Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 4

1893

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

(REFERATE, PATENTE, NEKROLOGE.)

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

SECHSUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

BAND IV.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. CARLSTRASSE 11

1893.

Referate

(zu No. 1; ausgegeben am 23. Januar 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber eine allgemeine Methode der chemischen Synthese, von Raoult Pictet (*Compt. rend.* 115, 814—817). Verfasser zeigt an einer grossen Zahl äussert reactionsfähiger Körper, dass jede chemische Reaction bei sehr niedriger Temperatur unterbleibt.

1. 89procentige Schwefelsäure (Krystallisationspunkt — 56°) reagirt bei — 125° nicht auf pulverisirtes Natriumhydrat; lässt man durch diese gekühlte Mischung Inductionsfunken schlagen, so tritt nur auf der Funkenbahn die Reaction ein, ohne sich auf die übrige Masse zu erstrecken (begrenzte Reaction). Lässt man die Temperatur allmählich steigen, so tritt bei — 80° volle Reaction ein. Dieselben Erscheinungen zeigen sich mit 35procentiger Schwefelsäure vom Erstarrungspunkt — 88°. 2. Schwefelsäure und Kali: volle Reaction schon bei — 90°. 3. Schwefelsäure und concentrirtes Ammoniak: keine Reaction bei — 80°, begrenzte Reaction durch den Funken, volle Reaction bei — 65° bis — 60°. 4. Schwefelsäure und Kochsalz; nicht: unter — 50°, begrenzt: von — 50° bis — 25°; alsdann voll. 5. Schwefelsäure und Calciumcarbonat [Natriumcarbonat]: nicht bei — 80° [— 80°], erste Kohlensäurebläschen bei — 56° [— 52°], lebhafte Einwirkung bei — 15° [— 30°]. Alle anderen Carbonate verhalten sich ähnlich. 6. Salpetersäure reagirt auf die Alkalien schon bei etwas tieferer Temperatur als die Schwefelsäure und beginnt auf Kochsalz schon bei — 74° durch den Funken zu wirken. 7. Natrium und Alkohol (84 pCt.) zeigen bei — 78° keine Reaction; sie beginnt erst bei etwa — 48° und steigert sich bald zu voller Reaction. 8. Natrium und Schwefelsäure von 35 pCt.: keine Reaction bei — 85°; gegen — 50° plötzliche Reaction unter Feuererscheinung. Unterhalb — 50° bleibt das Metall in der Säure blank. 9. Kalium wirkt wie Natrium; bei — 68° Entzündung des aus der 35procentigen Schwefelsäure gebildeten Wasserstoffs. 10. Schwefelsäure und eine alkoholische Lösung

von Chlorbaryum werden auf — 85° abgekühlt und mit einigen Krystallen Chlorbaryum versetzt: die Flüssigkeit bleibt klar, erst bei — 70° bildet sich ein Niederschlag, bei —40° ist die Reaction vollendet. 11. Silbernitrat (in Alkohol) und Salzsäure (33 pCt.) bleiben, bei — 125° mit einander vermischt, klar; bei — 90° tritt schwache, bei — 80° volle Reaction ein. 12. Kali und Phenolphtalein zeigen, bei — 135° in alkoholischer Lösung zusammengebracht, keine Färbung; die Röthung beginnt bei — 100° und ist stark bei — 80°. 13. Lakmus (in Alkohol) mit Schwefelsäure [Salzsäure] bleibt blau bei — 120°; bei — 105° [—110°] tritt plötzlich Röthung ein.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich also:

1. Zwischen — 155° bis — 125° findet keine chemische Reaction statt.

2. Die empfindlichen Reactionen (Färbung des Lakmus etc.) finden bei tieferer Temperatur statt als andere sehr heftige Reactionen (z. B. Na auf H_2SO_4).

3. Bei allen chemischen Reactionen kann man, je nach der Temperatur, 2 Phasen unterscheiden:

a) Die langsame Reaction, welche unterhalb der für die betreffenden Körper gültigen Grenztemperatur eintritt, und zwar unter dem Einfluss des elektrischen Funkens oder freiwillig, nach Massgabe der Differenz zwischen der herrschenden und der Grenz-Temperatur; b) die volle Reaction, bei welcher durch die Wärme, die sich aus den in Reaction getretenen Theilen entwickelt, die benachbarten Massen bis zur Reaction erhitzt werden. Um die langsame Reaction hervorzurufen und zu erhalten, muss man meist die Reactionswärme durch Strahlung entfernen, weil sich sonst der Process bis zur vollen Reaction steigert.

4. Die langsame Reaction wird anscheinend am besten durch den elektrischen Funken erregt.

5. Somit ist nachgewiesen, dass jede chemische Reaction mit einer Periode negativer Energie beginnt, in der man also äussere Arbeit zuführen muss, damit sich die Componenten verbinden können.

Gabriel.

Ueber die Schmelzung des kohlensauren Kalkes, von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 115, 817—820). Am Ende des vorigen Jahrhunderts hat J. Hall durch Schmelzen des kohlensauren Kalkes Marmor erhalten: die Wiederholung dieses Versuches ist fast nie geglückt, nur einmal haben G. Rose und Siemens unreinen lithographischen Kalkstein und Arragonit zu schmelzen vermocht. Verfasser hat die Schmelzung in der Weise bewerkstelligt, dass er staubfeines Calciumcarbonat in einem Stahlrohr zwischen Stahlstempeln unter einem Druck von 1000 k pro Quadratcentimeter zusammen-

presste und nun eine Platinspirale, welche in der Masse sich befand, durch den Strom zum Glühen erhitzte. Innerhalb der Spirale und zum Theil in ihrer Umgebung war eine durchsichtige geschmolzene Masse entstanden, welche unter dem Mikroskop gewissen Marmorsorten täuschend ähnlich sah (siehe die Photographien im Original).

Gabriel.

Ueber die Schmelzung des kohlensauren Kalkes, von A. Joannis (*Compt. rend.* 115, 934—936). Im Anschluss an die vorangehende Mittheilung theilt Verfasser einen Versuch mit, aus welchem er schliesst, dass kohlensaurer Kalk bei der von Hall angegebenen Temperatur (zwischen den Schmelzpunkten des Goldes und des Silbers) nicht zum Schmelzen kommt, wenn lediglich der Dissociationsdruck wirkt. Im Gegensatz hierzu bemerkt H. Le Chatelier, (S. 1009—1011), dass gefälltes Carbonat, wenn man es schnell auf 1020° auch ohne erhöhten Druck erhitzt hat, krystallinisch und viel compacter erscheint, also unter jenen Bedingungen doch wohl in teigigen Zustand gerathen sein muss; der Misserfolg von Joannis wird auf zu langsame Erhitzung zurückgeführt. Gabriel.

Das Moleculargewicht des Natrium- und Kaliumammoniums hat A. Joannis (*Compt. rend.* 115, 820—823) zu $N_2H_6Na_2$ resp. $N_2H_6K_2$ (d. h. $R^I.NH_3—NH_3R^I$) nach Raoult bestimmt, indem er die Tensionserniedrigung mass, welche eintritt, wenn man die genannten Körper in flüssigem Ammoniak löst. Dass flüssiges Ammoniak ein normales d. h. für derartige Zwecke brauchbares Lösungsmittel ist, wurde durch Untersuchung einer Lösung von Naphtalin in Ammoniak festgestellt (bei der sich der Werth K für Ammoniak zu 1.118 statt 1.04 ergab). Gabriel.

Ueber einige krystallisirte Natriumtitanate, von H. Cormimboeuf (*Compt. rend.* 115, 823—825). $2Na_2O.3TiO_2$, Prismen, entsteht durch 12stündiges Erhitzen von 5 Th. Natriumwolframat, 1 Th. Titansäure und 2 Th. Soda auf 800°. $Na_2O.2TiO_2$, ähnlich dem vorigen, bildet sich, wenn man 20 Th. Wolframat und 5 Th. Wolframsäure mit einer pulverisirten Schmelze von 4 Th. Titansäure und 8 Th. Soda erhitzt. $Na_2O.3TiO_2$, lange Nadeln, wird erhalten, wenn 10 Th. Natriumwolframat und 5 Th. Wolframsäure mit einer Schmelze von 2 Th. Titansäure und 4 Th. Soda erhitzt werden. — Die drei Titanate bleiben beim Auslaugen der betr. Schmelze mit Wasser zurück. Gabriel.

Eine künstliche Darstellung des Melanitgranats und Sphens, von L. Michel (*Compt. rend.* 115, 830—832), besteht darin, dass man 10 Th. Titaneisen, 10 Th. Schwefelcalcium, 8 Th. Kieselsäure und 2 Th. Kohle 5 Stunden lang auf etwa 1200° erhitzt und dann langsam erkalten lässt. Gabriel.

Wirkung des Antimons auf Salzsäure, von A. Ditte und R. Metzner (*Compt. rend.* 115, 936—939). Verfasser zeigen, dass sich beim Zusammenbringen von Antimon und Salzsäure kein Wasserstoff entwickelt, und dass Antimon unter diesen Umständen nur unter Mitwirkung von Sauerstoff und zwar in solcher Menge gelöst wird, welche dem in den angewandten Flüssigkeiten aufgelösten Sauerstoffquantum proportional ist. Gabriel.

Ueber die Verbindungen des Zinkoxydes mit Erdalkalien, von G. Bertrand (*Compt. rend.* 115, 939—941). Wenn man eine gesättigte ammoniakalische Zinkoxydlösung in viel Kalkwasser giesst, die entstandene Zinkoxydkalkfällung durch Zusatz von Ammoniak wieder löst und die Lösung über Schwefelsäure verdunsten lässt, so scheiden sich rautenförmige, blättrige Krystalle von $Zn_2CaH_2O_3, 4H_2O$ aus. — 150 g Strontiumhydrat in 1.5 L warmem Wasser werden mit 100 g Zinksulfat in ½ L 10procentigem Ammoniak versetzt; nach 24 Stunden wird vom Strontiumsulfat abfiltrirt; die klare, mit Strontian gesättigte Lösung scheidet beim Verdunsten über Schwefelsäure in der Kälte Krystalle von Zinkoxydhydrat, von Strontianhydrat und von $Zn_2SrH_2O_3, 7H_2O$ (flache Rauten) aus. Aehnlich erhält man $Zn_2BaH_2O_3 . 7H_2O$ (flache Nadeln). Gabriel.

Ueber wasserfreie, krystallisirte Eisenfluoride, von C. Poulenc (*Compt. rend.* 115, 941—944). FeF_2 bildet weisse, meist etwas gelb gefärbte verzweigte klinorhombische Prismen von der Dichte 4.09; es entsteht und verflüchtigt sich in Kryställchen, wenn man Flusssäure über rothglühendes Eisen leitet. Aus Flusssäure und Eisenchlorür erhält man amorphes FeF_2, welches bei 1200° krystallinisch wird. Es löst sich schwer und langsam in Wasser. Fe_2F_6 wird erhalten 1) aus Flusssäure (bei 1000°) und amorphem Eisenfluorid (welch' letzteres aus wasserhaltigem Fluorid durch Eintragen in geschmolzenes Fluorammonium [vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 662] erzeugt wird, wobei sich zunächst ein Eisenammoniumfluorid bildet, welches man durch Hitze zerlegt); 2) durch Erhitzen von Eisenoxyd und wasserhaltigem Eisenfluorid im Flusssäurestrom; 3) aus Flusssäure und Eisenchlorid, wobei sich in der Kälte amorphes Fluorür, gegen 1000° krystallisirtes Fe_2F_6 bildet. Letzteres stellt grünliche Krystalle von der Dichte 3.87 dar und löst sich wenig in Wasser. Gabriel.

Darstellung von Chrommetall durch Elektrolyse, von Em. Placet (*Compt. rend.* 115, 945). Aus schwach angesäuerter Chromalaunlösung gewinnt man elektrolytisch hartes, schön bläulich-weisses Chrom, welches der Einwirkung der Atmosphärilien, sowie concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Kalilauge widersteht. Verfasser konnte unter Benutzung ähnlicher Bäder Metallgegenstände mit

einer Schicht von Chrom überziehen, welche im Aussehen an oxydirtes Silber erinnerte. Gabriel.

Ueber die Darstellung von Bromwasserstoffsäure, von E. Léger (*Compt. rend.* 115, 946—948). Um grössere Mengen der genannten Säure zu bereiten, lässt man entweder Schwefelsäure auf 100° warmes Wasser tropfen oder leitet man Schwefligsäure durch eine Mischung gleicher Volume Brom und rauchender Bromwasserstoffsäure; der entweichende Bromwasserstoff wird durch Waschen mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure resp. mit einer Aufschlämmung von rothem Phosphor in Bromwasserstoffsäure von Schwefligsäure bezw. Brom befreit. Gabriel.

Beschreibung eines neuen elektrischen Ofens, von Henry Moissan (*Compt. rend.* 115, 1031—1033). Der Ofen besteht aus zwei auf einander liegenden Platten von gebranntem Kalk, deren untere auf ihrer oberen Seite mit einer Furche zur Aufnahme der aus Kohle bestehenden Elektroden versehen ist und in der Mitte eine kleine Vertiefung hat, welche als Tiegel dient oder in welche man ein Kohletiegelchen stellt. Sollen Oxyde reducirt oder Metalle geschmolzen werden, so benutzt man grössere Oefen und versieht die obere Platte in der Mitte mit einer senkrechten Durchbohrung, durch welche der Tiegel zeitweilig beschickt wird. Unter Anwendung eines Flammenbogens von 450 Ampère und 70 Volt wurde eine Temperatur von etwa 3000° erreicht, während das Sauerstoff-Leuchtgas-Gebläse nur etwa 2000° giebt. Bei etwa 2500° krystallisiren Kalk, Baryt und Strontian in wenigen Minuten; bei 3000° wird Kalk flüssig wie Wasser, und entsteht durch Einwirkung auf die Elektroden Calcium, welches ein bei Rothgluth flüssiges Kohlenstoffcalcium liefert. Chromoxyd, Magneteisen schmelzen schnell bei 2250°. Uransesquioxyd wird zu langen Prismen von schwarzem Monoxyd. Uranoxyd wird bei 3000° zu Metall reducirt. Die Oxyde von Nickel, Cobalt, Mangan und Chrom werden durch Kohle in wenigen Augenblicken bei 2500° reducirt. Der Apparat eignet sich ferner zur Ueberführung von Bor und Silicium in schön krystallisirte Bor- und Siliciumverbindungen. Gabriel.

Einwirkung starker Hitze auf Metalloxyde, von Henry Moissan (*Compt. rend.* 115, 1035—1036). Mit Hülfe des im vorangehenden Referate beschriebenen Ofens hat Verfasser weitere Versuche angestellt und gefunden, dass zwischen 2000—3000° Magnesia, Strontian und Kalk krystallisiren und dann schnell schmelzen, dass Borsäure, Titanoxyd, Thonerde sich schnell verflüchtigen, und dass die Oxyde der Eisengruppe geschmolzene, mit Kryställchen überzogene Massen liefern. Gabriel.

Ueber das Vorkommen von Diamant in Meteoreisen von Cañon Diablo, von C. Friedel (*Compt. rend.* 115, 1037—1041).

Verfasser hat die Angaben von Mallard (*diese Berichte* 25, Ref. 364) auf chemischem Wege völlig sicher gestellt. Gabriel.

Ueber ein Kohlenstoffchlorjodid, von A. Besson (*Compt. rend.* 115, 1078—1079). Eine Lösung von Tetrachlorkohlenstoff in Schwefelkohlenstoff wird bei 0° unter Luftabschluss allmählich mit Aluminiumjodid versetzt, nach 1—2 Tagen filtrirt, mit verdünnter Alkalilauge behandelt, getrocknet und fractionirt. Der bei 142° siedende Antheil besteht nach der Entfärbung mit Alkali und Destillation im Vacuum aus CCl_3J, schmilzt bei — 19° und hat die Dichte 2.36 bei 17°. Bei der Destillation zerfällt der Körper theilweise in C_2Cl_6 und J_2; sein Dampf riecht aromatisch und greift die Schleimhäute an. Gabriel.

Organische Chemie.

Ueber ein Propylamidophenol aus Campher, von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 115, 825—827). Das früher (*diese Berichte* 25, Ref. 378, 502) beschriebene Nitroketon, $C_9H_{11}(NO_2)O$ (= Amethylcamphonitroketon) liefert, mit Zinn und Salzsäure reducirt, Propylamidophenol, $C_9H_{10}(NH_2)(OH)$, welches aus Benzol in verfilzten Nadeln anschiesst, bei 122° unter geringem Zerfall schmilzt, gegen 260° theilweise unzersetzt siedet, in alkalischer Lösung sich unter Bräunung leicht oxydirt und bei der Zinkstaubdestillation Cumol oder Propylbenzol giebt. Verfasser schreibt der Base die Stellung $NH_2 : OH : C_3H_7 = 1 : 3 : 4$ zu. Gabriel.

Ueber den Farbstoff des Pollens, von G. Bertrand und G. Poirault (*Compt. rend.* 115, 828—830). Verfasser haben als Farbstoff des gelben und orangefarbenen Pollens (z. B. von Verbascum thapsiforme L.) das Carotin (vergl. *diese Berichte* 28, Ref. 26) erkannt. Gabriel.

Einwirkung des Piperidins auf die Quecksilberhalogenide, von Raoul Varet (*Compt. rend.* 115, 880—881). Verfasser beschreibt folgende krystallisirte Salze: $HgCl_2 . 2C_5H_{11}N$, $HgBr_2 . 2C_5H_{11}N$, $HgCy_2 . 2C_5H_{11}N$ und $HgJ_2 . 2C_5H_{11}N$. Gabriel.

Wirkung der Chloride zweibasischer Säuren auf Natriumcyanessigester, von Th. Muller (*Compt. rend.* 115, 953—955). Aus Natriumcyanessigester und Succinylchlorid entsteht neben dem Succinylcyanessigester (*diese Berichte* 24, Ref. 558) Succinyldicyanessigester, $C_4H_4O_2[CH(CN)CO_2C_2H_5]_2$ vom Schmp. 135—136°, welcher aus Aether in Nadelbüscheln anschiesst und sauren Charakter besitzt, insofern er sich in Soda löst und H_2 gegen Na_2, Cu_2, Ag_2 austauscht; das Natriumsalz enthält $5H_2O$. Gabriel.

Untersuchungen über die Farben einiger Insekten, von A. B. Griffiths (*Compt. rend.* 115, 958 — 959). Aus den Flügeln der Lepidopteren: Papilioarten, Parthenos gambrisius, Hesperia, Limenitis pocris, Halias prasinana, Larentiaarten, Cidaria miata und Inostatices hat Verfasser nach vorangehender Behandlung mit heissem Alkohol und Aether das grüne Pigment durch angesäuertes Wasser ausgezogen. Der Farbstoff ist eine zweibasische Säure $C_{11}H_{19}N_8O_{10}$ (Lepidopterinsäure), liefert ein Silbersalz, $C_{11}H_{10}Ag_2N_8O_{10}$, welches aus Alkohol in Nadeln anschiesst und die Drehung $[\alpha]_D = +29^0$ zeigt, und wird durch kochendes Wasser im Sinne der Gleichung $C_{11}H_{19}N_8O_{10} + O_2 = 2\,CO(NH_2)_2 + CO_2 + 2\,C_4H_2N_2O_4$ (Alloxan) und durch kochende Salzsäure allmählich in $CO_2 + 2H_2O + 2\,C_5H_4N_4O_3$ (Harnsäure) zerlegt. Gabriel.

Die Wirkung wasserfreier Flusssäure auf Alkohole hat Maurice Meslans (*Compt. rend.* 115, 1080—1082) mit Hülfe eines geeigneten Apparates (s. Zeichnung im Original) studirt und gefunden, dass die Reaction langsamer und erst bei höherer Temperatur als die Einwirkung der Salzsäure verläuft, nämlich erst bei etwa 140° beginnt und bei 220° schnell verläuft; sie eignet sich zur Bereitung grösserer Mengen von Alkylfluoriden. Gabriel.

Wirkung der Schwefelsäure auf Citren, von G. Bouchardat und J. Lafont (*Compt. rend.* 115, 1083—1085). Werden 1330 g Citren $C_{10}H_{16}$ vom Sdp. 175—178° und $[\alpha]_D = +72^0 40'$ mit 146 g Schwefelsäure (Monohydrat) allmählich versetzt, so sind nach 24stündigem Stehen aus dem Citren inactive Polymere des Citrens entstanden und zwar hauptsächlich Diterpilen oder Colophen $C_{20}H_{32}$ vom Sdp. 310—320°. Daneben treten u. A. Cymol und Pseudocumol (?) auf, welche im Citren zu präexistiren scheinen. Gabriel.

Eine Synthese der Isoäpfelsäure, von Karl Brunner (*Monatsh. f. Chem.* 18, 834—839). Verfasser hat Di-acetylcyanid (Hübner, *Lieb. Ann.* 120, 334; 124, 318; Kleemann, *diese Berichte* 18, 256) in einer Ausbeute von 32 pCt. der theoretischen Menge erhalten, indem er 16 cc Essigsäureanhydrid und 74 cc trocknen Aether bei 0° allmählich mit 10 g Cyankalium versetzte, 2 Stunden lang stehen liess, dann trocknen Chlorwasserstoff bei 0° durchleitete, nach 24stündigem Stehen filtrirte und das Filtrat (schliesslich im Vacuum) verdunsten liess. Das Dicyanid schmilzt bei 69°, destillirt im Vacuum und wird, wenn man es mit rauchender Salzsäure 24 Stunden lang stehen lässt und dann mit verdünnter Salzsäure kocht, in Schmöger's Isoäpfelsäure (Schmp. 138°; $C_4H_4O_5Ba + 2\,aq$) verwandelt. Sie zerfällt beim Erhitzen glatt in CO_2 und Milchsäure. Gabriel.

Ueber die Zersetzung der Chinolinsäure durch nascirenden Wasserstoff, von A. Perlmutter (*Monatsh. f. Chem.* 18, 840—850).

Im Anschluss an die Untersuchung Weidel's (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 904) hat Verfasser Chinolinsäure in stark alkalischer Lösung mit Natriumamalgam reducirt. Dabei hat sich, wie nach dem Verhalten der Cinchomeronsäure zu erwarten war, ergeben, dass

$$\begin{array}{c} CH:CH.C.CO_2H \\ CH:N.C.CO_2H \end{array} \quad \text{in} \quad \begin{array}{c} CH_2.CH_2.CH.CO_2H \\ CO-O-CH.CO_2H \end{array}$$

Chinolinsäure — *α-γ-δ*-Butenyl-*δ*-oxytricarbonsäure-*δ*-lacton

übergeht. Letzteres wurde in Form seines Aethylesters $C_7H_6(C_2H_5)_2O_6$ (Oel) analysirt und aus diesem die Salze $C_7H_6BaO_6$ (wasserfrei bei 220°; wasserhaltig ein mikrokrystallinisches Pulver) und $(C_7H_7O_2)_2Ba_3$ (mikrokrystallinisch) bereitet. Durch Reduction der Säure mit Jodwasserstoffsäure bei 170—180° wird *α-γ-δ*-Butenyltricarbonsäure $CO_2H.CH(CH_2CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$ erhalten, welche aus Wasser in Krystallkörnern vom Schmp. 109—111° krystallisirt, aus Essigester in Nädelchen von der Zusammensetzung $3(C_7H_{10}O_6) + CH_3.CO_2C_2H_5$ (Schmp. 101°) anschiesst, ein mikrokrystallinisches Kalksalz $Ca_3(C_7H_7O_6)_2 + 10$ aq liefert und beim Erhitzen in Kohlensäure und *n*-Adipinsäure (auch *α*-Methylglutarsäure?) zerfällt.

Gabriel.

Die Hydrazine des Chinolins, von S. F. Dufton (*Journ. Chem. Soc.* 1892, I, 782—788). Wird salpetersaures Chinolin allmählich in ein kalt gehaltenes Gemisch von 5 Th. concentrirter und 1 Th. rauchender Schwefelsäure eingetragen, die nach Eingiessen in Wasser filtrirte Lösung mit Natronlauge neutralisirt und der Niederschlag in heisser sehr verdünnter Salpetersäure gelöst, so krystallisirt beim Erkalten *ana*-Nitrochinolin, Schmp. 72°, aus, während in den sauren Mutterlaugen *o*-Nitrochinolin bleibt. Aus 300 g Chinolin erhielt der Verfasser 200 g *ana*- und 150 g *o*-Chinolin, beide in reinem Zustand. Nach dem oben erwähnten Eingiessen der Lösung des nitrirten Chinolins in Wasser schied sich in einer Menge von etwa 3 pCt. Dinitrohydroxychinolin aus, wegen seiner Eigenschaften vom Verf. als die Pikrinsäure der Chinolinreihe bezeichnet. Es krystallisirt aus heissem Wasser in Form grünlich-gelber Blättchen, die sich bei etwa 255° zersetzen. — *ana*-Chinolinhydrazin (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 952), Schmp. 150°, bildet mit 2 Mol. Salzsäure ein kryst. Chlorid, welches sich mit Kaliumcyanat zu *ana*-Chinolinsemicarbazid, mit Brenztraubensäure unter Bildung des Hydrazons, Schmp. 185°, umsetzt. Letzteres wird von kochender Salzsäure in *ana*-Chinindol-*α*-carbonsäure übergeführt. Das aus dem Hydrazin und Aceton dargestellte Acetonhydrazon schmilzt bei 138—140°, das Benzaldehydhydrazon bei 194°, das mittels Acetessigesters hergestellte *ana*-Chinolinmethylpyrazolon bei 186°.

Schotten.

Ueber Dicarboxyglutaconsäure, von S. Ruhemann und R. S. Morrell (*Journ. Chem. Soc.* 1892, I, 791—800). Bei monatelanger Einwirkung von Ammoniak auf den Ester der Dicarboxyglutaconsäure entsteht ausser den früher beobachteten Producten (*diese Berichte* 24, Ref. 951) in geringer Menge auch das Monamid $H_2N.CH:C(CONH_2)(CO_2C_2H_5)$, Schmp. 169°. Das loc. cit. erwähnte, bei der Spaltung des Amidoäthylendicarbonsäureesters durch Baryt auftretende Baryumsalz hat sich als ein Gemisch von ameisensaurem und malonsaurem Baryt ausgewiesen. Unter der Einwirkung des Phenylhydrazins liefert der oben genannte Ester ein Pyrazolon $C_{19}H_{17}N_3O_4$ und Malonsäureester, während der Benzyldicarboxyglutaconsäureester neben demselben Pyrazolon den Aethylester der Benzylmalonsäure liefert und ausserdem noch das Phenylhydrazid der Benzylmalonsäure. Bezüglich der Constitution des hier erhaltenen Pyrazolons wird auf das Original verwiesen. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen, II, von A. G. Perkin und J. E. Mackenzie (*Journ. Chem. Soc.* 1892, I, 865—875). Beim Eintragen von Anthracen in ein Gemisch von 3 Th. mit Harnstoff gereinigter Salpetersäure und 7 Th. normalem Propylalkohol bildet sich, analog wie bei Anwendung von Aethylalkohol (*diese Berichte* 24, Ref. 947), Anthracenpropylnitrat, Schmp. 92°, und in entsprechender Weise lassen sich Anthracenisobutylnitrat, Schmp. 121°, und Anthracenbenzylnitrat, Schmp. 138°, darstellen. Wenn aber Anthracen in das Gemisch von Salpetersäure und Isobutylalkohol sehr langsam und so lange, bis es sich nicht mehr auflöst, eingetragen wird, das Gemisch dann erwärmt, durch Glaswolle filtrirt und mit Petroleumäther behandelt wird, so scheiden sich Krystalle von Nitroanthron, Schmp. 140°, aus, welches von alkoholischer Kalilauge in das isomere Nitroanthrol, Schmp. 148°, übergeführt wird. Beim Eintragen von Anthracen in ein Gemisch von Salpetersäure und Trimethylcarbinol bildet sich Nitrosoanthrol. Bei Anwendung von Aceton entsteht das auch bei Anwendung von Methylalkohol entstehende, loc. cit. beschriebene, Anthracenmethylnitrat; wird das Anthracen in ein Gemisch von Salpetersäure, Nitrobenzol und Aether eingetragen, so bildet sich Anthracenäthylnitrat neben wenig Anthracenmethylnitrat. Schotten.

