen sich noch nicht sicher angeben. Physikalisch-chemische Beobachtungen über die in Frage stehenden Rkk. sollen demnächst veröffentlicht werden. (LIEBIGS Ann. 357. 39—48. 17/10. [21/7.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie von Prof. BECKMANN.) POSNER.

John Kenneth Harold Inglis u. Lottie Emily Knight, *Die Reinigung von Essigester*. Um Essigester von geringen Mengen Alkohol zu befreien, erhitzt man ihn $\frac{1}{2}$ Stunde mit Phosphorsäureanhydrid unter Rückfluß und destilliert dann. (Proceedings Chem. Soc. 23. 198—99. 13/7. Ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

Henry Rondel Le Sueur, *Dioxyadipinsäure*. (Vorläufige Mitteilung.) Beim Ersatz des Broms in α,α -Dibromadipinsäure durch Hydroxyl entstehen zwei *Dioxyadipinsäuren* vom F. 146° und F. 174°. Beide bilden unl. kristallisierte Ag-Salze. Die S. vom F. 146° verliert beim Erhitzen W. unter B. eines Dilactons, das beim Sublimieren in Tafeln erhalten wird. Die beiden Dioxyadipinsäuren sind wahrscheinlich stereoisomer. (Proceedings Chem. Soc. 23. 196—97. 13/7. Ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

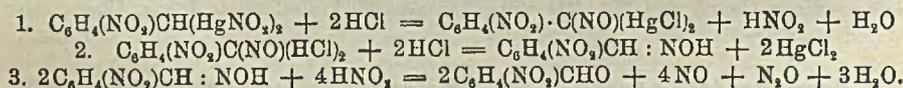
Arnold Reissert, *Über Quecksilberverbindungen aus Nitrotoluolen*. Die in o- u. p-Stellung nitrierten Toluole gehen beim Kochen mit HgO in Ggw. von NaOH leicht in Hg-haltige Verbb. über, bei denen das Hg in die Seitenkette eingetreten ist. Die aus p-Nitrotoluol und o-p-Dinitrotoluol erhaltenen Verbb. sind nicht einheitlich und schwer zu reinigen; aus o-Nitrotoluol dagegen erhält man in geringer Menge eine schlecht zu reinigende Mono- und in fast quantitativer Ausbeute eine gut zu reinigende Diquecksilberverb. Die Darst. ist in den Patenten 182217 und 182218 (C. 1907. I. 1294 u. 1295) beschrieben. Das Chlorid der Monoverb. entspricht der Formel $C_7H_6NO_2HgCl$. Die Diquecksilberverb. *o-Nitrobenzaldimercurioxyd*, $C_7H_5NO_2Hg_2O$, hat die Konstitution $C_6H_4(NO_2)(CH\langle\begin{smallmatrix} Hg \\ Hg \end{smallmatrix}\rangle O)$. Sie besitzt basische Eigenschaften und vereinigt sich mit SS. zu einfach sauren, orangegelben

und zweifach sauren, hellgelben Salzen; Oxydation führt zum o-Nitrobenzaldehyd, bzw. zur o-Nitrobenzoesäure, woraus die Eintrittsstelle des Hg folgt; da bei Einw. von H_2S die Verb. in Hg_2S und o-Nitrotoluol gespalten wird, ist in ihr die Nitrogruppe von diesem noch vorhanden; Halogen ersetzt das Hg, und man erhält die o-Nitrobenzaldihalogenide. Die Reduktion mit Zn-Staub in saurer Lsg. liefert o-Toluidin und Zinkamalgam, also ist O aus der NO_2 -Gruppe nicht in die Methylseitenkette übergetreten. — Die chinoid Form (I.), nach der die Verb. den von



HANTZSCH und AULD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1105; C. 1906. I. 1548) aus Nitrophenolen und HgO dargestellten Körpern ähnlich sein würde, hält Vf. nicht für richtig; die Gruppe $Hg \cdot OH$ ließe erwarten, daß bei der B. von Salzen mit einem Äquivalent S. diese Gruppe unter Wasseraustritt mit der S. in Bindung treten würde; es entsteht aber beim Kochen mit Alkalibisulfatg. ohne Wasserabspaltung ein basisches Sulfat, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH \left\langle \begin{array}{c} Hg \cdot OH \\ Hg - SO_4 - Hg \end{array} \right\rangle CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, und aus diesem oder aus der freien Base durch Behandlung mit überschüssiger H_2SO_4 ein normales Sulfat, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH \left\langle \begin{array}{c} Hg \\ Hg \end{array} \right\rangle SO_4$; auch bindet sich die Base mit kalten verd. SS. nicht momentan, sondern erst nach Sprengung der Gruppe $Hg \cdot O \cdot Hg$.

Die Oxydation der Hg-Verb. (vgl. S. 1031) läßt sich u. a. auch durch Einw. salpetriger S. in der Kälte herbeiführen. Trägt man das durch Versetzen der Base mit Natriumnitrit und verd. H_2SO_4 dargestellte normale Nitrit unter Kühlung in 20—25%ig. HCl ein, so erhält man ein äquimolekulares Gemenge von o-Nitrobenzaldehyd und seinem Oxim, wahrscheinlich nach den Gleichungen:



Nach 1. verdrängt die HCl zuerst die salpetrige S., diese wirkt dann nitrosierend ein; die hypothetische Nitrosoverb., die nicht isoliert werden konnte u. so die Wahrscheinlichkeit der Erklärung beeinträchtigt, wird nach 2. durch HCl zersetzt; nach 3. erfolgt die Umwandlung des o-Nitrobenzaldoxims in den Aldehyd, was sich nach einem besonderen Vers. auf diese Weise als möglich erwies, analog der Umwandlung des Oxims mit Ferrisulfat nach GABRIEL u. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 2334), aber nur zur Hälfte, da nach 1. nur 1 Mol. HNO_2 zur Verfügung steht. — Gegen SS. ist die Hg-Verb. im allgemeinen beständig; es bilden sich stabile Salze. So kann man z. B. die Base gut über das Sulfat reinigen. Gegen verdünnte Alkalilauge ist sie ebenfalls beständig, beim Kochen mit starker NaOH zers. sie sich unter B. dunkel gefärbter Prodd. — Durch starke HCl dagegen wird sie unter B. von Anthranil zersetzt, indem vielleicht 2 Mol. HCl zunächst unter B. von $2HgCl_2$ eine Spaltung des Chlorids der Hg-Verb. bewirken, die dabei frei werdenden H-Atome die Nitrogruppe zur Nitrosogruppe reduzieren, und schließlich sich der N und O der Nitrosogruppe mit den freien Affinitäten der CH-Gruppe unter B. von Anthranil verbinden.

Die Monoquecksilberverb. enthält als Vorprod. der Di-Verb. das Hg-Atom jedenfalls auch in der Methylseitenkette. In ihrer gelb gefärbten alkal. Lsg. liegt vielleicht ihr chinoides Natriumsalz (II.) vor, während die Säuresalze wohl benzoid zu

formulieren sind, z. B. das farblose Chlorid als *o*-Nitrobenzylmercurichlorid, $C_6H_4(NO_2)(CH_2 \cdot HgCl)$. — Das *p*-Nitrotoluol lieferte durch Kochen mit HgO und $NaOH$ hauptsächlich eine alkaliunl., nicht zu reinigende, jedenfalls mehr als 2 Atome Hg enthaltende Verb., die durch Kochen mit verd. HNO_3 in *p*-Nitrobenzoesäure übergeführt wurde. — Das 2,4-Dinitrotoluol lieferte sehr leicht eine Hg -Verb., die sich aber nicht reinigen ließ. Durch Oxydation mit HNO_3 in gelinder Wärme lieferte sie hauptsächlich 2,4-Dinitrobenzoesäure, in die das Dinitrotoluol nur sehr schwer übergeführt werden kann.

Experimenteller Teil. *o*-Nitrobenzylmercurichlorid, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot HgCl$ (vergl. Patent Nr. 182217; C. 1907. I. 1294); hier wird es aus der Mutterlauge des folgenden Prod. durch HCl gefällt. — *o*-Nitrobenzaldimercurioxyd, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : Hg_2O$. Die früheren (Pat. Nr. 182218; C. 1907. I. 1295) Angaben sind in folgendem zu ergänzen: l. in k. Bisulfatlsg., die Lsg. zers. sich allmählich. Übergießt man die Base mit Aceton und setzt wenig HCl zu, geht sie mit gelber Farbe in Lsg., aus der $NaOH$ eine tiefrote M. ausfällt. Das normale Sulfat, $C_6H_4(NO_2)CH : Hg_2SO_4$, krystallisiert aus der gesättigten Lsg. der freien Base in sd., 10—20%ig. H_2SO_4 in hellgelben Nadelchen oder Blättchen aus, liefert mit $NaOH$ die freie Base zurück, geht beim Kochen mit W. oder sehr verd. H_2SO_4 unter Orangegelbfärbung in das basische Sulfat, $[C_6H_4(NO_2)CH(HgOH)Hg]_2SO_4$, über, das auch durch Kochen der freien Base mit 3—4%ig. H_2SO_4 oder einer Natriumbisulfatlsg. entsteht; schweres, orangefelbes Pulver, swl. in W. Das normale Chlorid, $C_6H_4(NO_2)CH(HCl)$, erhält man nicht ganz rein durch Verreiben der Base mit verd. HCl , oder durch Zusatz von HCl zur essigsäuren Lsg. der Base als hellgelbe, voluminöse, amorphe M., das gelbe Oxychlorid, $C_6H_4(NO_2)CH(HgCl) \cdot HgOH$, durch Kochen des basischen Sulfats mit $NaCl$ und W. am Rückfluß, das schwach gelbliche Nitrat durch Verreiben der Base mit sehr verd. HNO_3 , das hellgelbe, normale Nitrit, $C_6H_4(NO_2)CH(HgNO_2)_2$, wenn man die freie Base mit W. verreibt, Natriumnitrit zusetzt und dann unter kräftigem Schütteln 10%ig. H_2SO_4 zutropfen läßt.

Die Spaltung des *o*-Nitrobenzaldimercurioxyds durch Einleiten von H_2S in die wss. Suspension verläuft träge; es wurde Hg_2S u. *o*-Nitrotoluol erhalten. — Die Reduktion mit Zn -Staub und H_2SO_4 lieferte *o*-Toluidin, aus dem durch Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN Benzoyl-*o*-toluidin erhalten wurde, aus A. farblose Nadeln, F. 142—143°. — Die Oxydation (vergl. auch S. 1031) mit HNO_3 in der Hitze in schwefelsaurer Lsg. lieferte *o*-Nitrobenzaldehyd in einer Ausbeute von 87,5%. Beim Reinigen mit Bisulfit hinterläßt er in einer Menge von 10% seines Gewichtes ein Prod., aus Eg. farblose Prismen, F. 157—158°, das vielleicht *o*-Dinitrotolan, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C : CC_6H_4NO_2$, ist; durch alkoh. $NaOH$ ging das Prod. unter Rotfärbung in das Na-Salz einer S. über. — Die in derselben Weise mit salpetriger S. ausgeführte Oxydation lieferte reinen Aldehyd in 73% Ausbeute. — Durch Oxydation mit salpetriger S. u. HCl in der Kälte wurde *o*-Nitrobenzaldehyd u. sein Oxim zu nahezu gleichen Teilen in einer Ausbeute von ca. 95% der Theorie erhalten. — Trägt man das Chlorid von *o*-Nitrobenzaldimercurioxyd in starke, 36,5—39%ig. Salzsäure ein, so scheidet sich eine farblose, krystallinische M., salzsaures Anthranil, ab, das nur in Ggw. sehr starker HCl beständig ist. Durch Eintragung in Eiswasser geht es in ein sich abscheidendes rötliches Öl über, aus dem man bei der Wasserdampfdest. reines Anthranil erhält. Zur Identifizierung wurde dieses in seine Quecksilberchloridverb. (FRIEDLÄNDER und HENRIQUES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2106) übergeführt, aus verd. A. Nadeln, F. 174—176°. Durch Kochen der wss. Suspension des aus dem Chlorhydrat abgetrennten Anthranils mit $NaOH$ am Rückflußkühler wird es in Anthranilsäure verwandelt, F. der gereinigten S. 144—145°. Sie wurde aus der Base in einer Ausbeute von 60% der Theorie erhalten. — Die Zers. des *o*-Nitrobenzaldimer-

curioxyds mit Chlor erfolgt am leichtesten bei Ggw. überschüssiger HCl. Das fl. Reaktionsprod. ist *o*-Nitrobenzalchlorid, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCl}_2$, es ließ sich nicht vollständig reinigen. — Bei der Bromierung durch Eintragen der Base in eine wss. KBr-Lsg. + Br wird *o*-Nitrobenzalbromid (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1043; C. 97. I. 1162), aus A. Spieße, F. 44—45°, erhalten; beim Kochen mit Sodalg. am Rückflußkühler geht es in *o*-Nitrobenzaldehyd über. — Bei der Jodierung wurde *o*-Nitrobenzaljodid erhalten, gelbe Prismen, F. 70—72°, das seiner Zersetzlichkeit wegen keine guten Analysenresultate lieferte.

Durch Zusetzen von einer Lsg. von Na in A. zu einer Lsg. von 2,4-Dinitrotoluol u. HgCl_2 in A. wird eine Verb. erhalten in einer Ausbeute, die auf ein Dimercurioxyd schließen läßt. Sie ist leichter als das Derivat des *o*-Nitrotoluols spaltbar, durch H_2S in Quecksilbersulfid und Dinitrotoluol; durch Kochen mit 10%ig. HCl, besonders in Ggw. von Aceton, liefert sie Dinitrotoluol zurück. Bei der Oxydation mit HNO_3 (D. 1,4) bei mäßiger Wärme wurden 2 SS. erhalten, von denen die eine, F. 237°, wahrscheinlich mit *p*-Nitrobenzoesäure identisch ist; die andere, das Hauptprod. der Oxydation, schwach gelbliche, durchsichtige Prismen, F. 178 bis 179°, ist 2,4-Dinitrobenzoesäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4209—26. 26/10. [1/10.] Marburg. Chem. Inst. der Univ.)

BUSCH.

R. Kremann, *Über die binären Lösungsgleichgewichte zwischen Harnstoff und den drei isomeren Kresolen.* (Vgl. KREMANN, RODINIS, Monatshefte f. Chemie 27. 138; C. 1906. I. 1540.) Der Vf. hat die Erstarrungsdiagramme wechselnder Mischungen von Harnstoff u. den Kresolen aufgenommen u. im Original wiedergegeben. Danach treten *p*-, *m*- u. *o*-Kresol mit Harnstoff in äquimolekularem Verhältnis zusammen. Das Existenzfeld der Verb. Harnstoff-*p*-Kresol ist auf ein Konzentrationsintervall von 15—21,5 Molekülprozenten Harnstoff und ein Temperaturintervall von 20 bis 25,5° beschränkt; der Umwandlungspunkt liegt bei 21,5°. Die Verbb. *m*-Kresol-Harnstoff u. *o*-Kresol-Harnstoff haben merklich größere Existenzbereiche. Die Analyse von Kristallen der Verb. Harnstoff-Phenol (durch partielle Kristallisation aus einer Mischung von 90 Molekülprozenten Harnstoff und 80 Molekülprozenten Phenol erhalten) führt dagegen wie das Schmelzdiagramm (vgl. a. a. O.) zu einer Verb. aus 1 Mol. Harnstoff mit 2 Mol. Phenol. (Monatshefte f. Chemie 28. 1125—36. August. 25/9. [4/7.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.)

BLOCH.

Treat B. Johnson u. L. H. Levy, *Untersuchungen über Thiocyanate und Isothiocyanate: Diphenylcarbamylthiocyanat. 7. Mitteilung.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1454; C. 1906. II. 1834.) Wie sich gezeigt hat, ist das primäre Prod. der Einw. eines Alkylhalogenids auf Ammonium- oder Kaliumthiocyanat in jedem Falle ein Thiocyanat $\text{R}\cdot\text{SCN}$. Wenn ein Isothiocyanat $\text{R}\cdot\text{NCS}$ erhalten wird, so ist dieses aus dem isomeren Thiocyanat durch molekulare Umlagerung entstanden. Bei der Einw. von Acylhalogeniden auf KCNS oder NH_4CNS sind bisher nur Prodd. von der Isothiocyanatstruktur $\text{RCO}\cdot\text{NCS}$ erhalten worden. In keinem Falle konnte die B. einer isomeren Verb. beobachtet werden. In der vorliegenden Abhandlung beschreiben Vf. ein normales Acylthiocyanat $\text{RCO}\cdot\text{SCN}$, das durch Einw. eines Acylchlorids auf KCNS dargestellt worden ist. Die Beobachtungen der Vf. scheinen darauf hinzudeuten, daß Acylhalogenide im allgemeinen, wie Alkylhalogenide, mit KCNS unter B. von Thiocyanaten reagieren, die sich in die Isothiocyanate umlagern.

DIXON (Journ. Chem. Soc. London 75. 388; C. 99. I. 876) hat das Verhalten von Diphenyl-, Methylphenyl-, Äthylphenyl- u. Benzylphenylcarbamylchlorid gegen anorgan. Thiocyanate untersucht und fand, daß sie unter B. von Isothiocyanaten reagieren. Diese wurden jedoch in keinem Falle in reinem Zustande isoliert, vielmehr wurde ihre B. durch die Tatsache festgestellt, daß Thiobiurete entstehen, wenn

die rohen Reaktionsprodd. mit organ. Basen behandelt werden. JOHNSON und Mc COLLUM (Amer. Chem. Journ. 36. 136; C. 1906. II. 1063) haben gezeigt, daß 2-Äthylmercapto-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin ein Thiocyanat gibt, wenn es in alkoh. Lsg. mit KCNS behandelt wird. Zwischen der Struktur dieses cyclischen Imidchlorides und der des Diphenylcarbamylochlorids, $(C_6H_5)_2NCOCl$, besteht eine weitgehende Analogie. Vff. schlossen daraus, daß die Einw. von KCNS in alkoh. Lsg. in gleicher Weise verlaufen würde, was durch den Vers. bestätigt wurde. Daß die entstandene Verb. tatsächlich Diphenylcarbamylothiocyanat ist u. deshalb den ersten Vertreter der noch unbekannteren Klasse der Acylthiocyanate darstellt, geht daraus hervor, daß sie keine Tendenz zeigt, mit organ. Basen zu reagieren, und daß sie beim Digerieren mit HCl nicht verändert wird. Mit Thiobenzoesäure reagiert sie wie ein normales Thiocyanat unter B. des Dithiourethans, $C_6H_5CONHCS \cdot SCON(C_6H_5)_2$. Die Urethanstruktur dieser Verb. ergibt sich aus ihrer gelben Farbe u. ihrer Löslichkeit in Alkali. Wahrscheinlich geben alle von DIXON untersuchten Carbamylochloride mit KCNS unter geeigneten Bedingungen Thiocyanate.

Experimentelles. *Diphenylcarbamylothiocyanat*, $C_{14}H_{10}ON_2S = (C_6H_5)_2NCO \cdot SCN$. B. Eine Lsg. von 20 g Diphenylcarbamylochlorid in 50 ccm 95%igen A. erhitzt man mit 10 g trockenem KCNS 3—4 Stdn. lang auf dem Wasserbade. Prismen (aus A.), F. 138°. Bei der Einw. von Thiobenzoesäure wurde neben *Benzoyldithiodiphenylcarbamylochlorid*, $C_{21}H_{16}O_2N_2S_2 = C_6H_5CONHCS \cdot SCON(C_6H_5)_2$ (canariengelbe Prismen, aus Bzl., F. 128—129°, l. in Alkali), *Benzoyldiphenylamin*, $C_6H_5CON(C_6H_5)_2$, erhalten. Gut entwickelte Prismen (aus A.), F. 177°, unl. in Alkalien u. SS. Das Thiocyanat zeigt eine geringere Tendenz, mit Thioessigsäure zu reagieren, als mit Thiobenzoesäure. Erst bei längerem Erhitzen auf 80—90° wurde ein nicht erstarrender Lack erhalten, der nicht weiter untersucht wurde. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigt das Thiocyanat keine Tendenz, sich in die isomere Verb. umzulagern. Auch bei mehrwöchentlichem Erhitzen auf 80—90° trat keine Veränderung ein. Dagegen geht es bei einstündigem Erhitzen auf 138—141° in ein übelriechendes, beim Erhitzen auf über 160° sich zersetzendes Öl über, das sich durch sein Verhalten gegen Basen als das Isothiocyanat erweist. Mit Anilin reagiert es sofort unter B. von *a,c,c-Triphenylthiobiuret* (F. 167—168°, DIXON gibt 163 bis 163,5° an), u. bei Einw. von konz. NH_3 geht es in *Diphenylthiobiuret*, $C_{14}H_{10}ON_2S = (C_6H_5)_2NCONHCS \cdot NH_2$, F. 182—183° über. (Amer. Chem. Journ. 38. 456—461. Oktober. [20/6.] New-Haven, Conn.)

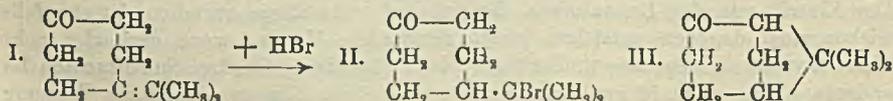
ALEXANDER.

K. Auwers, *Über die Spaltbarkeit substituierter Phenylbenzyläther durch Alkalien*. Im Anschluß an die kürzlich veröffentlichten Beobachtungen über die Spaltbarkeit gewisser Diphenylmethanderivate (vgl. S. 1409 u. 1696) werden in der vorliegenden Arbeit ähnliche Fragen, nämlich der Zusammenhang zwischen Konstitution u. Verseifbarkeit bei Phenylbenzyläthern. Die Veranlassung gab das auffallende Verhalten gewisser Phenylbenzyläther (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3317; C. 1900. I. 190), die nicht nur durch starke Halogenwasserstoffsäuren, sondern schon durch gelindes Erwärmen mit alkoh. Laugen u. sogar durch sd. Essigsäureanhydrid gespalten werden. Die wahrscheinlichste Ursache der leichten Spaltbarkeit war die Anhäufung negativer Substituenten im Molekül. Die Richtigkeit dieser Vermutung wird jetzt geprüft. Es wurden 16 Substitutionsprodd. des Phenylbenzyläthers, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, untersucht. Das Resultat war das folgende. Der Eintritt zweier Halogenatome, gleichgültig, in welcher Stellung, bewirkt noch in keinem Falle die leichte Spaltbarkeit. Der Eintritt von drei Bromatomen, die sich auf beide Kerne verteilen, ist ebenfalls wirkungslos, dagegen entstehen leicht zersetzliche Verbb., wenn drei oder mehr Halogenatome in den sauerstoffhaltigen Kern eintreten. Ob drei Substituenten im anderen Kerne oder je zwei Substituenten in beiden Kernen die gleiche Wirkung

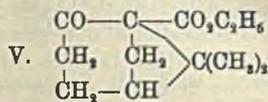
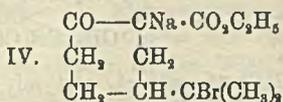
haben, konnte noch nicht geprüft werden. Stärker als Halogenatome setzen Nitrogruppen die Beständigkeit solcher Äther herab; so sind schon die Binitroderivate ziemlich zersetzlich. Ob zwischen den verschiedenen Halogenen Unterschiede bestehen, ist noch nicht sicher, doch scheinen die Jodderivate am zersetzlichsten, die Chlorderivate am beständigsten zu sein. Der Eintritt von Methylgruppen ist im Gegensatz zu anderen, früher erforschten Substanzen hier wirkungslos. Durch HBr in Eg. wurden auch die durch Lauge nicht spaltbaren Äther zerlegt.