Das Verhalten des Aethylens bei der Explosion mit weniger als dem eigenen Volumen Sauerstoff, von B. Lean und W. A. Bone (*Journ. Chem. Soc.* 1892, I, 873—888). Gleiche Volumina Aethylen und Sauerstoff setzen sich, wie auch schon von Dalton, Kersten, E. von Meyer gefunden wurde, nach der Gleichung $C_2H_4 + O_2 = 2\,CO + 2\,H_2$ um. Bei einem geringeren Volumen

Sauerstoff bildet sich Methan, und zwar nimmt seine Menge mit der Abnahme des Sauerstoffs zu. Ausser Methan lässt sich Kohle und Acetylen nachweisen, und die Verfasser nehmen an, dass ein Theil des Aethylens unter der Einwirkung der hohen Temperatur in Methan und Kohle zerfällt (vergl. Stokes *Proc.* 1892, 22) und dass das Acetylen erst in einer secundären Reaction aus Kohle und nascirendem Wasserstoff sich bildet. Eine gewisse Menge Methan mag auch nach der Gleichung $2C_2H_4 + O_2 = CH_4 + 2CO$ entstehen. — Die Explosionen wurden in einem spiralförmig gewundenen, in einem Gefäss mit Wasser liegenden Bleirohr von 2 Liter Capacität vorgenommen, das auf der, der Gaszuleitung dienenden Seite in ein Stück Glasrohr endete, in welches die Drähte für einen elektrischen Funken eingeschmolzen waren, während es auf der anderen Seite mit einem Manometer und einem Gasableitungsrohr verbunden war. Schotten.

Ueber die Harze von Ficus rubiginosa und Ficus makrophylla [vorl. Mitth.], von E. Rennie und G. Goyder jun. (*Journ. Chem. Soc.* 1892, I, 916—921). Aus den Harzen der beiden Baumarten haben die beiden Verfasser durch Extraction mit Alkohol dasselbe krystallisirte Product gewonnen, seinen Eigenschaften nach identisch mit dem von de la Rue und Müller (*Phil. Trans.* 1860, 43) beschriebenen; die Zusammensetzung indessen entspricht der Formel $C_{34}H_{56}O_2$ (oder $C_{34}H_{54}O_2$). Der Schmelzpunkt liegt bei 120° bis 121°. Beim Erwärmen mit alkoholischen Alkalien spaltet es, wie schon jene Autoren angeben, Essigsäure ab. Neben dieser entsteht ein aus Alkohol in Nadeln krystallisirender, bei 114° schmelzender Körper $C_{32}H_{54}O$. Schotten.

Ueber die Verbindungen, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Bromtrinitrophenylmalonsäureester erhalten werden, von C. Loring Jackson und W. B. Bentley (*Americ. Chem. Journ.* 14, 331—366). Wird das Natriumsalz des Bromtrinitromalonsäureesters mit starker Salpetersäure versetzt, so entsteht sofort eine lebhaft rothe Färbung. Behandelt man 3 g Bromnitrophenylmalonsäureester mit 10 g Salpetersäure (1.38) etwa drei Minuten auf dem Wasserbade, so färben sich Säure und Ester tief blutroth. Man erhält eine krystallische Substanz, welche man mit Wasser säurefrei wäscht, in Chloroform löst und nach Zusatz eines Volumen Alkohol krystallisiren lässt. Die Verbindung erscheint dann in kurzen, dicken, glänzend weissen monoklinen Prismen, welche das Nitrit des Bromtrinitrophenylmalonsäureesters darstellen $C_6HBr(NO_2)_3.C.NO_2.(COOC_2H_5)_2$. Durch rasches Erhitzen auf 124—126° schmilzt die Substanz zu einer rothen Flüssigkeit, welche unter theilweiser Zersetzung Brom und Kohlensäure verliert, während im Rückstande Bromtrinitrophenyltartronsäureester (Schmp. 156°)

bleibt. Dieselbe Zersetzung geht langsamer schon bei 100°, theilweise bereits bei 70° vor sich. — Das Nitrit wird von kochendem Alkohol zersetzt. Natriumhydroxyd in wässriger Lösung wirkt auf dasselbe nicht ein, alkoholisches Natron löst mit blutrother Farbe, in der Lösung befindet sich dann Natriumnitrit. Aus diesem Verhalten geht hervor, dass bei der Behandlung des Bromtrinitrophenylmalonsäureesters mit Salpetersäure der Wasserstoff der Seitenkette durch NO_2 ersetzt worden ist; wäre der Wasserstoff des Kernes substituirt worden, so wäre die saure Eigenschaft des Esters gesteigert worden und derselbe würde mit Natriumhydroxyd und Natriumcarbonat reagiren. — Nitrit des Anilidotrinitrophenylmalonsäureesters. Anilin reagirt mit explosiver Heftigkeit mit dem Nitrite des Bromtrinitrophenylmalonsäureesters. Man muss deshalb die beiden in ätherischer Lösung aufeinander wirken lassen. Das Reactionsproduct (schöne Rhomboëder, im reflectirten Lichte roth, im durchfallenden orangefarbig) hat die Zusammensetzung $C_6H(C_6H_5NH)(NO_2)_3 . C . NO_2 . (COOC_2H_5)_2$. Es schmilzt bei 119° und zersetzt sich bereits bei 120° mit Heftigkeit. Die Krystalle werden auf Zusatz von Alkohol durch alkalische Carbonate und Hydrate, sowie auch vom Ammoniak gelöst; das Nitrit des Anilidotrinitromalonsäureesters zeigt also stärker saure Eigenschaften als die Bromverbindung, aus welcher sie hervorgegangen. Es ist der an Stickstoff gebundene Wasserstoff des Anilins, welcher in Gegenwart der drei Nitrogruppen durch Natrium vertretbar wird. Als Beweis dafür wurde die Natriumverbindung des Anilidotrinitrotoluols, in welchem kein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom, ausser dem einen an Stickstoff gebundenen, vorhanden ist, dargestellt. Das Anilidotrinitrotoluol hat schwächer saure Eigenschaften als das Nitrit des Anilidotrinitrophenylmalonsäureesters. Die Verbindung $C_6 . CH_3 . H . (C_6H_5NNa)(NO_2)_3$ bildet ein dunkles Pulver, welches beim Erwärmen verpufft. — Bromtrinitrophenyltartronsäureester, $C_6HBr(NO_2)_3C . OH . (COOC_2H_5)_2$, wird ausser auf dem oben beschriebenen Wege durch etwa dreistündiges Erwärmen von Bromtrinitromalonsäureester (1 g) mit Salpetersäure (10 ccm., spec. Gew. 1.38) erhalten. Er krystallisirt aus der Lösung in Salpetersäure und wird durch einmalige Krystallisation aus Alkohol rein gewonnen. Auch das Nitrit des Bromtrinitrophenylmalonsäureesters liefert nach längerem Erhitzen mit Salpetersäure dasselbe Tartronsäurederivat. Da nach dem oben Angeführten mit höchster Wahrscheinlichkeit angenommen werden muss, dass die Gruppe NO_2 im Nitrite den Wasserstoff der Seitenkette vertritt, so bietet ihre Ersetzung durch OH einen Grund zur Annahme, dass sie mit einem Sauerstoffatom an die Seitenkette gebunden ist, dass wir also ein Nitrit und nicht einen Nitromalonsäureester vor uns haben. — Bromtrinitrophenyltartronsäureester krystallisirt aus Alkohol in langen

weissen Prismen und hat saure Eigenschaften. Mit Anilin vereinigt er sich zu Anilidotrinitrophenyltartronsäureester, welcher in zwei Modificationen auftritt. Die orangerothe krystallisirt in Prismen, die in vierseitigen Pyramiden enden und schmilzt bei 143°, die gelbe, in feinen zu kugligen Massen vereinigten Nadeln krystallisirende schmilzt bei 122° und geht beim Erhitzen auf 100° oder bei Krystallisation aus warmer alkoholischer Lösung in die rothe Modification über. Der Ester vermag zwei Reihen von Salzen zu bilden: $C_6H.(C_6H_5NH)(NO_2)_3C.OM(CO_2C_2H_5)_2$ und $C_6H.(C_6H_5NM)(NO_2)_3C.OM(CO_2C_2H_5)_2$. Das Ammoniumsalz bildet Niederschläge mit den Schwermetallen, aber nicht mit den alkalischen Erden. — Der Anilidotrinitrophenylmalonsäureester, dessen directe Ueberführung in das oben beschriebene Nitrit oder in den Tartronsäureester vergeblich versucht wurde, bildet zu strahligen Bündeln verwachsene lange Nadeln, welche bei 133° schmelzen. — Nitrit des Trinitrophenylendimalonsäureesters $C_6H(NO_2)_3CH(CO.OC_2H_5)_2C.NO_2(CO.OC_2H_5)_2$. Trinitrophenylendimalonsäureester liefert durch Behandlung mit starker Salpetersäure ein Mononitrit, welches in dicken Tafeln krystallisirt und bei 111° schmilzt. Das Dimalonsäurederivat ist weniger widerstandsfähig gegen Salpetersäure, wird aber beim Schmelzen nicht zersetzt. Es besitzt gleichfalls saure Eigenschaften. — Nitrit des Bromdinitrophenylmalonsäureesters $C_6H_2Br(NO_2)_2.C.NO_2.(COOC_2H_5)_2$. Bromdinitrophenylmalonsäureester färbt sich mit starker Salpetersäure zwar nicht roth, wie die Trinitroverbindung, bildet aber doch ein entsprechendes Nitrit, welches weisse glänzende, anscheinend rhombische Krystalle bildet, die bei 111° schmelzen. Wenige Grade höher erhitzt, erleidet es theilweise Zersetzung, ohne dass ein Tartronsäurederivat entsteht. Von kohlensauren Alkalien wird es auch bei Gegenwart von Alkohol nicht angegriffen, in ätzenden löst es sich sehr langsam unter Bildung von Alkalinitrit. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert es Chlorammonium und das Chlorid des Amidoxyoxindol $C_6H_3NH_2.HCl.(CH:OH:CONH)$, welches in ziemlich grossen tiefgelben Tafeln krystallisirt. Das Ergebniss dieser Reduction beweist, dass im Nitrite des Bromdinitrophenylmalonsäureesters, wie der Bromtrinitroverbindung, die Gruppe NO_2 mittelst eines Sauerstoffatomes an die Seitenkette gebunden ist. Schertel.

Ueber Tribrommononitrobenzol, von C. Loring Jackson und W. B. Bentley (*Americ. Chem. J.* 14, 363—366). Wird Tribrommononitrobenzol (Schmp. 125°) mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht Dibromnitrophenetol, welches in weissen Prismen krystallisirt, die sich zu Bündeln vereinigen. Dieselben schmelzen bei 91°, werden an der Luft braun, sind unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol,

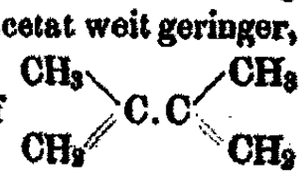
Aether und Eisessig. Die Verbindung kann im Dampfstrom destillirt werden. Im Allgemeinen ist Tribrommononitrobenzol weniger reactionsfähig als Tribromdinitrobenzol. Scherte).

Beitrag zum Studium des Pinakons und seiner Derivate, von F. Couturier (*Ann. Chim. Phys.* (6) 26, 433—501). Nachdem Butlerow nachgewiesen hatte, dass die durch Oxydation des Pinakolin entstehende Säure mit Trimethylessigsäure identisch sei, stellte er für Pinakolin die Formel $(CH_3)_3 . C . CO . CH_3$ auf und bekräftigte dieselbe durch Synthese (*diese Berichte* 7, 729). Eltekow zeigte später, dass das Oxyd des Tetramethyläthylen von Pinakolin verschieden sei (*diese Berichte* XVI, 399). Mit diesen Beobachtungen stand nicht im Einklange diejenige von Friedel und Silva (*Bull. soc. chim.* 19, 98), dass aus der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pinakolin ein Chlorid hervorgehe, welches mit dem Chloride des Pinakons identisch zu sein scheine. Diese Verhältnisse aufzuklären, war der erste Zweck vorliegender Untersuchung.

I. Kapitel. 1. Chlor- und Bromderivate des Pinakons. Lässt man Phosphoroxychlorid auf Pinakon wirken, so erhält man nicht das Bichlorid desselben, sondern das Monochlorhydrin $(CH_3)_2 . COH . CCl . (CH_3)_2$, welches bereits Eltekow (a. a. O.) durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Tetramethyläthylen dargestellt hat. Das Bichlorid entsteht — in schwacher Ausbeute — durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Pinakon. Es bildet eine krystallische Substanz, welche in geschlossener Röhre bei 160° schmilzt — aus offener sublimirt es — und mit dem von Schorlemmer durch Einwirkung von Chlor auf Isopropyl dargestellten Körper (*Lieb. Ann.* 144, 184) identisch ist. Phosphortribromid verwandelt Pinakon in das Bibromid $C_6H_{12}Br_2$, welches aus Aether in langen, doppelt brechenden Prismen, aus Schwefelkohlenstoff in Dendriten krystallisirt und in geschlossenem Röhrchen bei 173—174° unter theilweiser Zersetzung schmilzt. Lässt man dieses Dibromhydrin in eine concentrirte heisse Lösung von alkoholischem Kali tropfen, so findet augenblickliche Reaction statt und man erhält bei 73—74° siedendes Trimethyläthylen. Das alkoholische Kali wirkt also in diesem Falle wie Kalium oder Natrium. Hydroxylamin wirkt nicht auf das Dibromhydrin; demselben darf eine symmetrische Constitution zugeschrieben werden. Erhitzt man es in geschlossenem Rohre mit einem Ueberschuss von verdünnter Kaliumcarbonatlösung, so erhält man wieder Pinakon. 2. Chlor- und Bromderivate des Pinakolins. Phosphorpentabromid wirkt sehr heftig auf Pinakolin und liefert eine schwache Ausbeute eines äusserst flüchtigen Bromides $C_6H_{12}Br_2$, welches in geschlossenem Röhrchen bei 187° schmilzt und von dem isomeren Abkömmling des Pinakons verschieden ist. Es hat die Consti-

tution $(CH_3)_3 : C.CBr_2.CH_3$; denn nach Faworski (*diese Berichte* 20, Ref. 781) gewinnt man aus dem Bichlorid des Pinakolins unter der Einwirkung alkoholischen Kalis das Acetylen $(CH_3)_3 : C.C : CH$, welches durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170° keine Veränderung erleidet, während das Bibromderivat des Pinakons Tetramethylätbylen liefert. Wird das Chlorid des Pinakolins mit Wasser auf 100° erhitzt, so regenerirt es Pinakolin. Mit Hydroxylamin bildet es ein Oxim; dies kann nur geschehen, wenn beide Chloratome an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, also die Brom- und Chlorabkömmlinge des Pinakolins eine unsymmetrische Formel besitzen.

3. Aether des Pinakons. Wasserfreies Pinakon wurde mit Essigsäureanhydrid während eines Jahres bei gewöhnlicher Temperatur sich überlassen. Nach dieser Frist waren etwa 14 pCt. des Pinakons in Diacetat verwandelt. Dasselbe bildet weisse Krystalle, welche bei 65° schmelzen, in Wasser sich nicht lösen, aber in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff in allen Verhältnissen löslich sind. Erwärmte man Pinakon mit Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren dreissig Stunden lang auf 90—95°, so war die Ausbeute an Diacetat weit geringer, daneben war ein bei 70° siedender Kohlenwasserstoff

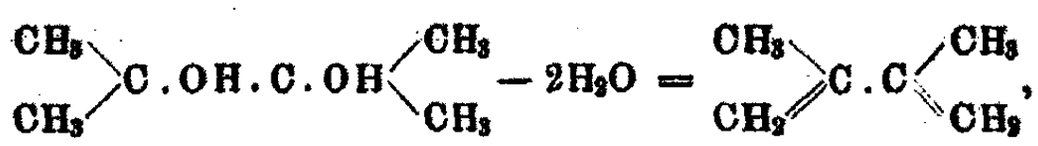


β-Bipropenyl, entstanden. Es gelang nicht, das Pinakon mit anderen Säuren zu ätherificiren.

II. Kapitel. Untersuchung des Pinakolinalkohols und seiner Derivate. Dass Pinakolinalkohol, $(CH_3)_3C.CHOH.CH_3$, ein secundärer Alkohol sei, wurde durch Bestimmung der Constanten der Aetherificirung nach Menschutkin (*diese Berichte* 18, 1812) erwiesen und dabei zugleich festgestellt, dass er von dem Dimethylisopropylcarbinol, $(CH_3)_2CH.COH(CH_3)_2$, Prianischnikow's (*Lieb. Ann.* 162, 67), mit welchem er in spec. Gewicht und Siedepunkt fast völlig übereinstimmt, verschieden sei. Das Chlorid des Pinakolinalkohols ist bei 100° völlig dissociirt, während der Abkühlung tritt Wiedervereinigung der getrennten Bestandtheile ein. Aehnlich verhält sich das Bromid. Die Chlorwasserstoffäther der secundären Alkohole pflegen beständig zu sein, so dass sich die Halogenderivate des Pinakolinalkohols in ihrem Verhalten den tertiären Alkoholen nähern. Der Verfasser glaubt deshalb, dass der Pinakolinalkohol seine Eigenschaften der Gegenwart eines tertiären Kohlenstoffatoms in unmittelbarer Nähe der alkoholischen Gruppe verdankt. Das Bromid des Alkohols ist eine bei gewöhnlicher Temperatur feste Substanz, welche bei 24—25° schmilzt und bei 132° unter theilweiser Zersetzung siedet. Lässt man das Bromid auf fein gepulvertes geschmolzenes Kaliumhydroxyd wirken, so erhält man zwei Kohlenwasserstoffe der Formel C_6H_{12}, Pseudobutyläthylen, $(CH_3)_3 : C.CH:CH_2$ (Sdp. 56

bis 59°) und Tetramethyläthylen (Sdp. 72—75°). Pseudobutyläthylen hat bei 0° das spec. Gewicht 0.6795. Es nimmt unter Erwärmung 2 Atome Brom auf. Das Bromid krystallisirt nicht bei —23°. Verdünnte Kaliumpermanganatlösung (G. Wagner, *diese Berichte* 21, 1230) oxydirt den Kohlenwasserstoff zu Pseudobutyläthylenglycol, $(CH_3)_3 \cdot C . CHOH . CH_2OH$ (farblose, zähe Flüssigkeit vom Sdp. 197°, $d_{0°} = 0.9986$, löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure in allen Verhältnissen). Mit Essigsäure bildet er ein bei 217—218° siedendes Diacetat. — Das aus dem Bromide des Pinakolinalkohols gewonnene Tetramethyläthylen liefert mit Brom ein in langen quadratischen Prismen krystallisirendes Bromid $C_6H_{12}Br_2$ (Schmp. 171—172° unter Zers.). Mit unterchloriger Säure vereinigt sich der Kohlenwasserstoff zum Dichlorhydrin des Pinakons. Dieses giebt beim Erhitzen mit trockenem Kaliumhydroxyd das Oxyd des Tetramethyläthylens, welches unter Aufnahme von Wasser in das Hydrat des Pinakons übergeht. Diese Reactionen stimmen mit denen von Eltekoff am Trimethyläthylen beobachteten völlig überein. Durch Oxydation mit Permanganat erhält man aus dem Kohlenwasserstoffe das Hydrat des Pinakons. Durch die Einwirkung des Kaliumhydroxydes auf das Bromid des Pinakolinalkohols ist sonach die theilweise Umwandlung einer Verbindung von unsymmetrischer Structur in eine solche mit symmetrischer Structur bewirkt worden. Alkoholisches Kali wirkt in gleicher Weise auf das Bromid; unter den Producten wiegt dann das Tetramethyläthylen vor. Lässt man aber auf das Bromid des Pinakolinalkohols alkoholisches Ammoniak in der Kälte oder wässeriges Ammoniak bei 100° in geschlossenen Röhren wirken, so entsteht nur Tetramethyläthylen.

III. Kapitel. Untersuchung der bei Darstellung des Pinakolins entstehenden Producte. β-Bipropenyl, C_6H_{10}, entsteht neben Pinakolin bei der Behandlung des Pinakons mit Schwefelsäure:



farblose Flüssigkeit von stechendem Geruche, $d_{0°} = 0.7565$, Sdp. 69.5°. In Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst es sich in allen Verhältnissen. Es geht weder mit ammoniakalischem Kupferchlorür noch mit alkoholischem Silbernitrat Verbindungen ein und unterscheidet sich dadurch von dem isomeren Pseudobutylacetylen Faworskis. Durch längere Berührung mit Chlorcalcium oder durch Erwärmung wird β-Bipropenyl polymerisirt und bildet dann ein zähes Product, welches nicht mehr destillirt. Mit Brom bildet es ein Tetrabromid $C_6H_{10}Br_4$ (weisse, klinorhom-

bische Prismen vom Schmp. 137—138°). Wird β-Bipropenyl in geschlossener Röhre mit Wasser erhitzt, welchem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt sind, so erhält man Pinakolin. Vermuthlich wird zuerst durch Wasseraufnahme Pinakon gebildet, welches unter dem Einflusse der Schwefelsäure zu Pinakolin wird. β-Bipropenyl vereinigt sich mit wasserfreier Untersalpetersäure zu einem bei 72—73° schmelzenden krystallinischen Körper $C_6H_{10}(NO_2)_2$. Derselbe vermag weder mehr Untersalpetersäure noch Brom aufzunehmen. Bei der Oxydation des β-Bipropenyls mit Permanganatlösung treten Ameisensäure, Essigsäure, sowie in sehr geringer Menge eine krystallinische Substanz auf. — Das schon von Friedel beobachtete Pinakon des Pinakolins, $C_{12}H_{26}O = \begin{matrix}(CH_3)_3C.COH.CH_3\\(CH_3)_3C.COH.CH_3\end{matrix}$, giebt kein entsprechendes Pinakolin, sondern spaltet sich unter dem Einfluss von Schwefelsäure in gewöhnliches Pinakolin und Tetramethyläthylen. Schertel.

Ueber die Affinitätsconstanten einiger Säuren der Pyrrol- und Indolreihe, von A. Angeli (*Gazz. chim.* 22, 2, 1—31). Ueber den grössten Theil der vorliegenden Untersuchung wurde bereits referirt (*diese Berichte* 25, Ref. 619). Es sind noch die Ergebnisse der Messungen des elektrischen Leitvermögens mitzutheilen, welche an einigen weiteren Säuren in derselben Weise wie an den früher aufgezählten ausgeführt wurden:

Benzoylbrenztraubensäure	K = 0.65
Phenylisoxazolcarbonsäure (*diese Berichte* 24, 2195)	» = 0,55
Thenoylbrenztraubensäure	» = 0,46
Anhydropyrroylbrenztraubensäure (*diese Berichte* 24, 1795)	» = 0.089
Bromcitraconsäureanhydrid (*diese Berichte* 25, 77)	» = 1.49
Dibromacetylacrylsäure (ebendas.)	» = 0.0061
Apiolsäure	» = 0.00803
Apionketonsäure	» = 3.35
Acetondicarbonsäure	» = 0.079

Bezüglich dieser Zahlen ist zu bemerken, dass der auffallend niedrige Werth, welcher für die früher (a. a. O.) als Dibromacetylacrylsäure angesprochene Verbindung gefunden wurde, die Vermuthung nahe legt, dass dieser Körper eine andere als die bezeichnete Constitution besitzt. Es ist nicht unwahrscheinlich, hinsichtlich der Bildung dieser Verbindung, dass ihr die lactonartige Constitution $CH_3.C(OH).CBr:CBr.CO.O$ zukommt. Foerster.

Hydrat und Salze des Methylphenylmerkurammoniums, von L. Pesci (*Gazz. chim.* 22, 2, 32—36). Ueber die vorliegende

Arbeit ist schon aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei* referirt (*diese Berichte* 25, Ref. 909). Foerster.

Ueber die Spaltung der Ester einiger Chlor-β-ketonsäuren durch verdünnte Schwefelsäure, von A. Peratoner (*Gazz. chim.* 22, 2, 37—44). Verfasser erhielt früher (*diese Berichte* 24, Ref. 573) aus dem Reactionsproduct zwischen Kohlenstoffoxychlorid und Kupferoxalessigester durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Monochlorbrenztraubensäure und glaubte, dass diese von der Ketonspaltung des anfänglich entstandenen Chloroxalessigesters herrühre. Diese Erklärung ist jedoch nicht zutreffend; denn Chloroxalessigester, welcher leicht und in quantitativer Ausbeute durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Oxalessigester entsteht, erleidet durch kochende verdünnte Schwefelsäure ausschliesslich die Säurespaltung in Oxalsäure und Monochloressigsäure. Im Gegensatz hierzu erfährt Monochloracetessigester durch kochende Schwefelsäure glatt die Ketonspaltung, indem Monochloraceton entsteht; nur ausnahmsweise erscheint unter ganz besonderen Bedingungen in kleiner Menge Monochloressigsäure als Product eingetretener Säurespaltung. Der Monochlorbenzoylessigester, eine gut haltbare, aus Benzoylessigester und Sulfurylchlorid leicht entstehende Flüssigkeit, welche unter 20 mm Druck bei 185—190° siedet, steht in seinem Verhalten zwischen den beiden vorgenannten Chlor-β-ketonsäureestern. Durch kochende verdünnte Schwefelsäure tritt nämlich gleichzeitig Keton- und Säurespaltung ein, doch so, dass die Menge der durch die erstere entstehenden Spaltungsproducte überwiegt. Den Grund dafür, dass die drei genannten Verbindungen so verschieden reagiren, erblickt Verfasser in dem verschieden starken elektronegativen bezw. elektropositiven Verhalten der Gruppen $C_2H_5CO_2$, C_6H_5 und CH_3; die Gruppe — CHCl — zieht das elektropositive CH_3 an, stösst aber das elektronegative $C_2H_5CO_2$ ab, während die Gruppe C_6H_5 in ihrem Verhalten zwischen beiden in der Mitte steht. Foerster.

Ueber einige Derivate des Hydrochinons, des Resorcins und des Phloroglucins, von G. Ciamician und P. Silber (*Gazz. chim.* 22, 2, 56—64). Bei der Spaltung des Hydrocotoïns (*diese Berichte* 24, 2979) mittels Phosphorpentachlorids wurde ein Dimethyläther eines dreifach gechlorten Phenols $C_6HCl_3(OCH_3)_2$ vom Schmp. 174° erhalten. Derselbe leitet sich aller Wahrscheinlichkeit nach vom Resorcin ab. Bei den Versuchen, seine Constitution aufzuklären, wurden folgende Beobachtungen gemacht: Hydrochinondimethyläther geht, wenn er unter Abkühlung in eisessigsaurer Lösung mit Chlor behandelt wird, in Dichlorhydrochinondimethyläther über, welcher glatt bei 131° schmilzt; kühlt man nicht ab, so entsteht Tetrachlorhydrochinondimethyläther vom Schmp. 164° und daneben in kleiner

Menge der leichter lösliche Trichlorhydrochinondimethyläther vom Schmp. 91°. Die an den genannten Verbindungen beobachteten Schmelzpunkte weichen von denjenigen etwas ab, welche von Habermann (*diese Berichte* 11, 1035) für dieselben auf gleiche Weise dargestellten Verbindungen angegeben wurden. Nichtsdestoweniger scheinen in beiden Fällen die gleichen Verbindungen erhalten worden zu sein. — Resorcin giebt beim Methyliren mit Jodmethyl oder mit methylschwefelsaurem Kali nach den Untersuchungen von Habermann (*diese Berichte* X, 368) und von Oechsner (*Bull. de la soc. chim.* 34, 150) eine bei 210—214° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Resorcindimethyläthers. Verfasser konnten diese Angaben bestätigen, fanden aber, dass diese Substanz bei der Bestimmung des Methoxyls viel zu niedrige Werthe gab. Es liegt also in der genannten, scheinbar einheitlichen Flüssigkeit ein Gemenge vorläufig noch unbekannter Körper vor, und der Resorcindimethyläther ist noch aufzufinden. — Monobrombenzoylhydrocotoïn (*diese Berichte* 25, 1121) giebt beim Schmelzen mit Kali Monobromphloroglucintrimethyläther vom Schmp. 96—97°, welcher aus Alkohol in federartig angeordneten Nadeln krystallisirt und mit Salpetersäure keine Färbung giebt. Foerster.