Die Darst. der Äther erfolgte durch Kochen äquimolekularer Mengen des betreffenden Phenols und Benzylchlorids oder -bromids mit 1 Mol. Natriumäthylat in 5% ig. alkoh. Leg. — *o*-Bromphenylbenzyläther, $C_{13}H_{11}OBr = Br^2C_6H_4OCH_2 \cdot C_6H_5$. Gelbliches Öl. Zers. sich bei der Destillation. Mit organischen Lösungsmitteln mischbar. — *p*-Bromphenylbenzyläther, $C_{13}H_{11}OBr = Br^4C_6H_4OCH_2 \cdot C_6H_5$. Schwach rosa gefärbte Nadeln aus A., F. 64–65°, ll. in Ä., Eg., Bzl., Lg. und h. A. — *o*-Bromphenyl-*o*-brombenzyläther, $C_{13}H_{10}OBr_2 = Br^2C_6H_4O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Br^2$. Dickes Öl, das allmählich zu Krystallen erstarrt; ll. F. wenig über Zimmertemperatur. — *p*-Bromphenyl-*p*-brombenzyläther, $C_{13}H_{10}OBr_2 = Br^4C_6H_4OCH_2 \cdot C_6H_4Br^4$. Weiße Nadeln aus A., ll. in h. A., Lg. u. k. Bzl., Ä. und Eg. F. 111°. — *p*-Bromphenyl-*o*-brombenzyläther, $C_{13}H_{10}OBr_2 = Br^4C_6H_4OCH_2 \cdot C_6H_4Br^2$. Öl. Siedet nicht unzers. Mit den meisten Lösungsmitteln mischbar. — *o*-Bromphenyl-*p*-brombenzyläther, $C_{13}H_{10}OBr_2 = Br^2C_6H_4OCH_2 \cdot C_6H_4Br^4$. Weiße Nadelchen aus A., F. 72–74°, ll. in h. A. und Eg. und k. Ä., Chlf. u. Bzl., zwl. in Lg. u. PAe. — *o,p*-Dibromphenylbenzyläther, $C_{13}H_{10}OBr_2 = Br_2^{2,4}C_6H_3OCH_2 \cdot C_6H_5$. Nadeln aus A., F. 68°, ll. in Ä., Bzl., Eg., zwl. in A. — *o,p*-Dibromphenyl-*o*-brombenzyläther, $C_{13}H_9OBr_3 = Br_2^{2,4}C_6H_3O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Br^2$. Weiße Nadeln aus A., F. 79°, ll. — *o,p*-Dibromphenyl-*p*-brombenzyläther, $C_{13}H_9OBr_3 = Br_2^{2,4}C_6H_3OCH_2 \cdot C_6H_4Br^4$. Weiße Nadeln aus A., F. 93°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., zwl. in A. — *o,p*-Dichlorphenylbenzyläther, $C_{13}H_{10}OCl_2 = Cl_2^{2,4}C_6H_3OCH_2 \cdot C_6H_5$. Würfelförmige Krystalle aus Ä. oder A. F. 61–62°, sl. in der gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *p*-Brom-*o*-nitrophenylbenzyläther, $C_{13}H_{10}O_2NBr = Br^4(NO_2)^2C_6H_3OCH_2 \cdot C_6H_5$. Hellgelbe Nadeln aus A. F. 84–85°, ll. — *sym*-Tribromphenylbenzyläther, $C_{13}H_9OBr_3 = Br_3^{2,4,6}C_6H_2OCH_2 \cdot C_6H_5$. Weiße Nadeln aus A., F. 85°, ll. — *Pentabromphenylbenzyläther*, $C_{13}H_7OBr_5 = Br_5C_6OCH_2 \cdot C_6H_5$. Weiße Nadeln aus Eg., F. 203–204°, ll. in Chlf. u. Bzl., wl. in Ä. u. Eg., swl. in A. und Lg. — *sym*-Trichlorphenylbenzyläther, $C_{13}H_9OCl_3 = Cl_3^{2,4,6}C_6H_2OCH_2 \cdot C_6H_5$. Weiße Nadeln aus A., F. 64–65°, ll. — *Trijod-m-krcslylbenzyläther*, $C_{14}H_{11}OJ_3 = J_3^{2,4,6}(CH_3)^3C_6HOCH_2 \cdot C_6H_5$. Weiße Nadeln aus A., F. 131°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., zwl. in A. und Lg. — *o,p*-Dichlorphenyl-*p*-nitrobenzyläther, $C_{13}H_9O_2NCl_2 = Cl_2^{2,4}C_6H_3OCH_2 \cdot C_6H_4(NO_2)^4$. Hellgelbe Nadeln aus Ä., F. 148–150°, ll. in Chlf., Bzl., A. u. Ä. zwl. in Lg. und PAe. — *Pseudocumylbenzyläther*, $C_{15}H_{13}O = (CH_3)_3^{2,4,5}C_6H_2OCH_2 \cdot C_6H_5$. Flache Prismen aus Alkohol, F. 45°, ll. — *Dibrompseudocumylbenzyläther*, $C_{15}H_{16}OBr_2 = (CH_3)_3^{2,4,5}Br_2^{2,6}C_6OCH_2 \cdot C_6H_5$. Weiße Nadeln aus A., F. 110–111°, ll. (LIEBIGS Ann. 357. 85–94. 17/10. [17/8.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

William Henry Perkin jun. u. John Lionel Simonsen, *Versuche über die Synthese von Terpenen*. Teil XI. *Synthese von 4-Isopropylidencyclohexanon und seiner Derivate*. Zur Durchführung einer Synthese des Nopinons wurde, ausgehend von α -Acetylglutarsäureäthylester, 4-Isopropylidencyclohexanon (I.) dargestellt. Durch Addition von HBr geht letzteres in 4- β -Bromisopropylcyclohexanon (II.) über, das sich nun in Analogie mit der von BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 6) ausge-



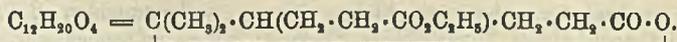
führen Umwandlung von Dihydrocarvonbromhydrat in Caron durch Abspaltung von HBr in Nopinon (III.) verwandeln lassen müßte. Der angestellte Vers. ergab aber, daß die Abspaltung von HBr unter Rückbildung von 4-Isopropylidencyclohexanon verläuft, der Ringschluß also nicht eintritt. Ebenso wenig gelang es, die Na-Verb. des 4- β -Bromisopropylcyclohexanon-2-carbonsäureäthylesters (IV.) in Nopinoncarbonsäureester (V.) überzuführen, obwohl hier die Bedingungen für die B. des



Vierringes sehr günstig sind. Bei der B. eines dicyclischen Systems entsteht also der Cyclopropauring sehr viel leichter als der Cyclobutenring.

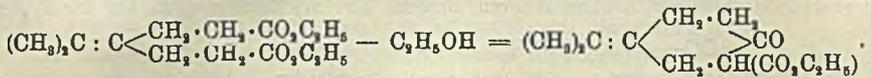
α -Acetylglutarsäureäthylester, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{COCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, wird dargestellt, indem man 11,6 g Natrium in 150 g A. löst und langsam ein Gemisch von 65 g Acetessigester und 114 g β -Jodpropionsäureäthylester hinzufügt, wobei die Temperatur nicht über 30° steigen darf. Das in bekannter Weise isolierte Prod. wird bei 17 mm fraktioniert, wobei der Ester bei 158—165° übergeht; der Rückstand sd. bei 210—220° und ist γ -Acetylpentan- $\alpha, \gamma, \varepsilon$ -tricarbonsäureäthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_7 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$, ein zähes, farbloses Öl, K_{p15} 217°. Um den Acetylglutarester völlig in den Acetylpentantricarbonsäureester überzuführen, bringt man auf 11,5 g Natrium, in 150 g A. gel., unter denselben Bedingungen ein Gemisch von 115 g α -Acetylglutarester und 114 g β -Jodpropionsäureester zur Einw. — Erhitzt man 68 g des Acetylpentantricarbonsäureesters mit 136 g konz. HCl 8 Stdn. unter Rückfluß und erhitzt nach Zusatz von 150 ccm W. weitere 8 Stdn., so hinterbleibt beim Eindampfen auf dem Wasserbade γ -Acetylpimelinsäure, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5 = \text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$, als farbloser Sirup, der zur Analyse über das Semicarbazon gereinigt wird. Das Semicarbazon, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_2$, bildet Tafeln aus h. W., F. 177°. Zur Veresterung der S. läßt man die Lsg. von 150 g Rohprod. in 300 ccm 3%ig. alkoh. HCl 36 Stdn. lang stehen, gießt in W. und fraktioniert unter vermindertem Druck; γ -Acetylpimelinsäureäthylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_6$, ist ein angenehm riechendes Öl vom K_{p14} 186—192°.

50 g des Esters, in 300 ccm Ä. gel., werden unter guter Kühlung zu einer äth. Lsg. von Methylmagnesiumjodid (aus 9,4 g Mg) gefügt; nach Beendigung der lebhaften Rk. läßt man über Nacht stehen und fügt verd. HCl hinzu; die äth. Schicht wird mit Natriumsulfit gewaschen, getrocknet, eingedampft u. das bleibende Öl fraktioniert: unter 22 mm destilliert bei ca. 200° das Lacton des sauren Äthylesters der γ -(Oxyisopropyl)-pimelinsäure:



Läßt man die Lsg. des Lactons in der 5-fachen Gewichtsmenge einer bei 0° gesättigten Lsg. von HBr in Eg. 24 Stdn. lang stehen, so scheidet sich beim Eingießen in W. der saure Äthylester der γ -(Bromisopropyl)-pimelinsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Br}$, als schweres Öl ab, das mit Ä. extrahiert wird. Der neutrale γ -(Bromisopropyl)-pimelinsäureäthylester bildet sich beim Stehen einer Lsg. von 50 g des sauren Esters in 100 ccm einer 15%ig. alkoh. HCl; er ist ein zähes, braunes Öl, das sich beim Aufbewahren im Vakuum unter Abspaltung von HBr zers. Digeriert man ihn 4 Stdn. auf dem Wasserbade mit dem 5-fachen Volumen wasserfreien Pyridins, so gewinnt man nach dem Abkühlen, Ansäuern mit verd. HCl, Ausäthern und Fraktionieren den γ -Isopropylidenpimelinsäureäthylester, $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_4$, als Öl vom K_{p15} 168°, welcher beim Digerieren mit methylalkoh. KOH und Ansäuern mit verd. HCl die γ -Isopropylidenpimelinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4 = (\text{CH}_2)_2\text{C} : \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$, Krystalle aus

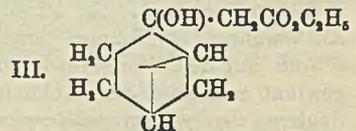
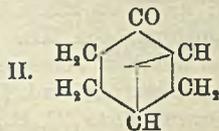
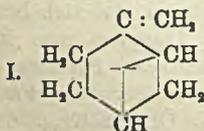
Ä, F. ca. 97°, ll. in Ä., Chlf., Essigester, swl. in W., PAe., liefert; die S. ist zweibasisch und liefert, in Soda gel., bei der Oxydation mit KMnO_4 und darauffolgender Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Aceton u. Bernsteinsäure. Die Einw. von 5 g feinverteilten Na auf 28 g γ -Isopropylidenpimelinsäureäthylester bei 110–120° führt zum 4-Isopropylidencyclohexanon-2-carbonsäureäthylester:



Das Rk.-Prod. wird mit Eiswasser zers., mit HCl angesäuert, und mit Ä. ausgezogen; $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$ ist bei 15 mm nicht ohne beträchtliche Zers. zu destillieren; FeCl_3 färbt die alkoh. Lsg. tief violett. — Der Ester löst sich leicht in einer gesättigten Lsg. von HBr in Eg.; nach 1½ Stdn. fällt W. aus dieser Lsg. 4- β -Bromisopropylcyclohexanon-2-carbonsäureäthylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Br}$ (vgl. IV.), als schweres Öl. — 12 g desselben vermischt man mit einer k. Lsg. von 7 g KOH in 100 ccm Methylalkohol, läßt 24 Stdn. stehen und erwärmt dann 2 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß; nach dem Verdünnen mit W. treibt man das entstandene 4-Isopropylidencyclohexanon, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (I.), farbloses Öl, Kp_{100} . ca. 160°, Kp_{749} . 219–221°, mit Wasserdampf über; Semicarbazon, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, Nadeln aus Methylalkohol, F. 201° (Zers.). — 4- β -Bromisopropylcyclohexanon, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{OBr}$ (II.), nach Pfefferminz riechendes, an der Luft braun werdendes Öl, entsteht aus 4-Isopropylidencyclohexanon beim Auflösen in der 5-fachen Menge einer bei 0° gesättigten Lsg. von HBr in Eg. — 4-Isopropylidencyclohexanon ist dem früher dargestellten 4-Isopropenylcyclohexanon (PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 85. 654; C. 1904. II. 330) nahe verwandt; Kp. des letzteren ist früher falsch angegeben worden: es muß heißen Kp_{300} . 184 bis 186°.

Die Zers. der Na-Verb. des 4- β -Bromisopropylcyclohexanon-2-carbonsäureäthylesters (IV.) beim Erwärmen in Ä. verläuft unter Austritt von NaBr; das nach Zusatz von W. mit Ä. extrahierte Öl gab bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH eine kleine Menge eines mit Wasserdampf flüchtigen Ketons, dessen Semicarbazon, F. 191°, von Nopinonsemicarbazone verschieden ist. — Die Einw. von alkoh. KOH auf denselben Ester oder auf 4- β -Bromisopropylcyclohexanon ergab ebenfalls kein Nopinon. (Proceedings Chem. Soc. 23. 197–98. 13/7.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1736–48. Oktober. Manchester. Univ. SCHUNCKS Lab.) FRANZ.

O. Wallach, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. 88. Abhandlung. I. Über die Synthese eines mit β -Pinen verwandten Kohlenwasserstoffs aus Nopinon. Über die Eigenschaften des in verschiedenen Terpentinölsorten in wechselnder, aber nur kleiner Menge vorkommenden β -Pinsens oder Nopinens ist noch nichts Zuverlässiges bekannt; um so wünschenswerter erschien es, einen KW-stoff, dem man die Formel I. eines β -Pinsens zuschreiben muß, künstlich darzustellen. Die Darst. eines solchen KW-stoffs ist dem Vf. gelungen; sie geschah nach dem gleichen Verf., nach dem bereits eine Anzahl von Methenverb. der einfachsten, nicht substituierten KW-stoffe bereitet worden ist. Als Ausgangsmaterial diente das Nopinon II.; dieses Keton kondensiert sich mit Brom-

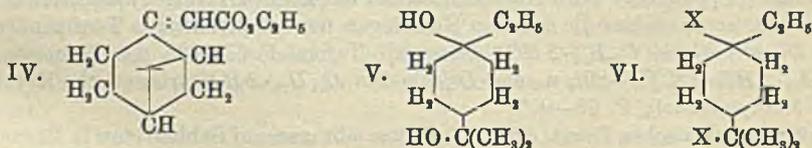


essigester in Benzollsg. bei Ggw. von Zink in normaler Weise zum Oxyester III.,

der durch 2-stdg. Erhitzen mit KHSO_4 auf $150-160^\circ$ in den ungesättigten Ester IV. übergeht. Die aus ihm durch Verseifung gewonnene Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$, sirupöse Fl., $\text{K}_{\text{P}18}$, zwischen 190 und 210° , spaltet sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Drucke in CO_2 und ein terpeninölnähnlich riechendes, selbst bei sehr niedriger Temperatur fl. bleibendes, bicyclisches Terpen mit einer Methengruppe, Kp. 158° (hauptsächlich), D_{20}^{20} $0,8630$, $n_D^{20} = 1,4699$, $\alpha_D = +15,93^\circ$. Daß das Terpen eine Methengruppe enthält, folgt mit Sicherheit aus dem bei der Oxydation mit alkal. KMnO_4 -Lsg. erhaltenen Resultat: unter den für die Gewinnung von Nopinsäure angegebenen Bedingungen (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907. 234; C. 1907. II. 982) entsteht in sehr reichlicher Ausbeute ein wl. Salz, das sich jedoch von dem aus Terpeninöl gewonnenen nopinsäuren Salz dadurch unterscheidet, daß es in W. etwas leichter l. und in Lsg. rechtsdrehend ist. Die aus dem Salze isolierte Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Nadeln (aus h. Bzl.), F. $154-155^\circ$ (vorher erweichend), bleibt, anders als Nopinsäure, selbst bei mehrstündigem Erhitzen mit 12% ig. H_2SO_4 unverändert, ist aber als α -Oxysäure dadurch charakterisiert, daß sie bei der Oxydation mit Übermangansäure ein vom Nopin verschiedenem Keton $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, F. etwa 60° (noch nicht genau bestimmt), F. des Semicarbazons $206-207^\circ$, liefert. Bei der Hydratation nach BERTRAM und WALBAUM geht der KW-stoff $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ so gut wie quantitativ in einen campherartig riechenden Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, F. $62-63^\circ$, Kp. $202-204^\circ$, über, der durch CrO_3 zu einem bei sehr niedriger Temperatur erstarrenden, nach Campher, aber auch ein wenig nach Menthon riechenden Keton $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ oxydiert wird; Semicarbazon verflzte Nadeln (aus A.), F. $220-221^\circ$.

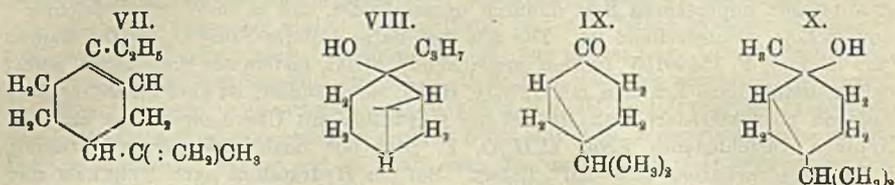
Aus dem angegebenen Verhalten folgt, daß der synthetische KW-stoff mindestens physikalisch, wahrscheinlich aber sogar chemisch verschieden ist vom natürlichen β -Pinen; daraus folgt weiter, daß beim Aufbau des künstlichen β -Pinsens aus d-Nopinon jedenfalls eine Konfigurationsänderung eintritt, und zwar wohl eine ähnliche Bindungsverschiebung, wie sie beim Übergang von Pinen in Camphen anzunehmen ist.

II. Über die Synthese homologer Verbindungen der Dipentenreihe. Das aus Nopinon und Magnesiumjodäthyl erhaltliche Athylnopinol geht, wie schon mitgeteilt (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907. 250; C. 1907. II. 984), bei längerem Schütteln mit 5% ig. H_2SO_4 in ein homologes Terpinhydrat V. über. Aus



diesem erhält man durch Umsetzung mit Eisessig-Halogenwasserstoffsäuren sehr glatt die zugehörigen kristallisierten Dihalogenverb. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\cdot 2\text{HX}$ (VI.) ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , J), die, jedoch unter gleichzeitiger B. fl. Beimengungen, auch entstehen, wenn man Athylnopinol mit Eisessig-Halogenwasserstoff behandelt. Dihydrochlorid, in Aussehen und Geruch dem Dipentendihydrochlorid sehr ähnlich, F. $63-64^\circ$; Dibromhydrat, F. $82-84^\circ$ (vorher sinternd); Dijodhydrat, ziemlich beständige Krystalle, F. $63-64^\circ$. Das Dichlorhydrat liefert bei Einw. von Anilin einen KW-stoff $\text{C}_{11}\text{H}_{18}$, also ein höheres homologes Dipenten VII., Kp. $201-202^\circ$, D_{18}^{18} $0,8545$, $n_D^{18} = 1,4802$, dem vielleicht etwas von den Isomeren der Terpinolenreihe beigemischt ist; er addiert in Eisessiglg. Brom unter B. eines festen Tetrabromids, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Br}_4$, Krystalle (aus Essigester), F. $124-125^\circ$, färbt sich mit Amylnitrit und HCl in Eisessiglg. sofort blaugrün und liefert ein ll., kristallisiertes Nitrosochlorid, das unter HCl -Abspaltung in ein Oxim übergeht, aus welchem sich beim Zerlegen mit SS . ein nach Carvon riechendes Öl, ein höheres Homologes dieses Ketons, abscheidet.

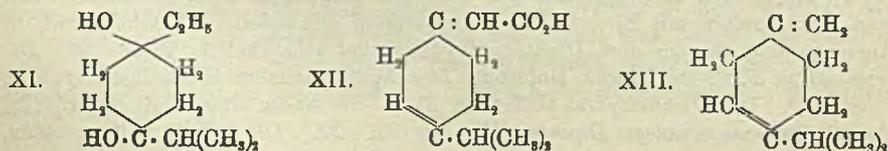
Der Aufbau noch höherer homologer tertiärer Alkohole aus dem Nopinon vollzieht sich, soweit bisher beobachtet, nicht mehr so glatt wie derjenige der Methyl- und Äthylverb.; so erhält man das *n*-Propylnopinol VIII. aus Nopinon, *n*-Propyljodid und Mg nach GRIGNARD nur in mangelhafter Ausbeute, während gleichzeitig, und zwar wohl infolge anormal verlaufender Zers. der intermediär entstehenden Organomagnesiumverb. reichlich Nopinol, $C_9H_{16}O$, entsteht. Der in der Hauptmenge bei 229–235° sd. Alkohol lieferte beim Schütteln mit verd. H_2SO_4 ein *Terpin*, das nach dem Ausschütteln mit Essigester nicht zum Erstarren zu bringen war, aber mit Eisessig-HCl ein gut krystallisierendes *Dichlorhydrat*, $C_{11}H_{18} \cdot 2HCl$, gab, dessen nähere Unters. noch aussteht.



III. Über Synthesen in der Terpinenreihe. In ganz ähnlicher Weise wie Nopinon setzt sich *Sabinaketon* IX. mit Methylmagnesiumjodid in äth. Lsg. zum *Methylsabinaketol* (*Sabinenhydrat*) X. um; der von nicht näher untersuchten fl. Anteilen befreite Alkohol $C_{10}H_{18}O$, F. 38–39°, Kp. 195–201° (geringe H_2O -Abspaltung), riecht terpineolartig, ist leicht flüchtig und gegen $KMnO_4$ ganz beständig. Mit Eisessig-HBr entsteht aus ihm sehr leicht Terpinendibromhydrat, F. 58–59°, beim Schütteln mit 5%ig. H_2SO_4 (auf 1 g Alkohol 500 ccm S.) geht er, wahrscheinlich unter intermediärer B. von Terpinenol-(1) (*A*⁴-Menthenol-1), in Terpinenterpin, F. 137°, über.

Aus Äthylmagnesiumjodid und Sabinaketon erhält man *Äthylsabinaketol*, $C_{11}H_{20}O$, das beim Schütteln mit verd. H_2SO_4 unter Wasseraddition in das *homologe Terpinenterpin* XI., F. 141–142°, übergeht, das dem Terpinenterpin außerordentlich ähnlich ist; bei langsamem Erhitzen sublimiert es in schneeweißen Blättchen, bei der Umsetzung mit Eisessig-HBr liefert es glatt das bei 88–89° schm. Dibromhydrat, $C_{11}H_{18} \cdot 2HBr$. Wird Äthylsabinaketol mit Eisessig-Halogenwasserstoffsäuren behandelt, so entstehen die höheren Homologen der entsprechenden Terpinenverb., das *Dihydrochlorid* $C_{11}H_{18} \cdot 2HCl$, glänzende Tafeln, F. 67–68°, das *Dibromhydrat* $C_{11}H_{18} \cdot 2HBr$, F. 88–89°, u. das *Dijodhydrat* $C_{11}H_{18} \cdot 2HI$, prismatische Krystalle (aus Methylalkohol), F. 89–90°.

Zur synthetischen Darst. eines Terpinens läßt man auf Sabinaketon in Benzollsg. in bekannter Weise Bromessigester bei Ggw. von Zink einwirken; aus dem zuerst entstehenden Oxyeter wird H_2O abgespalten, der ungesättigte Ester wird verseift und die freie S. isoliert. Diese ungesättigte Säure $C_9H_{14} : CH \cdot CO_2H$ (XII.) fällt



zunächst ölig aus, erstarrt aber nach der Dest. im Vakuum und schm. dann nach dem Abpressen auf Ton bei 47–48°; bei langsamer Dest. unter gewöhnlichem Drucke zerfällt sie in CO_2 und ein Terpen $C_{10}H_{18}$ mit zwei Äthylenbindungen, Kp. (hauptsächlich) 176°, D. 0,843, $n_D = 1,4773$. Daß dieser KW-stoff ein Terpinen ist, ergibt sich aus seinem Verhalten: er liefert nämlich mit Eisessig-HCl in ziemlich

guter Ausbeute Terpinendihydrochlorid und mit salpetriger S. entsteht aus ihm nach einiger Zeit Terpinennitrosit. Es ist also mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, daß man es hier mit dem β -Terpinen (Formel XIII.) zu tun hat; für die B. einer Methenverb. spricht einmal der Umstand, daß beim Zerfall von SS. mit semi-cyclischer Bindung vom Typus der Säure XII. bisher niemals eine Verlegung der Äthylenbindung in den Kern beobachtet worden ist; ferner die Tatsache, daß die für den KW-stoff gefundene Mol.-Refr. den berechneten Wert um 0,37 übersteigt. Da Methenverb. in Berührung mit SS. die Doppelbindung leicht in den Kern verlegen, so ist es verständlich und war auch zu erwarten, daß β -Terpinen mit salpetriger S. das vom α -Terpinen sich ableitende gewöhnliche Terpinennitrosit liefert. (LIEBIGS Ann. 357. 49—71. 3/11. [18/8.] Göttingen. Chem. Inst. der Univ.)

HELLE.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 89. Abhandlung. I. Über sauerstoffhaltige Derivate des Sylvestrens. Siehe das Ref. nach Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen S. 982.

II. Über die Synthese von Anethol aus Anisaldehyd und von Isosafrol aus Piperonal, mitbearbeitet von Edgar Evans. Wendet man bei Synthesen, denen die Rk. von REFORMATSKI u. SAIZEW — Wechselwrkg. halogenierter Säureester mit Aldehyden oder Ketonen bei Ggw. von Zn — zugrunde liegt, Bzl. als Verdünnungsmittel an, so wird dadurch nicht nur die Ausbeute, sondern auch die Reinheit des entstehenden Prod. günstig beeinflusst. Das zeigt sich auch bei folgenden Verss., den Synthesen von Anethol und Isosafrol.

1. Synthese von Anethol. Anisaldehyd (10 g) und α -Brompropionsäureäthylester (14 g), gel. in 40 ccm Bzl., liefern bei Ggw. von granuliertem Zn (5 g) den *Oxyester*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Kp_{13} . 235—245°, der bei 2-stdg. Erhitzen mit der doppelten Menge KHSO_4 auf 150° unter H_2O -Abspaltung in den ungesättigten Ester, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Kp_{35} . hauptsächlich 170—180°, übergeht; beim Verseifen erhält man daraus die schon von PERKIN SEN. dargestellte *Anisyl- α -methylacrylsäure*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Krystalle (aus Aceton), F. 157°, die bei langsamer Dest. zu etwa 50% in CO_2 und Anethol zerfällt.

2. Synthese des Isosafrols. In analoger Weise reagieren Piperonal (18 g) u. α -Brompropionsäureäthylester, in der vierfachen Menge Bzl. gel., bei Ggw. von Zn (8 g); wird das Reaktionsprod. mit KHSO_4 erwärmt und dann verseift, so erhält man *Piperonyl- α -methylacrylsäure*, $\text{CH}_3\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, swl. in Aceton, Methylalkohol und Essigester, die beim Überhitzen unter CO_2 -Verlust Isosafrol liefert.

III. Über das Vorkommen von Sabinen im Ceylon-Cardamomenöl und im Majoranöl. Vf. hat inzwischen die Erfahrung gemacht, daß die Überführung von Sabinen in den kristallisierten Glykol sich nicht für den Nachweis dieses KW-stoffs eignet, wenn er nicht ziemlich rein vorliegt; leichter ist es, das Sabinen, auch wenn es noch andere KW-stoffe enthält, durch Oxydation mit KMnO_4 bei 0° in Sabinensäure, F. 56—57°, überzuführen u. dadurch nachzuweisen. Auf diese Weise gelang es, festzustellen, daß in den entsprechenden Fraktionen des Ceylon-Cardamomen- und Majoranöls tatsächlich Sabinen enthalten ist.

Wahrscheinlich ist der in beiden Ölen längst nachgewiesene Terpinengehalt auf Umwandlung von Sabinen in Terpinen zurückzuführen.

IV. Über isomere Camphene und eine neue Camphencamphersäure, mitbearbeitet von Paul Gutmann. Früher war man der Ansicht, daß künstliches, aus Pinen oder Borneol darstellbares Camphen und der natürlich in einigen äth. Ölen vorkommende KW-stoff einheitliche, miteinander identische Körper seien. Durch die Unters. von MOYCHO u. ZIENKOWSKI (LIEBIGS Ann. 340. 17; C. 1905.

II. 550) ist aber der Nachweis erbracht worden, daß das künstliche Camphen ein Gemisch verschiedener KW-stoffe ist; vom natürlichen Camphen findet man nur angegeben, daß sein F. niedriger liege, als der des künstlichen KW-stoffs, so daß die Frage, ob in ihm ein besonderer KW-stoff vorliegt, noch zu entscheiden war.

Oxydiert man natürliches, aus sibirischem Fichtennadelöl gewonnenes Camphen zur Beseitigung leicht angreifbarer Anteile mit alkal. KMnO_4 -Lsg., so scheidet der mit Wasserdampf übertriebene Rückstand beim Abkühlen festes Camphen aus, das abgesaugt und durch Dest., sowie fraktioniertes Ausfrieren gereinigt wird. Ein so erhaltenes Präparat hatte Kp. $160-161^\circ$, D_{40}^{20} 0,8555, $[\alpha]_D^{20} = -84,9^\circ$ (in Ä.; $p = 11,36\%$, $t = 18^\circ$), n_D^{40} 1,46207; Mol.-Refr. = 43,71, ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ 43,53. Bei der Oxydation dieses KW-stoffs mit KMnO_4 unter den von G. WAGNER angegebenen Bedingungen entsteht neben sehr kleinen Mengen eines Glykols und einer ein wl. Na-Salz liefernden S. eine mit der Camphencamphersäure isomere Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$, Nadeln oder Blättchen, F. 142° , ll. in A. und w. Bzl., schwerer l. in Ä. u. Chlf., swl. in k., leichter l. in sd. W.; $[\alpha]_D^{20} = -1,166^\circ$ (in A.; $p = 20,85\%$, $t = 16^\circ$). *Diamid*, Nadeln (aus h. W.), F. 197° ; *Dianilid*, F. 218° , unl. in W., swl. in A. Das mittels Acetylchlorid in Chloroformlsg. dargestellte, sirupöse Anhydrid gibt mit Anilin eine bisher noch nicht gut charakterisierte Anilsäure. Bei der Dest. des Ca-Salzes der S. konnte ein Keton nicht erhalten werden. Das Ergebnis der Oxydation spricht nicht gerade für das Vorhandensein einer semicyclischen Doppelbindung; im übrigen liefert der KW-stoff bei der BERTRAMSCHEN Rk. Isoborneol, sein festes Chlorhydrat gibt bei Einw. von Anilin Camphen vom F. 51° , und beim Bromieren entsteht aus ihm ein bei 89° schm. *Dibromid*. Das natürliche Camphen ist also augenscheinlich eine physikalisch isomere Modifikation desjenigen künstlichen Camphens, das zu Camphencamphersäure oxydiert wird.

Auch das aus Citronellöl-Vorlauf isolierte Camphen liefert bei der Oxydation mit KMnO_4 die bei 142° schm. S.

Aus reinem Bornylamin erhält man bei der Umsetzung mit NaNO_2 in essigsaurer Lsg. ein stark optisch-aktives Camphen, F. 50° , Kp. $160-161^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +103,89^\circ$, das bei der Oxydation ebenfalls eine S. vom F. $141-142^\circ$ liefert; doch scheint diese mit der vorher erwähnten nicht identisch zu sein, da ein Gemisch beider Schmelzpunktdepression zeigt. (LIEBIGS Ann. 357. 72-84. 3/11. [18/8.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

HELLE.

Thomas Martin Lowry und Egbert Hochey Magson, Studien über dynamische Isomerie. Teil VI. *Der Einfluß von Verunreinigungen auf die Mutarotation des Nitrocamphers.* Die *Geschwindigkeit der Mutarotation des Nitrocamphers* wurde in verschiedenen Lösungsmitteln in Ggw. verschiedener zugesetzter Verunreinigungen gemessen. Im Gegensatz zur Glucose (Journ. Chem. Soc. London 83. 1314; C. 1904. I. 87) kann beim Nitrocampher, in Chlf. gel., durch Zusatz kleiner Mengen S. die Mutarotation gehemmt werden, was eine Bestätigung der früher ausgesprochenen Ansicht ist, daß beim Nitrocampher die Mutarotation in Chlf. oder Bzl. durch die Anwesenheit alkal. Verunreinigungen bedingt ist. (Journ. Chem. Soc. London 75. 211; C. 99. I. 1078.) Natriumäthylat bewirkt in einer alkoh. Lsg. des Nitrocamphers eine sehr ähnliche Beschleunigung wie KOH in einer wss. Lsg. von Glucose. Außerordentliche Wrkgg. wurden durch Zusatz von Piperidin zu Lsgg. des Nitrocamphers erzielt: in Ggw. von $\frac{1}{1000}$ -n. Piperidin wurde keine Mutarotation beobachtet, durch $\frac{1}{10000}$ -n. Piperidin wurde sie in 5 Min. beendet, durch $\frac{1}{100000}$ -n. in 1 Stde., durch $\frac{1}{1000000}$ -n. in ca. 10 Stdn., während in Ggw. von $\frac{1}{10000000}$ -n. Piperidin die Beschleunigung von derselben Größenordnung ist wie unter dem Einfluß der geringen Verunreinigungen reiner Präparate. (Proceedings Chem.

Soc. 23. 193—94. 13/7. Ausführliches Referat nach Journ. Chem. Soc. London
später.) FRANZ.

Physiologische Chemie.

Ernst Schmidt, *Altes und Neues aus der Alkaloidchemie*. Vf. behandelt die Frage nach *Entstehung der Alkaloide in dem pflanzlichen Organismus*, die Bedeutung dieser Basen für die Pflanze und die Synthese der Alkaloide und deren Wert für die pharmazeutische Praxis nach dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft. (Apoth.-Ztg. 22. 911—16. 23/10. Vortrag am 4/11. auf der 36. Hauptvers. des Deutschen Apoth.-Ver. in Eisenach.) BUSCH.

Hans Sachs, *Die Hämolytine und die cytotoxischen Sera. Ein Rückblick auf neuere Ergebnisse der Immunitätsforschung*. Den wesentlichen Gegenstand der Ausführungen bilden die *hämolytischen Wirkungen des Bluteserums*, welche zugleich als das Prototyp der durch Cytotoxine bedingten Immunitätserscheinungen gelten können. Daneben werden noch andersartige Hämolytine, insoweit sie zu den hämolytischen Stoffen des Bluteserums Beziehung haben, im Zusammenhang mit diesen besprochen. — Die Anordnung des Materials ist in der Weise vorgenommen, daß zuerst die *komplexe Konstitution der Hämolytine*, dann die immunisatorische Erzeugung derselben behandelt wird; es folgt eine Darlegung über Rezeptoren und Spezifität. Die nächsten Kapitel besprechen den Mechanismus der Hämolytine-wrkg. (Ambozeptoren): a) Bindung des Ambozeptors an die Zelle, b) die Beziehungen zwischen Rezeptor, Ambozeptor und Komplement, c) die hämolytische Wrkg. der Schlangengifte, und d) in einem Anhang die cytotropen Stoffe und Aggressine.

Bezüglich der *Komplemente* kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß die Frage nach dem Ursprung der Komplemente bis jetzt noch offen bleiben muß. Daß sie von Zellen stammen, sei es, daß sie von der lebenden Zelle sezerniert werden oder beim Zerfall entstehen, wird wohl allgemein zugegeben. Es kann nicht bestritten werden, daß die Leukocyten eine, vielleicht wesentliche Bildungsstätte der Komplemente darstellen, wiewohl anzunehmen ist, daß die Komplemente auch in anderen Zellgebieten des Organismus entstehen können.

Das folgende Kapitel beleuchtet den Stand der Forschung über *antihämolytische Wirkungen* durch n. Substanzen und durch antikomplementäre Einflüsse und die Antiambozeptorentheorie. Den Schluß bildet das Kapitel: Die Hämolytin- u. Cytotoxinforschung im Dienste praktischer Fragen. Hierbei wird auf die Verwendung der Antikörper für die klinische Diagnose und die Heranziehung der Komplementablenkung zur Differenzierung der Blutarten, und damit in Zusammenhang zur forensischen Diagnose hingewiesen. Dieses Verf. ist das empfindlichste zum Nachweise der Eiweißstoffe spezifisch verschiedenartiger Herkunft, und daher die beste Kontrolle und Ergänzung der Präzipitierungsmethode. WASSERMANN u. CITRON haben endlich die Anwendung der Komplementablenkung auf Fragen der Ernährungsphysiologie ausgedehnt. (LUBARSCH-OSTERTAGS Ergebnisse der allgem. Patholog. 11. 515—644. Frankfurt a/M. Inst. f. exper. Ther. — Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

H. Sachs u. J. Bauer, *Über das Zusammenwirken mehrerer Ambozeptoren bei der Hämolyse und ihre Beziehungen zu den Komplementen*. Entgegen der von BORDET u. GAY vertretenen Ansicht wirkt bei der Hämolyse des Meerschweinchenblutes durch aktives Pferdeserum u. inaktives Rinderserum nicht das Pferdeserum, sondern das Rinderserum als Ambozeptor. Das Meerschweinchenblut absorbiert das Komplement des Pferdeserums durch Vermittlung eines Pferdeambozeptors, für den das Pferdekomplement nicht dominant ist. Die von BORDET und GAY aufge-

stellte Theorie, nach welcher ein „Kolloid“ des Rinderserums als 3. Komponente bei der Cytotoxinwrkg. von den mit Ambozeptor und Komplement beladenen Blutzellen absorbiert wird und dieselben löst, ist unzutreffend. Es gelingt, dem Pferdeserum durch Behandeln mit Meerschweinchenblut bei 0° einen großen Teil des Ambozeptors zu entziehen, ohne den Komplementgehalt zu vermindern. Trotz des Ambozeptorverlustes hat das Pferdeserum die Fähigkeit bewahrt, im Verein mit Rinderserum hämolytisch zu wirken, und büßt davon nunmehr beim Digerieren mit Blut weniger ein, als natives Serum. Auch daraus ergibt sich, daß der die Hämolyse vermittelnde Ambozeptor im Rinderserum enthalten ist.

Der von BORDET und GAY festgestellte Befund, daß sich mit Ambozeptor beladenes (präpariertes) Rinderblut in einem Gemisch von aktivem Pferdeserum und inaktivem Rinderserum, aber nicht im Pferdeserum allein löst, wurde von Vff. bestätigt. Dagegen führen Vff. eine Reihe von Verss. an, aus denen geschlossen werden muß, daß die Deutung BORDETS u. GAYS, nach welcher das Rinderserum die bereits mit Pferdeserum präparierten Rinderblutzellen als „Kolloid“ löst und von ihnen gebunden wird, nicht richtig ist. (Arbb. aus dem Kgl. Inst. f. experim. Therap. zu Frankfurt a. M. 1907. Heft 3. 5—35. Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

Hans Sachs und Yutaka Teruchi, *Die Inaktivierung der Komplemente im salzfreien Medium*. H. BUCHNER hat nachgewiesen, daß die bakterizide Wrkg. des mit W. im Verhältnis 1 : 4, resp. 1 : 6 verdünnten und dadurch inaktivierten Serums durch Zusatz der entsprechenden Kochsalzmenge wieder hergestellt werden kann (Arch. f. Hyg. 19. 138). Vff. prüften diese bei der Unters. bakterizider Substanzen erhobenen Befunde an den Hämolytinen des Blutserums nach und fanden folgendes: Im salzarmen Medium (isotonischer Rohrzuckerlsg.) bewirkt Meerschweinchenserum eine mehr oder weniger ausgesprochene Hämolyse des Rinderblutes, die in NaCl-Lsg. ausbleibt. In Rohrzuckerlsg. tritt die Hämolyse des Rinderblutes durch ein komplexes Hämolytin (immunisatorisch gewonnener Ambozeptor + Komplement) aus. Dieses Ausbleiben in salzreicher Lsg. ist nicht durch das Fehlen der Ambozeptorwrkg., sondern durch eine Inaktivität des Komplements bewirkt. Prinzipiell zu trennen von dieser Inaktivität des Komplements ist die dauernde Zerstörung des Komplements, welche in salzreicher Lsg. stattfindet. Die Zerstörung bleibt aus: 1. bei niedriger Temperatur, 2. bei zu starker Verdünnung des Serums, 3. bei Verwendung älteren, bereits gelagerten Serums, 4. bei Verwendung frischen und 10 Min. lang auf 51° erhitzten Serums. Für die Zerstörbarkeit des Komplements ist daher außer der Salzarmut des Mediums die Beschaffenheit des Serums von Bedeutung. Der Vorgang erklärt sich durch die Ggw. eines fermentartig wirkenden Serumbestandteils, der nur in einer größeren Konzentration wirkt, und dessen Menge individuell sehr wechselt. Dieses Ferment zerstört die Komplemente nur in salzreicher Lsg. bzw. nur dann, wenn sie durch das salzarme Medium in eine angreifbare Modifikation umgewandelt worden sind. Bleibt die Wrkg. des Fermentes aus, so findet eine Rückbildung dieser Modifikation in das wirksame Komplement nach Besalzen der Lsg. statt. Große Ambozeptorenmengen scheinen das Komplement vor der Zerstörung im salzarmen Medium zu schützen. (Berl. klin. Wchschr. 44. No. 16, 17 u. 18. Frankfurt a. M. Inst. f. experim. Therap. Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

M. Neisser und H. Sachs, *Bemerkungen zu der Arbeit von Prof. Uhlenhuth über Komplementablenkung und Bluteiweißdifferenzierung*. Vff. widerlegen einige Einwände, die UHLENHUTH (Dtsch. med. Wochenschr. 32. Nr. 31) gegen die Komplementablenkungsrk. zum forensischen Blutnachweis erhoben hatte. Der wichtigste Einwand UHLENHUTHS bestand darin, daß in einem bestimmten Falle antihämo-

lytische Wrkkg., die nichtspezifisch waren, auftraten; und zwar zeigten allerhand Stoffe die Ablenkung der Hämolyse, wenn normales Kaninchenserum verwendet wurde, und einige Stoffe auch dann, wenn immunisatorisch erzeugte Hämolytine angewandt wurden. Vf. berufen sich zur Widerlegung dieses Einwandes auf ihre erste Mitteilung (Berl. klin. Wchschr. 42. Nr. 44; 43. Nr. 3; C. 1906. I. 407; II. 1631), worin sie darauf hinwiesen, daß die Resultate bei dem Nachweis mittels Hämolyse durch die Ggw. nichtspezifischer hemmender Stoffe in den zur Unters. gelangenden Objekten eine Trübung erfahren könnten. Ein Irrtum ist aber ausgeschlossen, wenn man eine Kontrolle mit der gekochten zu untersuchenden Lsg. anstellt, da die hemmende Wrkkg. des Menschenserums durch Kochen aufgehoben wird. Die Ablenkung kann zur Deutung des Vers. nur verwertet werden, wenn alle Kontrollen sinngemäß ausfallen. (Dtsch. med. Wochenschr. 33. Nr. 39. Frankfurt a. M. K. Inst. f. experim. Therapie.)

PROSKAUER.

J. Bauer, *Über die Spezifität der biologischen Eiweißdifferenzierung*. Die vom Vf. angestellten Unterss. stellen die Fortsetzung zur Arbeit von RICKMANN vor (vgl. nachstehendes Referat) und sollten prüfen, ob die von demselben beobachtete Überlegenheit der Ablenkungsrk. in bezug auf die Spezifität allgemeiner anzutreffen sei. Die Verss. beziehen sich auf Antisera gegen Pferde-, Schweine-, Rinder- und Menschenserum. Sie zeigten, daß das Ablenkungsverf. vor der Präzipitationsrk. den Vorzug der größeren Spezifität besitzt. Das erstere erlaubt außerdem, die Eiweißdifferenzierung empfindlicher u. sinnfälliger zu gestalten. (Arbb. a. d. K. Inst. f. experim. Therapie zu Frankfurt a. M. 1907. Heft 3. 71—82.)

PROSKAUER.

W. Rickmann, *Beitrag zur biologischen Eiweißdifferenzierung*. Vf. hat die beiden Verff. zur Eiweißdifferenzierung — das Präcipitierungsverf. von UHLENHUTH-WASSERMANN mit dem Komplementablenkungsverf. von NEISSER u. SACHS — verglichen. Das zur Anwendung gelangende System ist die Kombination: „Rinderblut — inaktives, vom Kaninchen gewonnenes Immunsrum für Rinderbut (Ambozeptor) — aktives Meerschweinchen serum (Komplement)“. Das untersuchte, auf Menschen serum wirkende Antiserum gestattet beim Ablenkungsverf. in absolut spezifischer Weise Menschen- und Schweineeiweiß zu differenzieren. Selbst ein 10000-faches Multiplum derjenigen Menge, in welcher Menschenserum noch nachweisbar ist, gibt bei Verwendung von Schweineserum nicht die geringste Rk. Das benutzte Antiserum reagierte bei der Präcipitierungsmethode auch mit Schweineserum. Es handelt sich um eine der heterologen Rkk., die, wie bekannt, nicht nur das Eiweiß verwandter Tierarten betreffen, sondern sich oft auf die gesamte Säugetierreihe erstrecken, wie es besonders die Unterss. NUTTALLS gelehrt haben. Die Menge des Schweineserums, welche mit dem Antiserum eben noch reagiert, war bei den Verss. 100 mal so groß, als die entsprechende Menge Menschenserum, u. man kann daher die Spezifitätsbreite des Antiserums gegenüber den beiden Serumarten mit 1:100 bezeichnen. Im Gegensatz dazu konnte bei Anstellung der Ablenkungsrk. eine Spezifitätsbreite von mindestens 1:10000 ermittelt werden. Vf. empfiehlt das Ablenkungsverf. neben der Präcipitierungsmethode in allen Fällen, in denen es sich um die Unterscheidung von Eiweißarten verschiedener Provenienz handelt, so auch für die veterinär-polizeiliche Kontrolle der verschiedenen Fleischnahrungsmittel. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 17. Nr. 6; Arbb. a. d. Kgl. Inst. f. experim. Therapie zu Frankfurt a/M. 1907. Heft 3. 63—86.)

PROSKAUER.

H. Sachs u. J. Bauer, *Über die Differenzierung des Eiweißes in Gemischen verschiedener Eiweißarten*. Die Unterss. von BAUER u. RICKMANN (vgl. vorstehende Referate) lassen schließen, daß bei der größeren Spezifität der Wrkkg., welche man

bei der Ablenkungsmethode zur Differenzierung der Eiweißarten erreichen kann, auch die Grenzen für diese Differenzierung in Eiweißgemischen erheblich weitere sein dürften, als bei der Präzipitationsmethode nach WASSERMANN-UHLENHUTH. Vf. konnten in der Tat nachweisen, daß es auch in einem Gemisch, welches 100 mal so viel Schweineserum als Menschenserum enthält, durch die Methode der Ablenkung gelingt, das Menscheneiweiß mit Sicherheit u. in sinnfälliger Weise zum Nachweise zu bringen, während das Ergebnis der Präcipitnrk. nicht eindeutig war. Ebenso ließen sich Beimengungen von Pferdeserum zum Rinder- oder Schweineserum im Verhältnisse von 1:50 durch das Komplementablenkungsverf. erheblich exakter feststellen, als mittels der Präcipitation. Ferner wurde nachgewiesen, daß auch bei Verwendung einer möglichst geringen Antiserummengende die Präcipitation den nur quantitativen Charakter der Spezifität nicht verliert und es nicht gestattet, in einem Gemisch, welches, wie das bei den Verss. angewandte, 100 mal soviel Pferdeserum als Schweineserum enthielt, letzteres zu differenzieren. Bei dem Komplementablenkungsverf. gelingt jedoch unter ganz gleichen Bedingungen der Nachweis des Schweineserums in eindeutiger Weise.

Daraus hat man zu folgern, daß der Nachweis von Eiweißbeimengungen in Lsgg. einer anderen Eiweißart mittels Präcipitation auf große Schwierigkeiten stoßen, wenn nicht überhaupt unmöglich sein kann, daß dagegen das Komplementablenkungsverf. auch in diesem Falle erfolgreich zum Ziele führt. Die letztere Methode ist daher für die Differenzierung des weniger konzentrierten Eiweißes in Gemischen verschiedener Eiweißarten von ganz besonderer Bedeutung. (Arbb. a. d. Kgl. Inst. f. experim. Therap. zu Frankfurt a. M. 1907. Hft. 3. 85—94. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Hans Sachs, *Antigene tierischen Ursprungs*. Vf. bespricht solche Stoffe tierischen Ursprungs, welche bei Einführung in den fremdartigen Organismus zu einer Antikörperbildung irgend welcher Art Anlaß geben, also Antigene sind. Dieselben kann man in zwei große Gruppen einteilen, von denen die eine dadurch charakterisiert ist, daß solche Antikörper auslösende Agenzien umfaßt, die gleichzeitig noch eine deletäre Wrkg. auf ein empfindliches Substrat ausüben. Es gehören dazu also alle diejenigen Antigene, denen außer der haptophoren Gruppe noch eine ergophore Funktionsgruppe zukommt, durch welche sie befähigt werden, im Reagensglas oder im Tierkörper charakterisierte, sichtbare Wrkgg. zu entfalten. Aber auch die Fermente, deren antigener Charakter wenigstens bei einem Teil ihrer Vertreter erwiesen ist, dürften in diese Klasse einzureihen sein. — Die zweite Gruppe von Antigenen betrifft Substanzen, von denen man keinerlei Giftwrkg. vom Toxin- oder Fermentcharakter kennt. Es sind diejenigen Amboceptorenträger, deren Antikörper als Amboceptoren, Agglutinine, Präzipitine bekannt sind, also die Zellen und die in den Körpersäften gel. Eiweißkörper tierischer Herkunft.