Ueber das Phenylacetylendijodid, von A. Peratoner (*Gazz. chim.* 22, 2, 65—85). Die Untersuchung zeigt, dass Phenylacetylen ebenso wie Acetylen (*diese Berichte* 24, Ref. 152) mit Jod nur ein einziges Dijodid giebt, während die Theorie zwei raumisomere symmetrische Dijodderivate von Acetylenverbindungen voraussieht. Lässt man 1 Mol. Jod, welches in Essigsäure, Alkohol, Schwefelkohlenstoff oder Jodkalium gelöst sein kann, auf 1 Mol. Phenylacetylen bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so wird stets ein und dasselbe, bei 76° schmelzende, nach Veilchen riechende Phenylacetylendijodid, und zwar nur dieses, gebildet. In gleicher Weise geht die Reaction auch bei Gegenwart von Jodsäure vor sich; durch diese Thatsache wird der Einwand widerlegt, dass zunächst durch Substitution Phenyljodacetylen $C_6H_5C:CJ$ und daraus durch Addition der dabei auftretenden Jodwasserstoffsäure ein unsymmetrisches Dijodid entstanden sein könnte. Da durch Oxydation des Dijodphenylacetylens nur Benzoësäure und keine Jodbenzoësäure entsteht, so kann auch kein Jod in die Phenylgruppe eingetreten sein, und die Verbindung ist symmetrisch constituirt $C_6H_5CJ:CHJ$. Dies geht auch daraus hervor, dass durch Zinkstaub Phenylacetylen zurückgebildet wird, und dass durch Einwirkung von Quecksilberchlorid symmetrisches Dichlorstyrol entsteht. Das eben beschriebene Dijodstyrol entsteht auch aus Dijodzimmtsäure (vergl. Liebermann und Sachse, *diese Berichte* 24, 4115), wenn man diese 2 Stunden auf 110° mit Wasser im Rohr erhitzt. Erhitzt man hingegen mit Wasser auf höhere Tem-

peratur, z. B. auf 140°, so entstehen Acetophenon und das Trijodstyrol $C_6H_5CJ:CJ_2$ (Liebermann und Sachse a. a. O.); auch mit verdünnter Salzsäure bei 120° erleidet Dijodzimmtsäure eine complexe Zersetzung, indem Kohlensäure, Jod, Acetophenon und Triphenylbenzol entstehen. Der Theorie nach sollte das zweite, symmetrische Dijodstyrol aus Monojodphenylacetylen entstehen:

$$\begin{matrix} C_6H_5C \\ J.\ddot{C} \end{matrix} + \begin{matrix} J \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5C.J \\ J.\ddot{C}H \end{matrix} ; \quad \begin{matrix} C_6H_5C \\ H\ddot{C} \end{matrix} + \begin{matrix} J \\ J \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5CJ \\ H\ddot{C}J. \end{matrix}$$

Das von Liebermann und Sachse dargestellte Monojodphenylacetylen wird durch starke wässrige Jodwasserstoffsäure zersetzt; löst man es in Eisessig und leitet Jodwasserstoffgas unter Abkühlung ein, so entsteht statt des erwarteten raumisomeren Körpers wieder das Dijodstyrol vom Schmp. 76°. Da dies, wie mehrere der obigen Reactionen, ohne Temperaturerhöhung vor sich geht, so glaubt Verfasser nicht, dass das zweite Dijodstyrol ihm entgangen sein könnte, indem es sich immer gleich in sein Isomeres umlagerte; es scheinen ihm vielmehr die von ihm gefundenen Thatsachen zusammen damit, dass Acetylen, Phenylpropiolsäure und Tolan nur je ein Dijodid, die beiden letzteren aber zwei als stereoisomer angesehene Dibromide geben, an den jetzt gültigen Auffassungen über Raumisomerie Zweifel zuzulassen. Foerster.

Ueber die Addition von Jod an Acetylenderivate, von A. Peratoner (*Gazz. chim.* 22, 2, 86—94). Liebermann und Sachse schlossen aus ihren Versuchen (*diese Berichte* 24, 4112), dass die Addition von Jod an solche Acetylenderivate schwierig erfolgt, welche Carbonsäuren sind. Diese Ansicht wurde dadurch bestätigt, dass Bruck (*diese Berichte* 24, 4120) fand, dass Propiolsäure in Chloroformlösung erst bei 100° rasch Jod addirt; Homolka und Stolz (*diese Berichte* 18, 2284) zeigten aber, dass dies in ätherischer Lösung schon gegen 40° geschieht. Verfasser weist nun an den bisher bekannten Thatsachen und an eigenen Versuchen nach, dass allgemein nur diejenigen Acetylenderivate leicht Jod addiren, welche noch Kupferverbindungen zu bilden vermögen, welche also noch ein Wasserstoff- oder Halogenatom an einem der Acetylenkohlenstoffatome gebunden enthalten. Crotonylen braucht 10—12 Tage, um sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Jod zu Crotonylendijodid zu verbinden, welches bei 41.5° schmilzt und unter 22 mm Druck bei 111° siedet. Diphenyldiacetylen verbindet sich mit Jod zu Diphenyldiacetylentetrajodid, welches in Nadeln vom Schmp. 144° krystallisirt und sich bei 150—155° zersetzt. Die Jodaddition ist in diesem Falle auch nach 20 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur noch nicht vollständig, wird aber durch Erhitzen auf 100° beschleunigt. Die Vereinigung von Phenyläthylacetylen mit 1 Molekül Jod ist bei

Zimmertemperatur erst nach 2 Monaten beendigt; das entstehende **Phenyläthylacetylendijodid** ist flüssig und siedet unter 22 mm Druck bei 140—145° nicht ohne Zersetzung. Im Gegensatz zu den vorerwähnten Acetylenkohlenwasserstoffen verbindet sich Propylacetylen bei gewöhnlicher Temperatur leicht und unter Erwärmung mit Jod; schon nach 2 Stunden ist die Reaction beendet; das dabei entstandene **Propylacetylendijodid** ist flüssig und siedet unter 22 mm Druck bei 130—133°. Foerster.

Einige Bemerkungen über Phenyljodacetylen, von A. Peratoner (*Gazz. chim.* 22, 2, 94—99). Phenyljodacetylen (vergl. Liebermann und Sachse, *diese Berichte* 24, 4115) siedet unter 22 mm Druck bei 134—138° und zersetzt sich wenig oberhalb dieser Temperatur. Durch wässerige Jodwasserstoffsäure wird die Verbindung zersetzt, indem anfangs Phenylacetylen gebildet wird, welches einerseits Wasser addirt und Acetophenon giebt, und andererseits sich zu Triphenylbenzol condensirt (vergl. das vorletzte Referat). Mit ammoniakalischem Kupferchlorür giebt Phenyljodacetylen Phenylacetylenkupfer, und durch Zinkäthyl wird es in Phenyläthylacetylen umgewandelt. Durch diese Reactionen ist die Constitutionsformel $C_6H_5C{\equiv}CJ$ für die in Rede stehende Verbindung ausser Zweifel gesetzt. Foerster.

Ueber die Einwirkung des Phosgens auf Natriumphenylhydrazin, von A. Peratoner und G. Siringo (*Gazz. chim.* 22, 2, 99—105). Durch Einwirkung von Phosgen auf Natriumphenylhydrazin entsteht ein amorphes Diphenylurazin vom Schmp. 148—150° nach der Gleichung: $2C_6H_5NNaNH_2 + 2COCl_2 = C_{14}H_{11}N_4O_2 + 2NaCl + 2HCl$. Für die Constitution dieses Körpers sind zwei Formeln möglich, zwischen denen bisher nicht sicher entschieden werden kann. Jedenfalls enthält der Körper seiner Bildungsweise nach zwei gegen einander symmetrisch im Molekül angeordnete Imidogruppen; trotzdem bildet er nur ein amorphes, in der Hitze, ohne zu schmelzen, sich zersetzendes Monoacetylderivat und keine Dimethylverbindung. Diese Thatsache macht die Begründung hinfällig, auf welche hin Pinner (*diese Berichte* 21, 2330) dem durch Erhitzen des Phenylcarbazinsäureäthers entstehenden, dem obigen isomeren Diphenylurazin eine ganz unsymmetrische Constitution zuschreibt. Für die beiden Diphenylurazine kommen demnach nur zwei symmetrische Constitutionsformeln in Betracht, und es bleibt zu entscheiden, welche von beiden dem einen und welche dem anderen zuertheilt werden muss. Foerster.

Ueber eine neue von der Glutaminsäure sich ableitende Säure, von A. Menozzi und G. Appioni (*Gazz. chim.* 22, 2, 105—108). Während Glutaminsäure bei 180—190° in Pyroglutaminsäure übergeht, verwandelt sie sich bei andauerndem Erhitzen auf

150—160° in eine neue, mit jener isomere Säure vom Schmelzpunkt 160—161°, welche aus Wasser in grossen, trimetrischen Krystallen (a : b : c = 1.5034 : 1 : 1.6292) anschiesst; 1 Theil der Säure löst sich bei 13° in 2.1 Theilen Wasser, während 1 Theil Pyroglutaminsäure 19 Theile Wasser zur Lösung erfordert. Ferner unterscheidet sich die neue Säure von der optisch inactiven Pyroglutaminsäure dadurch, dass sie linksdrehend ist; $[\alpha]_D = -6.09°$. Sie geht beim Kochen mit Baryt in Glutaminsäure, beim Erhitzen auf 180—190° in Pyroglutaminsäure über. Da Pyroglutaminsäure durch Baryt in inactive Glutaminsäure übergeht, welche durch blosse Krystallisation aus Wasser in die entgegengesetzt optisch activen Isomeren zu spalten ist, und inactive Glutaminsäure beim vorsichtigen Erhitzen direct in Pyroglutaminsäure übergeht, so dürfte letztere eine racemische Verbindung, die neue Säure aber die lävogyre Pyroglutaminsäure sein. Foerster.

Untersuchungen in der Camphergruppe. II. Campholamin, von G. Errera (*Gazz. chim.* 22, 2, 109—122). Durch Reduction von Campholnitril (*diese Berichte* 25, Ref. 466) mit Natrium und kochendem Alkohol erhält man Campholamin, $C_{10}H_{19}NH_2$, eine starke, in Wasser wenig lösliche, flüssige Base vom Schmp. 210°, welche aus der Luft Kohlensäure anzieht und dabei in ein krystallisirtes Carbonat übergeht. Von ihren Salzen ist das Nitrat in Wasser wenig löslich und schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 220°. Das Chlorhydrat krystallisirt leicht aus Wasser, das Platinsalz aus Alkohol in glänzenden Blättchen. Benzoylcampholamin krystallisirt aus Petroleumäther in Nadeln vom Schmp. 96°. Phenylcampholylsulfoharnstoff schiesst aus Spiritus in Nadeln vom Schmp. 117—118° an. Camphelylcampholylharnstoff aus Camphelylisocyanat (a. a. O.) und Campholamin, bildet Nadeln und schmilzt bei 259—260°. Setzt man eine Lösung von Silbernitrit zu einer solchen von salzsaurem Campholamin und unterwirft die so erhaltene Lösung von salzsaurem Campholamin der Destillation, so entweicht Stickstoff, und mit den Wasserdämpfen geht ein in Wasser unlösliches Oel über, welches durch fractionirte Destillation in einen bei 160—165° und einen bei 200—205° siedenden Antheil geschieden werden kann. Die niedriger siedende Fraction enthält einen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{18}$, welchen der Verfasser als einen Abkömmling der Campholsäure Campholen nennt. Dieser Name gehört nach der üblichen Nomenclatur einem Kohlenwasserstoff C_9H_{16} an, für welchen Verfasser jedoch mit Rücksicht auf dessen Zugehörigkeit zur Camphelreihe den Namen Camphelen vorschlägt. Das Campholen siedet bei 163° und besitzt in Allem die Eigenschaften ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Die oben erwähnte höher siedende Fraction besteht aus Campholalkohol, $C_{10}H_{19}OH$, einer angenehm riechenden, bei 203° siedenden Flüssigkeit. Die bisher noch nicht mit aller Sicherheit entschiedene

Frage, ob die Campholensäure optisch activ sei, liess sich dadurch bejahend beantworten, dass an ganz reinem Campholenamid vom Schmp. 127 — 128° das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 3.87^0$ beobachtet wurde. Foerster.

Physiologische Chemie.

Einfluss der Vertheilung der Dünger im Boden auf ihre Ausnutzung, von Th. Schlösing (*Compt. rend.* 115, 698—703, 768 bis 771). Unter den vom Verfasser innegehaltenen Versuchsbedingungen wurde der Dünger, wenn man ihn strichweise vertheilt hatte, besser ausgenutzt als bei inniger Durchmischung mit dem Boden. Gabriel.

Untersuchungen über die chemische Constitution der Peptone, von P. Schützenberger (*Compt. rend.* 115, 764 — 768). In Anschluss an seine früheren Beobachtungen (*diese Berichte* 25, Ref. 728) zeigt der Verfasser, dass man aus einer Lösung von Fibrinopepton durch allmählichen Zusatz von Alkohol etwa $^4/_5$ des Peptons niederschlagen kann: die einzelnen Fällungsfractionen erscheinen ihrer Zusammensetzung nach als homologe Verbindungen resp. Mischungen solcher: so hat die erste Fraction die Rohformel $C_{39}H_{51}N_8O_{13}$, während die durchschnittliche Formel der Fällungen durch $C_{31}H_{55}N_8O_{13}$ zu geben ist. Der alkohollösliche Antheil hat die Rohformel $C_{30}H_{57}N_8O_{13}$. Alle diese Fractionen werden, wie das Fibrinopepton selber, durch Baryt bei 180° in Ammoniak, Kohlensäure, Essigsäure und einen Rückstand zerlegt, welcher vacuumtrocken die Formel $m(C_9H_{18}N_2O_5)$ und bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $m(C_9H_{18}N_2O_5)$ bis $m(C_9H_{18}N_2O_3)$ zeigt. Der feste Rückstand des durch Alkohol nicht fällbaren Antheils ist $m(C_9H_{20}N_2O_5)$. Berechnet man aus den Analysen die Zusammensetzung des durch Alkohol fällbaren Antheils, so ergiebt sich die Formel $C_{78.5}H_{141}N_{21}O_{34}$. Die Zerlegung durch Baryt gestaltet sich dann wie folgt: $C_{78.5}H_{141}N_{21}O_{34} . 5NH_3 . 2.5CO_2 . CH_3CO_2H + 13H_2O = C_{74}H_{148}N_{16}O_{40}$ d. i. $8(C_nH_{2n}O_5)$, wenn $n = 9.25$. Wird eine Lösung der Substanz $C_{78.5}H_{141}N_{21}O_{34}$ mit Phosphorwolframsäure versetzt, so fällt ein Körper $C_{38.5}H_{73}N_{11}O_{14}$ aus während eine Verbindung $C_{40}H_{68}N_{10}O_{20}$ in Lösung bleibt; diese beiden Substanzen erleiden durch Barythydrat folgende Spaltungen

$$C_{38.5}H_{13}N_{11}O_{14} . 3NH_3 . 1.5CO_2 + 5H_2O = C_{37}H_{14}N_4O_{16};$$
$$C_{40}H_{68}N_{10}O_{20} . 2NH_3 . CO_2 . C_2H_4O_2 + 8H_2O = C_{37}H_{74}N_8O_{24}.$$

Hiernach lässt sich also Fibrinopepton in zwei Verbindungen von verschiedenem Sauerstoffgehalt zerlegen: die sauerstoffreichere spielt der

anderen gegenüber die Rolle eines Alkohols, und enthält das Plus an Sauerstoff offenbar in Form von Hydroxylen. Das Fibrin selber ist wahrscheinlich ein Ester, der durch Pepsin verseift wird und unter Wasseraufnahme in die beiden obengenannten Körper (Ureïde) zerfällt. Gabriel.

Untersuchungen über die Ausscheidung des Kohlenoxydes, von L. de Saint-Martin (*Compt. rend.* 115, 835—839). Verfasser zeigt durch Thierversuche (s. die Zeichnung der Apparate im Original), dass ein beträchtlicher Antheil des eingeathmeten Kohlenoxydes nicht unverändert wieder ausgeathmet wird, sodann sich höchst wahrscheinlich in Kohlensäure (vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 599) verwandelt. Gabriel.

Vitale Gährungen und chemische Gährungen, von M. Arthus und A. Huber (*Compt. rend.* 115, 839—841). Durch Zusatz von 1 pCt. Fluornatrium werden die vitalen, d. h. die unter dem Einfluss von Lebewesen sich vollziehenden Gährungen sofort und völlig zum Stillstand gebracht, während die chemischen Gährungen (welche sich in völlig sterilen Medien vollziehen können) durch jenes Agens nicht beeinflusst werden. So wird durch Fluornatrium die Fäulniss, die Milchsäuregährung, die geistige Gährung und die ammoniakalische Gährung des Urins aufgehoben, dagegen die durch lösliche Fermente (Invertin, Trypsin, Emulsin etc.) bedingte Gährung nicht beeinflusst. Somit lässt sich mittels des genannten Salzes entscheiden, ob eine Gährung vital oder chemisch ist: bei einer solchen Prüfung hat sich die Glycosebildung aus Glycogen im Blut und in der Leber als chemischer Process, dagegen die Kohlensäurebildung im defibrinirten Blute und die Kohlensäurezerlegung in den grünen Pflanzentheilen als vitaler Process ergeben. — Hierzu bemerkt Gautier (S. 821), dass die Wirkung der löslichen Fermente ganz allgemein durch antiseptische oder giftige Körper nicht beeinflusst wird. Gabriel.

Ueber den Austausch von Kohlensäure und Sauerstoff zwischen Pflanzen und Atmosphäre, von Th. Schlösing [Sohn] (*Compt. rend.* 115, 881—883, 1017—1020). Verfasser hat gefunden, dass das Verhältniss des ausgeschiedenen Sauerstoffs zur aufgenommenen Kohlensäure bei breitblättriger Kresse resp. bei Holcus lanatus in den ersten 6 Wochen ihres Wachsthums sich stellt auf 1 : 0.75 resp. 1 : 0.82. Ferner zeigt es sich bei einem weiteren Versuche mit Holcus lanatus, dass das Verhältniss in den einzelnen Wachsthumsperioden selbst bei Anwesenheit eines Ueberschusses an Sauerstoff bis zu 40 pCt. nahezu constant (0.87—0.89) bleibt, und dass die Pflanze den zum Aufbau ihrer Organe nöthigen Sauerstoff nicht blos dem Wasser, der Kohlensäure und der Atmosphäre, sondern auch den im Boden vorhandenen Salzen (besonders den Nitraten) entnimmt. Gabriel.

Mikrobentödtende Wirkung der Kohlensäure, von Cl. Nourry und C. Michel (*Compt. rend.* 115, 959—960). Nach den mit Milch angestellten Versuchen werden die Mikroben durch Kohlensäure offenbar nicht getödtet, wohl aber in ihrer Entwicklung gehemmt. Gabriel.

Chemische Untersuchung des Opiumrauches, von Henri Moissan (*Compt. rend.* 115, 988—992). Das Opium der Raucher (chandôo) wird aus dem geernteten Opium erst durch eine höchst peinliche und langwierige Behandlung (Gährung) hergestellt und ist viel ärmer an Morphin als das Ausgangsproduct. Verfasser hat den Opiumrauch untersucht, um zu sehen, ob seine physiologische Wirkung auf Morphin oder auf die Destillationsproducte desselben zurückzuführen ist. Die Versuche ergaben, dass, wenn gutes chandôo relativ niedrig (350°) erhitzt wird, nur wohlriechende Stoffe und — wahrscheinlich mit durch den Wasserdampf — auch etwas Morphin sich verflüchtigen: hören die Raucher, wie dies oft geschieht, bereits in dem Zeitpunkt zu rauchen auf, in welchem also die Erregung nur durch die kleine Menge des in die Lunge gelangten Morphins verursacht ist, so können sie ebenso gut ein hohes Alter erreichen wie mässige Tabakraucher. Nun werden aber die Rückstände, welche in der Opiumpfeife bleiben, gesammelt und als geringere Sorte (dross) an Raucher verkauft. Dieses zweite Product destillirt erst viel höher und liefert dabei giftige Substanzen: dieselben Körper treten auf, wenn man mittelmässiges chandôo oder das so häufig verfälschte chinesische Opium auf 300—350° erhitzt; der Verfasser fand nämlich, dass sich unter diesen Umständen Pyrrol, Aceton und Hydropyridinbasen bilden.

Im Anschluss hieran bemerkt Arm. Gautier (S. 992—93), dass er in der Tabaksjauche hauptsächlich Basen und zwar neben viel Nicotin ein homologes Nicotin, $C_{11}H_{16}N_2$, ein Lutidin, C_7H_9N, ein Dihydropicolin, C_6H_9N, eine Base C_6H_9NO und andere, schwerer flüchtige Basen aufgefunden hat. Gabriel.

Physiologische Untersuchungen über Opiumrauch, von N. Gréhant und Em. Martin (*Compt. rend.* 115, 1012—1014). Opiumrauch übt auf Hunde keine merkliche Wirkung aus. Gabriel.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, 2. November 1892.

Metalle. J. Patrick in Frankfurt a. M. Tiegelschmelzofen. (D. P. 63657 vom 23. August 1891; Kl. 40.) Auf dem im Schmelzofen auf einer Unterlage dicht über dem Rost aufgestellten Tiegel ist ein mit Stichflammenöffnungen versehenes Füllrohr aufgesetzt; letzteres ist durch eine mit den Reguliröffnungen versehene Platte geschlossen. Soll der Tiegelinhalt nur schwach erhitzt werden, so schliesst man die Stichflammenöffnungen und öffnet sämmtliche Reguliröffnungen. Alsdann geht der ganze Zug direct durch letzteren zum Schornstein ab. Soll hingegen der Tiegelinhalt stark erhitzt werden, so öffnet man die Stichflammenöffnungen und schliesst die Reguliröffnungen in der Deckplatte ganz oder zum Theil. In Folge dessen muss der Zug jetzt durch die Stichflammenöffnungen zum Schornstein gehen.

R. M. Daelen in Düsseldorf. Ofen zur Ausführung des unter 50250[1]) patentirten Verfahrens zum Mischen von Roheisen. (D. P. 63727 vom 28. Juli 1891, Kl. 18.) Der Ofen besteht aus einem liegenden, um seine wagerechte Achse drehbaren, feuerfest ausgekleideten Cylinder, der auf Rollen gelagert und mittels Druckkolbens und Zahnstange gekippt werden kann. Gegengewichte bewirken, dass der Ofen sich nach dem Ausgiessen selbstthätig zurückdreht.

A. Bucherer in Cleveland [Ohio, V. St. A.] Gewinnung von Aluminium aus seinen in geschmolzenen Halogensalzen gelösten Doppelsulfiden. (D. P. 63995 vom 18. November 1891, Kl. 40.) Durch Einwirkung der Sulfide oder Polysulfide der Alkalien oder alkalischen Erden in der Wärme auf Aluminiumoxyd oder Hydroxyd werden bei Gegenwart von gepulverter Kohle und Schwefel die Doppelsulfide des Aluminiums mit den Alkalien bezw. alkalischen Erden dargestellt: $3\,Na_2S + Al_2O_3 + 3\,C + 3\,S = Na_6Al_2S_6 + 3\,CO$. Diese Doppelsulfide werden sodann in geschmolzenen Chloriden oder Fluoriden der Alkalien bezw. der alkalischen Erden oder einer geschmolzenen Mischung von beiden aufgelöst und der Einwirkung eines schwach gespannten elektrischen Stromes ausgesetzt.

E. Honold in Stolberg [Rheinland]. Ofen zum Destilliren von Zinkschaum und anderen silberhaltigen Zinklegirungen.

[1]) Diese Berichte 23, 3, 215.

(D. P. 64293 vom 19. Februar 1892, Kl. 40.) In der Kapelle ist ein stehendes Destillirrohr, welches durch eine Klappe von oben her mit Zinkschaum beschickt und durch eine seitliche Feuerung erhitzt wird, angeordnet. Das Zink destillirt in die Vorlage über und fliesst von hier in einen von den abgehenden Heizgasen erwärmten Trog, während das silberhaltige Blei sich in der Kapelle ansammelt und entweder abgelassen oder direct abgetrieben wird.

Elmore's German & Austro-Hungarian Metal Company Limited in London. Verfahren zur Erleichterung des Abziehens elektrolytisch erzeugter Röhren von dem Dorne mittels eines leicht entfernbaren Dornüberzuges. (D. P. 63838 vom 12. April 1891, Kl. 48.) Der als Kathode dienende röhrenförmige Dorn erhält mit Hülfe einer Glättwalze einen leicht schmelzbaren oder durch eine Flüssigkeit auflösbaren glatten Ueberzug, welcher nach Fertigstellung der Röhre durch Schmelzen oder Auflösen entfernt wird, in Folge dessen die Röhre leicht abgezogen werden kann. Falls derselbe die Elektricität nicht zu leiten vermag, wird er mit zahlreichen Löchern versehen oder mit einem leitenden oder im galvanischen Bade sich auflösenden Pulver durchsetzt, um eine leitende Verbindung zwischen dem Dorn und einer den nicht leitenden Ueberzug umgebenden leitenden Schicht, wie Graphit, herzustellen.

Elmore's German & Austro-Hungarian Metal Company, Limited in London. Elektrolytische Herstellung von Metallgegenständen. (D. P. 64420 vom 7. Juli 1891, Kl. 48.) Um auf einem Dorn oder Kern mehrere Niederschläge übereinander herstellen zu können, wird die Oberfläche jedes fertigen Ueberzuges im galvanischen Bade mit einem Sulfid, einem Fett oder einem andern, das Anhaften eines neuen Ueberzuges hindernden Stoff überzogen und nun erst der nächste galvanische Niederschlag auf dem ersten hergestellt.

Glas. C. Witte in Leipzig. Verfahren zur Herstellung von mehrfarbigem, marmorähnlichem Press-, Hohl- und Tafelglas. (D. P. 64249 vom 9. December 1891, Kl. 32.) In eine durch Abkühlung zähe gewordene durchsichtige oder undurchsichtige Glasmasse werden verschiedenfarbige Stäbe, Stangen, oder Stücke massiven Glases in beliebiger Anzahl und Stärke eingebracht. Dieselben werden in der heissen Glasmasse warm und zähflüssig werden, sich aber nicht mit ihr vermischen und die Urmasse in willkürlichen, verschieden gefärbten Adern durchziehen.

Schwefelsäure. Chemische Fabrik Rhenania in Aachen. Kühlhaube für Abdampfschaalen. (D. P. 64572 vom 3. Januar 1892, Kl. 75.) Die Kühlhaube besteht aus schraubenförmigen Bleirohrwindungen, deren einzelne Berührungsstellen mit einander verlöthet

sind; dieselbe soll namentlich zur Abkühlung der beim Eindampfen von Schwefelsäure in Platinapparaten sich entwickelnden Dämpfe dienen.

Brennstoffe. N. K. H. Ekelund in Jönköping (Schweden). Ofen zum kontinuirlichen Verkohlen, insbesondere von Torf. (D. P. 63407 vom 24. Dezember 1891, Zusatz zum Patente 53617[1]) vom 5. Januar 1890, Kl. 10.) Der im Patente 53617 beschriebene Ofen ist dahin abgeändert, dass die Dreitheilung des mittleren Raumes aufgegeben und dafür eine Zweitheilung vorgenommen ist. Die beiden oberen Etagen sind dann nochmals durch geneigte Böden der Höhe nach getheilt. Die heissen Heizgase durchströmen das zu verkohlende Material von unten nach oben. In den obersten Räumen wird der Torf vom Wasser befreit und sodann in den beiden mittleren Räumen verkohlt. Die hierbei erzeugten Gase werden zu den Feuerräumen geleitet.

H. vom Scheidt in Barmen. Feueranzünder. (D. P. 64236 vom 24. October 1891, Kl. 10.) Der Feueranzünder besteht aus einer in der Mitte durchlochten, mit Harz bestrichenen Papier-Unterlage, auf welcher eine auf 6 Torfstücken ruhende, gleichfalls mit Harz bestrichene, in der Mitte durchlochte Torfplatte aufgeklebt ist.