Von den tierischen Toxinen der ersten Gruppe werden besprochen die tierischen Toxine, die als hämolytische Gifte wirken, wie Krötengift (Phrynolysin), Spinnengift (Arachnolysin, Karakutengift), Lecithin bildende Hämotoxine (Schlangengifte), ferner Skorpionengift, Bienengift, Tarachinugift. — Vf. behandelt die Wrkg. tierischer Toxine in vivo u. in einem Anhang die Fermente u. Antifermente.

Zur zweiten Gruppe gehören die tierischen Zellen, unter denen die roten Blutkörperchen das Hauptinteresse beanspruchen. Schließlich wird die über das tierische Eiweiß als Antigen vorliegende Literatur berichtet. (Handb. d. Technik und Methodik d. Immunitätsforschung 1907. 244—93. Frankf. a. M. Inst. f. exper. Therapie. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Dittler, *Über die chemische Reaktion der isolierten Froshhaut*. Die isolierten Netzhäute von vorher dunkel gehaltenen Fröschen nehmen in RINGERScher Lsg.

bei Belichtung schnell saure Rk. an, die als Wrkg. des Lichtes auf die Vorgänge in der Netzhaut gedeutet wird. Waren die Frösche vor der Netzhautisolierung im Hellen gehalten worden, so trat die saure Rk. ein wenig früher als im ersten Falle auf. Ob hier eine von vornherein bestehende höhere Acidität oder eine Nachwirkung der Belichtung vorliegt, blieb unentschieden. (PFLÜGERS Arch. der Physiol. 120. 44—50. 23/10. Leipzig. Physiolog. Inst. d. Univ.) LÖB.

S. P. Swart, *Über die Permeabilität künstlicher Lipoidmembrane für Profermente*. Vf. prüfte die Diffusionsfähigkeit der Profermente (Propepsin und Prochymosin) durch *Lecithin*-, durch *Cholesterinmembranen* und durch Membranen aus Lecithin-Cholesteringemengen. Bei der Lecithinhaut konnte eine größere Permeabilität für das Propepsin und eine geringere für das Prochymosin gefunden werden, bei den Lecithinmembranen waren in der umgebenden Fl. jedoch in sehr geringem Maße, beide Fermentwrkgg. nachweisbar. Bei den gemischten Membranen trat das Propepsin in eine Umgebung von 0,4% HCl, gleich wie eine physiologische Salzlsg. schneller hinaus, je mehr Lecithin und weniger Cholesterin die permeable Membran enthielt; ein entgegengesetztes Verhalten des Prochymosins ließ sich nicht sicher feststellen. (Biochem. Ztschr. 6. 358—65. 14/10. [12/9.] Amsterdam. Pathol. Lab. d. Univ.) ROMA.

Ernst Frey, *Die Hinderung der Wasserdiurese durch die Narkose. Ein Beitrag zur Lehre von der osmotischen Arbeit der Niere*. V. (Cf. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 112. 71; 115. 175. 204. 223; C. 1906. II. 1772.) Die Narkose hindert meist nach Verss. an Kaninchen u. Hunden das Eintreten einer Diurese mit Harnverdünnung unter die Konzentration des Blutes nach innerlichen Wassergaben, wobei es gleichgültig ist, ob man destilliertes W., Leitungswasser, Zuckerlsg. oder Bier per os, in die Peritonealhöhle, in den Dünndarm oder das Rektum gibt, ob man mit Urethan Chloralhydrat, Morphin oder Ä. narkotisiert, ob man die Resorption durch Blutentziehung beschleunigt, ob die Nerven der Niere intakt sind oder nicht, ob man die Nierentätigkeit durch Salicylsäure oder Phlorrhizin anregt. Man muß eine Salzdiurese, die durch die Narkose unbeeinflusst bleibt, und eine Wasserdiurese, die durch die Narkose behindert wird, unterscheiden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 120. 66—92. 23/10. Jena. Pharmakol. Inst. d. Univ.) LÖB.

Ernst Frey, *Was gibt bei gleichzeitiger Salz- und Wasserzufuhr den Reiz zur Diurese ab? Ein Beitrag zur Lehre von der osmotischen Arbeit der Niere*. VI. Vf. kommt auf Grund umfangreicher Verss. im wesentlichen zu folgenden Feststellungen. 1. Nach einem Einlauf von 0,9%ig. NaCl-Lsg. tritt Vermehrung des Harns auf; sein osmotischer Druck sinkt schnell bis zu dem des Blutes, kommt aber auch bei sehr starken Diuresen nicht unter die Konzentration des Blutes. — 2. Gibt man einem Tier erst eine konz. NaCl-Lsg., dann eine blutisotonische Lsg. in die Vene ein, und zwar so, daß gleiche Mengen NaCl in gleicher Zeit einfließen, so sind beide Diuresen gleich groß. — 3. Der Ureterendruck erreicht die Höhe des Blutdruckes in der Niere, sobald der Harn so konz. ist wie das Blut. — 4. Den Reiz für den Eintritt der Salzdiurese gibt die Menge NaCl ab, die dem Tier gegeben wird; die eingeflossenen Mengen W. wirken nicht als Reiz, sondern nur als Material. Nur in hypotonischen Lsgg. wirkt das W. als solches reizend auf die Niere und veranlaßt die Absonderung eines dem Blute gegenüber verd. Urins. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 120. 93—116. 23/10. Jena. Pharmakol. Inst. d. Univ.) LÖB.

E. Impens, *Über die percutane Resorption einiger Ester der Salicylsäure* Vf. stellt den Zusammenhang zwischen physikalischen u. chemischen Eigenschaften der

therapeutisch wichtigen Salicylderivate Gaultheriaöl (Methylsalicylat), Ulmaren (Amylsalicylat), Mesotan (Methoxymethylsalicylat) und Glykolmonosalicylat mit ihrer Resorbierbarkeit durch die Haut fest. Er untersucht die Löslichkeit in Olivenöl und W., die Verseifung durch W. und Alkalien, die innere Reibung, die Capillarität, die Flüchtigkeit, die Reizwrkg. und die Resorption quantitativ, letztere aus der in den Harn übergegangenen Menge Salicylsäure, bezw. Salicylursäure nach FREYER durch das Brombindungsvermögen der in eine Ä.-Pae.-Mischung übergegangenen Harnbestandteile. Es zeigt sich, daß die Resorbierbarkeit mit der Wasserlöslichkeit, der Schwerlöslichkeit in Olivenöl u. der Alkalisaltbarkeit wächst. Auch die Reizwrkg. ist ein wichtiger Faktor, der die Resorption meist befördert. Von den eingeriebenen Substanzen wurde resorbiert bei Amylsalicylat ca. 2,6%, Methylsalicylat ca. 9,4%, Mesotan ca. 8%, Glykolmonosalicylat ca. 15,9%, nach Verdünnung mit A. ca. 20%. Weitere Daten sind die folgenden:

	Löslichkeit in Olivenöl bei 22°	Löslichkeit in W. bei 22°	Durch 1%ig. Sodalsg. in 1 Std. verseift	Aus- flußzeit bei 17°	Flüchtigkeit bei 37° mit 10 l Luft
Methylsalicylat . .	mischbar	0,0725 %	2,2 %	5 Min. 2 Sek.	0,0205 g
Amylsalicylat . .	„	0,0039 „	0,27 „	10 „ 40 „	0,0110 „
Mesotan	„	0,0913 „	4,7 „	11 „ 18 „	0,0069 „
Glykolmonosalicylat	ca. 16%	0,968 „	4,7 „	4 Std. 30 „	0,00066 „

Danach bietet das *Glykolmonosalicylat (Spirosal)*, das auf der Haut keine Reizerscheinungen hervorruft, die meisten Vorzüge für therapeutische Verwendung. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 120. 1—18. 23—30. Elberfeld.) LÖB.

Wolfgang Ostwald, *Über die Beziehungen zwischen Adsorption und Giftigkeit von Salzlösungen für Süßwassertiere (Gammarus)*. Vf. kommt durch seine Verss. zu folgenden Schlüssen. Es wird festgestellt, daß die Kurven, welche die Abhängigkeit der Giftwirkungen verschiedener Salzlgg. auf Süßwasseramphibien darstellen, Ähnlichkeit mit den Kurven besitzen, welche die Adsorption in verschieden konz. Lsgg. durch adsorbierende Körper veranschaulichen. Da ferner Eiweißkörper lockere Verb. mit Salzen oder ihren Ionen eingehen können, u. osmotische Wrkgg. nach des Vf. früheren Verss. ausgeschlossen sind, so werden die Vergiftungen der mit Salzlgg. behandelten Organismen durch *Adsorption der Salze seitens der Eiweißstoffe der Gewebe* zu erklären versucht. Setzt man statt der Adsorptionsformel $a = k \cdot c^m$ (a = pro Gewichtseinheit adsorbierte Menge, c = Konzentration der Lsg., k u. m = Konstanten) $tc^m = k_1$ (t = Lebensdauer der Organismen), wobei die Giftigkeit = $\frac{1}{\text{Lebenszeit}}$ der adsorbierten Menge a proportional angenommen wird, so herrscht zwischen Beobachtung u. dem nach letzterer Formel berechneten Werten gute Übereinstimmung. Es werden *Natriumchlorid*- u. *Rohrzuckerlsgg.* in wechselnden Konzentrationen untersucht. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 120. 19—30. 23/10. Leipzig. Zoolog. Inst. d. Univ.) LÖB.

Medizinische Chemie.

Martin H. Fischer und Gertrude Moore, *Über Glucosurie und die normale Ausscheidung von Kohlehydraten*. Nach Zuckerstich tritt bei Kaninchen keine Zuckerausscheidung in den Darm auf, auch dann nicht, wenn Traubenzucker oder Rohrzucker intravenös eingeführt werden. Gleichzeitige subcutane Einspritzungen von Morphin bewirken gleichfalls keine Zuckerausscheidung in das Darmlumen, da-

gegen tritt eine solche ein, wenn gleichzeitig mit dem Zuckerstich intravenös Kochsalz eingespritzt wird. Das Kochsalz scheint die Darmzellen, die sonst nur die Aufnahme von Zucker bewirken, so zu beeinflussen, daß sie in umgekehrter Richtung für Zucker durchlässig werden. (Amer. Journ. Physiol. 19. 314—27. 1/8. Frank B. Yoakum Lab. by the Oakland School of Med.) ABDERHALDEN.

J. J. R. Macleod, *Experimentelle Glucosurie*. — I. Das Vorkommen von zu- und abführenden Nervenfasern, welche den Gehalt des Blutes an Zucker in bestimmten Grenzen halten. Reizung der zentralen Vagusreste bewirkt, wenn beide Vagi durchschnitten sind, Hyperglucämie, wenn nicht der Asphyxie vorgebeugt wird. Wird zugleich Sauerstoff zugeführt, oder wird Atmung eingeschaltet, dann bildet die Hypoglucämie aus. Unter gleichen Bedingungen ist auch die Reizung des Rückenmarkes ohne Erfolg. Reizung der peripheren Enden des Splanchnicus major hat, wenn beide Splanchnici durchschnitten sind, keinen Einfluß. Ohne Durchschneidung dieser Nerven tritt nach Reizung des linken Splanchnicus Hyperglucämie auf. Somit können nur im Splanchnicus major glykogenolytische Fasern mit Sicherheit nachgewiesen werden. (Amer. Journ. Physiol. 19. 388—407. 1/8. Ohio. Cleveland. Physiol. Lab. Western Reserve Univ.) ABDERHALDEN.

K. Glaessner u. E. P. Pick, *Über Phlorrhizindiabetes*. Nach den Verss. der Vff. scheint es, daß neben dem Serum, das geringe Wrkg. entfaltet, eine Reihe von Aminosäuren die Zuckerausfuhr beim Phlorrhizindiabetes zu steigern imstande ist. Es wirken Alanin, Glykokoll, Asparagin fast gleich stark, etwas schwächer Glutaminsäure u. Leucin. Milchsaures Na hat geringe Wrkg. Ganz fehlt sie bei Acetamid und harntreibenden Mitteln, wie Coffein u. Chloralhydrat. Die Wrkg. ist zum Teil auf die N-freien Gruppen zurückzuführen, wie der Vers. mit Milchsäure beweist; jedenfalls ist die Stellung der Aminogruppe von Wichtigkeit, wie aus dem Vers. mit Acetamid hervorgeht. Daß es nicht bloß harntreibende Wrkkg. sind, erscheint durch den diuretischen Vers. bewiesen. Weiter ergab sich, daß beim normalen Tier das Phlorrhizin, bezw. sein wirksamer Bestandteil im Blute und in den Organen nachweisbar ist, selbst wenn man den Tieren (Kaninchen) das Gift in kleinen Mengen beibringt, daß es somit unverändert zur Niere gelangt. Dagegen entzieht sich bei nephrektomierten Tieren das Phlorrhizin in Gaben bis zu 3 g im Blute und in der Leber physiologisch u. chemisch dem Nachweis. Es geht daraus hervor, daß die Niere für das Intaktbleiben des Phlorrhizins, bezw. seines giftigen Bestandteils notwendig erscheint. Welche Rolle dabei die Niere spielt, ist vorläufig unentschieden. Die Methodik der Verss. ist im Original einzusehen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 473—89. Oktober. Wien. Serotherapeutisches Inst. und patholog.-chem. Lab. der Krankenanstalt Rudolfstiftung.) LÖB.

Mineralogische und geologische Chemie.

Otto Hönigschmid, *Über künstlichen Korund*. Nach KÜHNE (DRP. 147871; C. 1904. I. 64) erhält man Silicium u. Bor in kristallinischer Form dadurch, daß man O-haltige Verbb. des Si oder B durch Al in Ggw. von S ohne äußere Wärmezufuhr reduziert. Nach HOLLEMAN u. SLIJPER (Rec. trav. chim. Pays-Bas 23. 281; C. 1905. I. 10) erhält man so Si in sehr reinem Zustand. Die Nachprüfung des Vfs. in bezug auf Bor hatte das Resultat, daß die KÜHNESche Methode neben beträchtlichen Mengen an amorphem Bor als Hauptprod. der Rk. *kristallisierte Tonerde*, d. h. *künstlichen Korund*, als Nebenprod. geringe Mengen von kristallisierten Aluminiumboriden liefert. Keineswegs entsteht aber, wie es die Patentbeschreibung

besagt, Bor in kristallinischer Form. Bei der Rk. wird die verwendete Borverb. durch Al zu B reduziert, wobei Al_2O_3 entsteht, das sich im gleichzeitig entstehenden Aluminiumsulfid auflöst (vgl. auch HOUDARD, S. 19. 285 u. 578) u. dann beim Erkalten der Schmelze kristallisiert. Der künstliche Korund entsteht auch dann, wenn irgend ein Metalloxyd mittels Al in Ggw. von S reduziert wird; für seine B. ist die Ggw. von Borverb. nicht wesentlich. — Zur Gewinnung bringt man ein Gemisch von 100 g geschmolzenem u. pulverisiertem Borax, 100 g Aluminiumgries und 125 g S-Blumen mittels eines Zündgemisches (BaO_3 und Mg-Pulver, 5:1) zur Entzündung, behandelt die Schmelze nach dem Erkalten mit verd. NH_3 und entfernt $Al(OH)_3$ mit k. verd. HCl. — Die Krystalle (gepulvert nahezu weiß) sind gegen anorganische SS., gegen HNO_3 -HF u. höchst konz. Alkalilsgg., auch gegen Cl bei heller Rotglut, indifferent, schmelzendes NaOH und Soda-Salpeter wirken bei Rotglut sehr langsam, nur geschmolzenes $KHSO_4$ zers. leicht. Die mkr. Kryställchen zeigen (nach A. GAREISS) die Kombination eines Rhomboeders mit der Basis und sind bald isometrisch, bald tafelig ausgebildet; sie ritzen Topas leicht. D_{34} , 3,95. (Monatshefte f. Chemie 28. 1107—12. August. 25/9. [11/7.*] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.)

BLOCH.

Konstantin Anton Ktenas, *Die Einlagerungen im kristallinen Gebirge der Cycladen auf Syra und Sifnos*. Die Arbeit behandelt folgende Gesteine: Saussuritgabbro, Saussuritgabbroschiefer, Jadeitit, Epidot-Zoisit-Glaukophanite, bez. -schiefer, Granatamphibolite, Glaukophanschiefer, Serpentschiefer, Chlorittalkschiefer (Topfstein). Zunächst werden die einzelnen Gemengteile beschrieben, dann wird unter Beifügung von Pauschanalysen der petrograph. Habitus geschildert. Geologisch bestehen beide Inseln aus Kalksteinlagern u. Phyllitgneisen, wclch letztere bisweilen Glaukophan, lokal auch Chlorit führen. In diesen Komplex schieben sich unabhängig von der Glaukophanführung der Phyllitgneise kleine Zwischenlager von den oben angeführten Gesteinen auf Sifnos in einem, auf Syra in mehreren Horizonten. Genetisch charakterisieren sich die Gneise und Kalksteine als echte Sedimente, die Einlagerungen als Erstarrungsgesteine. Dabei zeigt sich der *Jadeit* als ursprüngliches Mineral, der *Glaukophan* in den Saussuritgabbros entschieden als direktes Umwandlungsmineral; doch ist letzterer nicht auf die Erstarrungsgesteine beschränkt, sondern tritt spärlich auch in echten Sedimenten auf. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 26. 257—320. Leipzig.)

ETZOLD.

K. Dalmer, *Über ein neues Unterscheidungsmerkmal zwischen Granit und Gneis*. Vf. zeigt an Analysen, daß der Biotit des Eibenstocker Granits einen gleichartigen chemischen Charakter aufweist, während die Biotite aus dem Freiburger Normalgneis ganz beträchtlich variieren, und glaubt, darauf hindeuten zu dürfen, daß in der ähnlichen oder schwankenden Zus. der Biotite vielleicht ein Unterschied zwischen Granit und Gneis gefunden werden könnte. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1907. 613—15. 15/10. Jena.)

HAZARD.

F. Cornu und C. Schuster, *Zur Kenntnis der Verwitterung des Natroliths in Phonolithen*. Die Zeolithe der Phonolithe verwittern rascher als die Feldspäte, können also nicht normale Verwitterungsprodd. der letzteren sein. Sie werden zu tonartigen, isotropen Substanzen, die mitunter noch die Farbe des Ursprungsminerals erkennen lassen. Diese Produkte besitzen, wie die Analysen zeigen, keine stöchiometrische Zus. Gegenüber dem Ursprungsmaterial zeigt sich Austritt von Na_2O , Aufnahme von CaO , MgO , K_2O und namentlich H_2O . Ist $SiO_2 : Al_2O_3$ im Natrolith gleich 3:1, so ist es im Umwandlungsprod. größer als 2:1. Dieser Al_2O_3 -Überschuß ist nicht vorhanden in Gestalt von Hydroxyden (Hydrargillit oder

Diaspor), wenigstens konnte deren Ggw. auf optischem Wege nicht konstatiert werden, es liegen also wohl feste Lsgg. von Tonerdehydraten in wasserhaltigem Aluminiumsilicate vor. Diese wasserhaltigen Tonerdesilicate nehmen *Anilinfarbstoffe* so stark auf, daß konz. Fuchsinlg. bei zweimaligem Aufgusse fast vollständig entfärbt wird. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 26. 321—26. Leoben-Wien.)

ETZOLD.

H. Stremme und F. Späte, *Die Verwitterung der brennbaren organogenen Gesteine (Kaustobiolithe)*. Vff. gelangen zu dem Resultat, daß bei der Verwitterung der Kaustobiolithe Sauerstoff in die Zus. der organischen Substanz dieser Gesteine eintritt und sich dabei das zahlenmäßige Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff nicht wesentlich ändert. Ob Gasabspaltung stattfindet, bleibt dahingestellt. Für Humus- und Harzkohlen lagen auf dieses Ergebnis führende Analysen bereits vor, neu angestellt wurden solche mit Sapropelgesteinen u. zwar: 1. dem cambrischen Tonschiefer von Popowka bei Petersburg (20,12% organ. Subst.), 2. dem gleichfalls cambrischen Dictyonemaschiefer von Baltischport in Esthland (23,13% organ. Subst.), 3. dem permischen Brandschiefer von Weißig bei Dresden (8,82% organ. Subst.) u. 4. dem miocänen Menilitschiefer aus Galizien (31,24% organ. Subst.). Die Analysen geben den Gehalt von 100 Teilen der organischen Substanz an. In 1. u. 2. waren mehr als 80, in 3. etwa 80, in 4. aber 65% C zu erwarten, für den wesentlich niedrigeren Befund geben weder das abweichende Verhalten der chitinigen Substanz, noch der Umstand, daß Tone und Mergel selbst bei 100° über P₂O₅ noch 2—5% H₂O zurückhalten, eine genügende Erklärung, vielmehr wird eine solche dadurch geboten, daß die Stücke bis 30 Jahre in Sammlungen gelegen hatten, also verwittert waren:

	1.	2.	3.	4.
C	63,62	59,2	47,50	47,24
H	5,17	6,49	6,92	7,11
N	2,73	2,81	9,75	2,30.

(Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1841—44. 25/10. Berlin.)

ETZOLD.

B. Zaloziecki u. Joachim Hausmann, *Studien über die chemische Zusammensetzung galizischer Erdöle*. Die untersuchten 13 Sorten galizischen *Petroleums* verschiedener Herkunft enthalten sämtlich in ihren bis 150° siedenden Fraktionen beträchtliche Mengen, eine bis 22%, aromatische KW-stoffe (Benzol, Toluol, Xylol). Die Abtrennung erfolgte in einigen Fällen durch Sulfurierung, in den meisten durch Nitrierung; der unangegriffen bleibende Teil besaß stets eine geringere D. als die Rohfraktion. Auffallend ist, daß im allgemeinen mit den gefundenen größeren Mengen aromatischer KW-stoffe auch der Paraffingehalt der untersuchten Roböle steigt. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1761—67. 11/10. Lemberg. Versuchsstat. für Petroleumindustrie.)

MEISENHEIMER.

John B. Coppock, *Rotes Seewasser*. Vf. gibt die Analyse einer von Port Sudan stammenden Probe roten Seewassers an. Der Trockenrückstand bei 100° betrug 4,84%; er bestand hauptsächlich aus NaCl. Der Gehalt an freiem NH₃ war 0,00014% u. an Albuminoid-NH₃ 0,00042%. D. bei 10° 1,027. (Chem. News 96. 212. 1/11. Kendal. Chem. Lab.)

RÜHLE.

Raffaello Bellini, *Spuren von Selen auf den Vesuvlaven von 1906*. Auf Lava-brocken wurden nahe bei Krusten von NaCl-Krystallen Flecken und Aureolen beobachtet, die sich als freies Selen zu erkennen gaben, welches nur mit den Chloriden

von Na, K und Fe vergesellschaftet war. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1907. 611 bis 612. 15/10. Turin.) HAZARD.

Analytische Chemie.

Francis C. Frary, *Über schnelle Elektroanalyse ohne rotierende Elektroden.* Der Vf. hat die in einer vorläufigen Mitteilung (s. S. 425) beschriebenen 2 Apparate für *elektroanalytische Schnellmethoden* in ihrer Ausführung noch verbessert. Bezüglich der näheren Daten und der Abbildungen sei auf das Original verwiesen. Bezugsquelle des App.: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1897—99. 1/11. [18/7.] Berlin. Elektrochem Lab. d. techn. Hochschule.) VOLLAND.