Fette und Oele. H. Pfützner in Leipzig. Heisswasser-Talgschmelzapparat. (D. P. 63537 vom 19. Juli 1891, Kl. 23.) Der Apparat besteht aus einer festgelagerten, von einem Heisswassermantel umgebenen Schmelztrommel, in welcher eine mit hohlen Rührarmen besetzte, von heissem Wasser durchströmte Welle rotirt und an welcher ausserdem ein mit Wassermantel versehener Talgsammler angebracht ist. Die auszuschmelzenden Fett- oder Talgstücke werden mittels einer Transportschnecke durch ein Sieb hindurch in das Innere der Schmelztrommel gedrückt, werden durch Berührung mit den heissen Wandungen der Trommel und den Rührarmen zum Schmelzen gebracht und geben den geschmolzenen Talg nach dem Talgkessel hin ab, aus welchem derselbe nach Bedarf durch Hähne in die Klärkessel abgelassen wird. Durch die Warmwasserheizung wird jede Ueberhitzung des Talges ausgeschlossen und der Apparat kann ununterbrochen benutzt werden. Das heisse Wasser durchfliesst sowohl den Mantel der Trommel als auch die Rührarme. In letztere gelangt dasselbe durch die hohle Welle, von welcher es nach einander durch den Hohlraum jedes einzelnen Rührarms, welcher durch eine nicht ganz bis zur Spitze reichende Scheidewand in zwei Kanalräume getheilt ist, fliesst.

Société des Parfums naturels de Cannes in Paris. Apparat zur Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel

[1]) Diese Berichte 24, 3, 252.

aus Gemischen der Dämpfe dieser Lösungsmittel mit Luft. (D. P. 63794 vom 18. März 1891, Kl. 23.) Der Apparat ist besonders dazu bestimmt, aus der Luft, welche man bei der Extraction von Parfums, Oelen und Fetten mit Hülfe von Benzin während der Arbeit öfters abzulassen hat, das mitgeführte Benzin wiederzugewinnen. Dies geschieht mit Hülfe von schwerem Petroleum als Absorptionsmittel und Schwämmen als Träger desselben. Der Apparat besteht aus einer Säule, welche mit von dem Petroleum durchtränkten Schwämmen oder Kohle oder einem anderen porösen Material beschickt ist und deren Untertheil unter einem falschen Boden als Oelsammler dient. Die aus dem Extractionsapparat oder dergl. abgelassene Luft tritt von unten in die Säule unter den falschen Boden, giebt allmählich ihren Gehalt an Benzindampf an das in den Schwämmen enthaltene Petroleum ab und tritt oben benzinfrei aus. In dem Maasse, wie das Petroleum sich mit Benzin sättigt, sinkt es in der Schwammfüllung der Säule hinab und tropft durch den falschen Boden in den Oelsammler, während von oben her aus einem Oelbehälter frisches Petroleum den Schwämmen zufliesst, sodass die Luft einer methodischen Waschung mit Petroleum unterliegt. Das mit Benzin vermischte Petroleum wird in einer Destillirblase wieder vom Bezin getrennt und durch Druckwasser wieder in den Oelbehälter emporgehoben, um von Neuem zur Waschung weiterer Mengen Luft zu dienen.

The Kerosene Company Limited und The Tank Storage & Carriage Company Limited, beide in London. Verfahren und Apparat zum Raffiniren von Rohpetroleum. (D. P. 64330 vom 15. August 1891, Kl. 23.) Das zu destillirende Mineralöl (Rohpetroleum) wird in Form von auf 230—270° überhitztem Dampf mit noch stärker überhitztem Wasserdampf gemischt, welcher den Theer niederschlägt und die gereinigten Dämpfe in den Condensator überführt, worauf das Condensat nochmals auf 270—300° überhitzt und der Einwirkung von Wasserdampf ausgesetzt wird. Die zur Ausführung des Verfahrens dienende Apparatcombination besteht aus Mineralöl- bezw. Theer-Ueberhitzern, einem Dampf-Ueberhitzer, Retorten und Condensationsgefässen in solcher Verbindung, dass sowohl die Mineralöl- bezw. Theer-Ueberhitzer einerseits mit den Mineralöl- bezw. Theerbehältern und andererseits mit den Retorten, als auch der Dampf-Ueberhitzer mit den Retorten und letztere mit dem Oel- und Dampf-Ueberhitzer und mit dem Theerbehälter verbunden sind.

R. R. Graf in Baltimore (Maryland). Verfahren, mit Schmieröl getränkte Putzwolle unverbrennlich zu machen. (D. P. 64357 vom 27. November 1891, Kl. 23.) Ein Gemenge von 6 Gewichtstheilen wolframsaurem Natron, 6 Theilen schwefelsaurem Ammoniak, 4 Theilen phosphorsaurem Ammoniak, 4 Theilen kohlen-

saurem Natron und 3 Theilen Salmiak rührt man in einem Mörser mit Leinsamöl zu einem steifen Teige an, vertheilt denselben gleichmässig in 100 Theilen Schmieröl und tränkt mit dieser Mischung die Putzwolle. Das Verfahren soll auf diejenige Putzwolle angewandt werden, welche zur Füllung der Zapfenschmierbüchsen der Eisenbahnwagen dient und bei der hohen Tourenzahl der Achsen der Schnellzüge in Folge starker Reibung Feuer fangen kann.

Organische Verbindungen, verschiedene. A. Reychler in Brüssel. Verfahren zur Darstellung von Carvacrol. (D. P. 64426 vom 4. October 1891, Kl. 12.) Carvolchlorhydrat lässt sich bei relativ niedriger Temperatur und fast quantitativ in Chlorwasserstoffgas und Carvacrol umsetzen, wenn man ersteres mit etwas Chlorzink in einem mit Rückflusskühler versehenen Apparat auf 95 — 120° C. etwa 20 Minuten lang erwärmt; es empfiehlt sich dabei, das Gemenge noch mit etwas concentrirter Essigsäure zu verdünnen. Nach Beendigung des Processes wird die Essigsäure abdestillirt, die zurückbleibende dicke Flüssigkeit durch Waschen mit Wasser vom Chlorzink befreit und durch Rectification gereinigt. An Stelle des Chlorzinks können auch andere Metallchloride (Zink-, Magnesium-, Cadmiumchlorid, Zinnchlorür) ferner Säurechloride (Chlorverbindungen von Schwefel, Phosphor, Arsen, Antimon, Zinn und Wismuth) oder Mineralsäuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure etc.) verwendet werden. Das Carvacrol kann neben dem Thymol als Antiseptieum Anwendung finden.

C. Fahlberg in Salbke bei Magdeburg. Verfahren zur Raffination von Rohsaccharin. (D. P. 64624 vom 26. November 1891, Kl. 12.) Die Reinigung des nach D. P. 35211[1]) hergestellten Rohsaccharins, das aus ungefähr 60 pCt. Anhydro-*o*-sulfaminbenzoësäure und 40 pCt. *p*-Sulfaminbenzoësäure besteht, gründet sich auf die den beiden Säuren eigenthümliche Eigenschaft, dass die erstere (*o*-Säure) grössere Verwandtschaft zu Alkalien und alkalischen Erden besitzt als die letztere (*p*-Säure). Das Verfahren besteht hiernach entweder darin, dass man eine gesättigte Lösung der Mischung von Alkalisalzen der *o*- und *p*-Säure mit einer Säure behandelt, welche stärker ist als die *p*-Säure, und deren Menge nur genügt, diese von ihrer Base zu trennen; oder darin, dass man die Mischung der Säuren in trockenem Zustande mit der Lösung eines Alkalis, einer alkalischen Erde oder eines Carbonates derselben behandelt, deren Menge nur hinreicht, um die *o*-Säure zu neutralisiren und aufzulösen. Schliesslich wird die Flüssigkeit von der ausgefällten bezw. ungelöst gebliebenen *p*-Säure abfiltrirt. Als Säure für die erste Methode kann z. B. Oxalsäure, Weinsteinsäure, Citronensäure und Essigsäure dienen; auch ist die

[1]) Diese Berichte 19, 3, 374.

o-Säure und selbst das Gemisch von *o*- und *p*-Säure (oder Rohsaccharin) brauchbar. Im letzteren Fall wird die ganze in der Mischung der Salze wie in dem hinzugefügten Saccharin enthaltene Menge *p*-Säure ausgeschieden.

M. Schiller-Wechsler in New-York. Verfahren zur Darstellung von Thiodinaphtyloxyd. (D. P. 64816 vom 26. November 1891, Kl. 12.) Thio-β-naphtol[1]) geht in alkalischer Lösung durch Einwirkung von Oxydationsmitteln (wie Kaliumferricyanid, Halogene etc.) in Thiodinaphtyloxyd über. Dieses ist ein orangefarbiger, geruchloser Körper, der in Wasser und kalter Natronlauge unlöslich, schwer löslich in Eisessig, Aether, Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton, Methyl- und Amylalkohol ist und pharmaceutischen Zwecken dienen soll.

Farbstoffe. Kern & Sandoz in Basel (Schweiz). Verfahren zur Herstellung einer Mischung von β-Naphtylamin- und β-Naphtolsulfosäure. (D. P. 64859 vom 9. Juni 1891, Kl. 22.) Das bei der Darstellung von β-Naphtylamin als Nebenproduct auftretende β-Dinaphtylamin wird durch Behandlung mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure in ein Gemenge von Disulfosäuren des β-Dinaphtylamins übergeführt, die beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren unter Druck auf 140 — 160° in ein Gemenge von Monosulfosäuren des β-Naphtylamins und des β-Naphtols bezw. β-Naphtol gespalten werden. Die Trennung der verschiedenen Producte geschieht in der Weise, dass der Autoclaveninhalt nach dem Erkalten von dem die untere Schicht bildenden erstarrten β-Naphtol abgeschöpft und filtrirt wird, wobei die β-Naphtylaminmonosulfosäuren zurückbleiben, während das Filtrat die β-Naphtolmonosulfosäuren enthält.

E. und H. Erdmann in Halle a. S. Verfahren zur Herstellung von *p*-Phenylendiaminmonosulfosäure (D. P. 64908 vom 17. Januar 1892, Kl. 22.) Das *p*-Phenylendiamin lässt sich glatt in eine Monosulfosäure überführen, wenn man die Base mit einem Oxydationsmittel und Alkalibisulfid behandelt. Das *p*-Phenylendiamin wird dabei zunächst in Chinondiimid übergeführt, das durch Addition von 1 Molekül schwefliger Säure in *p*-Phenylendiaminmonosulfosäure übergeht:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix} + H_2SO_3 = C_6H_3\begin{cases}NH_2\\NH_2\\SO_3H\end{cases}$$

Als Ausgangsmaterial lässt sich auch das Chinondichlordiimid anwenden, das durch Bisulfid zunächst zum Chinondiimid reducirt wird. Bei der Ausführung des Verfahrens empfiehlt es sich, das schwefligsaure Natron der Lösung des *p*-Phenylendiaminchlorhydrats vor der Oxydation mittels Kaliumbichromats zu zersetzen.

---

[1]) Diese Berichte 21, 260.

R. Koepp & Co. in Oestrich i. Rheingau. Verfahren zur Darstellung von Phenylglycocoll und seinen Derivaten aus den entsprechenden Verbindungen der Oxanilsäure. (D. P. 64909 von 19. Januar 1892, Kl. 22.) Phenyl- bezw. Tolyloxaminsäure, sowie deren Metallsalze, Ester und Amide liefern bei geeigneter Reduction Phenyl- bezw. Tolylglycocoll. Die Reduction der Phenyl- oder Tolyloxaminsäure wird am besten in wässriger oder saurer Lösung mittels Zinkstaub ausgeführt, während die Salze in alkalischer (Soda-) Lösung unter der Einwirkung von Natriumamalgam diese Umwandlung erfahren. Bei Anwendung der Ester oder Amide (bezw. Anilide) verfährt man in der Weise, dass man die mit Salzsäure gesättigte alkoholische Lösung mit Zink-, Eisen- oder Zinnspänen erwärmt, wobei gleichzeitig das Amid bezw. Anilid verseift wird. Die Producte sollen zur Indigosynthese, sowie zur Darstellung pharmaceutischer Präparate Verwendung finden.

Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung der (1-3)-α-Naphtolsulfosäure. (D. P. 64979 vom 22. März 1892, Kl. 22.) Beim Erhitzen von α-Naphtylamin-s-disulfosäure (1 . 3 . 8) mit Wasser unter Druck spaltet dieselbe nicht nur, entsprechend den Angaben der Patentschrift 62834 [1]) eine Sulfogruppe, sondern auch die Amidogruppe ab, an deren Stelle eine Hydroxylgruppe tritt. Man erhält dabei quantitativ die α-Naphtolsulfosäure (1 . 3) des Patentes 57910 [2]). An Stelle von Wasser kann man auch verdünnte organische oder Mineral-Säure anwenden, oder mit 75 procentiger Schwefelsäure am Rückflusskühler kochen. Hierbei entsteht zunächst die α-Naphtylaminmonosulfosäure (1 . 3), welche erst beim weiteren Erhitzen in die entsprechende Naphtolsulfosäure übergeht.

E. und H. Erdmann in Halle a. S. Verfahren zur Darstellung von Sultonsulfosäurefarbstoffen der Malachitgrünreihe. (D. P. 64736 vom 8. Januar 1891, Kl. 22.) Durch Condensation von *p*-Chlor-*m*-nitrobenzaldehyd mit Dimethyl- oder Diäthylanilin erhält man *p*-Chlor-*m*-nitroleukomalachitgrün, in welchem sich das Chlor mit Hülfe von schwefligsaurem Alkali durch die Sulfogruppe ersetzen lässt. Durch Reduction werden die so entstandenen Nitrosulfosäuren in die entsprechenden Amidoverbindungen verwandelt, und diese liefern beim Kochen ihrer Diazoverbindungen mit Wasser Oxyleukomalachitgrünsulfosäuren. Die letzteren gehen bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel in anhydridartige Körper, Sultone, über, welche in Form ihrer Sulfosäuren bei der Oxydation werthvolle blaugrüne Farbstoffe liefern. Die oben genannten Operationen lassen sich auch mit dem *p*-Chlor-*m*-nitrobenzaldehyd selbst vornehmen; derselbe wird dadurch successive in *m*-Nitrobenzaldehyd-*p*-sulfosäure,

[1]) Diese Berichte 25, 3, 700. [2]) Diese Berichte 24, 3, 843.

m-Amidobenzaldehyd-*p*-sulfosäure und *m*-Oxybenzaldehyd-*p*-sulfosäure verwandelt. Jedes dieser drei Umwandlungsproducte lässt sich mit Dimethyl- oder Diäthylanilin combiniren und man erhält dabei Leukomalachitgrünsulfosäuren, die mit den betreffenden Umwandlungsproducten des *p*-Chlor-*m*-nitroleukomalachitgrün identisch sind.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Farbstoffen der Alizarinreihe. (D. P. 64876 vom 5. October 1890, Zusatz zum Patente 62019[1]) vom 14. September 1890, Kl. 22.) Die in der Patentschrift 62019 beschriebenen stickstoffhaltigen Farbstoffe können auch in der Weise dargestellt werden, dass man die nach den Angaben der Patentschrift 61919[2]) durch Einwirkung von Ammoniak auf die Schwefelsäureäther des Alizarinbordeaux und seiner Analogen entstehenden Farbstoffe in schwefelsaurer Lösung mit Oxydationsmitteln behandelt. Der so aus Alizarinbordeauxschwefelsäureäther dargestellte Farbstoff löst sich in Ammoniak mit violettblauer Farbe, in Natronlauge indigoblau, in conc. Schwefelsäure blau. Thonerdebeizen werden von ihm blauviolett, Chrombeizen grünstichig blau gefärbt.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender basischer Farbstoffe aus Pyrogallol und Amidobenzophenonderivaten. (D. P. 64946 vom 25. April 1891, II. Zusatz zum Patente 58689[3]) vom 28. December 1890, Kl. 22.) In dem Verfahren des Hauptpatentes können an Stelle der Amidoderivate des Benzophenons die entsprechenden Thioketone und Ammoniakderivate, die sogen. Auramine, verwendet werden. Die so dargestellten Farbstoffe sind identisch mit den im Hauptpatent bezw. dessen Zusatz beschriebenen. Die Condensation der Thioketone mit Pyrogallol geschieht in der für die gewöhnlichen Ketone angegebenen Weise, während sich für die Auramine am besten Salzsäure und Schwefelsäure eignet.

Th. Peters in Chemnitz. Verfahren zur Darstellung eines rothen Farbstoffes der Rosindulinreihe aus Indocarmin. (D. P. 64993 vom 27. Juni 1890, Zusatz zum Patente 59180[4]) vom 25. Februar 1890, Kl. 22.) Beim Behandeln des violettrothen Farbstoffs Indocarmin des Patentes 59180 mit rauchender Schwefelsäure bei 40—50°, entsteht ein Farbstoff, der auf Wolle im sauren Bade rein rothe Nüancen erzeugt. In wässriger Lösung bewirkt ein geringer Zusatz von Alkali sofort einen sehr intensiven Farbenumschlag der gelblichrothen Farbe in reines Blauviolett. Dieses Verhalten ist für den neuen Farbstoff, der im Uebrigen dem Indocarmin ähnlich sich verhält, äussert charakteristisch. Die freie

[1]) Diese Berichte 24, 3, 611. [2]) Diese Berichte 24, 3, 532.
[3]) Diese Berichte 24, 3, 924 und 25, 3, 455.
[4]) Diese Berichte 24, 3, 932.

Polysulfosäure krystallisirt aus conc. wässrigen Lösungen in goldigen Flimmern und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Färben. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Herstellung eines rothen Azo-Farbstoffs auf der Faser. (D. P. 64510 vom 17. Januar 1892, Kl. 8.) Dieser bläulichrothe, an Schönheit der Nüance sogar das Alizarin übertreffende, sehr echte Azofarbstoff wird auf der Faser aus β-Naphtol, welches mit Hülfe von Türkischrothöl und Thonerdenatron oder zinnsaurem Natron der Faser mitgetheilt wird, und der Diazoverbindung des *o*-Nitro-*p*-Phenetidins $C_6H_3 . NO_2 . NH_2 . OC_2H_5$ combinirt; letzteres wird aus dem Phenacetin durch Nitriren mit verdünnter Salpetersäure oder in Eisessig-Lösung erhalten.

Nahrungsmittel. C. Zipperer in Cannstatt. Verfahren zur Herstellung von Eierteigwaaren mit Bouillon unter Anwendung von directem Dampf unter Druck oder von comprimirter Luft. (D. P. 64545 vom 21. November 1891, Kl. 53). Der Inhalt roher Eier wird mit flüssiger Bouillon bei 40° C. durcheinander geführt, diese Mischung mit Mehl versetzt und in einer gewöhnlichen Knetmaschine unter Einwirkung von Dampf unter Druck oder von comprimirter Luft geknetet. Der Dampf darf dabei nur auf die Oberfläche des Teiges einwirken und eine Verkleisterung des Stärkemehles nicht stattfinden. Der Knetteig wird alsdann noch getrocknet, bis er eine Consistenz hat, in welcher er sich weiter auf Nudeln u. dergl. verarbeiten lässt.

Gährungsgewerbe. V. Denamur in Gent (Belgien). Abschäumvorrichtung für Gährbottiche. (D. P. 64949 vom 29. Juli 1891, Kl. 6). Die Vorrichtung besteht aus einem Streichbrett, welches im geschlossenen Gährbottich von aussen durch eine Kurbel in Drehung versetzt wird und den Schaum und die Hefe während der Gährung in eine in der Höhenlage von aussen verstellbare, im Innern des Bottichs angebrachte Rinne mit geneigtem Boden befördert. Aus dieser fliesst der Schaum und die Hefe durch ein Rohr in einen daran angeschlossenen Behälter.

A. Meyer in Paderborn. Sudverfahren für die Brauerei. (D. P. 64952 vom 16. October 1891, Kl. 6). Das Verfahren besteht darin, dass während des Verzuckerns und Verkochens der Würze heisse Luft in dieselbe geblasen wird, und zwar wird dieselbe durch oben in die Pfanne einmündende bis nahe zum Boden derselben reichende Rohre eingeführt, damit sie die Maische von unten nach oben durchstreicht.

H. Lieberich in Winzingen bei Neustadt a. Haardt (Pfalz). Glockenfilter für Wein u. dergl. (D. P. 64957 vom 15. December 1891; Zusatz zum Patente 61994[1]) vom 4. August 1891,

[1]) Diese Berichte 25, 3, 537.

Kl. 6). Bei dieser Ausführungsform des unter No. 61994 geschützten Filters sind zwei glockenförmige Filtrirtrommeln derart mit einander verbunden, dass sie mit ihrer Basis gegen einander liegen und eine symmetrische Doppelfiltrirtrommel bilden.

Desinfection. C. Sacht in Süderbarup (Schleswig). Desinfektionsschrank. (D. P. 64814 vom 22. October 1891, Kl. 30.) Der Desinfectionsschrank besteht aus einem kastenartigen Behälter und einem in diesen eingehängten, mit treppenförmigen Wänden versehenen Behälter, welcher das Desinfectionsgut aufnimmt. Am Boden des kastenartigen Behälters wird ein Gefäss mit Desinfektionsstoffen aufgestellt. Die aus dem letzteren aufsteigenden Dämpfe bestreichen den Wellblechboden und die Seitenwände des Behälters für das Desinfectionsgut und gelangen durch in den Wänden befindliche Löcher in denselben, um die auf durchlöcherten Platten des Behälters lagernden Gegenstände zu desinficiren.

Anstriche. B. Rodelius in Eberswalde. Dachpappenanstrich. (D. P. 64680 vom 23. September 1891, Kl. 22.) Der Anstrich wird in der Weise hergestellt, dass die die Grundmasse bildenden Theere, Peche, Oele etc. mit Magnesia und Kieselsäure, sowie mit einem Zusatz von kieselsaurem Natron und Eisen- und Bleioxyd in solchem Verhältniss vermischt und hierauf erhitzt werden, dass während des Erkaltens und Erstarrens der Masse chemische Verbindung der Bestandtheile stattfindet. Der so erhaltene Anstrich soll ausserordentlich wetterbeständig sein und durch Sonnenhitze nicht dünnflüssig werden.

Sprengstoffe und Zündwaaren. Selwig & Lange in Braunschweig. Nitrircentrifuge. (D. P. 64447 vom 18. Juni 1891, Kl. 78.) Von ähnlichen, gleichem Zwecke dienenden Apparaten unterscheidet sich der neue Apparat dadurch, dass bei ihm der Säurebehälter feststeht, die gelochte, das Nitrirgut aufnehmende Schleudertrommel dagegen drehbar in ihm angeordnet ist. Man kann daher die Temperatur der Säure vor und bei dem Nitriren durch eine entsprechende Vorrichtung (z. B. Kühlmantel) reguliren und braucht nach beendeter Nitrirung nur die Säure aus dem Säurebehälter abzulassen, um den Rest derselben aus dem Nitrirgut ausschleudern zu können.

R. Zabel in Hannover. Maschine zum Bedrucken von Zündhölzchen. (D. P. 64300 vom 25. März 1891, Kl. 78.) Die Maschine besteht im Wesentlichen aus zwei, zwischen Farbwalzen angeordneten Druckwalzen mit symmetrisch angeordneten Stiften zum Ergreifen der einzelnen Hölzer und zum Hindurchführen derselben durch die Walzen.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 2; ausgegeben am 13. Februar 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber das Aufsteigen von Salzlösungen in Filtrirpapier, von Emil Fischer und Ed. Schmidmer (*Lieb. Ann.* 272, 156 — 169). Seit Schönbein (*Pogg. Ann.* 114, 275) weiss man, dass beim Aufsteigen wässriger Lösungen in Filtrirpapier das Wasser dem gelösten Stoffe voraneilt, und dass die relative Steighöhe des letzteren für verschiedene Stoffe verschieden ist. Schönbein erklärte diese und die von Anderen beobachteten, ähnlichen Erscheinungen durch Haarröhrchenanziehung, während Ostwald die Wirkung des Papiers derjenigen der porösen Kohle an die Seite stellt. Bei manchen Farbstoffen, mit denen Schönbein und Goppelsroeder experimentirten, ist eine Verwandschaft zur Cellulose unleugbar und also Ostwald's Erklärung zutreffend. Bei einfachen anorganischen Stoffen (Säuren, Basen, Salzen), welche von reiner Papiermasse nur in geringem Grade festgehalten werden, dürfte dagegen die Scheidung wesentlich durch verschiedene Diffusion bewirkt werden. In der That lassen die von den Verfassern beschriebenen Versuche erkennen, dass von zwei Salzen dasjenige rascher in Papier aufsteigt, dessen Diffusionsgeschwindigkeit die grössere ist. Auf diese Weise kann man die Diffusionsvorgänge ebenso gut beobachten wie bei Anwendung von Membranen, und das Verfahren hat den Vorzug, dass es für alle Flüssigkeiten verwendbar ist, welche Papier benetzen. Der von den Verfassern benutzte Apparat bestand in einer 70 cm langen, 2 cm weiten Glasröhre, welche 6 cylindrische, je 10 cm lange Rollen aus reinem Filtrirpapier enthielt; diese waren mit der Glaswand und untereinander in inniger Berührung. Die Röhre blieb senkrecht einige cm tief in der betr. Lösung stehen, bis diese die 5. Rolle vollständig benetzte, was meist nach 3 — 4 Tagen der Fall war. Dann wurde die Röhre bei den Enden der einzelnen Rollen abgesprengt und die in letzteren enthaltene Lösung mit dem betr. Lösungsmittel herausgewaschen. I. Chlornatrium-Chlorbaryum-Gemisch: NaCl diffundirt schneller als $BaCl_2$. II. Doppelsulfate, $FeSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6aq$,

$FeSO_4 . K_2SO_4 . 6aq$, $NiSO_4 . K_2SO_4 . 6aq$: in verdünnter Lösung diffundirt K resp. NH_4 schneller als Fe und Ni; in gesättigter Lösung ist dagegen eine Dissociation nicht wahrnehmbar. III. Doppelchloride: Quecksilber-Natrium- resp. -Lithiumchlorid werden durch Wasser, nicht aber durch Alkohol gespalten, Quecksilber-Ammoniumchlorid ist auch in wässeriger Lösung beständig (vgl. Rüdorff, *diese Berichte* 21, 4 und 3044). IV. Nicht spaltbare Doppelsalze sind: $HNa(NH_4)PO_4 . 4aq$, $KCN . AgCN$, $C_4H_4KNaO_6 . 4aq$. V. Traubenzucker-Chlornatrium, $2C_6H_{12}O_6 . NaCl$, wird dissociirt. VI. Die Pikrate des Naphtalins und des Methylketols werden in Alkohol oder Aceton nicht zerlegt. In Uebereinstimmung hiermit ergab sich, dass auch mit Hülfe einer Membran Ferro-Ammonsulfat, Traubenzucker-Chlornatrium und Quecksilbernatriumchlorid sich spalten. Gabriel.

Ueber die Zeichenänderung des Drehungsvermögens, von J. A. Le Bel (*Bull. soc. chim.* [3] 8, 613—619). Gegenüber einer Bemerkung von Colson wird zuerst dargelegt, wie die Ansicht von Pasteur, dass das Rotationsvermögen eine unsymmetrische Constitution des Moleküls zur Grundlage habe, von van 't Hoff und dem Verfasser durch den Nachweis weiter entwickelt worden sei, dass diese Asymmetrie in der Gegenwart von vier einatomigen verschiedenen Radicalen bestehe, welche mit demselben (asymmetrischen) Kohlenstoffatome verbunden sind. Dadurch war aber weder das Zeichen noch die Grösse der Rotation angedeutet. Dafür sind nun in der Hypothese von Guye (*diese Berichte* 23, 383c) Beziehungen gegeben. Verfasser wendet sich dann zu der Verschiedenheit, welche zwischen seiner und van 't Hoff's Anschauung besteht. Nach letzterem ist das Molekül absolut starr und seine Abkömmlinge durch Substitution bewahren genau dieselbe geometrische Gestalt. Daher folgt aus der Existenz eines einzigen Mono- und Disubstitutionsproductes, dass das Methan ein reguläres Tetraëder bilde. Von den vier Polen des Kohlenstoffatomes gehen die nach den vier Ecken des Tetraëders orientirten Kräfte aus, welche die Wasserstoffatome des Methans in ihrer gegenseitigen Lage erhalten. Der Verfasser dagegen folgert aus dem Rotationsvermögen der gesättigten Körper, dass nur die allgemeine Anordnung der Atome unveränderlich bleibe. Nichts spreche gegen die Annahme, dass das Molekül nach jeder Substitution Winkelverschiebungen erleide, es dürfe sogar den Atomen ein gewisser Spielraum zugestanden werden, nur nicht ein so weiter, dass sie unter sich die Plätze wechseln können. Das Methan braucht sonach kein reguläres Tetraëder zu sein, um nichts destoweniger nur ein einziges Mono- und Bisubstitutionsproduct zu bilden. Die Valenzen stellen nur die wesentlichsten Kräfte dar, welche die Atome verbinden, jedes derselben übt eine Wirkung auf die benachbarten, eine an-

ziehende oder abstossende. Die anziehende (Affinität) verwandelt sich in verminderter Entfernung in eine zurückstossende, und diese Repulsivkraft ist von derselben Ordnung wie diejenige, welche die Gase hindert, sich dem Mariotte'schen Gesetze entsprechend comprimiren zu lassen. (Covolum nach van der Waals.) Um jedes Atom ist eine geschlossene Fläche anzunehmen, auf welcher die Anziehung Null ist und innerhalb welcher Abstossung herrscht. — Krystallographische Beobachtungen mögen für die eine oder andere Hypothese entscheiden. Zinnbromid und Tetrabromkohlenstoff sind analoge Verbindungen mit Methan. Beide sind optisch zweiachsig, während Zinnjodid und Siliciumjodid regulär krystallisiren. Die Messungen am Kohlenstofftetrajodid haben dem Verfasser gezeigt, dass die Krystalle desselben orthorhombisch oder quadratisch, sicher aber nicht regulär sind. Die Existenz nicht kubischer Verbindungen von der Formel $A|M_4$ deutet aber im Einklange mit den gegebenen Betrachtungen an, dass ihre Moleküle complicirtere Formen bilden, als das reguläre Tetraëder ist. Auch an ungesättigten Verbindungen ist nach dem Verfasser Rotationsvermögen zu erwarten. Die Erfolg versprechenden Versuche (Culturen mit Citracon- und Mesaconsäure) sind noch nicht geschlossen. Auf das von Berthelot beobachtete Drehungsvermögen des natürlichen Styrolen wird hingewiesen. — Der von Guye gelieferte Nachweis, dass in Körpern, wie die Weinsäure, deren asymmetrisches Kohlenstoffatom gleichzeitig mit den Gruppen OH und COOH verbunden ist, das Vorzeichen der Rotation geändert werden kann, je nachdem man in die eine oder andere Gruppe Radicale von höherem Atomgewichte substituirt, scheint eine sichere und allgemeine Thatsache festzustellen. Der Einfluss der Radicale auf das Drehungsvermögen ist kein periodischer, sondern mit dem Molecargewicht continuirlich wachsender. Wenn dieser Einfluss nicht immer proportional dem Atomgewichte ist, so mag die Ursache darin liegen, dass den einzelnen Gruppen noch eine specifische Wirkung zukommt, wie bei der Refraction schon beobachtet ist. So entspricht dem linksdrehenden Amylalkohol ein rechtsdrehender Aldehyd; die Gruppe $CH_2 . OH$ übt sonach geringere Wirkung als $CO . H$. Auch die Erklärung solcher Fälle wird mit Hülfe der »begünstigten Position« nach Wislicenus versucht. Schertel.

Der kritische Coëfficient und die Bestimmung des Molecargewichtes beim kritischen Punkte, von Ph. A. Guye (*Ann. Chim. Phys.* (6) 26, 97—112). Den beiden Methoden der Bestimmung des Molecargewichtes beim kritischen Punkte, welche der Verfasser früher angegeben hat und welche sich auf die Molecularrefraction stützen, wird eine dritte hinzugefügt. Schertel.

Die Farben und Absorptionsspectra dünner metallischer Häutchen und glühender metallischer Dämpfe, nebst einigen

Beobachtungen über Verflüchtigung durch Elektricität, von W. L. Dudley (*Amer. Chem. Journ.* 14, 185—189). Dünne zusammenhängende Metallhäutchen, deren Darstellung nach verschiedenen Methoden besprochen wird, lassen Licht von nahe der gleichen Farbe durch, als von den glühenden Dämpfen ausgestrahlt wird. Ausnahmen von dieser Regel glaubt Verfasser mit der Schwierigkeit, zusammenhängende Häutchen gleicher Beschaffenheit darzustellen, erklären zu müssen. Eine Tafel, auf welcher die Farben des durch dünne Häutchen gehenden Lichtes, diejenigen der glühenden Dämpfe und die durch das Absorptionsspectrum angezeigten neben einander gestellt sind, wird gegeben. Die Metalle, welche in der von Crookes gefundenen Ordnung vom elektrischen Strome verflüchtigt werden, liegen in oder nahe dem Minimum der von Lothar Meyer gezeichneten Curven der Atomvolume, und zwar auf der ansteigenden Seite der IV., V. und VII. Periode, Magnesium und Aluminium, die weniger flüchtigen, auf der abfallenden Seite der Periode III. Scheitel.

Das Atomgewicht des Palladiums, von H. F. Keller und Edgar F. Smith (*Amer. Chem. Journ.* 14, 423—434). Palladammoniumchlorid wurde in versilberten Platinschalen elektrolytisch niedergeschlagen. Eine Versuchsreihe mit drei Versuchen ergab im Mittel Pd = 106.920 (höchster Werth 106.928, niedrigster 106.915), eine zweite Reihe von sechs Versuchen ergab Pd = 106.911 (höchster Werth 106.955, niedrigster 106.885). Als Mittel aller Versuche stellte sich heraus Pd = 106.914 (wenn H = 1, N = 14.01 und Cl = 35.37). Bei der eingehaltenen Vorsicht enthielt der Metallniederschlag keinen occludirten Wasserstoff. Keiser hat durch Reduction des Palladammoniumchlorides im Wasserstoffstrome Pd = 106.35 gefunden. Nach Versuchen der Verfasser findet bei diesem Verfahren ein Verlust durch Verflüchtigung von Palladium statt. Schertel.

Ueber die katalytische Wirkung von Aluminiumchlorid auf die Kieselsäureäther, von H. N. Stokes (*Amer. Chem. Journ.* 14, 438—454). Wird eine geringe Menge gepulverten wasserfreien Aluminiumchlorides zu mit Eis gekühltem Trichlorokieselsäureäther gegeben, so löst es sich auf. Bald nach Wegnahme des Eises erscheinen Gasblasen von Chloräthyl, die Flüssigkeit wird bei Anwendung gelinder Erwärmung dick und zuletzt fest und unverändertes Aluminiumchlorid destillirt ab. Der Rückstand hat die Zusammensetzung $SiOCl_2$. ($SiCl_3(OR) + xAlCl_3 = SiOCl_2 + RCl + xAlCl_3$). Es wird angenommen, dass sich bei dieser Reaction intermediäre unbeständige Verbindungen bilden, wie $\begin{matrix}SiCl_3O\\SiCl_3O\end{matrix}>AlCl$, welche mit weiterem Chloroäther wieder Aluminiumchlorid regeneriren. Lässt man eine Spur Aluminiumchlorid auf Monochlorkieselsäureäther reagiren, so tritt völlige Zersetzung ein nach der Gleichung $SiCl(OR)_3 = SiO_2 + RCl +$

R_2O. Giebt man aber mehr Aluminiumchlorid hinzu, so bleibt Aluminium im Rückstande in Verbindung mit Kieselsäure, z. B. $3SiCl(OR)_3 + 3AlCl_3 = Si_3Al_2O_9 + 9RCl + AlCl_3$ oder $= 3(SiO_2AlCl) + 9RCl$. Die Zersetzung des Orthokieselsäureäthers durch Chloraluminium erfolgt dagegen genau im Verhältnisse der Mengen des angewandten Aluminiumchlorides. Das Verhältniss $Si : Al = 3 : 1$ erlaubt noch vollständige Zersetzung entsprechend der Formel: $6Si(OR)_4 + 2AlCl_3 = (SiO_2)_6Al_2O_3 + 6RCl + 9R_2O$. Sobald die Menge des Chlorides nur um ein geringes vermindert wird, bleibt ein Theil des Aethers unzersetzt, mit sehr kleinen Mengen Chloraluminiums wird nur eine verschwindend geringe Zersetzung erzielt. Dieses Verhalten erklärt sich dadurch, dass die scheinbare Contactwirkung bei den Chlorkieselsäureäthern durch die stetige Regeneration von Aluminiumchlorid durch Chlorkieselsäureäther zu Stande kommt. Der Tetraäthyläther enthält kein Chlor, deshalb kann Chloraluminium nicht wieder erzeugt werden und sonach nur im Verhältniss der angewandten Menge wirken.

Schertel.

Atomgewicht des Boron, von A. W. Ramsay und Emily Aston (*Chem. News* 66, 72). Die angewandten Methoden waren 1) Bestimmung des Krystallwassers in dem aus reinen Materialien dargestellten Borax. 2) Umwandlung des wasserfreien Natriumborates in Natriumchlorid durch Destillation mit Salzsäure und Methylalkohol und Wägung des Chlornatriums. Die erste Methode ergab $B = 10.921$, die zweite in zwei Versuchsreihen 10.952 und 10.966 ($O = 16$, $Na = 23.05$, $Cl = 35.45$).

Schertel.

Ueber die Jodide des Schwefels, von H. Mc. Leod (*Chem. News* 66, 111). Aus dem von Landolt (*Lieb. Ann.* 110, 116) dargestellten Jodid SJ_6 verflüchtigt sich im Vacuum, wie an freier Luft das Jod, fast reinen Schwefel zurücklassend. An Natriumhydroxyd giebt es nur Jod ab, die Lösung zeigt keine Reaction auf Schwefelsäure, auch durch Jodkaliumlösung wird es in Jod und Schwefel getrennt. Dasselbe kann also nicht als chemische Verbindung, sondern nur als mechanische Mischung beider Elemente betrachtet werden. Gleiches gilt von Guthrie's Jodid S_2J_2, welches gegen Reagentien das nämliche Verhalten zeigt, wie vorher beschrieben.

Schertel.

Organische Chemie.

Zur Kenntniss der zweifach gebromten Bernsteinsäuren, von W. Lossen (*Lieb. Ann.* 272, 127—139). Während Fumarsäure durch Bromaddition in Dibrombernsteinsäure und durch Oxydation in

Traubensäure übergeht, wird Maleïnsäure unter analogen Bedingungen in Isodibrombernsteinsäure bezw. Mesoweinsäure verwandelt. Die beiden dibromirten Säuren werden ferner durch Einwirkung von Basen oder Wasser in Weinsäuren übergeführt: und zwar sollte man nach dem Vorangehenden erwarten, dass Dibrombernsteinsäure zu Traubensäure, dagegen Isodibrombernsteinsäure zu Mesoweinsäure wird. Diese Erwartung hat sich jedoch durch die bisher vorliegenden Angaben nicht bestätigt, denen zufolge Dibrombernsteinsäure in Mesoweinsäure (neben Traubensäure) und Isodibrombernsteinsäure in Traubensäure übergeht. — Verfasser hat deshalb die Einwirkung von Basen und Wasser auf die beiden bromirten Säuren nochmals untersucht und theilt zunächst seine Beobachtungen mit, welche die Einwirkung von 4 Aeq. Basis (Natron, Kali, Baryt, Kalk) auf 2 Aeq. der dibromirten Säuren in wässriger Lösung betreffen. Diese Versuche haben ergeben, dass die Reaction nicht entsprechend der Gleichung $C_4H_2Br_2O_4Na_2 + 2NaOH = C_4H_4O_6Na_2 + 2NaBr$ verläuft, sondern dass sich mit grösster Leichtigkeit und unter Umständen glatt Acetylendicarbonsäure bildet, gemäss der Gleichung: $C_4H_2Br_2O_4Na_2 = C_4O_4Na_2 + 2H_2O + 2NaBr$. — Beim Kochen neutraler dibrombernsteinsaurer Salze mit Wasser wird ein nicht unerheblicher Antheil in Brommetall, Aldehyd und Kohlensäure zerlegt. Gabriel.

Ueber die Darstellung von Acetylensilber aus Acetylendicarbonsäure, von W. Lossen (*Lieb. Ann.* 272, 139—141). Das nach vorangehender Abhandlung leicht darstellbare acetylendicarbonsaure Natrium (welches durch Alkohol von dem gleichzeitig entstandenen, alkohollöslichen Bromnatrium befreit werden kann) liefert quantitativ Acetylensilber, wenn man die heisse Lösung mit Silbernitratlösung versetzt. Gabriel.

Ueber die Sandmeyer'sche Reaction und über die Darstellung von *o*-Chlortoluol, von Hugo Erdmann (*Lieb. Ann.* 272, 141—147). Zwei Nebenreactionen sind es, welche unter ungünstigen Bedingungen die Ausbeute bei der Sandmeyer'schen Reaction (I. $C_6H_5N_2Cl = N_2 + C_6H_5Cl$) herabdrücken können, nämlich die Phenolbildung (II. $C_6H_5N_2Cl + H_2O = N_2 + HCl + C_6H_5OH$) und die Bildung von Azoverbindungen (III. $2C_6H_5N_2Cl + Cu_2Cl_2 = C_6H_5N_2C_6H_5 + N_2 + CuCl_2$). Reaction II tritt ein, wenn der Diazokörper zerfällt, bevor sich seine Kupferchlorürverbindung bilden konnte: dies ist der Fall, wenn das Amin in zu concentrirter Lösung unter nicht genügender Kühlung oder ohne fleissiges Umrühren diazotirt wird, oder wenn die Diazolösung zu langsam in die Kupferlösung einläuft. Reaction I verläuft prompt und glatt nur oberhalb einer für jeden Diazokörper bestimmten Temperatur: letztere liegt z. B. für das gelbe Diazobenzolkupferchlorür bei ca. 0°, für das rothbraune *o*-Diazotoluolkupferchlorür bei ca. 27°, für die entsprechende gelbbraune

p-Verbindung bei ca. 30—40° und für das chamoisfarbene 5-Diazo-2-chlorbenzaldehydkupferchlorür bei 40—45° (vergl. die folg. Abhdlg.). Verfasser hat auf diesem Wege (s. die genauen Angaben im Orig.) aus *o*-Toluidin 70 pCt. der theoretischen Ausbeute an *o*-Chlortoluol erhalten. Gabriel.

Ueber die Darstellung und Nitrirung des *o*-Chlorbenzaldehyds, von Hugo Erdmann (*Lieb. Ann.* 272, 148—156). Zur Darstellung von *o*-Chlorbenzalchlorid wird durch eine Mischung von 750 g trocknem *o*-Chlortoluol und 23 g Phosphorpentachlorid [1]) im hellen Tageslicht ein trockner Chlorstrom eingeleitet, und zwar mit Hülfe eines Glasrohrs, dessen unteres Ende eine mit vielen kleinen Löchern versehene Kugel bildet. Das Product (1 Th.) wird in 4 Th. einer Mischung von gleichen Theilen Vitriolöl und rauchender 10 pCt. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure eingegossen, worauf sich unter Wärmebindung und Austritt von Chlorwasserstoff *o*-Chlorbenzaldehyd bildet, den man nach 6stündigem Rühren des Gemisches und darauf folgendes Eingiessen der Lösung auf Eis als Oel gewinnt, dann trocknet und fractionirt. Dieser Aldehyd (70 g) wird in 160 ccm Vitriolöl gelöst, auf 10° abgekühlt und mit einer Mischung von 44 g gelber rauchender Salpetersäure und 80 ccm Schwefelsäure allmählich versetzt, wobei die Wärme nicht über 16° steigen soll; dann giesst man das Ganze auf Eis: es fällt 5-Nitro-2-chlorbenzaldehyd (aus Chloroform-Ligroïn in Nadeln resp. Täfelchen vom Schmp. 80°), sein Oxim schmilzt bei 147—148°. Durch Reduction zur Amidoverbindung und darauf folgende Behandlung nach der Sandmeyerschen Methode (s. die vorangehende Abhdlg.) ging der Nitrokörper in 2,5-Dichlorbenzaldehyd (*diese Berichte* 24, Ref. 21) vom Schmelzpunkt 58° über. Gabriel.

Birotation und Hydrazonbildung bei einigen Zuckerarten, von Hermann Jacobi (*Lieb. Ann.* 272, 170—182). Zur Erklärung der Birotation nimmt man an, entweder, 1) dass die activen Körper in zwei Modificationen existiren, einer krystallinischen und einer amorphen, welche erstere in Lösung allmählich in letztere mit verändertem Drehvermögen übergeht; oder 2), dass einfache Moleküle zu Molekülcomplexen verschiedener Ordnung zusammentreten; oder 3) dass die betr. Substanzen mit dem Lösungsmittel Verbindungen eingehen, also z. B. mit Wasser Hydrate bilden, welche eine andere Drehung zeigen als die ursprüngliche Substanz. Verfasser hat auf E. Fischer's Veranlassung an Glucose, Galactose und Rhamnose die Beziehungen zwischen der Birotation und Bildung der Hydrazone

---

[1]) PCl_5 ist ein ausgezeichneter Chlorüberträger für Toluol und alle Chlortoluole, der den Eintritt des Chlors in die Seitenkette wesentlich erleichtert.

optisch geprüft, wobei sich ergab, dass der chemische Process beim frisch gelösten Zucker (besonders beim Traubenzucker) allemal rascher verläuft, als in älteren Lösungen. Diese Beobachtungen widersprachen offenbar den Annahmen 1) und 2), erklären sich dagegen ungezwungen nach Annahme 3) d. h. durch Hydratbildung. Letztere könnte bei der Glucose und Galactose an der Aldehydgruppe stattfinden. Bei der Rhamnose müsste man dagegen die Entstehung eines complicirteren Hydrates annehmen. Derselben allerdings etwas gezwungenen Voraussetzung bedarf es auch, um das optische Verhalten des Zuckers selbst nach diesem Princip zu erklären. Wie Verf. zeigt, besitzt krystallisirte Rhamnose $C_6H_{12}O_6 . H_2O$ im Gegensatz zum amorphen Anhydrid oder blos geschmolzenen Hydrat in wässriger Lösung Birotation: ihre Enddrehung ist aber gleich der unveränderlichen Drehung der beiden amorphen Modificationen. In alkoholischer Lösung zeigen dagegen sowohl der krystallisirte Zucker wie das amorphe Anhydrid Birotation, und die in beiden Fällen gleiche Enddrehung ist verschieden von derjenigen in wässriger Lösung: wahrscheinlich entsteht hier ein Alkoholat. — Im Folgenden sind die beobachteten Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20}$' zusammengestellt, welche für den Endzweck der vorliegenden Untersuchung ermittelt werden mussten: Glucosephenylhydrazon (Schmp. 113—115°): Anfangsdrehung (nach 10 Minuten) = — 13.5°, Enddrehung (nach 12—15 Stunden) = — 46.9°. — Galactosephenylhydrazon: = — 21.6°; keine Birotation. — Rhamnosephenylhydrazon: = 54.2°; keine Birotation. — Für Rhamnose selbst ergaben sich, auf wasserfreien Zucker $C_6H_{12}O_6$ bezogen, folgende Werthe:

	Krystallisirte Rhamnose in Wasser	Krystallisirte Rhamnose in Alkohol	Amorphe, wasserfreie Rh. in Wasser	Amorphe, wasserfreie Rh. in Alkohol
Anfangsdrehung:	— 5.6°	— 12.6°	+ 8.7°	+ 3.4°
Enddrehung:	+ 9.2°	— 10.0°	+ 8.7°	+ 9.0°

Gabriel.

Ueber die optischen Isomeren der d-Mannoheptonsäure, d-Mannoheptose und des Perseïts, von W. St. Smith *(Lieb. Ann.* 272, 182—190). E. Fischer und Passmore *(diese Berichte* 23, 2226) haben aus natürlichem Mannit eine Reihe kohlenstoffreicherer Zucker nebst Derivaten bereitet und vorausgesagt, dass man aus l-Mannose die optischen Antipoden jener Producte gewinnen könne. Diese Voraussage wird durch vorliegende Untersuchung für die Körper C_7 völlig bestätigt. Verf. hat nach bekannten Methoden die Säure, den Zucker und den 7werthigen Alkohol der l-Reihe bereitet und mit den bekannten d-Verbindungen combinirt. Bei der Mehrzahl der so gewonnenen inactiven Körper kann man zweifeln,

ob racemische Producte oder mechanische Gemenge activer Körper vorliegen; nur beim i-Mannoheptit oder inactiven Perseït wird die Racemie durch den höheren Schmelzpunkt sichergestellt. l-Mannoheptonsäurelacton, $C_7H_{12}O_7$, löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, reagirt neutral, schmilzt bei 153—155°, hat $[\alpha]_D^{20°} = +75.15°$, liefert ein Hydrazid, $C_{13}H_{20}N_2O_7$ (Schmp. ca. 220° u. Zerf.), und giebt mit der entsprechenden d-Verbindung das i-Mannoheptonsäurelacton in Nadeln vom Schmp. 85°, aus welchem das Salz $(C_7H_{13}O_8)_2Ca + H_2O$ (Prismen) und das Hydrazid, $C_{13}H_{20}N_2O_7$ (Nädelchen vom Schmp. 225° u. Zerf.) bereitet wurde. l-Mannoheptose, ein weisses, an der Luft zerfliessliches Pulver, wird aus dem l-Lacton (s. oben) durch Reduction gewonnen, liefert ein Hydrazon (Nadeln, Schmp. 196° u. Zerf.) und ein Osazon, $C_{19}H_{24}N_4O_5$ (gelbe Nadeln, Schmp. 203° u. Zerf.), und paart sich mit der entsprechenden d-Verbindung zu i-Mannoheptose, einem farblosen Syrup, aus welchem ein Hydrazon (Schmp. 175—177° u. Zerf.) und ein Osazon, $C_{19}H_{24}N_4O_5$ (gelbe Nadeln vom Schmp. 210° u. Zerf.) bereitet wurde. l-Mannoheptit, aus der l-Mannoheptose, krystallisirt, schmilzt bei 187° und combinirt sich mit d-Mannoheptit in Tafeln vom Schmp. 203°, welcher auch durch Reduction von i-Mannoheptose gewonnen werden konnte. Gabriel.

Ueber einige Derivate der d-Mannoheptonsäure, von Gerhard Hartmann (*Lieb. Ann.* 272, 190—197). Das Lacton der genannten Säure wurde nach Fischer und Hirschberger (*diese Berichte* 22, 371) in einer Ausbeute von 87.4 der Theorie aus d-Mannose und Blausäure bereitet. Es liefert krystallisirte Calcium-, Baryum-, Strontiumsalze ($[C_7H_{13}O_8]_2R$). Aus seinem Strychnin- und Brucinsalz (letzteres hat die Formel $C_{23}H_{26}N_2O_4 . C_7H_{14}O_8 + 1$ oder $\frac{1}{2}H_2O$, Schmp. 161°) wird das Lacton unverändert regenerirt, ist also nicht etwa ein Gemisch von Stereoisomeren, wie sie bei Synthesen mit Blausäure wiederholt beobachtet worden sind (vergl. E. Fischer, *diese Berichte* 25, Ref. 737). Die Säure wird durch Salpetersäure oxydirt zur Pentoxypimelinsäure,

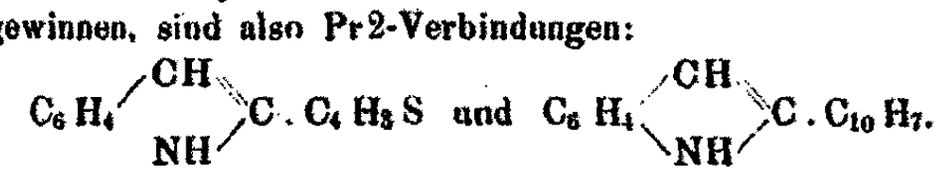
$$\begin{array}{c} H\ \ H\ \ OH\ OH \\ CO_2H . \dot{C} . \dot{C} . \dot{C} . \dot{C} . CHOH . CO_2H, \\ OH\ OH\ \ H\ \ \ H \end{array}$$

(Syrup), aus welcher das Kalksalz, $C_7H_{10}O_9Ca + 4\,aq$ (Krystallpulver), der Ester, $C_5H_{10}O_5(CO_2C_2H_5)_2$ (Nadeln vom Schmp. 166°) und ein Hydrazid, $C_{19}H_{24}N_4O_7$ (gelbe Blättchen vom Schmp. 225° u. Zerf.) bereitet wurden. Gabriel.

Lactose- und Maltosecarbonsäure sind von Otto Reinbrecht (*Lieb. Ann.* 272, 197—200) in der üblichen Weise durch Anlagerung von Blausäure etc. aus Milchzucker und Maltose (welche

nach E. Fischer eine Aldehydgruppe enthalten) bereitet worden. Die gewonnenen Säuren ($C_{13}H_{24}O_{13}$) sind amorph und bilden auch amorphe Salze, bestehen deshalb vielleicht aus Gemischen zweier Stereoisomeren. Durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure werden sie in Glucoheptonsäure und Galactose, bezw. Glucose gespalten: $C_{13}H_{24}O_{13} + H_2O = C_7H_{14}O_8 + C_6H_{12}O_6$. Gabriel.

Ueber Thiënylindol, α-Naphtylindol und einige Bromderivate der Indole, von Rudolph Brunck (*Lieb. Ann.* 272, 201—208). Die beiden erstgenannten Indole lassen sich nach E. Fischer's Methode aus den Phenylhydrazonen des Acetothiënons, $CH_3 . CO . C_4H_3S$ bezw. des α-Acetonaphtons, $CH_3 . CO . C_{10}H_7$, durch Schmelzen mit Chlorzink gewinnen, sind also Pr2-Verbindungen:



Pr2-Thiënylindol, hellgelbe Nädelchen vom Schmp. 162°, liefert ein Pikrat (dunkelrothe Blättchen vom Schmp. 137°), ein Nitrosoderivat, $C_{12}H_8N_2OS$ (orangerothe Blättchen vom Schmp. 240—241° u. Zerf.), und eine Benzalverbindung, $C_6H_5CH(C_{12}H_8NS)_2$ (gelbe Blättchen vom Schmp. 245° u. Zerf.). Pr2-α-Naphtylindol, schwachgelbe Nadeln vom Schmp. 196°, giebt ein Pikrat (purpurrothe Schuppen; Schmp. 179°), eine Nitrosoverbindung (gelbrothe Blättchen, Schmp. 248° u. Zerf.) und eine Benzalverbindung, $C_{43}H_{30}N_2$ (röthliche Blättchen, Schmp. 246°). — Bromderivat; 1) des Pr2-Phenylindols: $C_{14}H_7NBr_6$ (aus Benzol in farblosen Blättchen vom Schmp. 259—260°; 2) des Pr2-Thiënylindols: $C_{12}H_5NSBr_6$ (aus Benzol in Blättchen vom Schmp. 278°); 3) des Pr2-Naphtylindols: $C_{18}H_9NBr_6$ (hellgelbe Blättchen, Schmp. über 300°); 4) des Methylketols: $C_9H_7NBr_4$ (aus Eisessig in gelblichen Nadeln vom Schmp. 195°). Gabriel.

Ueber einige Salze und Derivate des Phenylhydrazins, von B. Thieme (*Lieb. Ann.* 272, 209—213). Verfasser beschreibt folgende krystallisirten Salze ($R = C_6H_5N_2H_3$): $R_2 . H_2S_2O_3$, Schmp. ca. 113° unter Zerfall. $R_2H_2SO_3$, Schmp. ca. 94° unter Zerfall. $RHNO_3$, Schmp. ca. 145° unter Zerfall. $R_2H_3PO_4$, Schmp. ca. 155° unter Zerfall. RHF, Schmp. ca. 166—167° unter Zerfall. R2HF unter theilweiser Zersetzung sublimirbar. Orthophosphorsäuretriphenylhydrazid $(C_6H_5N_2H_2)_3PO$ (siehe Michaelis, *diese Berichte* 25, Ref. 740) aus $POCl_3$ (in Aether) bereitet, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln und schmilzt bei 204° unter Zersetzung. Aus P_2O_5 (in Aether) und Phenylhydrazin erhält man als feinkörnige Masse $(C_6H_5N_2H_3)_2P_2O_5$ vom Schmp. 242—248° unter Zerfall. Gabriel.