Louis E. Levi, *Die Analyse des Natriumthiosulfats.* Ebenso wie für die Unters. von Gerbstoffen, wie Rinden, Blättern und Extrakten, gewisse Verff. als maßgebend anerkannt worden sind, sollten auch für die Unters. der in der Gerbereitechnik verwendeten Chemikalien entsprechende Festsetzungen getroffen werden, um der hierbei noch herrschenden Mannigfaltigkeit der Verff. und der Willkür, mit der diese angewendet werden, ein Ende zu bereiten. Als Beispiel bespricht Vf. die beiden für die Wertbest. des Na-Thiosulfats in Frage kommenden Verff., deren eines auf der Neutralisierung der Lsg. des Salzes mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl u. Methylorange und darauffolgender Titration mittels $\frac{1}{10}$ -n. J etc. beruht, während das andere sich auf die Verwendung einer $\frac{1}{10}$ -n. $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. gründet. (Collegium 1907. 382—84. 26/10.) RÜHLE.

Canet und O. Durieux, *Anwendung der Lintnerschen Methode der Stärkebestimmung in Gerste auf die Bestimmung der Stärke in stärkehaltigen Materialien überhaupt.* Das Verf. von LINTNER (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 109; C. 1907. I. 1078) gibt auch bei der Untersuchung von Reis, Roggen, Hafer, Mais, Kleie, Mehl, Treestern etc. gute Resultate und gestattet in eleganter Weise, die Menge Stärke zu bestimmen, die sich im Brennerei- und Brauereibetriebe der Verzuckerung entzogen hat. (Bull. Soc. Chim. Belgique 21. 329—33. Oktober. [14/6.] Hainaut. Lab. de chimie générale de l'école des mines et faculté polytechnique.) MEISENH.

Georg Buchner, *Zur Verseifung des Bienenwachses.* Vf. weist durch einige Verss. an verschiedenen Arten Bienenwachs nach, daß unter den von ihm angegebenen Arbeitsbedingungen (3,6 g Wachs, 70 ccm A. von 96%, und etwa 33 ccm $\frac{1}{2}$ -n. absol.-alkoh. KOH) bei stürmischem Kochen bereits nach 1 Stde. völlige Verseifung eingetreten ist. Vgl. S. 189 u. 946. (Chem.-Ztg. 31. 1085. 30/10.) RÜHLE.

Georg Haase u. P. Bauer, *Materialien für die internationale Gerstenbonitierungs-kommission.* Beiträge zur Chemie und Physiologie der Gerste. Der Spelzenanteil und die Spelzenbeschaffenheit steht in keinem nachweisbaren Zusammenhange mit irgend einem der übrigen chemischen Bestandteile der Gerste, insbesondere nicht mit dem Eiweißgehalt. Die Entw. der Spelzen wird durch Düngung, Bodenkultur und Drillweise in keiner Weise beeinflußt, sie ist vielmehr eine konstante Sorteneigenschaft. Die frühreifen Sorten besitzen einen geringeren Spelzenanteil, ca. 8%, als die spätreifen, 9%; den größten haben die Wintergersten. Bei derselben Gerste steigt der Spelzenanteil mit sinkendem 1000-Korngewicht. — Ein *Eiweißgehalt* von etwa 8% ist typisch für normale Gersten, Abweichungen sind auf Stoffwechselstörungen der Pflanze zurückzuführen. Der *Fettgehalt* beträgt etwa 2% der Trockensubstanz; durch Mangel an Salzen, besonders Alkalien und Kalk,

wird die Fettbildung begünstigt. Der *Aschengehalt* sortenreiner Gersten liegt unter normalen Verhältnissen um 3%. Die Angaben werden durch Hunderte von im Original angeführten Analysen gestützt. (Wechschr. f. Brauerei 24. 535—42. 5/10. 569—74. 12/10.) MEISENHEIMER.

E. Jalowetz, *Ist der prozentische Stickstoffgehalt der wahre Ausdruck für den Eiweißgehalt der Gerste?* Vf. weist darauf hin, daß bei gleichem prozentigen N-Gehalte natürlich die kleineren Körner absolut weniger Eiweiß enthalten, als die größeren. Da nun für die Verarbeitung der Gerste der Proteingehalt des Einzelkornes maßgebend zu sein scheint, so empfiehlt es sich, wenn man zu einem Urteil über die stoffliche Zus. der Gerste kommen will, nicht nur eine N-Best. auszuführen, sondern damit die Ermittlung des 1000-Korngewichts u. die Sortierung zu kombinieren. (Wechschr. f. Brauerei 24. 586—88. 19/10.) MEISENHEIMER.

Georg Heyl, *Über Extractum Hydrastis fluidum.* (Vgl. Apoth.-Ztg. 21. 797. 1060; C. 1906. II. 1452; 1907. I. 379 u. VAN DER HAAR, Apoth.-Ztg. 21. 1050; C. 1907. I. 379.) Vf. hat die von VAN DER HAAR etwas abgeänderte RUSTING-SMEETSsche *Hydrastinbestimmungsmethode* mit dem von ihm modifizierten Verf. des D. A. B. verglichen und außerdem die von CAESAR u. LOBETZ empfohlene u. die in die Pharm. Nederl. IV aufgenommenen Methoden zum Vergleich herangezogen. Es ergab sich, daß der VAN DER HAARSchen Methode u. der dieser sehr ähnlichen der Pharm. Nederl. IV. der Fehler anhaftet, daß ein Teil des Hydrastins durch die abgegossenen 10 ccm Fl. verloren geht. Wenn auch beim völligen Verdunsten der Ausschüttelungsfl. das resultierende Hydrastin nicht ganz rein, sondern durch eine geringe Menge einer firnisartigen M. verunreinigt ist, so hält Vf. den letzteren Weg doch für richtiger. In diesem Falle gibt auch die VAN DER HAARSche Methode und diejenige der Pharm. Nederl. mit dem Verf. des Vfs. und demjenigen von CAESAR u. LOBETZ gut übereinstimmende Resultate. (Apoth.-Ztg. 22. 907—8. 19/10. [Sept.] Darmstadt. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

H. C. Reed, *Die Gerbstoffanalyse und die Gelatine-Kochsalzprobe auf Gerbstoff.* Vf. wendet sich gegen die Ausführungen EARPs (Collegium 1907. 88; C. 1907. I. 1359 und Collegium 1907. 145) zum Schüttelverf. und weist durch Verss. die Überlegenheit des letzteren über das von EARP bevorzugte Verf. nach. (Journ. of the American Leath. Chem. Assoc. 2. 159; Collegium 1907. 374—76. 19/10. 377—79. 26/10.) RÜHLE.

Rowland A. Earp, *Unlösliche Gelatine.* Vf. zeigt durch Verss., daß l. Gelatine durch den Einfluß der Zeit allein allmählich in eine in k. W. unl. Form übergeht, die sich durch ihr Verhalten gegen SS. u. Alkalien wesentlich von frischer Gelatine unterscheidet, insbesondere aber hinsichtlich ihrer verminderten Fällbarkeit mit Gerbstoffen von dieser abweicht. Eine ähnliche Einw. hat auch die Verb. von Gelatine mit anderen Kolloiden, organischen wie anorganischen. Vf. führt hierauf die geringere Absorptionskraft für Gerbstoff chromierten Hautpulvers gegenüber nicht-chromiertem zurück. (Collegium 1907. 379—82. 26/10. [12/10.]) RÜHLE.

C. Eachus, *Die Analyse des Sumachs.* Die hauptsächlichste Ursache für die bei der Unters. von Sumachextrakten zu beobachtenden Differenzen in den Ergebnissen beruht auf der Verschiedenheit der jeweils angewandten Extraktionsverf. Vf. empfiehlt, solange für die Vornahme der Extraktion kein bestimmtes Verf. vorgeschrieben worden ist, den Perkolator nach PROCTER, der den Bedürfnissen des Handels am besten entspricht. (Journ. of the American Leath. Chem. Assoc. 2. 201; Collegium 1907. 384. 26/10. 386—88. 2/11.) RÜHLE.

H. Endemann, *Die Schellackanalyse*. Gegenwärtig wird *Schellack* in New-York nach der LANGMUIRSchen Methode (Journ. Soc. Chem. Ind. 24. 12; C. 1905. I. 568) analysiert, durch Best. der Jodzahl mittels WIJSScher Lsg. Vf. führt die Analyse wie folgt aus: 2 g der fein verriebenen Probe werden mit ca. 10 g gereinigtem Sande gemischt, mit ca. 4 ccm A. versetzt und nach einiger Zeit 20 ccm konz. HCl eingerührt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, dann nochmals mit A. und HCl versetzt und zur Trockne verdampft, darauf 2 Stunden im Luftbad (100—105°) getrocknet. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit ca. 20 ccm A. angefeuchtet und über Nacht beiseite gestellt. Die Lsg. wird dann abfiltriert, der Rückstand gut mit Sand verrieben und mit Mengen von 20 ccm A. ausgewaschen, bis das Filtrat ca. 150 ccm mißt. Der unl. Teil besteht aus Wachs (Myricylalkohol) und den kondensierten Oxyssäuren, die jedoch Cl-haltig und nicht zur Wägung geeignet sind. Vom Filtrat wird der A. abdestilliert und der Rückstand ca. 2 Stunden im Luftbad bei 100—102° getrocknet. So werden alle SS., die nicht zu den Oxyssäuren gehören, erhalten. Im besten Handelsschellack (Marke D. C.) betragen die Oxyssäuren 87%, Schellackwachs 5%, l. Fette und Harze neben unorganischen Salzen 8%. Ein Mehr über 8% zeigt Minderwertigkeit bezüglich Verfälschung an. Die Methode ist wiederholt geprüft und hat sich als zuverlässig gezeigt. Die Berechnung der Analyse wird nach folgender Formel ausgeführt: $92:8 = 100 - y : x$, alkohollöslich = y , zuviel Harz über $8 = y - x$. Diese 8% enthalten immer etwas Wachs, das das Analysenresultat nur unwesentlich beeinflusst. Ist der Rückstand bedeutend, so kann das Harz darin nach TWITCHELS Methode der Esterifikation bestimmt werden. Qualitativ bestimmt Vf. das Harz durch Auflösen in konz. H_2SO_4 und Aufstreuen von Zucker. Eine intensiv blau-rote Farbe, die in Blau und in Schwarz übergeht, zeigt die Ggw. von Harz an, noch 2% sind leicht sichtbar. Beträgt der A.-Auszug über 8% u. ist kein Fichtenharz nachweisbar, so ist der Schellack minderwertig entweder durch Zusatz eines anderen Harzes oder durch bei der Fabrikation hereingekommene Unreinigkeiten.

Vf. teilt noch folgendes mit: Nach seiner Annahme ist der Schellack ein Säureanhydrid oder ein Laktid, weil er sich in Na_2CO_3 löst, aber dabei bedeutend weniger CO_2 austreibt, als es der Fall sein müßte, wenn er eine freie S. wäre. Diese Löslichkeit kommt also wesentlich den alkoh. OH-Gruppen zu und nicht den Carboxylgruppen. Aus hydrolysiertem, sogenanntem BENEDICTS fl. Schellack wurden erhalten: 4,5% Myricylalkohol, 8% SS. etc., die sich nicht durch HCl kondensieren lassen, 27% einer kristallisierbaren und wasserlöslichen S., 65% einer öligen, in W. unl. S. Die kristallisierbare S. ergab bei der Elementaranalyse Zahlen, die der *Alcureinsäure* (vgl. A. FARNER, Arch. der Pharm. 237. 35; C. 99. I. 687) entsprechen, aber bei der Titration ergab sich ein Äquivalent von 304. Durch Oxydation mittels $KMnO_4$ entstand eine nahezu unl. S. von der Zus. der *Azelainsäure* mit dem F. 90,3°. Mit Rücksicht auf die Äquivalentbest. der kristallisierbaren S. spricht der Vf. dieselbe als eine *Trioxypalmitinsäure* an. Die fl. SS. werden wohl der Ölsäurereihe angehören. Die Unterss. in dieser Richtung sind noch nicht abgeschlossen, Vf. glaubt, daß es sich bei diesen SS. noch um eine Mischung handelt. Die angegebenen Unterss. sind nur mit rohem Schellack ausführbar, nicht mit gebleichtem, der immer Cl (nach einer Analyse 1,26%) enthält.

Zum Schluß bemerkt der Vf., daß nicht nur Fichtenharz, sondern auch andere alkohollösliche Harze zum Verfälschen des Schellacks dienen können. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1776—78. 11/10. [Juni.] New-York; Journ. Franklin Inst. 164. 285 bis 293. Oktober.)

HEIDUSCHKA.

K. Stolzenburg, *Technische Prüfung der Schmieröle*. Die chemischen und physikalischen Daten eines Öles haben für die Erreichung einer möglichst einwand-

freien Schmierung nur sekundäre Bedeutung und können stets nur die Verwendbarkeit eines Öles ganz im allgemeinen angeben. Wichtiger ist die mechanische Ölprüfung, d. h. die direkte Feststellung des Schmierwertes des Öles, und zwar besser als auf einem Ölprüfapp. an den geschmierten Maschinen und Betriebsanlagen selbst. Vf. verbreitet sich weiter darüber, wie das am besten geschehen kann. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 239—42. Oktober u. 274—77. November.)
ROTH-Cöthen.

Technische Chemie.

G. Brion, *Der Hochspannungslichtbogen und seine Bedeutung in der elektrochemischen Industrie.* Der Vf. geht hauptsächlich auf die B. von *Stickoxyd* ein. Die ersten industriellen Anlagen (wie die von Bradley u. Lovejoy am Niagara) arbeiteten unvorteilhaft (88 g HNO_3 pro Kilowattstunde bei 2,5% ig. NO-Gasen), weil man langgezogene Flammen verwendete, während die dünne Lichtscheibe von BIRKELAND u. EYDE ökonomischer arbeitet (bei Öfen von mehreren Hundert Kw. pro Kw.-Jahr 500—600 kg wasserfreie HNO_3); dabei sind die Gase NO-ärmer als bei den früheren Verff. Die badische Anilin- und Sodafabrik führt den Bogen in einer luftdurchströmten Röhre von passendem Durchmesser und mehreren Metern Länge. Ausbeute u. Konzentration der Gase sollen höher liegen als beim BIRKELAND-EYDE-Ofen. Die dazu gemachten Vorschläge sind äußerst zahlreich. Der Vf. hat mit MAHLKE zusammen eine dem BIRKELANDSchen Ofen ähnliche Anordnung studiert, bei der die Elektroden aus einer Scheibe mit einem konzentrischen Ring bestehen, um den außen ebenfalls konzentrisch die Spule gelagert ist. Spule und Lichtbogen werden vom selben Strom durchflossen. Die Feldstärke muß bei Wechselstromlichtbogen genügend sein, um eine Rotation des Bogens hervorzubringen. Ein Ventilator saugt trockene, auf dem Wege zum Bogen vorgewärmte Luft durch den Schamotteofen. Die elektrischen Verhältnisse werden ausführlich behandelt. Die Ausbeute ist bei Gleich- und Wechselstrom kaum verschieden; sie steigt mit der Länge des Lichtbogens stark an. Bei Leistungen von 3—5 Kw. erhält man 400—500 kg HNO_3 pro Kw.-Jahr bei 1,0—1,5% ig. Gasen. Es ist von Vorteil, wenn man mit billig vorgewärmter Luft arbeiten kann. Die Berechnung der theoretischen Ausbeute ist schwierig und leicht irreführend. Die tatsächliche Ausbeute ist gegenüber der großen zur Erwärmung nötigen Energiemenge gering. (Physikal. Ztschr. 8. 792—99. 24/10. [17/9.*] Dresden.) W. A. ROTH-Greifswald.

I. Ceruti, *Das Problem der Kalisalze in Italien.* Vf. wendet sich dagegen, noch weiter Kalisalze zu Dungzwecken aus Deutschland zu beziehen, und schlägt vor, aus den Mutterlaugen der einheimischen Salzwerke nach Art der Staßfurter Gewinnung Kalisalze herzustellen. Der Vorschlag wird begründet durch Analysen, die Vf. von Meerwasser und Mutterlaugen von Salzwerken ausgeführt hat. Er fand, daß das Wasser des Golfs von Porto Ferrario im Liter 0,7 KCl und die Mutterlaugen des dortigen Salzwerkes im Liter 44 g KCl enthielten. Vf. empfiehlt, die Gewinnung zunächst in Sizilien durchzuführen, weil dort kein Monopolhindernis vorliegt. (L'Industria Chimica 7. 281—83. 16/10.)
HEIDUSCHKA.

P. Rohland, *Über zwei Vorgänge bei der Glas- u. Ziegelfabrikation.* Flaschenglas und Ziegel enthalten oft Natriumsulfat, das weder aus dem geformten Glase, noch aus den Ziegeln durch Auslaugen entfernt werden kann, wohl aber, wenn Glas u. Ziegel deformiert u. fein gepulvert sind. Somit werden beim Glase ungefähr bei Weißglut *Verbb.* (vielleicht *Adsorptionsverbb.*) zwischen dem amorphen

Alkalisilicat und dem krystallinischen Na_2SO_4 und bei den Ziegeln zwischen dem *Aluminiumsilicat* und diesem gebildet. Auch die Korngröße kann zur Erklärung obiger Tatsachen maßgebend sein, da mit wachsender Korngröße die Löslichkeit eines Stoffes bei sonst gleichen Bedingungen in bezug auf Lösungsmittel und Temperatur abnimmt (cf. P. ROHLAND, Ztschr. f. angew. Ch. 18. 327; C. 1905. I. 1057).

Es ist eine ganz bestimmte Temperatur nötig, damit diese *Diffusion* des Sulfates in die Silicate und die chemische Bindung des ersteren stattfinden kann. Bei den Ziegeln z. B., bei denen es neben der Beschaffenheit des Rohmaterials besonders von der Höhe der Brenntemperatur, dem Brenngrade und ihrer Dauer abhängig ist, ob Verbb. zwischen Silicat u. Sulfat eintreten, ist ein Mittel- oder Hartbrand unbedingt erforderlich. Werden die l. Salze nicht in obiger Weise gebunden, so entstehen *Auswitterungen* und *Ausblühungen* (schon bei einem Gehalt von 0,03—0,04% an l. Salzen), welche die Veranlassung zur Zerstörung der Oberfläche der Ziegel geben. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1899—1900. 1/11. Stuttgart. Inst. f. Elektrochem. u. techn. Chem. d. techn. Hochschule.) VOLLAND.

L. Pellet, *Über die Menge des zerstörten Zuckers, die einer gegebenen Vermehrung des Verhältnisses organische Substanz : Asche entspricht.* (Vgl. ROBERT, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 24. 1002; C. 1907. I. 1602.) Aus dem Verhältnis organische Substanz : Asche vor (R) u. nach dem Eindampfen (R_1) und dem Aschegehalt des Saftes (C) läßt sich der zerstörte Zucker x nach der Formel $x = C(R_1 - R)$ berechnen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 25. 220. September.) MEISENHEIMER.

L. Lévy, *Über die neuen Methoden der Vergärung von Melasse- und Zuckerrübensäften. — Ihre Anwendungen in Brennereien auf dem Lande.* Vf. bespricht die Vorteile des von EFFRONT (DRP. 146499; C. 1903. II. 1264; Moniteur scient. [4] 19. II. 721; C. 1905. II. 1377) eingeführten, besonders für Melasse geeigneten Gärverf. unter Zusatz von *Colophonium* und bestätigt auf Grund eigener Verss., daß durch den Zusatz des Harzes die Säurebildung, also das Bakterienwachstum zurückgedrängt, und die Gärung beschleunigt wird. — Eine absichtlich hervorge-rufene Salpetergärung der Melasse wurde durch Zusatz von *Colophonium* binnen 2 Stunden völlig unterdrückt. — Auch für die Vergärung von Zuckerrübensäften, welche mancherlei Zufällen ausgesetzt ist, dürfte sich das in Rede stehende Verf. wegen seiner Billigkeit und Einfachheit gut eignen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 25. 221—26. September.) MEISENHEIMER.

O. Wenglein, *Über die Ausnutzung der Hopfenbitterstoffe beim Hopfenkochen.* Die Hopfenbitterstoffe werden am schnellsten beim Kochen mit Leitungswasser (von 16 Härtegraden), langsamer mit 12%ig. Würze u. am langsamsten mit destilliertem W. extrahiert. Zur Erreichung einigermaßen guter Ausbeuten ist 2-stünd. Kochen erforderlich. Bei der Unters. des frischen Hopfens und der Treber der Praxis ergibt sich, daß durchschnittlich 15—25% der Bitterstoffe ungenützt verloren gehen; in Laboratoriumsverss. wird sogar ein Verlust von 19—27% konstatiert. Eine dem Auskochen vorausgehende Zerkleinerung des Hopfens ist praktisch belanglos. Alle Bestst. der Bitterstoffe wurden nach der Methode von LINTNER (Ztschr. f. ges. Brauwesen 21. 407; C. 98. II. 684) ausgeführt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 529 bis 531. 25/10. München. Wissenschaftl. Station f. Brauerei.) MEISENHEIMER.

H. Schleicher, *Über die Verwendung der natürlichen Kohlensäure.* Die künstlich durch Zers. von CaCO_3 mit SS. , durch Gärung oder durch Verbrennung von

Kohle dargestellte Kohlensäure enthält stets Verunreinigungen (H_2S , CO u. anderes), welche sie für den menschlichen Gebrauch schädlich oder ungesund machen. Es empfiehlt sich daher, für die Darst. von Getränken, zum Überfüllen von Bier etc. nur natürliches, von schädlichen Beimengungen absolut freies CO_2 zu verwenden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 229—37. Sept.) MEISENHEIMER.

Laborde, *Neue Erfahrungen über die Weinkrankheiten*. Nach unseren bisherigen Kenntnissen über die *Weinkrankheiten* scheint die Mehrzahl von ihnen durch mehr oder minder ausgeprägte Rassen ein und desselben Organismus, eines Mannit erzeugenden Bacillus, hervorgerufen zu werden (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 228; C. 1904. I. 687). Das beste Mittel zu ihrer Verhütung besteht im Pasteurisieren des Weines. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 241—50. September. Bordeaux.) MEISENHEIMER.

L. Mathieu, *Erzeugung des Schwefelwasserstoffgeschmackes im Wein*. Das Auftreten des *Schwefelwasserstoffgeschmackes*, welcher von einer Reduktion des Schwefels, der schwefligen oder Schwefelsäure durch die Hefe herrührt, wird durch Aufbewahren des Weines bei höherer Temperatur, sowie durch Lagernlassen über der Bodensatzhefe begünstigt. Er tritt ferner in stärkerem Maße hervor, wenn die schweflige S. als Na_2SO_3 als wenn sie in freiem Zustande vorhanden ist. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 251—53. September. Station œnologique de Bourgogne [Beaune].) MEISENHEIMER.

H. Weigmann, *Das Reinzuchtssystem in der Buttereier*. Die Verwendung von Reinkulturen zur *Rahmsäuerung*, welche heute in Dänemark und Schweden ziemlich allgemein verbreitet ist und auch in Schleswig-Holstein in etwa 80% aller Meiereien sich eingebürgert hat, bietet den Vorteil, daß sie bei richtigem Gebrauch mit Sicherheit wirkliche Butterfehler ausschließt, während das Aroma der erzielten Butter hinter dem einer sehr guten natürlichen Butter zurücksteht. Dafür gewährleistet sie eine große Reinheit des Geschmackes, Gleichmäßigkeit des Prod. als Handelsware und erhöhte Haltbarkeit. Zur sichereren Erzielung dieser Wrkg. muß der Säuerung mit der Reinkultur die Pasteurisierung des Rahmes vorausgehen. Voraussetzung ist ferner, daß die Reinkultur eine lebenskräftige Milchsäurebakterie der Sammelart *Streptococcus lacticus* enthält, und zwar eine Rasse, deren Wrkg. auf Milch in der Produktion einer wohlschmeckenden S. besteht. Das eigentliche Butteraroma ist nicht das Prod. einzelner Aromabildner, sondern wahrscheinlich mehrerer, bisher nicht isolierter Begleitorganismen der Milchsäurebakterien. Die vorliegenden Erfahrungen mit Kefir und Mazun sind keine günstigen. (Milch-Ztg. 36. 518—21. 2/11. Kiel. Versuchsstation und Lehranstalt für Molkereiwesen.) MEISENHEIMER.