Bromirung des Phenylhydrazins, von Paul Meyer (*Lieb. Ann.* 272, 214—220). Wird Acetonphenylhydrazon (50 g) und Chloro-

form (250 g) unter starker Kühlung allmählich mit 55 g Brom in 100 g Chloroform versetzt, so scheidet sich das Bromhydrat des *o*-Dibromphenylhydrazins ($N_2H_3 : Br : Br = 1 : 3 : 4$) krystallinisch ab. Die Base bildet Nadeln vom Schmp. 104°, liefert die Salze R . HCl (Nadeln, Schmp. über 200° unter Zerfall), $R_2H_2SO_4$ (Nadeln), ein Nitrat (Schmp. ca. 163° unter Zerfall), ein Pikrat (rothgelbe Tafeln, Schmp. ca. 132° unter Zerfall). $R_2C_2H_2O_4$ (Tafeln, Schmp. ca. 174° unter Zerfall), ein Acetylproduct, $C_8H_8Br_2N_2O$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 162—163° unter Zerfall) und ein Benzalproduct, $C_{13}H_{10}Br_2N_2$ (aus Petroläther in Nadeln vom Schmp. 123°). Da die Base durch Zinn und Salzsäure zu *p*-Bromanilin reducirt wird und verschieden ist von dem aus *α*-Dibromanilin ($N : Br : Br = 1 : 2 : 4$) bereiteten *m*-Dibromphenylhydrazin ($N_2H_3 : Br : Br = 1 : 2 : 4$), (aus Petroläther in Nadeln vom Schmp. 91°, Acetylproduct vom Schmp. 146°), so kommt ihr die oben angegebene Constitution zu. Das *m*-Dibromphenylhydrazin (und ebenso *α*-Dibromanilin) wird durch Zinkstaub und Salzsäure zu *p*-Bromanilin reducirt.

Gabriel.

Zur Frage nach der Constitution der sog. Chinolinammoniumbasen, von W. Roser (*Lieb. Ann.* 272, 221—239). Durch Alkali wird $C_8H_6O_3 < \begin{matrix} CH : N\dot{C}lCH_3 \\ CH_2 . \dot{C}H_2 \end{matrix}$ in $C_8H_6O_3 < \begin{matrix} CHO\ \dot{N}HCH_3 \\ CH_2 . \dot{C}H_2 \end{matrix}$ übergeführt (vergl. Roser, *diese Berichte* 22 und 28); es entsteht also nicht eine Ammoniumbase, sondern es erscheint im Reactionsproduct das Sauerstoffatom vom Hydroxyl zum benachbarten Kohlenstoffatom verschoben, der Ring hat sich geöffnet, ein Aldehyd ist entstanden. Verfasser stellt die These auf, »dass bei den Chinolinalkylhalogenen dieselben Umsetzungen vorkommen, dass also aus denselben Aldehyd- resp. Ketoverbindungen entstehen, und dass dadurch die Eigenthümlichkeiten der sog. Chinolinammoniumbasen ihre Erklärung finden.« Verfasser discutirt die Beobachtungen, welche geeignet erscheinen, die neue Beobachtung zu stützen.

Gabriel.

Einige Benzolsulfamide beschreibt O. Hinsberg (*Lieb. Ann.* 272, 229—234) im Anschluss an eine frühere Mittheilung (*diese Berichte* 24, Ref. 760). Benzolsulfonamidoazobenzol, $C_{18}H_{15}N_3SO_2$, aus $C_6H_5SO_2Cl$ und $C_6H_5N_2C_6H_4NH_2$, in gelblichen Nadeln vom Schmp. 133°. Dibenzolsulfonbenzidin, $C_{24}H_{20}N_2S_2O_4$, aus Benzidin etc., Schmp. 232°. Monobenzolsulfonbenzidin entsteht neben dem Vorigen, ist aber im Gegensatz zu diesem löslich in Salzsäure und bildet Nadeln vom Schmp. 160—161°. Dibenzolsulfondimethylbenzidin $[\cdot C_6H_4 . N(CH_3)SO_2C_6H_5]_2$, Nädelchen vom Schmp. 179—180°. Dibromäthyldibenzolsulfon-*p*-phenylendiamin $[\cdot C_6H_4 . N(C_2H_4Br)SO_2C_6H_5]_2$, entsteht aus Dibenzol-

sulfon-*p*-phenylendiamin (l. c.), Aethylenbromid und Kalilauge und krystallisirt aus Aethylenbromid in Prismen vom Schmp. 192°. Gabriel.

Ueber das Anilid der Gallussäure, von Hugo Schiff (*Lieb. Ann.* 272, 234—238). Gallanilid, $C_6H_2(OH)_3CONHC_6H_5 + H_2O$, wird in Blättern oder Nadeln vom Schmp. 207° durch Erhitzen von Anilinsulfit mit Gerbsäure erhalten, liefert ein Triacetylproduct in Nadeln vom Schmp. 101—102°. Anilingallat, $C_7H_6O_5 . C_6H_5NH_2$, entsteht, wenn man Anilin und Gallussäure im Wasserbade erhitzt oder in heissem Wasser löst; es bildet sich ferner neben Gallanilid bei der obigen Reaction und schmilzt bei 168° unter Zerfall in seine Componenten. Gabriel.

Bemerkungen zu Hesse's Abhandlung: »Zur Kenntniss der Cocablätter«, von C. Liebermann (*Lieb. Ann.* 272, 238—242). Hesse gegenüber (*diese Berichte* 25, Ref. 787) stellt Verfasser seinen Antheil an den in Rede stehenden Untersuchungen fest. Er verwahrt sich ferner dagegen, dass seine Truxillsäuren von H. als Cocasäuren neu beschrieben werden. Gabriel.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf Stickstoffbenzylaldoxim, von Ernst Beckmann und Ernst Fellrath (*Lieb. Ann.* 273, 1—30). Bei der Weiterführung der in *diesen Berichten* 23, 3331 mitgetheilten Untersuchung haben die Verfasser Folgendes gefunden: 1. Das durch Behandlung von *n*-Benzylbenzaldoxim mit Phenylcyanat und nachherige Abspaltung von CO_2 mittelst Natriumalkoholats erhältliche Product vom Schmp. 100° ist Benzyl-phenyl-benzenylamidin, $C_6H_5C(NC_6H_5)NHC_7H_7$. 2. Diese Constitution wird erwiesen durch die Synthese der Base aus Benzylamin und Benzanilidimidchlorid, ferner durch ihr Verhalten bei der Reduction und hydrolytischen Spaltung; sie wird nämlich durch Natriumamalgam in Alkohol zu Benzylamin, Benzylanilin und Anilin reducirt. 3. *o*-Toluidin und Benzylanilin geben mit Benzanilidimidchlorid Verbindungen von analogem Verhalten, nämlich *o*-Tolyl-phenyl-benzenylamidin, $C_6H_5 . C(NC_6H_5)NHC_7H_7$ (Nädelchen, Schmp. 110°), bezw. Phenyl-benzyl-phenyl-benzenylamidin, $C_6H_5 . C(NC_6H_5)N(C_6H_5)C_7H_7$ (Schmp. 111°), welche zu *o*-Toluidin und Benzylanilin resp. lediglich zu Benzylanilin reducirt werden. 4. Methylbenzylamin giebt mit Benzanilidchlorid die Base (II) Benzylmethyl-phenyl-benzenylamidin, $C_6H_5 . C(NC_6H_5)N(CH_3)C_7H_7$ (Schmp. 67°); diese ist isomer mit dem durch Methylirung des obigen Benzylphenylbenzenylamidins erhältlichen (I) Phenylmethyl-benzyl-benzenylamidin, $C_6H_5 . C(NC_7H_7)N(CH_3)C_6H_5$ (Schmp. 90.5°): Base II wird durch Reduction in Benzylanilin und Methylbenzylamin und durch Salzsäure in Benzoësäure, Anilin und Methylbenzylamin gespalten, während die Base I zu Dibenzylamin und Methylanilin redu-

cirt und durch Salzsäure in Benzoësäure, Methylanilin und Benzylamin zerlegt wird. 5. Durch Brom wird aus der Base I (= $C_{21}H_{20}N_2$) das Brombydrat, $C_{21}H_{19}N_2Br . HBr$ (Schmp. 228 — 229°), erhalten. 6. Abweichend von den früheren Angaben wurde aus Phenylisocyanat und n-Benzylbenzaldoxim zunächst nur ein Körper erhalten, welchem am einfachsten die bereits früher (l. c.) aufgestellte Formel

$$C_6H_5 . \dot{C}H . NH . \dot{C}H . C_6H_5$$
$$O . CO — NC_6H_5$$

beigelegt wird. Gabriel.

Zur Frage über die Ursachen der Isomerie der Fumar- und Maleïnsäure, von S. Tanatar (*Lieb. Ann.* 273, 31—55). 1. Die Umwandlung der Fumarsäure in Maleïnsäure(anhydrid) wird in guter Ausbeute durch Destillation mit dem gleichen Volumen Phosphorpentoxyd bewirkt. 2. Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure (siehe *diese Berichte* 23, Ref. 433). 3. Die Einwirkung des Wassers auf Brombernsteinsäure und ihr Kalisalz liefert hauptsächlich nicht Fumarsäure, sondern inactive Aepfelsäure. 4. Die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Bromisobernsteinsäure führt zur β-Aethoxyisobernsteinsäure, $CO_2H.C(OC_2H_5)(CH_3)CO_2H$, vom Schmp. 111° (vgl. *diese Berichte* 23, Ref. 114 ff.), welche durch Jodwasserstoff in Jodäthyl und Isoäpfelsäure verwandelt wird. 5. Einwirkung von Methylenjodid auf Malonsäureäthyläther in Gegenwart von Natriumalkoholat (siehe *diese Berichte* 23, Ref. 194 ff.)[1]. 6. Die Einwirkung von Dibromessigsäure auf malonsaures Silber ergiebt, wie auch Komnenos (*diese Berichte* 16, 1681) fand, geringe Mengen Fumarsäure. 7. Einige thermochemische Daten über Lävulinsäure: Lösungswärme = — 3.591 cal.; Neutralisationswärme in $^1/_{10}$ normaler Lösung mit Kali [Natron] bei 5.6° [6.4°] = + 13.137 [13.267]; Lösungswärme der Säure in dem zur Absättigung eben nöthigen Volumen $^1/_{10}$ normalen Kalis [Natrons] bei 6.7° [6.6°] = + 9.754 [9.920]. Lösungswärme von $C_5H_7KO_3$ = 1.498, 1.382; von $C_5H_7NaO_3$ = 1.368, 1.342. 8. Begriff der dynamischen Isomerie; s. Orig. Gabriel.

Ueber den Perchlorameisensäureäthyläther und den Perchloressigsäuremethyläther, von R. Anschütz und W. O. Emery (*Lieb. Ann.* 273, 56—63). Die beiden genannten Ester sind nach Cloëz (1846) identisch, weil sie die gleichen Zersetzungsproducte liefern. Dieser Beweis ist aber nicht bindend. Verfasser haben daher die beiden Körper durch Chloriren von Chlorameisensäureäthyl-

[1]) Die Versuche ad 4 und 5 sind angestellt worden, um eine Säure von der Formel $CH_2 : C(CO_2H)_2$ zu erhalten, welche Richter für die Maleïnsäure empfiehlt.

ester bezw. von Trichloressigsäuremethylester bereitet und in der That von einander verschieden gefunden, wie folgende Zahlen zeigen:

	Schmp.	Sdp. bei 733 mm	Sdp. bei 10 mm	d^{4}_{4}
$CCl_3 . CO_2 . CCl_3$	34°	191—192°	73—74°	1.67331
$Cl . CO_2 C_2 Cl_5$	26—27°	209—210°	83—84°	1.73702

Vgl. hierzu H. Müller's Angaben (*diese Berichte* 28, Ref. 572) über den Perchlorameisensäureester. Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss der Diglycolsäure und der Thiodiglycolsäure, von Richard Anschütz und F. Biernaux (*Lieb. Ann.* 273, 64—73). Diglycolsäure wird, in Chloroform suspendirt, durch 1 Mol. Phosphorpentachlorid in das Anhydrid, $O[CH_2CO]_2O$ (*diese Berichte* 28, Ref. 735 [1]), dagegen durch 2 Mol. PCl_5 in Diglycolsäuredichlorid, $O(CH_2COCl)_2$, verwandelt, welches ähnlich dem Succinylchlorid riecht, bei 116° [12 mm] siedet, durch Methyl- resp. Aethylalkohol in die Ester, $O(CH_2CO_2CH_3)_2$ [Tafeln vom Schmp. 36°] resp. $O(CH_2CO_2C_2H_5)_2$ (Sdp. 130° bei ca. 12 mm) und durch Anilin in das Dianilid, $O(CH_2CO . NHC_6H_5)_2$ (Nadeln vom Schmp. 152°) übergeführt wird. Das Anil, $O(CH_2CO)_2NC_6H_5$ (Prismen vom Schmp. 111°) wird aus der entsprechenden Anilsäure (l. c.) und Acetylchlorid erhalten. — Thiodiglycolsäureanhydrid, $S(CH_2CO)_2O$ (aus Chloroform in Nadeln vom Schmp. 102° und Sdp. 158° [10 mm]), entsteht aus der Thiodiglycolsäure durch Kochen mit Acetylchlorid. Aus derselben Säure und PCl_5 erhält man das Dichlorid, $S(CH_2COCl)_2$, welches unter vermindertem Druck destillirt, durch Methylalkohol in den Ester, $S(CH_2CO_2CH_3)_2$, (Sdp. 135° [11 mm]) und durch Anilin in das Dianilid, $S(CH_2CONHC_6H_5)_2$ (Nadeln vom Schmp. 168°) übergeht. Thiodiglycolanil- resp. -*p*-tolilsäure, $CO_2H.CH_2.S.CH_2.CONHC_6H_5$ (resp. C_7H_7) vom Schmp. 103° resp. 95° werden aus dem Anhydrid bereitet. Gabriel.

Ueber Salicylidbildung, von Richard Anschütz (*Lieb. Ann.* 273, 73—93; siehe *diese Berichte* 25, 3506).

Darstellung von reinem Chloroform mittelst Salicylid-Chloroform oder *o*-Homosalicylid-Chloroform, von Richard Anschütz (*Lieb. Ann.* 273, 94—96). Vgl. *diese Berichte* 25, 3512.

Ueber die Moleculargrösse von Salicylid und Homosalicylid, von Richard Anschütz und Georg Schroeter (*Lieb. Ann.* 273, 97—101). Vergl. *diese Berichte* 25, 3511. Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss der Sulfosäuren des α-Naphtols, von M. Conrad und W. Fischer (*Lieb. Ann.* 273, 102—117). Da über die bei directer Sulfurirung des α-Naphtols entstehenden

[1]) Das Anhydrid siedet unzersetzt bei 240—241° (760 mm).

Producte zahlreiche, einander widersprechende Angaben vorliegen, so haben Verfasser zur Aufklärung der Sachlage einige Versuche angestellt, wobei sie Folgendes fanden: 1. Wird α-Naphtol (100 g) mit Vitriolöl (180 g) auf 50° 2 Stunden lang erwärmt, so entsteht wesentlich 1, 2, 4-Naphtoldisulfosäure und nur wenig 1, 2-Naphtolsulfosäure. 2. Aus je 100 g Naphtol und Vitriolöl und 50 g Eisessig bilden sich durch einstündiges Erwärmen auf 45—55° etwa 50 pCt. der theoretischen Menge an 1, 2- und 1, 4-Naphtolsulfosäure, die in Form ihrer Kalisalze von einander getrennt werden können; die andere Hälfte des Naphtols hat sich der Reaction entzogen oder ist in Oxynaphtylmethylketon verwandelt. —

1, 2-Naphtolsulfosäure liefert die Salze $C_{10}H_6OHSO_3K+\frac{1}{2}aq.$ (löslich zu 2.7 Th. in 100 Th. Wasser von 18°), $(C_{10}H_6OHSO_3)_2Ba+1aq.$ $(C_{10}H_6OHSO_3)_2Pb+1aq.$; die freie Säure bildet Täfelchen, welche noch nicht bei 250° schmelzen. Ihr Kalisalz giebt mit Salzsäure und Kaliumnitrit einen dunkelgelben Krystallbrei von 4-Nitroso-1, 2-naphtolsulfosaurem Kalium, $C_{10}H_6NO_5SK$; das Anilinsalz der nitrosirten Säure verwandelt sich durch Anilin bei 130—140° in dunkelrothe, bei 180° schmelzende Nadeln von $C_{22}H_{16}ON_2$ (wahrscheinlich Naphtochinondianilid). Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird die nitrosirte Säure zu 4-Amido-1, 2-naphtolsulfosäure (mikroskopische Nadeln) reducirt, welche sich durch Salpetersäure zu Naphtochinonsulfosäure oxydirt, deren Kaliumsalz, $C_{10}H_5KSO_5$ + 1 aq., in goldgelben Blättchen anschiesst.

1, 4-Naphtolsulfosäure; ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und werden aus ihrer wässrigen Lösung durch Chlorkalium oder Kochsalz nicht gefällt. (Unterschied von der 1, 2-Säure). Nitroso-1, 4-naphtolsulfosaures Kalium bildet gelbe Blättchen.

Gabriel.

Ueber Anilidosalicylsäure, von R. Dierbach (*Lieb. Ann.* 273, 117—126). Aus Amidosalicylsäure ($OH:CO_2H:NH_2 = 1:2:4$) bereitet man Diazosalicylsäure; letztere trägt man in Anilin, welches mit Benzol verdünnt ist, ein, versetzt die rothbraune Lösung, welche sich nach mehrstündigem Stehen an einem warmen Orte gebildet hat, mit dem halben Volumen Aether und filtrirt nach 12stündigem Stehen von einer aus Dianilidobenzochinonanil (Schmp. 198°) und Azophenin (Schmp. 234°) bestehenden Fällung ab; das Filtrat wird mit Wasserdampf behandelt, wobei Aether, Benzol, Anilin, zuweilen auch Salol übergehen; im Destillationsgefäss bleibt neben viel Harz eine wässrige Lösung, aus der sich beim Stehen Anilidosalicylsäure ($OH:CO_2H:NHC_6H_5 = 1:2:4$) absetzt. Letztere bildet, durch das Barytsalz ($\bar{A}_2Ba + 6aq$) gereinigt, Nadeln vom Schmp. 217.5°, wird durch Eisenchlorid violett und liefert ein krystallisirtes Sulfat $\bar{A}_2.H_2SO_4$. Es gelang nicht, dieselbe Säure aus der Bromsalicylsäure (OH:

$CO_2H : Br = 1 : 2 : 4$) vom Schmp. 164° zu bereiten, letztere gab vielmehr beim Erhitzen mit Anilin lediglich ein Anilid $OH.C_6H_3Br.CONHC_6H_5$ (Schmp. 222°) und ihr Phenyläther (Bromsalol vom Schmp. 112°) reagirte überhaupt nicht mit Anilin. — Dinitroanilidosalicylsäure, $(OH)(CO_2H)C_6H_3.NHC_6H_3(NO_2)_2$ (ziegelrothe Nadeln vom Schmp. 272°), entsteht aus Amidosalicylsäure und Dinitrochlorbenzol ($Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$), wird durch Zinnchlorür zu Diamidoanilidosalicylsäure (analysirt als Sulfat) und durch Schwefelammonium zu Nitramidoanilidosalicylsäure (ziegelrothe Krystalle) reducirt. Letztere geht durch Diazotiren in Nitrophenylazimidosalicylsäure, $NO_2.C_6H_3:N_3.C_6H_3(OH)CO_2H$, (Nadeln vom Schmp. 269° u. Zerf.) über. Gabriel.

Bemerkungen zu der Abhandlung von Joh. Wislicenus: »Ueber Bromadditionsproducte der Angelicasäure und Tiglinsäure« (*Lieb. Ann.* 272, 1; vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 861), von Rudolf Fittig (*Lieb. Ann.* 273, 127—132). Siehe Original. Gabriel.

Ueber die Reaction zwischen den Salzen des Hydroxylamins und den Nitriten, von C. Montemartini (*Gazz. Chim.* 22, (2), 304—325). Die durch die Gleichung $NH_2OH.HCl + NaNO_2 = N_2O + NaCl + 2H_2O$ ausgedrückte Reaction verläuft in genügend langer Zeit, dass ihre Geschwindigkeit gemessen werden kann. Es wurde mit molecularen Mengen gearbeitet, und das Hydroxylamin nach der Methode von Meyeringh (*diese Berichte* 10, 1940) bestimmt. Es zeigte sich, dass, wenn man die zu untersuchende Probe stark verdünnt, die Anwesenheit von Nitrit die Bestimmung nicht beeinträchtigt. Die Versuche ergaben, dass bei genügender Verdünnung der Lösung die Geschwindigkeit der genannten Reaction dem für Vorgänge zweiter Ordnung gültigen Gesetze mit genügender Annäherung für Chlorid, Sulfat und Nitrat des Hydroxylamins, sowie für die Nitrite von Li, Na, K, Sr und Ba folgt; nur gegen Ende der Reaction, wenn die Verdünnung, in welcher sich die auf einander reagirenden Körper befinden, sehr gross geworden ist, ändert die Reactionsgeschwindigkeitsconstante ihren Werth. Dieselbe ist ferner in hohem Maasse abhängig von der Temperatur und von der in der Lösung befindlichen Menge fremder Substanzen. Verfasser bezeichnet als solche für die nach der obigen Gleichung verlaufende Reaction das Chlornatrium, für die Umsetzung von schwefelsaurem Hydroxylamin und Natriumnitrit das Natriumsulfat. Er findet, dass die Reactionsgeschwindigkeitsconstante umgekehrt proportional dem Quadrat der Reibungsconstanten der Lösung ist, in welcher die Reaction verläuft. Dieser Satz trifft bei den untersuchten Kochsalzlösungen nur für Concentrationen von 16.5 bis 24.3 pCt. zu, bei Natriumsulfat für 11.5 bis 14.3 procentige Lösungen, während er für alle verdünnteren Lösungen

durchaus nicht stimmt. Verfasser unterlässt dabei den Hinweis darauf, dass der Zusatz der genannten Salze den Dissociationsgrad in der Lösung und dadurch die Reactionsgeschwindigkeit wesentlich beeinflusst. Foerster.

Ueber das Verhalten des Indols und einiger seiner Derivate in Bezug auf das Raoult'sche Gesetz, von A. Ferratini und F. Garelli (*Gazz. Chim.* 22, (2), 245—269). Ausführlichere Mittheilung über die bereits aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei* mitgetheilten Versuche (*diese Berichte* 25, Ref. 937). Foerster.

Untersuchungen über die Oximidoverbindungen. III. Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf einige isomere Aldoxime, von G. Minunni und G. Corselli (*Gazz. Chim.* 22, 2, 139 bis 149). Aehnlich wie α- und β-Benzaldoxim durch Einwirkung von Phenylhydrazin in dasselbe Hydrazon des Benzaldehyds übergehen (*diese Berichte* 24, Ref. 562), verhalten sich auch einige andere isomere Aldoxime. α- und β-Anisaldoxim geben das bei 120—121° schmelzende Hydrazon des Anisaldehyds, α- und β-Metanitrobenzaldehyd geben in das aus Alkohol in rothen Nadeln vom Schmp. 123° krystallisirende Hydrazon des *m*-Nitrobenzaldehyds über, und α- und β-Cuminaldoxim werden durch Phenylhydrazin in das, lange farblose Nadeln bildende Cuminaldehydhydrazon (Schmp. 124—125°) verwandelt. Die Reaction verläuft zumeist glatt, wenn man gleiche moleculare Mengen von Phenylhydrazin und einem Aldoxim einige Zeit auf dem Wasserbade mit einander erhitzt, nur beim β-Metanitrobenzaldoxim tritt unter diesen Bedingungen eine theilweise Verharzung ein, und bei dem entsprechenden α-Aldoxim gelangt man nur zu dem gewünschten Ziele, wenn man das Aldoxim mit einer kochenden alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin behandelt.

IV. Ueber eine neue Methode, die Structur der Oximidogruppe in den Aethern der Oxime zu bestimmen, von G. Minunni und G. Corselli (*Gazz. Chim.* 22, 2, 149—164). Während die Reactionen zwischen den isomeren Aldoximen und Phenylhydrazin die gleichen Producte liefert, ist dies für die isomeren Aether der α- und β-Oxime nicht der Fall; hier verläuft die Reaction im Sinne der beiden Gleichungen:

$$\text{I. } RCH{:}NOR_1 + H_2N.NHC_6H_5 = RCH{:}N.NHC_6H_5 + H_2N.OR_1,$$

$$\text{II. } \underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{RCH.NR_1} + H_2N.NHC_6H_5 = RCH{:}N.NHC_6H_5 + R_1HN.OH.$$

Es entsteht also zwar das gleiche Hydrazon, aber je nachdem man es mit dem von einem α- oder einem β-Aldoxim sich ableitenden Aether zu thun hat, entstehen verschiedene Hydroxylaminderivate.

Die Reaction ist bei den Benzyläthern des α- und des β-Benzaldoxims, dem Methyläther des α-Benzaldoxims und des α-Anisaldoxims verfolgt worden, und geht in den beiden ersten Fällen bei 80—100°, in den beiden letzten bei 150—160° vor sich.

V. Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Benzoylderivate einiger α-Aldoxime, von G. Minunni und G. Corselli (*Gazz. Chim.* 22, 2, 164—173). Die Benzoylderivate von α-Benzaldoxim, α-Anisaldoxim und α-*m*-Nitrobenzaldoxim wurden in der Weise dargestellt, dass man die ätherische Lösung der betreffenden Oxime mit einer ebensolchen Lösung von Benzoylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur behandelte und die dabei sich ausscheidenden Krystalle aus Alkohol umkrystallisirte. Die Schmelzpunkte der genannten drei Benzoylverbindungen wurden bei 101—102°, 109—110° resp. 161° beobachtet. Werden diese Benzoylaldoxime einige Stunden auf dem Wasserbade mit Phenylhydrazin erwärmt, so geht eine Reaction im Sinne der beiden folgenden Gleichungen vor sich:

$$\text{I. } R.CH:NO.CO.C_6H_5 + H_2N.NHC_6H_5 = R.CH:N.NHC_6H_5 + H_2NOCOC_6H_5,$$

$$\text{II. } H_2NOCOC_6H_5 + H_2N.NHC_6H_5 = H_2NOH + C_6H_5CONH.NHC_6H_5.$$

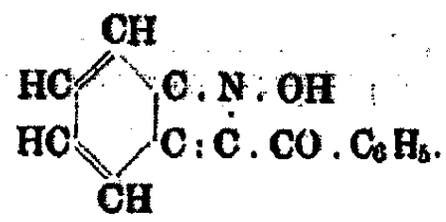
Die Reaction verläuft im gleichen Sinne, wenn man auf 1 Mol. des Benzoylaldoxims ein oder zwei Mol. Phenylhydrazin einwirken lässt. Die entstehenden Hydrazone trennt man vom Benzoylphenylhydrazin dadurch, dass man sie durch kaltes Benzol in Lösung bringt: jenes krystallisirt man aus Alkohol um und erhält es in prismatischen Krystallen vom Schmp. 168°.

VI. Ueber die Bildung des Benzonitrils aus α-Benzaldoxim, von G. Minunni (*Gazz. Chim.* 22, 2, 174—183). Lässt man auf α-Benzaldoxim in ätherischer Lösung Benzoylchlorid einwirken, so lagert sich durch Einwirkung der zunächst abgespaltenen Salzsäure ein Theil des α-Benzaldoxims in das β-Oxim um, welches alsdann weiter mit Benzoylchlorid reagirt und Benzoyl-α-benzaldoxim liefert. Geht die Reaction im geschlossenen Gefässe vor sich, so kann die abgespaltene Salzsäure nicht entweichen und bewirkt dann in glatter Weise die Bildung von Benzonitril. Dasselbe geschieht, wenn man einen Strom trockenen Salzsäuregases bei —10° in eine trockene ätherische Lösung von Benzoyl- oder Acetyl-α-benzaldoxim einleitet.