F. Glassner und W. Suida, *Über die Ursachen der Entfärbung von gefärbten Flüssigkeiten durch verschiedene Kohlen*. Veranlaßt durch die kürzlich erschienene Arbeit von FREUNDLICH u. LOSEY (S. 274) veröffentlichen die Vff. schon jetzt die Ergebnisse einer noch nicht abgeschlossenen Unters. über den genannten Gegenstand. Ausgehend von der Annahme, daß die zur Entfärbung dienenden Kohlen möglicherweise chemisch nicht indifferent sind, daß Bestandteile derselben sich mit den färbenden Mitteln zu chemischen Verbb. vereinigen können, daß also dann die Kohlen chemisch aktive Gruppen enthalten müßten, analysieren die Vff. zunächst verschiedene Kohlen und prüfen dieselben dann mit Hilfe sorgfältig gereinigter Farbstoffe auf ihr Entfärbungsvermögen. Aus den Verss. ergab sich zunächst, daß die schlecht entfärbenden vegetabilischen Kohlen höchstens Spuren von Stickstoff enthalten, während die gut entfärbenden animalischen Kohlen relativ hohen Stick-

stoffgehalt zeigen. Dem widerspricht jedoch die Beobachtung, daß Leimkohle bei hohem Stickstoff- u. niederem Aschengehalt schlecht entfärbt, u. daß der stickstoff- u. aschefreie Ruß basische Farbstoffe aufnimmt. Außerdem zeigt die bestwirkende unter den animalischen Kohlen unter diesen den geringsten Stickstoff-, aber höchsten Aschengehalt.

Weitere Verss. zeigen, daß die Konzentration der Farbstofflsgg. ohne Einfluß ist, daß aber die Ggw. von anorganischen Salzen, namentlich von Kochsalz, in den Farbstofflsgg. die Aufnahmefähigkeit der Kohlen steigert. Durch Vorbehandlung mit NaOH nimmt das Aufnahmevermögen von Blutkohle für basische Farbstoffe zu, für saure Farbstoffe ab. Folgt eine Behandlung mit HCl, so wird die Differenz für basische Farbstoffe vollständig, für saure Farbstoffe unvollständig wieder ausgeglichen. Behandlung mit H_2SO_4 erhöht das Aufnahmevermögen für saure Farbstoffe beträchtlich, das für basische unwesentlich. Jedenfalls bleibt die Kohle gegen diese Mittel chemisch nicht indifferent. Die in den Kohlen vorhandenen organ. Verb. müssen sehr widerstandsfähig sein, da z. B. bei 24-stdg. Kochen mit Lauge keine nennenswerten Mengen in Lsg. gehen.

Wenn man Lsgg. reiner *Chloride basischer Farbstoffe mit Blutkohle entfärbt*, so zeigt die farblos werdende Fl. einen immer zunehmenden Chlorgehalt, ohne sauer zu reagieren. Die Salzsäure des Farbsalzes muß also mit Bestandteilen der Kohle zu l. Prodd. zusammentreten. Andererseits kann man aus der benutzten Kohle schwach gefärbte Substanzen extrahieren, die mit SS. die Farbe des Farbstoffs regenerieren. Aus Blutkohle, welche saure Farbstoffe absorbiert hat, läßt sich außer mit konz. H_2SO_4 auf keine Weise Farbstoff extrahieren, obwohl letzterer nicht zerstört ist. Digeriert man Blutkohle mit H_2SO_4 von 66° B \acute{e} ., so färbt sich die S. braun, ohne daß die Absorptionskraft der Kohle leidet. Schließlich wird noch nachgewiesen, daß die Wrkg. der Kohle nicht von verdichtetem Sauerstoff herrühren kann. Ebenso ist die Feinheit der Pulverung zwar von Einfluß auf die Wrkg., erklärt dieselbe aber nicht, da manche grobkörnige Kohlen entfärben, andere staubfeine dies aber nicht tun.

Die Vf. halten es nach ihren Verss. für wahrscheinlich, daß das Vorhandensein von *Cyanverbb.*, wie Melam, Melamin, Melon u. a. abhängt. Tatsächlich haben viele Cyanverbb. die Fähigkeit, Farbstoffe zu fällen u. Farbstofflsgg. zu entfärben. Die Annahme über den Grund der Kohlewrkg. gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß ein Zusatz von Pottasche bei der Herst. animalischer Kohlen, der die B. von Cyanverbb. befördert, auch das Aufnahmevermögen der Kohle steigert. Dies erklärt, daß nicht die Menge des in der Kohle vorhandenen Stickstoffs überhaupt für die Wrkg. maßgebend ist, da nur der in Form von komplizierten Cyanverbb. gegenwärtige Stickstoff wirkt. Ebenso erklärt sich der Zusammenhang der Wirksamkeit mit dem Vorhandensein von Aschenbestandteilen, da diese den Cyanbildungsprozeß befördern. (LIEBIGS Ann. 357. 95—128. 17/10. [22/7.]) POSNER.

Max Bottler, *Analyse und Fabrikation von Lacken und Firnissen*. Bericht über Neuerungen aus dem Jahre 1906. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 115—17. Mai. 139—42. Juni. 165—68. Juli. 186—90. August. 213—18. September. 245—49. Oktober u. 267—74. November.) ROTH-Cöthen.

B. Thiel, *Herstellung von verdichtetem Ammoniakwasser durch Destillation mittels direkter Feuerung, ohne Anwendung von Kalk und ohne Abwässer zu erhalten*. Vf. beschreibt einen einfachen App. zur Herst. von verdichtetem NH_3 -Wasser aus Gaswasser, wie er ohne Schwierigkeit und mit ganz geringen Anlagekosten in kleinen Betrieben aufgestellt werden kann. Das Wesen der Anlage besteht darin, daß das freie NH_3 durch direkte Feuerung, ohne jeden Zusatz aus

der Waschflüssigkeit ausgekocht und als verkaufsfähiges, konzentriertes NH_3 -Wasser wieder erhalten wird. Die in der Destillierblase zurückbleibende Fl. wird dann wieder zur Berieselung der NH_3 -Wäscher benutzt, und zwar so lange, bis dieselbe soviel gebundenes NH_3 enthält, daß sie ohne weitere Verarbeitung direkt als konz. W. verkauft werden kann. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 979—81. 26/10. Bremen.)

HEIDUSCHKA.

Lothar Wöhler u. Osc. Matter, *Beitrag zur Wirkung der Initialzündung von Sprengstoffen*. Nach Erörterung der Theorien und Bedingungen der Initialzündung werden für einen Initialzünder folgende Forderungen aufgestellt: Leichte direkte Zündbarkeit (niedrige Entzündungstemperatur), Einheitlichkeit, große Explosionsgeschwindigkeit mit nicht zu geringer Ladedichte verknüpft, daher auch möglichst große Ladedichte. Die praktische Prüfung erstreckte sich auf *Knallquecksilber, Schwefelstickstoff, Diazobenzolnitrat, Knallnatrium, basisches Nitromethanquecksilber, Perchloratotrimercuraldehyd, Chloratotrimercuraldehyd u. Silberazid*.

Die Prüfung der Explosivstoffe einerseits im Trauzylinder, andererseits auf der Bleiplatte ergab, daß die Reihenfolge der Leistungsfähigkeit nach diesen zwei Proben ganz verschieden ist; dabei wurde der Einfluß von Ladedichte (Ladedruck bestimmt in einem von BRAUER konstruierten App.) und Substanzmenge auf die Blockausbauchung sowie der Ladedichte auf die Bleiplattenwrkg. untersucht u. berücksichtigt. — Die Initialwrkg. der genannten Substanzen auf bekannte Sprengstoffe stellten die Vf. dadurch fest, daß sie die Kombination der beiden Substanzen als Sprengkapselfüllung anordneten und auf der Bleiplatte zur Wrkg. brachten. Auch zur vergleichenden Prüfung von kleinen Mengen Sprengstoff im Bleiblock ist diese Methode geeignet. — Silberazid, Perchloratotrimercuraldehyd und Chloratotrimercuraldehyd erwiesen sich gleich dem Knallquecksilber als allgemeine Initialzünder, die beiden ersteren sind dem Knallquecksilber an Initialwrkg. bezüglich ihrer Grenzladung sogar überlegen. Diazobenzolnitrat, Schwefelstickstoff, Knallnatrium und Nitromethanquecksilber sind ohne Initialwrkg. — Die Grenzladung ist unabhängig von der Menge des zu zündenden Sprengstoffes, aber abhängig von Art und Beschaffenheit desselben, sowie vom Querschnitt der Anordnung. Daraus folgt, daß die Initialwrkg. proportional der Stoßwrkg. auf der freien Bleiplatte ist, also von Detonationsgeschwindigkeit und Ladedichte abhängt, während die Ausbauchung im verschlossenen Bleiblock sie nicht wesentlich beeinflusst. — Die Feststellung der Vorbedingungen einer Initialwrkg., bewiesen durch Auffindung neuer Detonatoren, beweist, daß die ABELSche Hypothese eines Wellensynchronismus zwischen Initialzünder und Sprengstoff nicht zutrifft. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 2. 181—84. 15/5.; 203—6. 1/6.; 244—47. 1/7.; 265—69. 15/7. Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.)

BLOCH.

Patente.

Kl. 12k. Nr. 189473 vom 5/9. 1906. [5/10. 1907].

Julius Plzák, Prag, *Sättigungskasten zur Darstellung von Ammoniaksalzen*. Das wesentliche und neue Merkmal dieses Sättigungskastens zur Darst. von Ammoniaksalzen derjenigen bekannten Art, bei welcher das Ammoniakgas nacheinander zwei S. verschiedener Konzentration enthaltende Behälter durchströmt, besteht darin, daß ein Sättigungskasten durch eine mittlere, senkrechte Zwischenwand mit oberhalb des Säurespiegels liegenden Gasdurchtrittsöffnungen in zwei Säureräume geteilt wird, u. daß jeder Säureraum durch je zwei weitere

senkrechte Zwischenwände geteilt ist, wobei die sämtlichen Zwischenwände gemeinsam überdeckt sind und der Gasein- und -ausfluß an den zwischen den äußeren Zwischenwänden befindlichen Raum angeschlossen ist. Hierdurch wird eine wiederholte u. innige Berührung des Gases mit der S. und infolgedessen eine vollständige Absorption des Ammoniaks erzielt.

Kl. 12k. Nr. 189664 vom 19/12. 1906. [7/10. 1907].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität vom 11/4. 1905 gewährt.)

Theodor Bellowitsch, Wien, *Verfahren zur Gewinnung von Eisencyanverbindungen aus Gasreinigungs- oder anderen ferrocyanhaltigen Massen*. Um die durch den Gehalt der *ausgebrauchten Reinigungsmassen* an Schwefel und die dadurch veranlaßte B. von Rhodanverb. bedingten Verluste bei der üblichen Aufarbeitung mittels Kalks zu vermeiden, wird neben Kalk nun noch ein Zusatz von *Braunstein* oder *Weldonschlamm* gegeben und das Verf. wie folgt ausgeführt: Die wie bekannt durch Waschen mit W. von l. Bestandteilen befreite Gasreinigungsmasse, welcher gegebenenfalls noch W. zugesetzt werden kann, wird auf ungefähr 70—90° erwärmt und unter Rühren und Auflockern der M. durch Einleiten von Luft allmählich ein inniges Gemisch von gelöschtem Kalk mit Braunstein oder Weldonschlamm eingetragen. Hierauf wird die Lauge abgezogen, der Rückstand mit h. W. ausgelaut und die vereinigten Laugen in bekannter Weise auf *Alkalieisencyanid* verarbeitet. — Als vorteilhaftes Gemisch hat sich ein solches von etwa 6—14% Kalk u. etwa 4—10% Braunstein oder die diesem entsprechende Menge Weldonschlamm auf 100 kg M. ergeben. An Stelle von Braunstein und Weldonschlamm können andere Superoxyde, sowie auch *manganreiche Sumpferze*, z. B. das von O. ASCHAN (Chem.-Ztg. 1902. Nr. 97. 1157) beschriebene, verwendet werden.

Kl. 12i. Nr. 189474 vom 23/10. 1906. [4/10. 1907].

Cornelio Leone Sagui, Saloniki, Türkei, *Einrichtung zur Erzeugung von Ätzalkali durch Elektrolyse von geschmolzenem Alkalichlorid unter Benutzung einer Bleikathode*. Bei dem bekannten Verf. zur Darst. von Ätzalkali durch Elektrolyse von geschmolzenem Alkalichlorid unter Benutzung einer Bleikathode hat man bereits die gewonnene Legierung nach dem Zerlegungsbehälter mit Hilfe der auf ihr lastenden Flüssigkeitssäule aus geschmolzenem Alkalichlorid befördert. Zu diesem Zweck ist nun bei dem vorliegenden App. ein mit dem unteren Ende in die entstehende Legierung hineinragendes u. mit dem anderen Ende unter Vermittlung eines Krümmers mit dem Zerlegungsbehälter in Verb. stehendes Rohr angeordnet, durch welches die gebildete *Bleialkalimetallegerung* durch das darauf lastende geschmolzene Alkalichlorid aus der elektrolytischen Zelle in den Zerlegungsbehälter, in welchem die gebildete Legierung mittels Wasserdampf zerlegt wird, herübergedrückt wird.

Kl. 12i. Nr. 189835 vom 17/7. 1906. [9/10. 1907.]

Salzbergwerk Neustalsfurt & Teilnehmer, Zscherndorf b. Bitterfeld, *Verfahren zur Herstellung von kristallisiertem Ätzkali*. Das Verf. bezweckt, verschieden gewässertes, kristallisiertes und ev. natronfreies Ätzkali als Handelsware herzustellen, und zwar wird *wasserfreies, kristallisiertes Kalihydrat* erhalten, indem man sehr hoch konz. Kalihydratlösungen abkühlen läßt und die Krystalle von der Mutterlauge trennt, bevor die Konzentration auf 85% Ätzkali gesunken ist. *Einfach gewässertes Kalihydrat* erhält man, indem man konz. Kalihydratlösungen mit einem Gehalt von 59—85% KOH erkalten läßt und die Krystalle von der Mutterlauge trennt, bevor eine Konzentration von 58% abwärts, bezw. 86% aufwärts überschritten ist: ein *Gemisch von wasserfreiem und einfach gewässertem Kalihydrat*

wird erhalten, wenn man hochkonz. Kalihydratlösungen mit einem Gehalt von über 85% KOH erkalten läßt und je nach dem gewünschten Gehalt die Krystallisation unterbricht, indem man die Krystalle von der Mutterlauge trennt; dagegen erhält man ein *Gemisch von einfach gewässertem und zweifach gewässertem Kalihydrat*, wenn man Kalihydratlaugen mit einem Gehalt von unter 75% KOH erkalten und dabei die Konzentration unter 58% Kalihydrat so weit sinken läßt, bis die abgeschiedenen Krystalle den gewünschten Gehalt erreicht haben, während man zu *natronfreiem krystallisierten Ätzkali* mit einem wie vorstehend angegebenen Ätzkaligehalt durch geeignete Trennung der Krystalle und Ausdeckung der Mutterlauge gelangt.

Kl. 121. Nr. 189866 vom 19/5. 1906. [12/10. 1907].

Gebr. Burgdorf, Altona, Elbe, *Deckgefäß zum Decken von Kaliumsalzen*. In den üblichen, etwa fünf Meter hohen *Deckgefäßen der Chlorkaliumfabriken*, in welchen das Herauslösen des das Chlorkalium verunreinigenden Chlornatriums, Chlor-magnesiums und der „sonstigen Bestandteile“ mittels dünner Lauge oder W. erfolgt, erhält man in den verschiedenen Höhen auch an Chlorkaliumgehalt verschiedene Salze, derart, daß im oberen Teile des Gefäßes ein nahezu reines KCl entsteht, während mit der Tiefe auch der Gehalt an Nebensalzen zunimmt. Bisher konnten diese Salze durch die nur direkt über dem Siebboden angeordneten Mannlöcher nicht getrennt, ihrem verschiedenen Prozentgehalt an Chlorkalium entsprechend, herausgeschaufelt werden, das Salz geriet vielmehr durcheinander, und man bekam ein Salz von mittlerem Prozentgehalt. Salze von verschiedenem Prozentgehalt müssen daher bei Bedarf erst mühselig hergestellt werden. Durch Anordnung mehrerer Mannlöcher in bezüglich der Höhe entsprechenden Abständen wird nun erreicht, daß man durch die einzelnen Mannlöcher Salze von bestimmtem Prozentgehalt herausschaufelt, also die verschiedenprozentigen Salze direkt nach dem Decken ohne jede Schwierigkeit trennen kann.

Kl. 12m. Nr. 190955 vom 19/4. 1906. [5/11. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Bariumoxyd und von Cyaniden*. Die industrielle Darst. von Bariumoxyd durch Erhitzen eines Gemenges von Bariumcarbonat und Kohle, sowie die Darst. von Cyaniden durch Erhitzen eines Gemenges von Oxyden, Hydroxyden, Carbonaten u. dgl. der alkalischen Erden mit Kohle im Stickstoffstrom, welche auf verschiedenem Wege aber vergeblich angestrebt wurde, gelingt nun, wenn man entgegen dem sich aus Gründen der Betriebsökonomie in erster Linie empfehlenden Prinzip der kontinuierlichen Arbeitsweise das Brenngut in diskontinuierlich beheizten Kapseln (Kapselstößen) oder Röhren beliebigen Querschnitts (Retorten) brennt, derart, daß die Flammengase im wesentlichen parallel zur Achse der Kapselstöße oder Röhren streichen. Hierdurch wird erreicht, daß eine langsame Abgabe der Verbrennungswärme und damit eine gleichmäßige Erhitzung der Kapseln oder Röhren unter Vermeidung von Überhitzung stattfindet, indem die Flammengase auf ihrem Wege keinen oder keinen bedeutenden Querschnitts- und Richtungsänderungen unterworfen sind. Hierbei werden die Röhren (Retorten) oder Kapselstöße, von denen die letzteren des leichteren Ersatzes wegen vorteilhafter sind, nicht fest in den Ofen eingebaut, sondern in leicht auswechselbarer Weise angebracht. Auf diese Weise erhält man in hoher Ausbeute ein hochprozentiges *Bariumoxyd* von ausgezeichneter poröser Struktur oder *Cyanide* mit einem Stickstoffgehalt von über 80%, der theoretisch möglichen Menge.

Kl. 12ⁿ. Nr. 189475 vom 24/11. 1906. [7/10. 1907].

Camille Leon Charles Bertou, Paris, *Verfahren und Vorrichtung zur Oxydation von Metallen durch Verbrennung eines aus einem Gemisch von Metallpulver und Luft bestehenden Strahles*. Die bisher durch Einblasen des Gemisches von Metallpulver und Luft (Gemischstrahl) in eine Zündflamme bewirkte Verbrennung der Metalle mit anschließender Erhitzung der Verbrennungsprodd. in einer Retorte (Brit. Pat. 25477/98) ist unrationell und unsicher; besser soll die Verbrennung nun bewirkt werden, wenn der Gemischstrahl mit einem Mantel brennenden Gases umhüllt wird, welcher die Entzündung des Strahles am Umfang bewirkt, wonach die Verbrennungswärme die Fortpflanzung der Verbrennung bis zur Mitte des Strahles bewirkt, wodurch eine sichere Entzündung unter Ersparung von Brennstoff erzielt wird. Bei Ausführung des Verf. wird das Metallpulver aus einem Rumpf durch eine Schnecke in einen Mischraum gefördert, in welchen die Verbrennungsluft unter Druck einströmt, so daß sie das Metallpulver in ein Abströmröhr mitreißt, welches von einem weiteren Röhr ummantelt ist; in den ringförmigen Raum zwischen beiden wird der Brennstoff (Leuchtgas) derart geleitet, daß an der Mündung der beiden Röhre sich ein brennender Gasmantel um den austretenden Gemischstrahl aus Metallpulver und Luft bildet. Zur Erhöhung der Wrkg. kann das Verf. auch so ausgeführt werden, daß man mehrere Gemischstrahlen, deren jeder von einem brennenden Gasmantel umhüllt ist, in gegeneinander geneigter Richtung zusammenströmen läßt, so daß durch das kräftige Durcheinanderrühren einer Anzahl von Strahlen die Verbrennung möglichst vollkommen gestaltet wird.

Kl. 12^o. Nr. 185933 vom 17/1. 1906. [30/9. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 184635 vom 5/9. 1905; vgl. C. 1907. II. 434.)

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid*. Gemäß den Patenten 184635 und 189261 werden Isobornylester dargestellt durch Erwärmen von Pinenhydrochlorid mit fettsauren Salzen der Schwer- u. Erdmetalle in einem Überschuß der betreffenden Fettsäure; bei Anwendung der Salze anderer Metalle als der des Zinks, Kupfers u. Eisens ist für die Rk. ein Zusatz von Halogenzink nötig. Es hat sich nun weiter gezeigt, daß auch ein Zusatz der Halogenverb. des Eisens, Kupfers und des Aluminiums auf die Rk. begünstigend wirkt. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Isobornylformiat* aus *Pinenhydrochlorid*, *Ameisensäure*, Antimonoxyd u. *Eisenchlorid*, sowie von *Isobornylacetat* aus *Pinenhydrochlorid* durch Erhitzen mit Essigsäure, Quecksilberoxyd und *Kupferchlorid* oder mit Antimonoxyd und *Aluminiumchlorid*.

Kl. 12^o. Nr. 187684 vom 15/5. 1906. [17/9. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 184635 vom 5/9. 1905; früheres Zus.-Pat. Nr. 185933; s. vorstehend.)

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid*. Gemäß Pat. 184635 wird unter anderem Pinenhydrochlorid beim Kochen mit Antimonoxyd in Eisessigsäure bei Ggw. von Chlorzink in Isobornylacetat umgewandelt. Das in die Gruppe der Metalloide gehörende Antimon vertritt also bei dieser Rk. die Stelle eines Schwermetalls. Es hat sich nun gezeigt, daß auch die Oxyde oder die fett- und mineral-sauren Salze anderer Metalloide mit Vorteil bei der Rk. verwendet werden können. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Isobornylformiat* u. *Isobornylacetat* aus *Pinenhydrochlorid* durch Erhitzen mit *Ameisensäure*, bezw. *Essigsäure* in Ggw. von Chlorzink und *Titanoxyd*, *Titan-sulfat*, *Vanadinacetat*, *Vanadinchlorid*, *Vanadinsulfat*, *Antimonsulfat* oder *Arsenig-säureanhydrid*.

Kl. 12_p. Nr. 187943 vom 3/6. 1905. [5/9. 1907].

Franz Fritzsche & Co., Hamburg, *Verfahren zur Darstellung neutraler Salze des o-Oxychinolins mit mehrbasisch anorganischen oder mit organischen Säuren*. Es wurde gefunden, daß sich neutrale o-Oxychinolinsalze mit mehrbasischen SS. aus geeigneten alkoh., äth. und was. Lsgg. leicht darstellen lassen, wenn man jedes Verdampfen des betreffenden Lösungsmittels vermeidet und die Mengenverhältnisse von Base, S. und Lösungsmittel so wählt, daß das betreffende neutrale Salz aus der Lsg. unmittelbar ausfällt. Hält man diese Bedingungen nicht ein, so entstehen saure Salze, weil die neutralen o-Oxychinolinsalze mehrbasischer SS. in Lsg. leicht in saure Salze und freies o-Oxychinolin dissoziieren. Andererseits ist freies o-Oxychinolin für sich und auch mit Lösungsmitteln leicht flüchtig. Das neutrale o-Oxychinolinsulfat, $(C_9H_7NO)_2H_2SO_4$, stellt ein prachtvoll gelbes, krystallinisches Pulver, F. 177,5°, dar, in W. sil., in A. etwas schwerer l. und in absol. Ä. unl. Das neutrale o-Oxychinolinphosphat, $(C_9H_7NO)_2H_2PO_4$, stellt ein gelbes krystallinisches Pulver, F. 184°, dar; in W. ll., in A. schwerer l., in Ä. unl. Neutrales o-Oxychinolinsuccinat, $(C_9H_7NO)_2C_4H_6O_4$, schmilzt bei 138°. — o-Oxychinolinsulfosaures o-Oxychinolin, $(C_9H_7NO) \cdot C_9H_7NO \cdot SO_3H$, atlasglänzende Nadeln, schm. bei etwa 300°. — o-Oxychinolinsalicylat, $(C_9H_7NO)_2 \cdot C_6H_4(OH)(CO_2H)$, bildet gelbe Blättchen, F. 113°; wl. in Ä., Bzl. und A.; ll. in W. Erwähnt sind noch die Salze von Zimtsäure, Anissäure und Valeriansäure. Aus den was. Lsgg. der Salze kann mit Ä., Bzn. etc. 1 Mol. Oxychinolin extrahiert werden; während die trockenen Salze an Ä. kein Oxychinolin abgeben. Die Salze besitzen infolge des einen labilen Oxychinolinmoleküls wertvolle Eigenschaften und sollen in Medizin und Technik als Antiseptika und Antizymotika Anwendung finden.

Kl. 12_p. Nr. 187990 vom 20/10. 1904. [6/9. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 165223 vom 19/3. 1904; vgl. C. 1906. I. 514.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von C,C-Dialkylbarbitursäuren*. Die gemäß Patent 158 591 (C. 1905. I. 784) mittels Dicyandiamid erhältlichen Kondensationsprodd. lassen sich, wie im Hauptpatent 165 223 beschrieben ist, durch hydrolysierende Mittel in C,C-Dialkylbarbitursäuren umwandeln. Es wurde nun gefunden, daß man auch diejenigen Derivate, die aus Guanylarnstoff, der bekanntlich durch Einw. von SS. auf Dicyandiamid entsteht, bei der Kondensation mit Dialkylmalonester, Dialkylmalonylhaloid, Dialkylcyanessigester, Dialkylmalonitril sich bilden, in gleicher Weise in C,C-Dialkylbarbitursäuren überführen kann. Bei der erwähnten Kondensation, die mit oder ohne Ggw. alkalischer Kondensationsmittel ausgeführt wird, entstehen nicht einheitliche Prodd., was allem Anschein nach darauf zurückzuführen ist, daß der Guanylarnstoff in zwei tautomeren Formen reagiert und außerdem die eine Form teils mit dem Guanylflügel, teils mit dem Harnstoffflügel in Kondensation zum Pyrimidinring treten kann, und zwar mehr oder minder in der einen oder anderen Richtung, je nach der Natur der zweiten Komponente. Die Patentschrift enthält mehrere Beispiele für die Darst. von C,C-Diäthylbarbitursäure aus den Kondensationsprodd. von Guanylarnstoff mit Diäthylmalonester, Diäthylcyanessigester und Diäthylmalonitril.

Kl. 12_p. Nr. 188054 vom 3/5. 1906. [6/9. 1907].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung einer Narkotinsulfosäure*. Im Patent 188055 (nachstehend) wird gezeigt, daß sich beim Behandeln von Narkotin mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, welches vorher bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion erhitzt war, ein Essigsäurerest in das Narkotinmolekül einführen läßt. Es wurde nun gefunden,

daß beim Behandeln von *Narkotin* mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid, welches mit der Vorsicht hergestellt ist, daß die Temperatur beim Mischen 30° nicht übersteigt, sich eine *Narkotinsulfosäure* bildet, welche durch Ä. aus der Reaktionsmasse ausgefällt werden kann. Die Rk. verläuft nach folgender Gleichung: $C_{11}H_{13}NO_7 + C_2H_4SO_5 = C_{11}H_{13}NO_{10}S + CH_3COOH$. Das Prod. ist in W. ll. mit saurer Rk. Die Lsg. gibt mit den allgemeinen Alkaloidreagenzien, wie z. B. Kaliumquecksilberjodid und Jodjodkalium, Gerbsäure etc., keine Fällung. Die Verb. ist ll. in Alkalien, ebenfalls in verd. A. und wird aus dieser Lsg. durch Ä. wieder abgeschieden. Das neue Narkotinderivat soll an Stelle des Narkotins therapeutische Verwendung finden, vor dem es sich durch geringere Giftigkeit auszeichnet.

Kl. 12p. Nr. 188055 vom 3/5. 1906. [6/9. 1907].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Acetylnarkotin*. Es wurde gefunden, daß beim Behandeln von *Narkotin* mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure, das vorher bis zum Verschwinden der Schwefelsäurerk. erhitzt war, sich ein Essigsäurerest in das Narkotinmolekül einführen läßt: $C_{11}H_{13}NO_7 + \begin{matrix} CH_3 \cdot CO \\ CH_3 \cdot CO \end{matrix} > O = C_{14}H_{23}NO_9 + CH_3COOH$. *Acetylnarkotin* schm. bei 159–161° u. ist ll. in SS., unl. in Alkalien, l. in A. Die saure Lsg. gibt mit Kaliumquecksilberjodid und Jodjodkalium, die wss. Lsg. des Acetylnarkotins, ebenfalls nach dem Ansäuern, mit Gerbsäure eine Fällung. Acetylnarkotin hat vor Narkotin den Vorzug geringerer Giftigkeit.

Kl. 12q. Nr. 189262 vom 19/7. 1905. [30/9. 1907].

Fabriques de produits de chimie organique de Laire, Paris, *Verfahren zur Darstellung von als Ersatz für natürliche Harze und Lacke dienenden Kondensationsprodukten aus Phenolalkoholen*. Als Ersatz für natürliche Harze und Lacke dienende Kondensationsprodd. (*Harz- u. Lackersatz*) werden nun aus *Phenolalkoholen* dadurch erhalten, daß man diese (eventuell verschiedene derselben in Mischung miteinander) auf Temperaturen über 100°, am besten im Vakuum, erhitzt. Das Ende der Rk. erkennt man daran, daß die M. trotz der Wärme eine konsistentere Form annimmt. Beim Erkalten wird die Reaktionsmasse alsbald vollkommen fest und hart. Die erhaltenen Prodd. bilden gleichmäßige durchsichtige Massen vom Aussehen der natürlichen Harze. Sie lösen sich in Terpeneol, Campheröl etc. Aus der Lsg. in Natronlauge werden sie durch SS. wieder gefällt. Die FF. liegen zwischen 110 und 210°, die D.D. sind höher als 1,0. — Das *Harz aus o-Oxybenzylalkohol (Saligenin)* bildet eine glashelle, schwach gelbliche M., die sich mit dem Nagel kaum ritzen läßt und unl. in A. ist; F. etwa bei 110°. Das *Harz aus p-Oxybenzylalkohol* bildet eine glashelle, fast farblose M. von der D. 1,06, F. etwa 115°, in A. unl. und mit dem Nagel kaum zu ritzen. Das *Harz aus p-Kresylalkohol* bildet eine sehr harte, durchsichtige, zuweilen etwas blasige M., die fast unl. in A., aber l. in Terpeneol, schwerem Campheröl etc. ist und in ihren sonstigen Eigenschaften dem *Kopalharz* sehr ähnelt. Beim Erhitzen wird das Prod. um etwa 200° weich, ohne selbst bei 300° vollständig zu schmelzen.

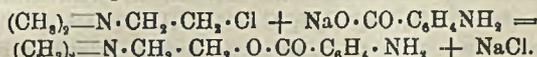
Kl. 12q. Nr. 189312 vom 2/9. 1902. [30/9. 1907].

Friedrich Darmstädter, Darmstadt, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrazokörpern*. Die elektrolytische Darst. von *Hydrazobenzol* oder dessen Homologen, sowie anderer Hydrazoverbb. geschieht hiernach in der Weise, daß die entsprechenden *Azoxyverbb.* in wss. Suspension bei Ggw. von Alkalien oder Alkalisalzen u. unter Anwendung eines Diaphragmas, sowie unter starker Bewegung der

Kathodenlauge und Anwendung einer erheblich größeren Strommenge, als die Theorie erfordert, der elektrolytischen Reduktion unterworfen werden. Die Ausführung der *Benzidindarst.* gestaltet sich danach etwa folgendermaßen: Man reduziert so weit, bis alles *Nitrobenzol* verschwunden u. zum größeren Teil in *Hydrazobenzol* umgewandelt ist, neben dem sich noch eine gewisse Menge *Azoxybenzol* vorfindet. Wird der Nd. von der Lauge getrennt und mit Salzsäure behandelt, so geht das *Hydrazobenzol* in l. salzsaures *Benzidin* über, während das *Azoxybenzol* ungelöst bleibt u. bei einer neuen Reduktionsoperation mit verarbeitet werden kann.

Kl. 12_q. Nr. 189335 vom 6/2. 1906. [7/10. 1907].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoesäurealkaminestern.* Das Verf. zur Darst. von *p-Aminobenzoesäureestern* von *N-tertiären Aminoalkoholen* besteht in der Wechselwrkg. von *p-aminobenzoesauren Salzen* mit *Chloräthylalkaminen* der allgemeinen Formel $(\text{Alkyl})_3\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$. Die betreffenden Chlorderivate sind bisher in ihrem Verhalten und ihren Rkk. noch wenig erforscht; *Chloräthylädimethylamin*, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$, wurde von KNORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3508) beschrieben. Die freien Basen sind wenig beständig und neigen zu inneren Kondensationen. Um so überraschender war es, daß sie mit den Salzen der *p-Aminobenzoesäuren* bei vorsichtigem Erhitzen unter B. von Estern reagieren (vgl. hierzu Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3505). Die Rk. verläuft gemäß folgender Gleichung:

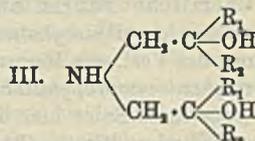
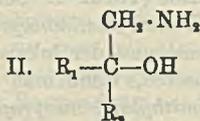
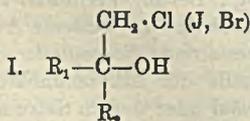


Das aus *Chloräthylädimethylamin* und *p-aminobenzoesaurem Natrium* durch Erhitzen des Gemisches auf 120–130° erhaltene *Monochlorhydrat des Aminobenzoesäureesters des Diäthylaminoäthanol*s, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{HCl}$, kristallisiert aus A., F. 156°.

Kl. 12_q. Nr. 189481 vom 3/3. 1905. [9/10. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 169746 vom 8/10. 1903; vgl. C. 1906. I. 1584.)

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen.* Durch Ersatz der primären oder sekundären aliphatischen Amine in dem Verf. des Hauptpat. durch *Ammoniak* (1 Mol.), welches man auf *Halogenhydrine* (1 oder 2 Mol.) der Zus. nach Formel I. einwirken läßt, erhält man *Aminoalkohole* der Zus. nach Formel II., bezw. III., je nach dem Inreaktiontreten von 1 Mol. oder 2 Mol. des



Halogenhydrins mit 1 Mol. Ammoniak, so daß man also demnach primäre oder sekundäre Basen erhält. Die erhaltenen Basen sind in verschiedenen Richtungen technisch verwertbar: 1. können sie durch Aufnahme weiterer Alkylgruppen leicht in die technisch wertvollen Aminoalkohole des Hauptpat. umgewandelt werden; 2. besitzen die Diacidyl- und andere Derivate der neuen Basen an sich therapeutisch wertvolle Eigenschaften. Beispielsweise wirken die Divalerylderivate schmerzlindernd (sedativ), wie andere *Valeriansäureester*. Außerdem aber besitzen sie antipyretische Eigenschaften. — *Aminodimethyläthylcarbinol* u. *Iminobisdimethyläthylcarbinol*, $(\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ und $\text{NH}\cdot[\text{CH}_2\cdot(\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}\cdot\text{CH}_2)]_2$, werden gleichzeitig erhalten, wenn man das entsprechende Chlorhydrin (*Methylchloräthyläthylcarbinol*) mit überschüssigem Ammoniak in wss. oder alkoh. Lsg. im Druckkessel bei 125° behandelt.

Aus dem erhaltenen Basengemisch destilliert bei $K_{p_{30}}$ 75—80° eine erste u. bei $K_{p_{30}}$ 145° eine zweite Base ab. Die primäre Base (Aminodimethyläthylcarbinol), welche bei 75—80° abdestilliert, gibt ein krystallinisches, hygroskopisches *Chlorhydrat*, welches aus Aceton umkrystallisiert werden kann. (Hier liegt ein Unterschied vor hinsichtlich der sekundären Basen des Hauptpat.) Die freie Base ist viscos, bezw. klebrig, ziemlich dickflüssig u. in W. in allen Verhältnissen l. Das *Divalerylderivat*, $K_{p_{31}}$ 190° ist krystallinisch; F. 50° (aus Petroläther umkrystallisiert). Das *Dibromvalerylderivat*, Kp. 74°, scheidet sich in feinen Nadeln aus einer Lsg. in Petroläther ab. — Die bei 145° abdestillierte sekundäre Base (Iminobisdimethyläthylcarbinol) ist sehr dickflüssig u. in W. unl. Ihr nicht hygroskopisches Chlorhydrat ist in W. wl. und krystallisiert aus Aceton in breiten, einen Perlmutterglanz aufweisenden Blättchen (F. 144°) aus. Ebenso werden *Aminodimethylisoamylcarbinol* und *Iminobisdimethylisoamylcarbinol*, $(CH_2NH_2) \cdot C_6H_{11} \cdot C \cdot CH_3 \cdot OH$ u. $NH \cdot [CH_2 \cdot (C \cdot C_6H_{11} \cdot OH \cdot CH_2)_2]$, gleichzeitig erhalten, wenn man Ammoniak mit Methylchloromethylisoamylcarbinol erhitzt. Nach dem Abtreiben des überschüssigen Ammoniaks fällt bei Zusatz von Salzsäure das wl. *Chlorhydrat* der sekundären Base aus. Die daraus gewonnene sehr sirupöse feine Base ($K_{p_{46}}$ 206—207°) erstarrt bald zu einem festen Körper. Die aus der Mutterlauge vom Chlorhydrat der sekundären Base gewonnene primäre Base, $K_{p_{68}}$ 125°, bildet ein hygroskopisches u. in W. ll. *Chlorhydrat*.

Ebenfalls gleichzeitig werden erhalten *Aminodimethylphenylcarbinol* u. *Iminobisdimethylphenylcarbinol*, $(CH_2NH_2) \cdot C_6H_5 \cdot C \cdot CH_3 \cdot OH$ u. $NH[CH_2(C \cdot C_6H_5 \cdot OH \cdot CH_2)_2]$, wie die vorigen aus Ammoniak u. dem entsprechenden Chlorhydrin (*Methylchloromethylphenylcarbinol*); das von überschüssigem Ammoniak und den neutralen Körpern befreite Reaktionsgemisch scheidet auf Zusatz von Salzsäure das wl. *Chlorhydrat* der sekundären Base in schönen Blättchen aus (aus absol. A. wunderschöne Blättchen, F. 228—229°). *Bromhydrat*, umfangreiche Blättchen, *Jodhydrat* Blättchen, fast unl. in k. W. Kp. der freien Base bei 40 mm 258°. — Aus den sauren Mutterlauge wird durch Behandeln mit Natronlauge und sw. die freie *primäre Base* ($K_{p_{40}}$ 175°) gewonnen.

Kl. 12q. 189482 vom 18/6. 1905. [7/10. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 175080 vom 21/9. 1904; vgl. I. Zus.-Pat. Nr. 181287; C. 1907. I. 1649.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung des Benzylesters des Dimethylaminoisopropylalkohols*. In weiterer Ausbildung des Verf. des Hauptpat. wird nun der lokalanästhesierende *Benzylester des Dimethylaminoisopropylalkohols* erhalten, wenn man an Stelle der Alkylaminoäthanol- oder ihrer Salze hier den *Dimethylaminoisopropylalkohol* oder dessen Salze mit benzylierenden Mitteln (Benzoisäureanhydrid oder Benzoylchlorid) behandelt. Die freie Base bildet ein in W. wl. schweres Öl; das in W. sl. *salzsaure Salz* krystallisiert aus Alkoholäther in schönen, großen Blättchen, F. 127—128°.

Kl. 12q. Nr. 189483 vom 17/11. 1905. [4/10. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Aminoacetobrenzcatechin*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die durch Einw. von Hippursäurechlorid auf Brenzcatechinäther nach dem Verf. des Pat. 185598 (vgl. S. 654) erhältlichen *N-Benzoylaminoacetobrenzcatechinäther* beim Behandeln mit wss. Mineralsäuren in glatter Weise und mit guter Ausbeute in *Aminoacetobrenzcatechin* übergehen, das bekanntlich die wichtigen, blutdrucksteigernden Eigenschaften der Nebennierensubstanz aufweist. Dadurch ist ein neuer, sehr vorteilhafter Weg zur Gewinnung dieses interessanten Körpers er-

geschlossen. Beschrieben ist die Darst. desselben aus dem durch Einw. von Hippursäurechlorid auf Veratrol erhaltlichen *N-Benzoylaminoacetoveratrol* durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure.

Kl. 12q. Nr. 189843 vom 5/4. 1906. [28/10. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Alkyläthern der aromatischen Reihe*. Das Verf. stellt im besonderen eine Verbesserung des in Pat. 95644 (vgl. C. 98. I. 813) beschriebenen, wegen der Benutzung des giftigen und leicht zersetzlichen Nitrosomethylurethans für das Arbeiten im Großen ungeeigneten Verf. zur Darst. von Kodein aus Morphin dar und beruht auf der Beobachtung, daß die leicht zugänglichen und sehr beständigen Nitrosoverbindungen der Monoalkyl- und Dialkylharnstoffe trotz ihrer Beständigkeit vorzüglich geeignet sind, auf Hydroxylgruppen veresternd zu wirken. Das Verf. zur Veresterung besteht darin, daß man auf die betreffenden Körper, deren Äther man darstellen will, die *Nitrosoalkylharnstoffe* in Ggw. von Basen (Alkali- oder Erdalkalihydroxyde, Ammoniak oder organische Basen) einwirken läßt. Enthält der zu alkylierende Körper mehrere *Phenolhydroxyle*, so lassen sich, je nach den Reaktionsbedingungen, Monoalkyl-, Dialkyläther etc. darstellen.

Beschrieben ist die Darst. von *Kodein* aus *Morphin* und *Nitrosomonomethylharnstoff*, von β -*Naphtholäthyläther* aus β -*Naphthol* u. *Nitrosodiäthylharnstoff*, von *Brenzcatechinmonomethyläther* (*Guajacol*) aus *Brenzcatechin* und *Nitrosomonomethylharnstoff*, von *Veratrol* aus *Guajacol* und demselben Harnstoff, von *Pyrogalloltriäthyläther* aus *Pyrogallol* und *Nitrosodiäthylharnstoff*. Ebenso lassen sich andere Nitrosoalkylharnstoffe und andere Phenole, wie *Phenol* selbst und seine Derivate, andere *Naphthole*, *Dioxy-naphthaline*, *Anthrol* etc. verestern.

Der durch Einw. von salpetriger S. auf *Dimethylharnstoff* erhaltliche *Nitrosodimethylharnstoff* stellt gut ausgebildete, etwas rötlich gefärbte, in W. wl., in A., Ä. und Aceton ll. Nadeln dar, F. 96° (unter Zers.).

Kl. 12q. Nr. 190688 vom 10/2. 1906. [28/10. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Benzoesäurealkaminestern*. Die durch ihr Anästhesierungsvermögen therapeutisch wertvollen *Benzoesäurealkaminester* (Benzoesäureester von Alkylaminoalkoholen) lassen sich nun auch darstellen, indem man *Benzoesäurehalogenalkylester* mit sekundären aliphatischen Aminen erhitzt. So wird erhalten aus *Benzoesäurechloräthylester* und Diäthylamin das *Benzoyldiäthylaminoäthanol*, ein Öl, Kp₆. 132°, aus dem mit alkob. Salzsäure das in W. und A. ll., hieraus in Nadeln (F. 124°) *Chlorhydrat* gewonnen wird. — *Benzoyldimethylaminoäthanol*, wie das vorige unter Verwendung von Dimethyl- statt Diäthylamin, nicht krystallisierendes Öl; das *Chlorhydrat* bildet aus Aceton glänzende, in W. u. A. ll. Nadeln, F. 148°. — *Benzoyldiisomylaminoäthanol*, aus *Benzoylchloräthanol* u. *Diisomylamin*, dickes, nicht krystallisierendes Öl; das wl. saure *Oxalat* bildet aus A. feine Nadelchen, F. 158°, das in W., A. u. Aceton ll. *Chlorhydrat* aus Essigätherlösung feine Nadelchen, F. 107—108°. — *Benzoyldiäthylaminopropanol*, aus Diäthylamin und *Benzoesäurechlorpropanolester*, nicht krystallisierendes Öl; *Chlorhydrat*, in W. und A. sll., *Pikrat*, aus verd. A. gelbe Nadeln, F. 146°.

Kl. 12r. Nr. 189303 vom 13/8. 1904. [9/10. 1907].

F. H. Meyer, Hannover-Hainholz, *Verfahren zur direkten vollständigen Ausscheidung der Teerdämpfe aus Schwelgasen*. Der in das Destillat der trocknen Dest. von *Cellulose* u. dgl. mit übergehende u. darin zum Teil gel. *Teer* bildet eine schwer zu beseitigende Verunreinigung der daraus gewonnenen Acetate; um diesen *Teer*

aus den Schwelgasen schon vor ihrer Kondensation völlig zu entfernen und dadurch technisch *teerfreie Acelate* zu gewinnen, kondensiert man einen Teil des Dampfgemisches in einem an die Retorte angeschlossenen, aus über- oder nebeneinander angeordneten Zellen bestehenden App. nach dem Verlassen der Retorte auf irgendeine Weise und zwingt alsdann das nachströmende Dampfgemisch, unkondensiert in feiner Verteilung u. wiederholt das in den einzelnen Zellen auf verschiedenen Siedetemperaturen gehaltene gemischte Kondensat zu durchstreichen. In der ersten oder unteren Zelle des zwischen Retorte u. Kühler gehaltenen Zellenapp. sammelt sich dann der gesamte im Dampfgasgemisch enthalten gewesene Teer an, während aus der letzten oder obersten Zelle absolut teerfreie Gase und Dämpfe entweichen, die, soweit möglich, im Kühler kondensiert werden. Statt als Waschflüssigkeit das Kondensat der zu Anfang des Verf. kondensierten Schwelgase zu verwenden, kann man die Schwelgase auch von Anfang an durch Waschflüssigkeiten ähnlicher Zusammensetzung und mit abnehmendem Teergehalt streichen lassen, wobei diese so weit erwärmt gehalten werden, daß keine Kondensation der teerfrei zu erhaltenden Dämpfe eintritt.

Kl. 22a. Nr. 189304 vom 4/8. 1906. [30/9. 1907].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von nachchromierbaren Monoazofarbstoffen*. Während bei Behandlung der Monoazofarbstoffe, welche durch Kombination von diazotierter Pikraminsäure mit Naphtholsulfosäuren, Naphthylaminsulfosäuren, Aminonaphtholsulfosäuren, Dioxynaphthalinsulfosäuren etc. erhalten werden, mit Schwefelnatrium oder Natriumsulfhydrat keine glatte Reduktion einer Nitrogruppe, sondern eine weitergehende Zers., zum Teil sogar bis zur Zerlegung der Farbstoffe in die einzelnen Komponenten erfolgt, gelingt diese Reduktion nun in außerordentlich glatter Weise mittels der *Sulfhydrate der alkalischen Erden*, und zwar auch mittels ihrer Lsgg., wie sie durch Umsetzung von Chlorcalcium mit der entsprechenden Menge Schwefelnatrium erhalten werden. — Während beispielsweise der Farbstoff aus *Pikraminsäure* und *2,6-Naphtholmonosulfosäure* Wolle in saurem Bade bordeaux färbt, das nachchromiert ein schwärzliches Braun liefert, färbt der reduzierte Farbstoff Wolle in saurem Bade in bräunlichen Tönen, die beim Nachchromieren in ein tiefdunkles Braunrot übergehen.

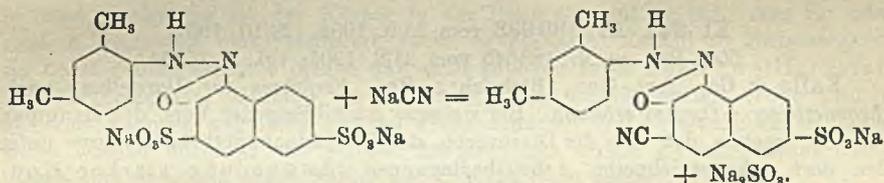
Kl. 22a. Nr. 189513 vom 3/9. 1905. [11/10. 1907].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Monoazofarbstoffe*. Dem Verf. liegt die überraschende Beobachtung zugrunde, daß die durch Reduktion von *Naphtholgelb S*, $\text{OH}:\text{NO}_2:\text{NO}_2:\text{SO}_3\text{H} = 1:2:4:6/7$, mittels Schwefelalkalien erhaltliche *Nitroamino- α -naphtholsulfosäure* sich glatt diazotieren u. hierauf mit Azokomponenten kuppeln läßt, wobei Monoazofarbstoffe entstehen, welche sowohl in direkter Färbung, als auch nachchromiert technisch wertvoll sind, während die Monoazofarbstoffe aus der von LAUTERBACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 2029) durch Reduktion des Naphtholgelb S mittels Zinnchlorür und Salzsäure erhaltenen Nitroaminonaphtholsulfosäure infolge ihrer unschönen Nuance wertlos sind. Die neue Nitroaminonaphtholsulfosäure wird wie die LAUTERBACHsche S. in Form gelbgefärbter, in k. W. wl., in h. W. leichter l. Krystalle erhalten; mit β -Naphthol gekuppelt, liefert sie im Gegensatz zu der LAUTERBACHschen S. einen Farbstoff, welcher Wolle direkt aus saurem Bade nicht in braunvioletten, sondern in schönen blauschwarzen Tönen anfärbt, welche beim Nachchromieren nicht nach Gelbbraun umschlagen, sondern die tiefschwarzen Nuancen beibehalten. Ein ähnliches Verhalten wie der β -Naphtholfarbstoff zeigen auch die durch Kupplung mit Naphthol-

sulfosäuren sowie Dioxynaphthalinen erhältlichen Farbstoffe, welche ebenfalls schon in direkter Färbung blumige, schwarze Nuancen von guter Alkaliechtheit liefern, wodurch sich die neuen Farbstoffe sehr vorteilhaft unterscheiden von den ähnlich konstituierten Prodd., Pat. 111933 (vgl. C. 1900. II. 612) u. nach brit. Pat. 15982/1904, welche sich von der Nitro-2:3-aminonaphthol-6-sulfosäure, bezw. Nitro-1:2-aminonaphthol-4-sulfosäure ableiten und in direkter Färbung auf Wolle an und für sich wertlose bordeaux bis braune Töne liefern, die erst beim Nachchromieren in Schwarz übergehen. — Die neue S. dürfte als 4-Nitro-2-amino-1-naphthol-6/7-sulfosäure, die LAUTERBACHsche als 2-Nitro-4-amino-1-naphthol-6/7-sulfosäure anzusprechen sein.