VII. Untersuchungen über die Oxime des Benzils, von G. Minunni und G. Ortoleva (*Gazz. Chim.* 22, 2, 183—190). γ-Benzilmonoxim reagirt mit 2 Mol. Phenylhydrazin bei 110—120° und bildet das bei 223° schmelzende Osazon des Benzils; das gleiche Product erhält man, wenn α-Benzilmonoxim und Phenylhydrazin auf

120° erhitzt werden, wobei offenbar das α-Benziloxim, ähnlich wie beim Erhitzen mit Alkohol auf 100°, zunächst in das γ-Oxim übergeht. α-Benzildioxim giebt bei 150 — 160° mit Phenylhydrazin nur sehr kleine Mengen von Benzilosazon; bei 170° indessen verwandelt sich die α-Verbindung zuvörderst in das β-Benzildioxim, welches dann einfach ein Mol. Phenylhydrazin addirt und die bereits bekannte, bei 149° schmelzende Verbindung $(C_6H_5)_2(C.NOH)_2H_2NNHC_6H_5$ liefert.

VIII. Ueber die chemische Structur der isomeren Aldoxime und Ketoxime, von G. Minunni (*Gazz. Chim.* 22, 2, 191 — 212). Aus seinen und seiner Mitarbeiter Versuchen über Aldoxime und Ketoxime hebt Verfasser besonders diejenigen hervor, durch welche er zeigte, dass Benzoyl- und Acetyl-α-aldoxim durch gasförmige Salzsäure glatt bei niederer Temperatur in Benzonitril übergehen. Dass dabei nicht etwa eine Umlagerung in β-Benzaldoxim vorangegangen sei, wird aus Folgendem geschlossen: die Reaction verläuft bei niederer Temperatur und bei Gegenwart von Salzsäure, welche bekanntlich die Benzoyl- und Acetylderivate der β-Oxime in solche der α-Oxime umwandelt. Es geht z. B. β-Benzaldoxim durch Benzoyl- bezw. Acetylchlorid in Benzoyl- bezw. Acetyl-α-benzaldoxim, und Acetyl-β-benzaldoxim durch gasförmige Salzsäure in die isomere α-Verbindung über. Dies ist das experimentelle Material, durch welches der Verfasser glaubt, die auf Grund sehr zahlreicher Thatsachen aufgestellten und in ihren Folgerungen in weitem Umfange bestätigten (vergl. *diese Berichte* 25, 2164) stereochemischen Theorien über die Isomerie der Oxime von Hantzsch und Werner und von V. Meyer und Auwers ohne Weiteres verwerfen zu dürfen. Die von den letzten beiden Forschern angeführten Gründe für die Structuridentität der Benziloxime (*diese Berichte* 24, 3269) werden in oberflächlicher Betrachtung als ungenügend hingestellt und dafür entsprechend den früheren Anschauungen des Verfassers (*diese Berichte* 24, Ref. 561 und 833) und der Claus'schen Ansicht (*diese Berichte* 25, Ref. 123, 508 und 668) die Structurverschiedenheit der isomeren Oxime behauptet. Die Formeln des Verfassers weichen in mehreren Punkten von den Claus'schen ab; die Einzelheiten dieser Betrachtungen, zumal der speculativen Darlegungen über die Isomerien der Ketoxime lassen sich im Auszuge nicht gut wiedergeben. Es soll nur bemerkt werden, dass die oben mitgetheilte Bildung des Benzildihydrazons aus γ-Benzilmonoxim mit der von Claus für letzteres aufgestellten Formel eines Nitrosooxystilbens nicht zu vereinbaren ist; das γ-Benziloxim kann danach keine andere Formel haben als $C_6H_5.C.(NOH).CO.C_6H_5$, welche ja Claus dem α-Benzilmonoxim zuertheilt. Letzteres besitzt nach der Ansicht des Verfassers die

Constitution: 

Entsprechend dieser Formulirung der Benzilmonoxime erleiden auch die von Claus aus jenen abgeleiteten Formeln der Benzildioxime durch den Verfasser mehrfache Veränderungen. Foerster.

Ueber die chemische Structur der isomeren aliphatischen Oxime. Antwort an die Herren A. Hantzsch u. V. Meyer, von G. Minunni (*Gazz. Chim.* 22, 2, 431—438). Seine Ansichten über die Structurverschiedenheit der aromatischen Oxime (vergl. das vorhergehende Referat) dehnt Verfasser auch auf die aliphatischen Oxime aus. Wie bereits erwähnt (*diese Berichte* 24, Ref. 833), sieht er ganz allgemein in dem Vorhandensein einer Kette X : C . C : X Grund und Möglichkeit einer isomeren Umlagerung, durch welche der Ring $\begin{matrix} C.X \\ \vdots \\ C.X \end{matrix}$ zu Stande kommt, und hält auch an dieser Theorie fest, obwohl nach derselben vier verschiedene Dioximidobernsteinsäuren oder drei isomere Dioximidopropionsäuren existiren müssten, entgegen den bisher bekannt gewordenen Thatsachen. Der von Hantzsch und Miolati (*diese Berichte* 25, 1696, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 10, 1) auf Grund der Untersuchung der Affinitätsconstanten der isomeren Oximidosäuren erbrachte Beweis, dass die letzteren die Carboxylgruppe und nicht, wie die Auffassungen des Verfassers verlangen, eine Isocarboxylgruppe enthalten und zwar in der Art: $\begin{matrix} .C:C.OH \\ HON.O \end{matrix}$, erscheint dem Verfasser nicht einwandsfrei, da die Affinitätsconstanten der Isodehydracetsäure und der Dehydracetsäure, sowie der Rhodanessigsäure und des Dioxythiazols, welche von den genannten Forschern zum Vergleich herangezogen werden, auch aus dem Grunde so ausserordentlich verschieden sind, weil die genannten Isomeren überhaupt eine wesentlich verschiedene Constitution haben, was von den Oximidosäuren nicht gesagt werden kann. Schliesslich wendet sich Verfasser gegen eine Bemerkung von V. Meyer (*diese Berichte* 25, 1500). Foerster.

Ueber eine neue Darstellungsmethode des Benzoësäureanhydrids und über den Vorgang bei der Bildung der Dehydracetsäure aus Acetylchlorid, von G. Minunni (*Gazz. Chim.* 22, 2, 213—217). Dennstedt und Zimmermann (*diese Berichte* 19, 75) erhielten, als sie Acetylchlorid mit Pyridin behandelten und das dabei entstehende krystallisirte Product mit Wasser zersetzten, Dehydracetsäure. Wird Benzoylchlorid mit Pyridin in ätherischer

Lösung behandelt, so fällt eine weisse krystallisirte Substanz, welche leicht durch Wasser wieder in Benzoylchlorid und Pyridin zerlegt wird. Arbeitet man bei gewöhnlicher Temperatur ohne Lösungsmittel, so färbt sich das anfangs gelbe Flüssigkeitsgemisch erst braun, dann rothviolett und schliesslich tief braun, und es scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle ab. Sowohl diese wie der flüssig bleibende Antheil des Reactionsproductes werden durch Wasser in Pyridin und Benzoësäureanhydrid gespalten. Die Ausbeute an reinem Product von letzterer Substanz beträgt etwa 78 pCt. der Theorie. Der Vorgang ist der, dass sich zunächst ein Additionsproduct, $C_6H_5\overset{v}{N}.ClCOC_6H_5$, bildet, und dies durch Wasser in salzsaures Pyridin und Benzoësäureanhydrid glatt gespalten wird. In der That wird alles angewandte Pyridin bei dem geschilderten Vorgange wiedergewonnen. Aehnlich dieser Reaction muss auch der eingangs erwähnte, zur Bildung von Dehydracetsäure führende Vorgang sich gestalten, indem zunächst das Additionsproduct, $C_6H_5\overset{v}{N}.ClCOCH_3$ entsteht, und dies durch Wasser in Essigsäureanhydrid zerlegt wird. Letzteres condensirt sich dann im Entstehen zu Dehydracetsäure: $2(CH_3CO)_2O = C_8H_8O_4 + 2H_2O$. Foerster.

Ueber α-Benzylphenylhydrazin und über die Oxydation der Hydrazine, von G. Minunni (*Gazz. Chim.* 22, 2, 217—230). Wird 1 Mol. Benzylchlorid mit 2 Mol. Phenylhydrazin einige Stunden auf 115—120° im offenen Gefässe erwärmt, so entsteht glatt α-Benzylphenylhydrazin, welches man nur mit Hülfe von warmem Wasser vom gleichzeitig gebildeten Phenylhydrazinchlorhydrat zu befreien braucht. Die Base konnte nicht krystallisirt erhalten werden, während Michaelis und Philips (*Lieb. Ann.* 252, 360; *diese Ber.* 20, 2487) den Schmp. 26° fanden; beim Erhitzen der Base, auch im Vacuum, tritt Zersetzung ein. Das Acetylderivat der Base und das α-Benzylhydrazon des Benzaldehyds wurden mit den von den genannten Forschern beschriebenen Eigenschaften gewonnen. Das Benzoyl-α-benzylhydrazin krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmp. 139—140°. Bei der Oxydation des α-Benzylhydrazins mit Quecksilberoxyd erhielten Michaelis und Philips ein bei 109° schmelzendes, in Nadeln krystallisirendes Tetrazon $(C_6H_5.C_7H_7)_2N_4$. Verfasser erhielt ebenfalls, wenn er das Hydrazon in Chloroformlösung mit Quecksilberoxyd erwärmte, ein Tetrazon von der genannten Zusammensetzung; dasselbe bildete aber Blättchen, welche bei 142° unter Zersetzung schmolzen. Daneben entstand in geringer Menge eine bei 104° schmelzende Verbindung, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. Durch gelbes Quecksilberoxyd werden auch die gewöhnlichen Hydrazone zu schön krystallisirenden Substanzen oxydirt, welche wahrscheinlich Tetrazone sind. So giebt Benzaldehydhydrazon gelbe Nadeln vom Schmp. 179—180°, welche anscheinend

nach der Formel $C_6H_5CH:N.N(C_6H_5).N(C_6H_5).N:CH.C_6H_5$ zusammengesetzt sind. — Mit einigen anderen Halogenverbindungen reagirt Phenylhydrazin nicht so glatt wie mit Benzylchlorid; es tritt mehrfach tiefgreifende Zersetzung ein; Aethylenbromid vereinigt sich bei 90° mit Phenylhydrazin zu einer festen und stark explosiven Substanz. Die Untersuchung wird nach mehrfacher Richtung fortgesetzt.

Foerster.

Ueber die Condensationsproducte des β-Benzoylphenylhydrazins mit Aldehyden. I. Einwirkung von β-Benzoylphenylhydrazin auf Benzaldehyd, von G. Minunni (*Gazz. Chim.* 22, 2, 230—244). Bei der Behandlung von Phenylhydrazin mit Benzoylchlorid löst man zweckmässig beide Substanzen in Aether und sorgt für gute Abkühlung, da sich sonst leicht Dibenzoylphenylhydrazin bildet. Mit Benzaldehyd condensirt sich Benzoylphenylhydrazin bei Gegenwart von Chlorzink leicht beim Erwärmen auf 160—170°. Die Reaction verläuft ausschliesslich im Sinne der Gleichung: $2\,C_{13}H_{12}N_2O + C_7H_6O = C_{33}H_{28}N_4O_2 + H_2O$. Das Reactionsproduct ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in weissen Schüppchen vom Schmp. 218—219°. Dieselben lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, werden aber dadurch ebenso wenig zersetzt wie beim Kochen mit starker Salzsäure. Beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid giebt der Körper ein bei 257° schmelzendes Diacetylderivat $C_{33}H_{26}N_4O_2(COCH_3)_2$ und mit Benzoylchlorid die Tetrabenzoylverbindung $C_{19}H_{16}N_4(COC_6H_5)_4$ vom Schmp. 168 bis 169°. Dies beweist, dass der Körper $C_{33}H_{28}N_4O_2$ zwei Imidogruppen enthält; wie ersichtlich, sind für ihn, seiner Bildungsweise nach, zwei Constitutionsformeln möglich. Um zwischen diesen zu entscheiden, und um auch andere Aldehyde mit β-Benzoylphenylhydrazin zu condensiren, sollen weitere Versuche angestellt werden.

Foerster.

Ueber die Constitution der homologen Pyrrole, α-Methylpyrrol, von C. U. Zanetti (*Gazz. Chim.* 22, 2, 269—276). Dennstedt hat es sehr wahrscheinlich gemacht (*diese Berichte* 24, 2559), dass von den beim Ueberleiten von Pyrrol- und Methylalkoholdämpfen über Zinkstaub entstehenden Methylpyrrolen die bei 147—149° siedende Verbindung das α-Methylpyrrol ist, und dass in der bei 142 bis 143° siedenden Fraction des Reactionsproductes β-Methylpyrrol vorhanden ist. Das Gleiche fand Verfasser nach der von ihm zur Ortsbestimmung in homologen Pyrrolen vorgeschlagenen Methode (*diese Berichte* 24, Ref. 649); das bei 147—149° siedende Methylpyrrol giebt ein Dioxim vom Schmp. 73—74°, welches durch Kalilauge in eine, die Eigenschaften einer Ketoncarbonsäure zeigende Säure verwandelt wird. Aus der bei 142—143° siedenden Fraction der Methylpyrrole wurde hauptsächlich das eben genannte Dioxim gewonnen;

daneben entstand in geringer Menge ein bei 159—160° schmelzendes Dioxim, dessen hoher Schmelzpunkt es wahrscheinlich macht, dass in ihm das Dioxim des Methylsuccinaldehyds vorliegt, welcher dem β-Methylpyrrol entsprechen würde (vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 830). Foerster.

Ueber die Condensationsproducte der Nitrobenzaldehyde mit Dimethyl- und Monomethylresorcin, von M. Zenoni (*Gazz. Chim.* 22, 2, 298—303). Nach der von Bertoni und seinen Mitarbeitern angewandten Methode (*diese Berichte* 24, Ref. 562 und 563; 25, Ref. 113) condensiren sich die drei Nitrobenzaldehyde mit Dimethylresorcin und ferner *m*-Nitrobenzaldehyd mit Monomethylresorcin zu amorphen Producten. Dieselben sind, ähnlich wie solches schon beim Santonin beobachtet wurde, der Analyse nach durch Zusammentritt je eines Moleküls der auf einander reagirenden Körper entstanden: $NO_2 . C_6H_4 . CH : C_6H_2(OCH_3)_2$. Bezüglich des Dimethylresorcins vergl. Ciamician und Silber (*diese Berichte* 26, Ref. 17). Foerster.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure und der salpetrigen Säure auf einige organische Verbindungen, von A. Angeli (*Gazz. Chim.* 22, 2, 325—340). Die Arbeit enthält eine ausführliche Darstellung der vom Verfasser in *diesen Berichten* (24, 3994 und 25, 1956) bereits mitgetheilten Versuche. Nachzutragen ist nur, dass die Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene organische Verbindungen, welche CO-Gruppen enthalten, je nach der Art der in diesen vorhandenen Radicale und Verkettungen eine ganz verschiedene ist. Während aus Acetonylaceton durch Salpetersäure ein Oximhyperoxyd eines Methylketopentens entsteht (*diese Berichte* 24, 1305), giebt Phenacylaceton unter den gleichen Bedingungen eine in Alkalien unlösliche Verbindung $C_{22}H_{18}N_4O_{11}$ (Schmp. 210°) und Isodehydracetsäureäthylester einen aus Benzol in prächtigen, hellgelben Krystallen anschiessenden Körper vom Schmp. 98° und der Zusammensetzung $C_9H_9NO_5$. Derselbe ist wahrscheinlich eine Nitroverbindung. Foerster.

Ueber das *p*-Diäthylbenzol, von H. Fournier (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 651—653). Das Gemenge von *p*- und *m*-Diäthylbenzol, welches man durch Einwirkung von Aethylbromid auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium erhalten hat, wird in die Sulfonsäuren umgewandelt (Voswinkel, *diese Berichte* 21, 2829b; 22, 315a). Die Sulfonsäuren werden an Baryt gebunden, die Lösung concentrirt und das Baryumsalz der *m*-Sulfonsäure durch Krystallisation ausgeschieden. Um die *p*-Diäthylsulfonsäure zu gewinnen, verwandelt man das leicht lösliche Barytsalz derselben in das wenig lösliche Cadmiumsalz, welches in grossen glänzenden Blättern krystallisirt. Um aus den Sulfonsäuren wieder zu den Kohlenwasserstoffen zu gelangen, erhitzt Friedel das Baryumsalz mit conc. Phosphorsäure. Verf. fand, dass

mit den Natriumsalzen weit bessere Ausbeute gewonnen wird. 30 g des Natriumdiäthylsulfonates werden mit 100 g Phosphorsäure von 60° B. in einer tubulirten Retorte erhitzt. Bei 130° beginnt die Zersetzung. Man leitet einen raschen Strom Wasserdampf durch die Masse und erhält die Temperatur auf 150—170°. Die Ausbeute ist nahe der theoretischen. *p*-Diäthylbenzol siedet bei 182°. Durch eine Mischung fester Kohlensäure und Aether wird es zum Erstarren gebracht und schmilzt dann bei — 35°. Lässt man auf den Kohlenwasserstoff 1 oder 2 Mol. Brom in der Wärme einwirken, so erhält man flüssige, schwer zu reinigende Producte; mit 3 oder 4 Mol. Brom entstehen krystallische Derivate. — Dreifach gebromtes *p*-Diäthylbenzol, $C_6 H_4 (C_4 H_7 Br_3)$, bildet sehr feine Nadeln, welche bei 105 bis 106° schmelzen. Das vierfach gebromte Derivat $C_6 H_4 (C_4 H_6 Br_4)$ krystallisirt aus einer Mischung von Alkohol und Benzol in weissen seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 157°.

Schertel.

Ueber das Benzylpentaäthylbenzol, von H. Fournier (*Bull. soc. chim.* (3) 7, 653—654). Wird Pentaäthylbenzol (Jacobsen, *diese Berichte* 21, 2814) mit Benzylchlorid und wenigem Chloraluminium erwärmt, die Masse nach der Behandlung mit Wasser mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung destillirt, so enthält das über 300° übergehende ein Gemenge von Pentaäthylbenzol und Benzylpentaäthylbenzol, welches nach längerer Zeit erstarrt. Durch Abpressen und Krystallisation aus Alkohol wird das letztere in weissen Nadeln von der Formel $C_7 H_7 . C_6 (C_2 H_5)_5$ erhalten, welche bei 88 bis 89° schmelzen und über 360° sieden.

Schertel.

Hexajodbenzol, von G. E. Shaw (*Chem. News* 66, 141). Zur Darstellung von *p*-Dijodbenzol nach Istrati's Verfahren wurden 250 g Jod mit 100 cc reinem Benzol und 200 cc conc. Schwefelsäure zehn Tage lang täglich mehrere Stunden erhitzt. Aus der Mischung liess sich eine Verbindung durch ihre verhältnissmässig geringe Löslichkeit in Alkohol und Benzol leicht abscheiden, welche aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff nach Behandlung mit Thierkohle in weissen Nadeln erhalten wird, deren Analyse zur Formel $C_6 J_6$ stimmt. Sie schmelzen bei 248° und werden von Anilin und Nitrobenzol leicht gelöst. (Vergl. Baeyer, *diese Berichte* 18, 2275.)

Schertel.

Physiologische Chemie.

Ueber die Bestimmung der Harnsäure im Harn. Ein neues Verfahren mittels Sättigung durch Chlorammonium, von F. G. Hopkins (*Chem. News* 66, 106). Harnsaures Ammon ist völlig un-

löslich in gesättigtem Chlorammonium. Werden Lösungen, welche, wie der Harn, Urate verschiedener Basen enthalten, mit Chlorammonium gesättigt, so verwandeln sich diese Urate rasch in Ammoniumbiurat und scheiden sich als solches aus. Beim Harn ist diese Ausscheidung in weniger als 2 Stunden vollendet. Verfasser löst in 100 ccm Harn 30 g feingeriebenes reines Chlorammonium, lässt die Lösung unter öfterem Umrühren 2 Stunden stehen, filtrirt und wäscht mit gesättigter Chlorammoniumlösung 2—3mal aus. Das Salz wird darauf mit destillirtem Wasser vom Filter in ein Becherglas gespült, durch Kochen mit einem kleinen Ueberschuss von Salzsäure zersetzt und die Harnsäure nach dem Abscheiden nach einer der gebräuchlichen Methoden bestimmt. — Verfasser bevorzugt die volumetrische Bestimmung mit Permanganat. Er löst die Säure in der möglich geringsten Menge Natriumcarbonat, lässt erkalten, verdünnt auf 100 ccm, versetzt mit 20 ccm reiner concentr. Schwefelsäure und titrirt sofort die warme Flüssigkeit mit $\frac{n}{10}$ Permanganatlösung. Das erste Auftreten einer stehen bleibenden rosa Färbung giebt den Endpunkt der Titration; bei längerem Stehen tritt wieder Entfärbung ein. Der Zusatz concentrirter Schwefelsäure bewirkt die Erwärmung auf die passendste Reactionstemperatur (etwa 60°). Schertel.

Die Kohlenhydrate der Kaffeebohnen, von E. E. Ewell (*Americ. Chem. Journ.* 14, 473—476). Unter den in Wasser löslichen Kohlenhydraten der Kaffeebohne wurde Rohrzucker gefunden, dessen Menge nach zwei Bestimmungen 6.24 — 6.34 pCt. Traubenzucker entspricht. Aus dem in Wasser unlöslichen Bestandtheil des Kaffees wurden durch Destillation mit Salzsäure 4.2 — 4.6 pCt. Furfuraldehyd erhalten, welche 8 — 10 pCt. Xylose oder Arabinon äquivalent sind. Aus dem mit 5procentiger Natronlösung hergestellten Auszug wird mit Alkohol ein Gummi gefällt, welches dem von Lintner und Düll in der Gerste aufgefundenen (siehe *diese Berichte* 24, 970c) sehr ähnlich ist. Es enthält eine Galactose- und eine Pentosegruppe. Dasselbe Gummi wurde durch Hydrolyse des in Wasser unlöslichen Materials mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Aus dem von der Säure befreiten Syrup konnten reichliche Mengen Furfuraldehyd und Schleimsäure erhalten werden. Schertel.

Analytische Chemie.

Bemerkungen zu einer Notiz von Barthe (*diese Berichte* 25, Ref. 871): **über die volumetrische Bestimmung der Alkaloïde,** von P. C. Plugge (*Compt. rend.* 15, 1012). Verfasser reclamirt die betreffende Methode (vergl. *diese Berichte* 20, Ref. 148). Gabriel.

Eine Prüfung des Chininsulfates und Bestimmung des Chinins bei Anwesenheit anderer Chinabasen hat L. Barthe (*Compt. rend.* 115, 1085—1088) auf dem früher (vergl. das vorige Referat) erwähnten Wege ausgeführt. Die Priorität (vergl. vorangeh. Referat) gebührt Léger (*Journ. Pharm. Chim.* 1885, 425). Gabriel.

Rasches Verfahren zur Scheidung von Gold, Silber und Platin, von H. N. Warren (*Chem. News* 66, 140). Aus der in der Zahntechnik gebrauchten Legirung von Silber mit 25—30 pCt. Platin wird durch Kochen mit Salpetersäure alles Silber mit etwa 10 pCt. Platin gelöst. Würde das Silber aus der Lösung als Chlorsilber gefällt, so würde eine bedeutende Menge Platin mit niedergerissen werden. Deshalb fällt man beide Metalle mit metallischem Kupfer und löst das Silber aus den gemengten Metallen durch Salpetersäure. Schertel.

Trennung des Palladiums und Platins von Iridium durch Elektrolyse, von Edgar F. Smith (*Americ. Chem. Journ.* 14, 435—437). Der elektrische Strom scheidet Palladium und Platin in Gegenwart eines Ueberschusses von Alkaliphosphat und freier Phosphorsäure aus ihren Lösungen aus. Iridium wird unter denselben Umständen nicht gefällt, so dass die Trennung der erstgenannten beiden Metalle von Iridium ohne Schwierigkeit ausgeführt werden kann. Schertel.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, 16. November 1892.

Allgemeine Verfahren und Apparate. Vereinigte Chemische Fabriken zu Leopoldshall, Actien-Gesellschaft, in Leopoldshall. Verfahren und Apparat zur Erzeugung elektrolytischer Diaphragmen. (D. P. 64671 vom 9. November 1890, Kl. 12.) Die Diaphragmen werden durch die Elektrolyse selbst hergestellt und zwar dadurch, dass eine Membran, wie Pergament, Asbestgewebe u. s. w. zur Trennung einer basische Salze, wie Calciumoxychlorid, Magnesiumoxychlorid etc. enthaltenden Anodenlösung und einer alkalisch wirkenden Lösung wie Aetzalkali benutzt wird. Beide Flüssigkeiten, an der Grenze zusammentreffend, bewirken eine Fällung und somit einen Belag, der hinreichend fest und trotzdem genügend

porös ist. Das so erhaltene Diaphragma bietet den zerstörenden Einwirkungen von Lauge u. dergl. vollkommenen Widerstand.

G. Lustig in Caslau. Apparat zum Mischen von Flüssigkeiten. (D. P. 65068 vom 21. Januar 1892, Kl. 12.) In einem liegenden Cylinder erstrecken sich, abwechselnd von oben und unten, Scheidewände derart, dass die entstehenden Kammern oben bezw. unten mit einander communiciren. Eine die Kammern von links nach rechts durchströmende Flüssigkeit bildet in Folge dieser Anordnung an jeder unteren Verbindungsstelle Wasserverschlüsse, sodass das mit der Flüssigkeit zu mischende Gas mehrfach gezwungen wird, über der Oberfläche der Flüssigkeit hinzustreichen und in letzterer aufzusteigen.

A. Th. Rapkin in London (Engl.). Thermometer. (D. P. 65070 vom 5. Februar 1892, Kl. 42.) Ueber dem Thermometerrohr befindet sich ein gleichgestaltenes, mit gleicher Scala versehenes Rohr, das in seinem Innern ein verschiebbares Eisenstäbchen umschliesst. Durch Einstellen dieses Stäbchens vermittelst eines Magneten auf die vom Thermometer angezeigte Temperatur lassen sich die jeweiligen Temperaturgrade mit denen eines anderen Zeitpunktes vergleichen.

C. Doelter in Graz. Verfahren zur Aufbereitung von Korund. (D. P. 65085 vom 10. September 1891, Kl. 12.) Um aus dem im Handel vorkommenden Schmirgel reinere Sorten, bis zum Korund, herzustellen, werden die verunreinigenden Bestandtheile, vorzugsweise Magneteisen und Silicate, in der Weise entfernt, dass das Schmirgelpulver zuerst einen elektromagnetischen Scheideapparat bekannter Construction passirt, wodurch ein Theil der eisenhaltigen Beimengungen entfernt wird. Hierauf folgt eine Behandlung mit 15 proc. Salzsäure bei 80—90° C. und endlich mit höchstens 10 proc. Flusssäure bei einer 80° C. nicht übersteigenden Temperatur.

W. Herzberg in Berlin. Apparat zum Lösen fester Körper. (D. P. 65099 vom 24. September 1891, Kl. 12.) Ein mit Siebboden oder an Stelle desselben mit einem Filter versehenes Gefäss nimmt die zu lösende Substanz auf und wird dadurch an der Oberfläche der zu lösenden Flüssigkeit gehalten, dass die Wände des Gefässes aus einem entsprechend spec. leichten Material angefertigt oder von einem ringförmigen Hohlraum gebildet werden.

C. Pieper in Berlin. Apparat zum Verdrängen der Mutterlauge aus in Formen (Patronen) eingeschlossenen Stoffen, welche aus Lösungen auskrystallirt sind, unter gleichzeitiger Substituirung der Mutterlauge durch geeignete, die Krystalle nicht auflösende, concentrirte Waschflüssigkeit. (D. P. 65103 vom 6. November 1891, Kl. 12.) Der Apparat ist nach Art der Filterpressen eingerichtet und besteht im

Wesentlichen aus den mit der betreffenden Krystallmasse gefüllten Formen, zwischen denen mit Dichtung versehene Druckrahmen und Absaugerahmen abwechselnd eingeschaltet sind. Druck- wie Saugrahmen sind je mit einem Rohr bezw. durch Gummischläuche verbunden. Der Apparat ist unter Zwischenschaltung eines Messgefässes mit einer Vacuumpumpe verbunden. Setzt man letztere in Thätigkeit, so wird auf je einer Seite der gefüllten Formen die Mutterlauge abgesaugt, während auf der anderen Seite durch Rohr Waschflüssigkeit eintreten und die auszuwaschenden Kuchen durchdringen kann. Das Waschgefäss gestattet hierbei eine geeignete Controle.