Kl. 22a. Nr. 189935 vom 20/3. 1906. [31/10. 1907].

Martin Lange, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von die Cyangruppe enthaltenden Azofarbstoffen*. Das neue Verf. beruht auf der Beobachtung, daß diejenigen primären und sekundären Azofarbstoffe, welche den Rest, resp. Reste der Naphtholdisulfosäure R enthalten, beim Behandeln mit Metallcyaniden bei mäßiger Wärme (60–90°) eine Sulfogruppe, und zwar wahrscheinlich die zum chinoiden Sauerstoffatom orthoständige Sulfogruppe gegen die Cyangruppe austauschen, und zwar kann man, da die Anwesenheit von Soda oder Bicarbonat die Rk. nicht beeinträchtigt, einfach die bei der Azofarbenfabrikation direkt entstehende Farbstofflösung, bezw. Suspension verwenden kann. Die Rk. verläuft z. B. bei dem bekannten Xylidinponceau wie folgt:



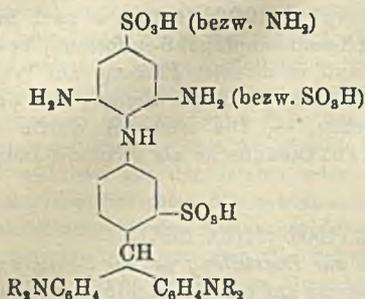
Die neuen, im allgemeinen in W. weniger als die Ausgangsmaterialien l. Farbstoffnitrile zeigen ein großes Krystallisationsvermögen. — Der in obiger Gleichung dargestellte Farbstoff aus Xylidin und R-Säure bildet flimmernde, wl. Krystalle, der aus p-Nitranilin prächtig schimmernde Nadeln; die meist tieferen Nuancen sind stumpf und dunkler und die Färbungen waschechter als die der Ausgangsmaterialien. In gleicher Weise verhalten sich auch die von Diaminen derivierenden Dis- u. Trisazofarbstoffe, welche eine oder mehrere Reste der R-Säure enthalten.

Kl. 22a. Nr. 191838 vom 20/3. 1906. [4/11. 1907].

Martin Lange, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von die Carboxylgruppe enthaltenden Azofarbstoffen*. Dieses neue Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die in dem Pat. 189935 (vgl. vorstehend) bezeichneten, aus den Azofarbstoffen der R-Säure entstehenden Farbstoffnitrile durch Behandeln mit Alkalien bis zur beendigten Ammoniakentw. in die entsprechenden Carbonsäuren umgewandelt werden. Beide chemische Vorgänge, die Erzeugung der Cyanverbb. und die Umwandlung derselben in die Carbonsäuren, können auch in eine technische Operation vereinigt werden, indem man Lsg. von Metallcyaniden, welche kaustische Alkalien enthalten, auf die Azofarbstoffe der R-Säure einwirken läßt. Die Nuancen der mit den umgewandelten Farbstoffen erzeugten Woll-, bezw. Baumwollfärbungen, welche durch eine Reihe Beispiele belegt sind, sind danach nicht erheblich verschieden von denen der betreffenden unveränderten Ausgangsazofarbstoffe.

Kl. 22a. Nr. 189936 vom 28/12. 1906. [12/10. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Monoazofarbstoffe der Triphenylmethanreihe*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die durch



Reduktion aus den Leukoverbb. des Pat. 186 989 (vergl. S. 1670) erhältlichen *Triphenylmethanderivate*, welche der nebenstehenden allgemeinen Formel entsprechen, sich mit Diazoverbb., gleichgültig, ob dieselben der Benzol- oder Naphthalinreihe angehören u. ob dieselben Sulfo-, Carboxyl- u. Hydroxylreste oder andere Substituenten enthalten oder nicht, glatt kombinieren lassen. Die so erhaltenen 11. Azoderivate

färben je nach der Auswahl der Komponenten ungebeizte Wolle in gelben bis braunen Tönen an; die erhaltenen Färbungen beanspruchen aber kein praktisches Interesse. Überraschenderweise erhält man aber äußerst wertvolle Resultate, wenn man die direkten Färbungen einer Nachbehandlung mit Chromsäure, bezw. chromsauren Salzen auf der Faser unterwirft. Aus den gelben bis braunen Nuancen der direkten Färbungen entstehen dann blaue bis gelbgrüne Nuancen, welche vorzügliche Echtheitseigenschaften besitzen.

Kl. 22a. Nr. 190693 vom 23/9. 1904. [28/10. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 188645 vom 31/8. 1904; vgl. S. 1570.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer o-Oxyazofarbstoffe*. Bei weiterer Ausbildung der Vers. des Hauptpat. hat sich ergeben, daß sich die Diazoverbb. der 1,2-Aminonaphtholsulfosäuren unter den dort gekennzeichneten Arbeitsbedingungen (Anwendung starker Konzentration beim Diazotieren und Kombinieren) nicht nur mit β -Naphthol, sondern auch mit den anderen üblichen Farbstoffkomponenten, z. B. Naphtholsulfosäuren, 1,5-, 1,6-Dioxynaphthalin, Dioxynaphthalinsulfosäuren, zu neuen Farbstoffen vereinigen lassen. Da sie als o-Oxyazoverbb. nur als Beizenfarbstoffe in Betracht kommen, so ist von der Verwendung zu weitgehend sulfierter Komponenten im allgemeinen abzusehen, da sonst zu leicht lösliche Farbstoffe erhalten werden, deren Abscheidung auch an sich Schwierigkeiten bietet. Es wurde ferner gefunden, daß sich auch die 2-Amino-1-naphtholmono-, bezw. -disulfosäuren unter den gleichen Bedingungen zur Darst. von Monoazofarbstoffen eignen; auch hier können, wenn sowohl die in Ggw. von Essigsäure ausgeführte Diazotierung als auch die daran sich anschließende Kombination in sehr starker Konzentration vorgenommen wird, zur Kombination sowohl β -Naphthol als auch die Dioxynaphthaline und deren Sulfosäuren verwendet werden. Die aus den 1-Amino-2-naphthol- und aus den 2-Amino-1-naphtholsulfosäuren dargestellten Farbstoffe zeigen in ihren Eigenschaften weitgehende Übereinstimmung. Die in saurem Bade auf Wolle erzeugten Nuancen schwanken vom Bordeauxrot bis Violett. Durch eine nachträgliche Behandlung auf der Faser mit Chromaten gehen sie in ein Violett- bis Grün Schwarz über, durch eine Nachbehandlung mit Kupfersalzen in ein Blaurot bis Tiefblau. Bemerkenswert sind die hervorragenden Echtheitseigenschaften der so erzielten Färbungen; sie widerstehen einer sehr schweren Wäsche und Walke, sie sind pottingecht und hervorragend lichtecht. Durch das Arbeiten in hohen Konzentrationen bei der Darst. dieser Farbstoffe werden dieselben in guter Ausbeute erhalten.

Kl. 22a. Nr. 190694 vom 6/6. 1906. [28/10. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines roten Baumwollfarbstoffes*. Einen roten, sehr klaren u. bläulichgelben, sehr licht- und säureechten Baumwollfarbstoff erhält man auch, wenn man teträzotiertes Benzidin in beliebiger Reihenfolge mit 1 Mol. 2,3,6-Naphthylamindisulfosäure und (in saurer Lsg.) mit 1 Mol. 2,3,6-Aminonaphtholsulfosäure γ kuppelt.

Kl. 22b. Nr. 189937 vom 15/11. 1903. [28/10. 1907].

R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 3-Chloralizarin und von Monochlorflavopurpurin*. 3-Chloralizarin und Monochlorflavopurpurin werden in einfacher Weise erhalten, wenn man auf die heißen, schwach angesäuerten, wäss. Suspensionen des Alizarins, bezw. des Flavopurpurins nascentes Chlor (Kaliumchlorat) einwirken läßt. Das Chloralizarin (feine Nadeln, F. 286°) ist identisch mit dem nach Pat. 77179 (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. R. 33 und C. 95. I. 312) erhaltenen. Das Chlorflavopurpurin ergibt in verd. Alkali eine etwas gelbere, in überschüssigem Alkali eine etwas rötliche Lsg. als Flavopurpurin. Das Absorptionsspektrum seiner verd. alkal. Lsgg. ist mehr nach den roten Erden hin verschoben. In h. A. ist es unl. und kristallisiert daraus nach längerem Stehen in undeutlichen braunen Krusten. Es ist unl. in h. verd. A. und fällt beim Erkalten der Lsg. sofort in feinen, langen, verfilzten, stark glänzenden Nadeln aus. In h. Eg. ist es zll., aus welcher Lsg. nach einigem Stehen derbe, prismatische, büschelförmig geordnete, orangegefärbte Nadeln kristallisieren. Auch in verd. Essigsäure ist der Körper in der Hitze zll., unl. in Bzl. Aus Eg. oder verd. A. mehrmals umkristallisiert, schm. es bei 305°. Es soll als Zwischenprod. zur Darst. neuer Farbstoffe dienen und stellt zugleich einen Beizenwollfarbstoff von hervorragender Echtheit dar. Chrom-, sowie tonerdegebeizte Wolle wird in gelberer Nuancen angefärbt als von Flavopurpurin. Auf tonerdegebeizter Baumwolle werden ebenfalls viel gelbere Ausfärbungen erzielt als mit Flavopurpurin, jedoch sind dieselben gegen Seifen und Chloren nicht echter.

Kl. 22b. Nr. 189938 vom 29/9. 1906. [4/11. 1907].

Anilinfarben- & Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung blauer chromierbarer Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe*. Wolle in saurem Bade leuchtendrot, chromiert lebhaft und rein violett-blau und licht- und walkecht färbende Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe werden nach Analogie des Pat. 75803 (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. R. 910 und C. 94. II. 639) erhalten, wenn man o-Sulfobenzaldehyd oder 2,5-Chlorsulfobenzaldehyd und Salicylsäure oder o-Kresotinsäure entweder mit konz. Schwefelsäure behandelt oder mit verd. Schwefelsäure zu den entsprechenden Triphenylmethanleukokörpern kondensiert und diese mit Nitrosylschwefelsäure zu den Farbstoffen oxydiert. Die nach letzterem Verf. zunächst erhältliche Leukoverb. aus Benzaldehyd-o-sulfosäure u. o-Kresotinsäure ist ein rötliches Pulver, unl. in W., A., Aceton und Eg., fast unl. in Bzl., Toluol, Chlf. Gegen Oxydationsmittel verhält sich die Leukoverb. folgendermaßen: Bleisuperoxyd und Chloranil zeigen in saurer, bezw. in alkoh. Lsg. keine Farbenrk., dagegen färbt Dichromat die saure Lsg. in der Kälte langsam rot, in der Wärme schnell rot, violett und schließlich blau, offenbar unter Lackbildung. Der aus der Leukoverb. mittels Nitrosylschwefelsäure erhaltene Farbstoff scheidet sich als leuchtend roter Nd. ab; getrocknet, ist er ein rotes Pulver, unl. in W. orangerot, in Alkali violett, beim Ansäuern wieder rot werdend; in konz. Schwefelsäure orangerot l., mit W. verdünnt, scheiden sich rote Flocken ab, die bei starker Verdünnung sich wieder orangerot

lösen; Ammoniak vertieft die wss. Färbung zu einer braunroten. Die chromierten Farbstoffe mit Salicylsäure sind weniger blau.

Kl. 22b. Nr. 189939 vom 28/10. 1906. [5/11. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 186989 vom 12/8. 1906; vgl. S. 1670).

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von grünen Farbstoffen der Triphenylmethanreihe. Zu wertvollen grünen Farbstoffen gelangt man nun auch, wenn man an Stelle der im Hauptpat. verwendeten Dinitrodiphenylamindisulfosäuren hier die *2-Nitrodiphenyl-4,3'-disulfosäure* oder die *4-Nitrodiphenylamin-2,3'-disulfosäure*, bezw. solche Derivate dieser SS., bei denen die zweite Parastellung zur Imidogruppe ebenfalls nicht besetzt ist, mit alkylierten *Diaminobenzhydrolen* kondensiert und die erhaltenen Leukoverbb. oxydiert. Die neuen Farbstoffe sind noch alkaliechter als die des Hauptpat., denen sie sonst vollkommen gleichen. Die zur Anwendung kommenden Nitrodiphenylamindisulfosäuren, welche bisher noch nicht beschrieben sind, werden durch Vereinigung (Erhitzen im Autoklaven bei 140–145°) von *o-Nitrochlorbenzol-p-sulfosäure* oder *p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure* u. deren Derivaten mit *Metanilsäure* oder *o-Toluidindisulfosäure*, $\text{CH}_3 : \text{N} : \text{S} = 1 : 2 : 4$, in Form ihrer Salze als schön krystallisierende, gelb bis orangerot gefärbte Körper erhalten. So bildet das *Dinatriumsalz* der aus *o-Nitrochlorbenzolsulfosäure* und *Metanilsäure* erhaltenen *2-Nitrodiphenylamin-4,3'-disulfosäure* in W. rotgelbe und ll. Prismen. Die daraus mit *Tetramethyldiaminobenzhydrol* erhaltene Leukoverb. bildet einen gelben, in W. wl., in verd. Soda- und Natronlauge ll., krystallinischen Nd., der bei der Oxydation mit Braunstein den Farbstoff liefert. Derselbe ist ll. mit grüner Farbe in W. und färbt Wolle in satten grünen Tönen an; seine wss. Lsgg. schlagen mit Mineralsäure nach Gelb um, bleiben dagegen beim Versetzen mit Soda oder Natronlauge grün. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit braungelber Farbe.

Kl. 22b. Nr. 190476 vom 5/9. 1906. [28/10. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von p-Diaminoanthrarufin-, bezw. p-Diaminochryszinmonosulfosäure. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die Abspaltung einer Sulfogruppe aus der *p-Diaminoanthrarufin-*, bezw. *p-Diaminochryszindisulfosäure*, die in der üblichen Weise durch Erhitzen mit konz. oder wss. Schwefelsäure nicht gelingt, überraschend leicht erfolgt, wenn man die Rk. in Ggw. von nur relativ geringen Mengen von *Reduktionsmitteln* oder *reduzierend wirkenden Substanzen*, wie Zinnchlorür, Metalle, Phenole, Amine, Zucker, sowie die *Leukoverbb.* der genannten *Aminooxyanthrachinonsulfosäuren*, welche vermutlich nur katalytisch wirksam sind, ausführt, d. h. die genannten Disulfosäuren mit Schwefelsäure behandelt. Die Farbstoffe sind dieselben wie die in den Patt. 110880, 117892, 117893 und 119228 (vgl. C. 1900. II. 546; 1901. I. 487. 550 u. 807) beschriebenen; von dem Verf. des Pat. 108578 (vgl. C. 1900. I. 1179) unterscheidet sich das vorliegende durch erheblich geringere Menge des angewandten Reduktionsmittels.

Kl. 22b. Nr. 190656 vom 16/10. 1906. [4/11. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß man *Aminoanthrachinone*, z. B. 1-Aminoanthrachinon, 2-Aminoanthrachinon, das Diaminoanthrachinon aus dem α -Dinitroanthrachinon des Pat. 72685 (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. R. 322 und C. 94. I. 888) u. a., durch Behandeln mit Metallen, z. B. Kupfer, Aluminium etc., in schwefelsaurer Lsg. in *Küpenfarbstoffe* von guten Echtheitseigenschaften überführen kann. So er-

gibt 1-Aminoanthrachinon mit alkal. Hydrosulfittlg. eine braunviolette, Baumwolle ebenso färbende Küpe; die Färbung wird beim Auswaschen olivgrün. 2-Aminoanthrachinon gibt eine violette Hydrosulfittküpe; die Färbung geht beim Auswaschen in Braun über. Ähnlich verhält sich Diaminoanthrachinon.

Kl. 22c. Nr. 189940 vom 26/9. 1906. [28/10. 1907].

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. Els. und Basel, *Verfahren zur Darstellung grünblauer Farbstoffe der Gallocyaninreihe*. Grünblaue, direkt in der Druckerei verwendbare, walk- und chlorechte Farbstoffe der Gallocyaninreihe werden nun erhalten, wenn man *Gallocyanine* mit aromatischen *Diaminen*, die wenigstens eine freie NH_2 -Gruppe enthalten, z. B. *Dimethyl- oder Diäthyl-p-phenylendiamin* oder *m-Phenylendiamin*, gegebenenfalls in Ggw. eines leicht reduzierbaren Körpers, wie Dinitrobenzol, mit oder ohne Zusatz eines Lösungsmittels, kondensiert.

Kl. 22c. Nr. 189941 vom 26/9. 1906. [28/10. 1907].

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. E. und Basel, *Verfahren zur Darstellung von Leukoderivaten der durch Kondensation der Gallocyanine mit aromatischen Diaminen gemäß Patent 189940 entstehenden Farbstoffe*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß sich die Gallocyaninfarbstoffe des Pat. 189940 (vgl. vorsteh.) in Leukoderivate überführen lassen, die in Form ihrer Salze, z. B. ihrer Chlorhydrate, hinlänglich l. sind, um sich vorzüglich auf der Faser fixieren zu lassen. Diese Leukoderivate, die sich leicht mittels der verschiedenen chemischen Reduktionsmittel oder auf elektrischem Wege gewinnen lassen, sind in Form von Salzen beständig; sie oxydieren sich aber rasch an der Luft, wenn sie sich in freiem Zustand oder in Ggw. von Alkalien befinden. Sie lösen sich in Schwefelsäure mit bräunlichblaßroter Farbe. Diese Färbung schlägt durch Zusatz einer geringen Menge eines Oxydationsmittels, z. B. Mangansuperoxyd, in Dunkelrot um. Diese Leukoderivate liefern auf chromebeizten Fasern viel grünere Nuancen als die Gallocyanine, von welchen sie abgeleitet sind, sowie die bekannten Leukoderivate dieser Gallocyanine.

Kl. 22a. Nr. 190695 vom 12/8. 1906. [31/10. 1907].

Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen*. Zumeist in braunen Nuancen färbende Schwefelfarbstoffe werden nun erhalten, wenn man *Naphtholsulfosäuren*, *Naphthylaminsulfosäuren* und *Aminonaphtholsulfosäuren* lediglich mit Schwefelnatrium auf höhere Temperatur erhitzt.

Kl. 22c. Nr. 189942 vom 15/12. 1906. [17/10. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 172118 vom 29/7. 1905; vgl. I. u. II. Zus.-Pat. 175034 u. 178688, C. 1907. I. 779.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen der Chinolingruppe*. Weitere Verss. haben ergeben, daß man in dem Verf. des Hauptpat. und des Zusatzpat. 175034 den Formaldehyd durch *Glyoxylsäure* ersetzen kann; man erhält so zunächst einen Leukokörper, welcher bereits durch den Luftsauerstoff zum Farbstoff oxydiert wird, indessen auch künstlich oxydiert werden kann. Der so z. B. aus *Chinolinjodäthylat*, *Chinaldinjodäthylat* u. glyoxylsaurem Natrium unter Durchleiten von Luft erhaltene Farbstoff ist mit dem nach Beispiel 1 des Hauptpat. erhaltenen, der nur aus *Chinaldinjodäthylat*, glyoxylsaurem Natrium und Kaliumsupersulfat erhaltene mit dem nach Beispiel 3 des Hauptpat. erhaltenen identisch.

Kl. 22e. Nr. 190477 vom 17/7. 1906. [28/10. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Küpenfarbstoffe*. Behandelt man die Leukoverbb., welche gemäß dem franz. Pat. 367709 entweder dadurch erhalten werden, daß man *Formaldehyd* oder *Formaldehyd* abspaltende Verbb. auf *Thiosalicylsäure*, deren Salze, Ester, bezw. Homologe, Analoge oder Derivate einwirken läßt und die erhaltenen Prodd. mit Alkali behandelt, oder daß man *Chloral*, bezw. dessen Additionsprodd., wie *Chloralhydrat*, *Chloralalkoholat*, mit Thiosalicylsäure u. deren Analogen mit oder ohne Anwendung von Verdünnungs-, bezw. Flußmitteln kondensiert, in der Kälte mit alkal. Oxydationsmitteln, z. B. mit einer alkal. Lsg. von Ferricyankalium oder Permanganat oder vorsichtig mit Chlorkalk, bezw. — in der Kälte oder Wärme — in Lsg. oder Suspension mit sauren Oxydationsmitteln, wie z. B. mit sauren Lsgg. von Eisenchlorid, Kupfersulfat, Kupferacetat, Bichromat etc., so erhält man Oxydationsprodd., die sich durch Erhitzen ihrer alkal. Lsgg. in sog. *Thioindigofarbstoffe* verwandeln lassen. Zu diesen Farbstoffen gelangt man ferner auch direkt, wenn man die genannten Leukoverbb. in der Wärme oder bei entsprechend längerer Zeitdauer auch in der Kälte mit alkal. Oxydationsmitteln behandelt oder aber auf dieselben Schwefel, bezw. Schwefelchlorür gemäß dem franz. Pat. 367739 einwirken läßt.

Bibliographie.

- Dietz, R., Steinzeug, Steingut, Töpferwaren. Halle 1907. gr. 8. mit 5 Figuren. Mark 3,60.
- Dunbar, Leitfaden für die Abwasserreinigungsfrage. München 1907. 8. XXIV und 386 SS. mit 150 Figuren. Leinenband. Mark 9.
- Ferchland, P., Die Englischen elektrochemischen Patente. Auszüge aus den Patentschriften mit Sach- u. Namenregister. Band I: Elektrolyse. Halle 1907. gr. 8. Mark 9.
- Fischer, E., Untersuchungen in der Puringruppe (1882—1906). Berlin 1907. gr. 8. VIII und 608 SS. Mark 15.
- Gottschall, M., Leitfaden der Chemie nach dem Arbeitsprinzip. (2 Teile.) Teil I: Metalloide. München 1907. 8. 112 SS. mit 77 Figuren. Mark 1,20.
- Hemmelmayr, F. v., und Brunner, K., Lehrbuch der Chemie und Mineralogie. 3. Auflage. Leipzig 1907. gr. 8. 184 SS. mit 2 farbigen Tafeln u. 76 Figuren. Gebunden. Mark 2,60.
- Lenz, W., Anleitung zu medizinisch-chemischen Untersuchungen für Apotheker. Berlin 1907. 8. VIII und 164 SS. mit 12 Figuren. Leinenband. Mark 3,60.
- Liefmann, H., Über den Nachweis von Ruß in der Luft. Halle 1907. 8. 31 SS. mit 1 Tabelle. Mark 1,50.
- Mamlock, L., Stereochemie. Lehre von der räumlichen Anordnung der Atome im Molekül. Leipzig 1907. gr. 8. VI und 152 SS. mit 58 Figuren. Leinenband. Mark 5.
- Merklen, F., Die Kernseifen, ihre Zusammensetzung und Fabrikation vom Standpunkte der physikalischen Chemie. Aus dem Französischen übersetzt von F. Goldschmidt. Halle 1907. 8. Mark 5.
- Mermet, M. A., Manipulations et exercices de Chimie. Le petit laboratoire; le matériel simplifié. Paris 1907. 8. 730 pg. av. 378 figures. cart. Mark 7.