Metalloïde. C. Bigot und J. Schreiter in Hamburg. Verfahren zur Darstellung von Natriumborat. (D. P. 65104 vom 7. November 1891, Kl. 12.) Durch Zusatz von Borsäure zu Kalk und Borsäure enthaltendem natürlichen Rohmaterial entsteht vierfach borsaures Calcium, das durch Umsetzung mit Glaubersalz in Borax und Gyps übergeführt wird.

Halogene. H. H. Dow in Midland (Ohio, V. St. A.). Verfahren und Apparat zur Abscheidung von Brom aus freies Brom enthaltenden Flüssigkeiten. (D. P. 65054 vom 29. September 1891, Kl. 12.) Die Flüssigkeit, in der auf irgend eine Weise Brom in Freiheit gesetzt worden ist, tropft aus Vorrathsbehältern in eine Vertheilungswanne, die in den oberen Theil eines geschlossenen Raumes eingebaut ist. Aus dieser Wanne tropft die Lauge durch deren Siebboden auf schräggestellte, jalousieartige Vertheilungsflächen und fliesst unten durch ein Sieb ab. Auf diesem Wege wird ihr vermittelst eines Ventilators ein Luftstrom entgegengeführt, der sich mit Brom sättigt, dasselbe aber beim darauf folgenden Passiren einer Schicht Eisenspäne an diese abgiebt, um, von Brom befreit, durch eine Rohrleitung von Neuem der herabträufelnden Flüssigkeit entgegengeführt zu werden. Das sich bildende Eisenbromid tropft ab und sammelt sich in einem besonderen Behälter, während die von Brom befreite Flüssigkeit anderweitig fortgeführt wird.

Metalle. Shedlock & Denny in London. Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Metallen. (D. P. 64246 vom 20. November 1891, Kl. 40.) Das zu extrahirende Erzpulver wird durch seitliche Oeffnungen in Fallschächte eingetragen. Während seines Falles erfährt es durch in verschiedener Höhenlage brennende Generatorflammen eine sich steigernde Erhitzung und wird zu gleicher Zeit der Einwirkung von in verschiedenen Höhenlagen eingeführten Luft- und Dampfströmen ausgesetzt. Das veredelte Gut gelangt von der Sohle des Schachtes vermittelst Schnecken in die Amalgamirmühle, in welcher die edlen Metalle von dem Quecksilber aufgenommen werden, während das Taube aufsteigt und entfernt werden kann.

Die Mühle kann, wenn statt Quecksilber Blei verwendet wird, durch Brenner erhitzt werden.

E. Preiss in Guidottohütte bei Chropaczow (O.-Schl.). Rühr- und Fortschaufelungs-Vorrichtung für Röstöfen. (D. P. 64257 vom 6. Februar 1892, Kl. 40.) Mit Schaufeln versehene Wellen sind an den beiden, aus dem Ofen ragenden Enden mit 2 losen Zahnrädern ausgestattet, welche auf ausserhalb des Ofens an diesen entlang führenden festen Zahnstangen aufsitzen und durch eine endlose Gall'sche Kette gedreht und dadurch fortbewegt werden. Die Wellen werden, während sie sich von einem Ofenende zum anderen bewegen, durch eine endlose Kette mittelst fester Kettenräder etwas schneller als die losen Zahnräder gedreht, wodurch die Schaufeln die oben eingetragene Blende durchrühren und fortschaufeln. Ist die Welle am linken Ende der oberen Etage angelangt, so wird sie herausgenommen und links auf die Zahnstange der nächsten Etage gesetzt; rechts unten angelangt, wird sie wieder rechts oben aufgesetzt u. s. f.

E. Honold in Stollberg (Rheinland). Beschickungs- und Wäge-Vorrichtung für Schachtöfen. (D. P. 64259 vom 20. Februar 1892, Kl. 40.) Ein Kasten, welcher rings durch Wasserverschluss die Gicht abschliesst, ruht mit vier Schneiden auf zwei Schienen, welche mit einem Verbindungsstück auf dem Waagebalken aufliegen. Dieser trägt ein verstellbares Laufgewicht. Der Kasten hat einen Klappboden, der durch einen von aussen stellbaren Riegel geöffnet und geschlossen werden kann und, wenn er leer ist, durch das Gegengewicht geschlossen gehalten wird. Ueber der ganzen Vorrichtung befindet sich ein Deckel, welcher, sobald der Klappboden geöffnet wird, niedergelassen wird, um die Arbeiter vor Gichtgasen zu schützen.

Ch. Walrand und E. Legénisel in Paris. Verfahren zum Ueberhitzen des Eisens in der Birne behufs Erzeugung der zum Giessen kleiner Blöcke erforderlichen hohen Temperatur. (D. P. 64950 vom 24. September 1891, Kl. 18.) Kurz vor oder nach dem Verschwinden der Kohlenstoffflamme wird ein durch seine Oxydation Wärme erzeugender Körper (Silicium oder Phosphor oder deren Legirungen) im Ueberschuss zugesetzt und dann mit dem Blasen so lange fortgefahren, bis der zugesetzte Körper verbrannt ist und die vor dem Zusatz vorhanden gewesene Flamme wieder erscheint.

H. Wilisch in Homburg a. Rhein. Apparat zum Härten von Stahl und dergl. (D. P. 65082 vom 30. Juni 1891, Kl. 22.) Die zu härtenden Gegenstände werden zunächst in einem ein heisses Metallbad enthaltenden Behälter erhitzt und sodann in einem Troge,

der gleichfalls eine leichtflüssige Legirung enthält, abgeschreckt, wobei die Legirung durch eine, am Boden des Behälters gelagerte, mit gespanntem Dampfe gespeiste Heizschlange flüssig und durch eine mit kaltem Wasser gespeiste Kühlschlange auf der beabsichtigten Abschrecktemperatur erhalten wird.

L. G. Dyes in Bremen. Elektrolytische Zugutemachung von Erzen und Hüttenproducten, welche Silber und und andere Metalle enthalten. (D. P. 64601 vom 13. December 1888, Zusatz zum Patente 53782[1]) vom 2. März 1888, Kl. 40.) Das Verfahren des Hauptpatentes ist dahin abgeändert, dass statt der unlöslichen Kohlenanoden solche, die Eisen oder Schwefeleisen enthalten, verwendet werden. Das hierbei sich bildende Eisenchlorid wird sodann zur Auslaugung kupfer- und silberhaltiger Erze verwendet und das entstehende Eisenchlorür durch Einblasen von Luft und durch Kupferoxyd oder Kupferoxydul, bezw. Alkalien, Erdalkalien oder Carbonate aus den silber- und kupferhaltigen Lösungen ausgefällt.

Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt in Frankfurt a. M. Werkblei-Entsilberung durch aluminiumhaltiges Zink. (D. P. 64416 vom 6. März 1892, Zusatz zum Patente 56271[2]) vom 29. Juni 1890, Kl. 40.) Das Hauptpatent ist in der Weise abgeändert, dass die dem Silbergehalt des Bleies entsprechende Menge von aluminiumhaltigem Zink auf der Oberfläche des auf die vorgeschriebene Temperatur erhitzten Bleies eingeschmolzen und durch Bewegen desselben von unten auf im Blei vollständig aufgelöst und vertheilt wird.

G. Nahnsen in Köln. Reinigung zinkhaltiger Elektrolyte. (D. P. 64252 vom 22. December 1891, Kl. 40.) Die zinkhaltigen Laugen werden dadurch von fremden, die Fällung des Zinkes beeinträchtigenden Metallen (Eisen, Kupfer, Silber) befreit, dass dieselben, nachdem sie durch Behandlung mit oxydischen Erzen, Hüttenproducten oder aus Rohlaugen gefällten unreinen Oxyden neutralisirt sind, vor der erneuten elektrolytischen Fällung in ununterbrochenem Strome eine Anzahl von Bottichen durchfliessen, in denen Zinkstaub zugeführt und aufgerührt wird.

Chr. Heinzerling in Frankfurt a. M. Gewinnung von Zink auf nassem Wege. (D. P. 64435 vom 30. März 1892, Kl. 40.) Die Zinkoxyd im freien Zustande enthaltenden Materialien werden mit conc. Chlormagnesiumlauge in geschlossenen Gefässen bei 2—3 Atmosphären Druck einige Zeit gekocht und sodann die geklärte Lauge elektrolysirt. Nach beendeter Zinkausfällung wird die Chlormagnesiumlauge, nachdem etwa vorhandenes Magnesiumoxychlorid durch Zusatz

[1]) Diese Berichte 24, 3, 225.
[2]) Diese Berichte 24, 3, 604.

von Salzsäure gelöst ist, wiederum zur Zinkextraction verwandt. Die Extractionsrückstände können auf Eisen weiter verarbeitet werden.

B. Mohr in London. Verfahren zur Oxydation von Eisenoxydulsalzlösungen. (D. P. 64452 vom 25. Februar 1892, Kl. 40.) Um die bei der Extraction von Schwefelkupfer durch Eisenoxydsalzlösungen entstandene Eisenoxydulsalzlösung rasch zu regeneriren, wird letztere mit Basen (Kalkhydrat) versetzt, wodurch ein Theil des Eisens als Eisenoxydulhydrat ausgeschieden wird. Sodann wird Luft eingeblasen. Hierdurch oxydirt sich das gefällte Eisenoxydulhydrat zu Oxydhydrat und setzt sich unter weiterer Sauerstoffaufnahme mit dem Eisenoxydulsalz in neutrales und basisches Eisenoxydsalz um. Die ausgeschiedenen basischen Eisenoxydsalze werden durch Zusatz von Säuren gelöst, und alsdann die Lösung von Neuem zur Kupferextraction benutzt. Auf diese Weise soll die Oxydation wesentlich schneller als durch blosses Lufteinblasen bewirkt werden können.

J. de Coppet in Paris. Darstellung von Nickel und Kobalt unter Gewinnung von Kupfer als Nebenproduct. (D. P. 64916 vom 5. April 1892, Kl. 40.) Der Kupfer, Nickel und Kobalt enthaltende Stein wird einer oxydirenden oder chlorirenden Röstung unterworfen und die entstandenen Sulfate bezw. Chloride werden mit stark verdünnter Schwefel- oder Salzsäure ausgelaugt. Die zurückbleibenden Oxyde des Kobalts und Nickels werden sodann zu Metall reducirt und mit der durch die Auslaugung gewonnenen Kupferlösung zunächst in der Kälte behandelt. Hierbei schlägt sich das Kupfer als Cementkupfer nieder, während das Kobalt in Lösung geht. Der unlösliche Rest wird dann nochmals mit der Kupferlösung in der Wärme behandelt, wodurch sich das Nickel löst, während sich eine äquivalente Menge Kupfer als Cementkupfer niederschlägt.

H. Claus in Thale a. Harz. Ausbürstemaschine. (D. P. 63656 vom 16. August 1891, Kl. 48). Die zu bürstenden Gegenstände liegen auf einem beweglichen, aus einem endlosen Band bestehenden Tisch, der durch einen Fusstritt mittelst eines Hebelsystemes fortbewegt werden kann. Die in einer Gabel aufgehängte mit Handgriffen versehene Bürste kann durch zwei Gelenke beliebig nach allen Richtungen hin bewegt, ausserdem auch gehoben und gesenkt werden, wobei ein Gegengewicht zum Ausbalanciren dient. Die Bürste wird in schnelle Rotation versetzt. Mittelst an der Bürstengabel befestigter Druckrollen werden die zu reinigenden Gegenstände festgehalten.

Gebrüder Gnüchtel in Lauter (Sachsen). Verfahren zur Erzielung einer gleichmässigen Marmorirung auf emaillirten Gegenständen. (D. P. 64301 vom 25. März 1891, Kl. 48). Auf die zu emaillirenden Gegenstände wird zunächst eine Grundschicht

aufgetragen, und auf dieser mittelst eines Pinsels ein andersfarbiges Email aufgespritzt. Nachdem die Tropfen durch Klopfen an den Gegenstand zum Zerlaufen gebracht sind, werden die Gegenstände in bekannter Weise gebrannt.

J. Jacobson in Boston (Staat Massachusetts, V. St. A.). Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Metallspiegeln. (D. P. 64197 vom 29. December 1891, Kl. 48.) Aus einer Metalllösung wird auf eine Form eine Metallschicht gefällt, die durch ihre Berührung mit der Form eine spiegelnde Fläche erhält. Nach der Fällung versieht man die auf der Form sitzende Metallschicht mit einer aus Cement bestehenden Unterlage und hebt nach dem Trocknen des Cementes das Ganze von der Form ab. Soll die aus Silber bestehende Metallschicht durch eine Kupferschicht verstärkt werden, so wird nach Bestreichung der Ränder der Form mit Paraffin auf elektrischem Wege Kupfer auf die Silberschicht niedergeschlagen.

Glas und Thonwaaren. A. Kattentidt in Gifhorn. Apparat zum Absprengen von Glasröhren. (D. P. 63793 vom 5. August 1890.) Die Glasröhre wird vermittelst einer schnell rotirenden, scharfrandigen Scheibe in gleichen Zwischenräumen von einander eingekerbt. Ist dies geschehen, so werden eine gleiche Anzahl von Stichflammen auf die Einkerbungen gehalten, und hierauf das Rohr angefeuchtet, wodurch es völlig glatt an den Einkerbungen abspringt.

Junkert & Engelsrath in Turn bei Teplitz. Verfahren zur Behandlung von Glasformen behufs Erzeugung von Glaswaaren mit glatter Oberfläche. (D. P. 64408 vom 3. October 1891, Kl. 32.) Die Metallformen werden vor dem jedesmaligen Giessen oder Pressen des Glases an der Innenseite mit einer Russschicht überzogen.

J. Riedel in Polaun (Böhmen). Verfahren zur Herstellung von Decorationen auf Glas. (D. P. 65431 vom 5. März 1892, Kl. 32). Glassplitter oder andere Körperchen werden auf den Glasfluss gestreut und mit diesem verschmolzen, bevor letzterer auf das Glas aufgetragen wird. Der Ausdehnungscoëfficient des Glasflusses muss grösser sein als der des Glases. Alsdann wird nach dem Erkalten des Glases der auf letzteres aufgebrachte Glasfluss von dem Glase absplittern und hierdurch vertiefte blanke Stellen auf der Glasoberfläche erzeugen.

R. Jaeger in Köln a. Rh. Ziegeltrockenofen für ununterbrochenen Betrieb. (D. P. 63535 vom 5. Juni 1891, Kl. 80.) Der Ofen besteht aus einer Anzahl fortlaufend mit einander verbundener Trockenkammern, die durch Schieber unter sich und mit einem gemeinschaftlichen Rauchsammler verbunden sind. Unter der Ofensohle ist ein besonderer Heizkanal angebracht, welcher in eine gleiche

Anzahl Abtheilungen getheilt ist, wie die Anzahl der Trockenkammern beträgt, so dass die Ziegelwaare mit den Verbrennungsgasen nicht in Berührung kommt. Die Heizkanalabtheilungen, in deren jede von oben ein Heizschacht mündet, sind in derselben Weise wie die Trockenkammern mit Schiebern versehen. Die Trockenluft nebst einem Theil der der Ziegelwaare entzogenen Wasserdämpfe und die Verbrennungsgase ziehen in einen gemeinschaftlichen Rauchsammler; der andere Theil der aus der Ziegelwaare entwickelten Dämpfe schlägt sich in besonderen Entwässerungshauben nieder, deren Ränder rinnenförmig umgebogen sind, so dass das sich an der oberen Wand der Hauben ansammelnde Wasser von den Rinnen aufgefangen und abgeleitet wird.

A. von Pein in Bitterfeld (Prov. Sachsen). Eiserner Schmauchkanal für Brennöfen. (D. P. 63826 vom 18. September 1891, Kl. 80, No. 63826.) Die sonst üblichen festen, aus Ziegelsteinen hergestellten, mit Klappen oder Ventilen versehenen Verbindungskanäle der Schmauchkanäle sind durch abnehmbare, aus Eisenblech bestehende Formen, die Klappen oder Ventile durch abnehmbare Kappen, die gleichfalls aus Eisen hergestellt sind, ersetzt.

W. Gieche in Düsseldorf. Brennofen mit Trockenkammern. (D. P. 64296 vom 29. November 1890, Kl. 80). Bei den Brennöfen der keramischen Industrie findet der Hauptwärmeverlust in Folge Strahlung durch die Ofendecke statt. Zur Vermeidung dieses Verlustes werden Trockenkammern in geringer Entfernung direct über die eigentlichen Brennöfen auf einer genügend unterstützten, starken Balkenlage oder Eisenconstructionen so angeordnet, dass sie durch ihren mit geeigneten Längsfugen versehenen Fussboden die unmittelbar über dem Ofenraum eingeführte und demgemäss erwärmte atmosphärische Luft aufnehmen. Aus den Trockenkammern kann man die erwärmte Luft nach einem besonderen, in einiger Entfernung unter der Decke angebrachten, mit Exhaustor versehenen Sammelraum leiten. Wenn es sich nur um langsamen Betrieb handelt, lässt man die eingeführte erwärmte atmosphärische Luft in einen unmittelbar unter der Dachschalung befindlichen Raum und aus diesem durch Schlote ins Freie treten, ohne sich eines Exhaustors zu bedienen.

C. F. Rasmussen in Kopenhagen. Wetterfeste Putz- und Anstrichmasse. (D. P. 64351 vom 1. Oktober 1891, Kl. 80.) Gebrannter, stark magnesiahaltiger Kalkstein wird mit einer 30—33-procentigen Chlormagnesiumlösung gelöscht und hierauf mit 5—10 pCt. vom Gewicht des Magnesiakalkes an roher Oelsäure versetzt, die in Verbindung mit dem Magnesiakalk Magnesiakalkseife bildet. Zu dieser Masse können je nach dem Verwendungszweck des Endproductes neutrale Stoffe, wie Sand, Kaolin, Sägespäne, Kreide,

pulverisirter Marmor, Zinkweiss, Schwerspath, Kuhhaare u. s. w. zugesetzt werden.

J. B. Michiels und Fr. Morlang in Brohl a. Rhein. Verfahren zur Herstellung von Kunststeinen. (D. P. 64361 vom 25. December 1891, Kl. 80). Zerkleinertes oder gemahlenes vulkanisch ausgebranntes Gestein (als Niedermendiger Lava, rothe bezw. rothbraune, schwarze und blaue Eifeler Lava-Grottensteine, an den Ufern der Maare angeschwemmter vulkanischer Sand, Trass aus dem Brohl- und Nettethal, Tuffsteinabfälle aus der Eifel und Bimssand, einzelne oder mehrere dieser Gesteinsarten zusammen) wird behufs Bindung und wegen zu erzielender Farbe mit einer oder mehreren Sorten Fettthon (beispielsweise blauer Fettthon von Urmitz, Kärlich oder Coblenz, weisser Thon von Vallendar) trocken gemischt, dann mit Wasser angefeuchtet, durchgearbeitet und geformt, um nunmehr an der Luft getrocknet und dann gebrannt zu werden. Derartig hergestellte Steine bezw. Gegenstände sollen sehr fest sein und als Werksteine, profilirte Hausteine, Figuren, Gewölbesteine, Fliesen, Trottoirplatten, Terrazoplatten u. s. w. Verwendung finden.

Berlin, den 30. November 1892.

Organische Verbindungen, verschiedene. Société Anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis. Verfahren zur Darstellung von Chinin und Homologen desselben aus Cupreïn. (D. P. 64832 vom 5. Mai 1891, Kl. 12.) In einem Autoclaven wird eine Lösung von 3.10 kg. Cupreïn und 0.25 kg Natrium in 30 kg Methylalkohol unter Hinzufügung von 1 kg Methylbromid 10 Stunden hindurch auf 120—130° erhitzt. Der nach dem Abscheiden des Alkohols bleibende Rückstand wird mit verdünnter Natronlauge, welche das noch unveränderte Cupreïn löst, behandelt, und aus dem trocknen Rückstand das Chinin mittels Aether ausgezogen. Das Methylbromid kann auch durch Methylchlorid, Methyljodid, Methylnitrat oder Methylsulfat ersetzt werden. Werden im obigen Beispiele an Stelle des Methylbromids, -jodids u. s. w. die entsprechenden Aethyl- und Propylverbindungen verwendet, so erhält man das Aethylcupreïn (Chinäthylin) bezw. Propylcupreïn (Chinopropylin); ersteres schmilzt bei 160°, letzteres bei 164°. Alle diese Aether des Cupreïns haben die charakteristische Eigenschaft, in verdünnter schwefelsaurer Lösung eine prächtige blaue Fluorescenz zu zeigen.

Messinger in Kassel und F. Kehrmann in Aachen. Verfahren zur Darstellung von neuen stickstoffhaltigen Basen aus Brenztraubensäure und alkylirten *o*-Diaminen. (D. P. 64923 vom 24. October 1891, Kl. 12.) 10 kg Brenztraubensäure

werden in einer Lösung von 12.2 kg Methyl-*o*-Phenylendiamin in 15 kg rauchender Salzsäure und 15 kg Wasser unter Kühlung einlaufen gelassen. Durch Neutralisation mit Ammoniak oder Soda wird das durch Austritt von 2 Mol. Wasser entstandene Condensationsproduct von der Formel $C_{10}H_{10}N_2O$ erhalten. Diese Base schmeckt bitter, ist in kaltem Wasser schwer, in Wasser von 50° leicht löslich, schmilzt bei 63—64° und siedet unzersetzt bei 308°. In derselben Weise condensirt sich die Brenztraubensäure auch mit Aethyl- und Benzyl-*o*-phenylendiamin. Die hierbei entstehenden Basen schmelzen bei 96—97° bezw. 99—100°. Diese stickstoffhaltigen Basen und ihre Salze sollen pharmaceutische Verwendung finden.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung von *o*-Aethoxy-ana-acetylamidochinolin. (D. P. 65102 vom 2. October 1891, I. Zusatz zum Patent 60308[1]) vom 12. März 1891, Kl. 22.) An Stelle des im Hauptpatent angewendeten *o*-Aethoxy-ana-amidochinolins oder eines salzsauren Salzes kann auch das bei der Reduction von *o*-Aethoxy-ana-nitrochinolin mit Zinnchlorür entstehende Zinndoppelsalz der erwähnten Base durch Behandlung mit Eisessig, essigsaurem Natrium oder Essigsäureanhydrid in das entsprechende Acetylproduct übergeführt werden.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung von *o*-Methoxy-ana-acetylamidochinolin. (D. P. 65110 vom 10. Januar 1892; II. Zusatz zum Patente 60308 vom 12. März 1892, Kl. 12, siehe vorstehend.) Der von Fischer und Renouf durch Einwirkung von Jodmethyl auf *o*-Oxychinolin in Gegenwart von Aetzalkalien in methylalkoholischer Lösung erhaltene *o*-Oxychinolinmethyläther vom Siedepunkt 274° (diese Ber. 14, 2570) wird zunächst mit starker Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure in das in Alkohol leicht und in Wasser unlösliche *o*-Methoxy-ana-nitrochinolin vom Schmelzpunkt 151½° übergeführt. Dieser Nitrokörper liefert durch Reduction mit Zinn bezw. Zinnchlorür und Salzsäure oder Eisenfeile und Salzsäure das *o*-Methoxy-ana-amidochinolin, ein in gelben Nadeln krystallisirendes, alkohollösliches Product vom Schmp. 15b—156°, aus welchem schliefslich durch Acetylirung auf die bekannte Weise das gewünschte *o*-Methoxy-ana-monoacetylamidochinolin vom Schmp. 178 bis 179° erhalten wird. Dasselbe ist in warmem Wasser ziemlich schwer, in kaltem sehr schwer löslich und soll ebenso wie das *o*-Aethoxy-ana-monoacetylamidochinolin antipyretische und antineuralgische Eigenschaften besitzen.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung von *o*-Aethoxy-ana-benzoylamidochinolin. (D. P. 65111 vom 10. Januar 1892; III. Zusatz zum Patente 60308 vom 12. März 1891,

[1]) Diese Berichte 25, 3, 301.

Kl. 12, siehe vorstehend.) Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das im Hauptpatente 60308 beschriebene *o*-Aethoxy-ana-amidochinolin bezw. auf dessen salzsaures Salz in der Hitze oder in Gegenwart von Natronlauge auf die in Wasser suspendirte Base in der Kälte gewinnt man das *o*-Aethoxy-ana-benzoylamidochinolin, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt bei 206° schmilzt. Es besitzt antipyretische und antineuralgische Eigenschaften.

P. W. Hofmann in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung reiner Salicylsäure. (D. P. 65131 vom 19. März 1892, Kl. 12.) Die in bekannter Weise durch Sättigung von Phenolnatrium mit Kohlensäure und Abdestilliren des hierbei freigewordenen Phenols entstehenden rohen Salicylsäurelaugen werden unter Erwärmung so lange mit einer Zinnchlorlösung versetzt, bis die sich abtrennende obere Flüssigkeit wasserhell geworden ist. Letztere wird von dem gebildeten öligen Bodensatz getrennt, mit Salzsäure versetzt und die abgeschiedene Salicylsäure durch Abschleudern und Waschen von der Lösung befreit. Letztere Flüssigkeit und ebenso die durch Auskochen des erwähnten öligen Rückstandes entstehenden Laugen können entweder zur Auflösung neuer Mengen roher Salicylsäure dienen oder auf die darin noch enthaltene Salicylsäure und das Zinn verarbeitet werden.

Farbstoffe. L. Durand, Huguenin & Co. in Hüningen (Elsass). Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus Gallocyanin. (D. P. 65000 vom 19. December 1891; Zusatz zum Patente 57459[1]) vom 11. September 1890, Kl. 22.) Ausser mit den im Hauptpatent genannten Aminen lässt sich das Gallocyanin ferner mit Trimethylamin, Monopropylamin, Isobutylamin und Amylamin zu neuen Farbstoffen vereinigen. Dieselben erzeugen auf mit Chrom gebeizter Wolle blaue bis grünblaue, beim Baumwolldruck mit Chrombeize reinblaue Nuancen; ihre Affinität zur ungebeizten Wolle ist gering. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die Farbstoffe mit kornblumenblauer Farbe, welche auf Zusatz von Wasser in bordeauxroth bis fuchsinroth umschlägt. Die Lösungen in Eisessig sind blau, in verdünnter Essigsäure violett. Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgt unter den gleichen Bedingungen, wie in der Patentschrift 57459 angegeben.

J. R. Geigy & Cie. in Basel. Verfahren zur Darstellung blauer Triphenylmethanfarbstoffe aus der Disulfosäure des Tetramethyldiamidodiphenylmethans. (D. P. 65017 vom 7. März 1891, Kl. 22.) Unter gewissen Bedingungen, wie constanter Temperatur und bei bestimmter Concentration der Schwefelsäure ge-

[1]) Diese Berichte 24, 3, 812.

lingt es, das Tetramethyldiamidodiphenylmethan in glatter Weise in eine Disulfosäure überzuführen. Dieselbe wird zur Darstellung blauer Säurefarbstoffe nach dem Verfahren des Patentes 50811[1]) verwendet, indem man sie zunächst zu Tetramethyldiamidobenzhydroldisulfosäure oxydirt, letztere mit Aethylbenzylanilinsulfosäure, Dimethyl- oder Diäthylanilin condensirt und die so erhaltenen Leukoverbindungen zu den Farbstoffsulfosäuren oxydirt.

F. Binder in Mülhausen i. E. Verfahren zur Darstellung eines bisterbraunen Farbstoffs. (D. P. 65049 vom 17. März 1891, Kl. 22.) Durch Behandeln von Dinitrosoresorcin mit Natriumbisulfit entsteht ein brauner Farbstoff, welcher von dem in der Patentschrift 54615[2]) gekennzeichneten wesentlich verschieden ist. Beim Drucken mit Chromacetat entsteht durch das Dämpfen ein dunkelbisterbrauner Chromlack. Gechlorte und gechromte Wolle wird im sauren Bade schwarzbraun gefärbt, ebenso mit Eisen- oder Chrombeize behandelte Baumwolle.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung gemischter Disazofarbstoffe der Congogruppe, welche als eine Componente in saurer Lösung gekuppeltes *m*-Amidophenol enthalten. (D. P. 65055 vom 1. October 1891, Kl. 22.) Zur Darstellung gemischter substantiver Baumwollfarbstoffe hat sich *m*-Amidophenol in essigsaurer Lösung als geeignete Componente erwiesen. Dasselbe wird zusammen mit Resorcin und Naphthionsäure mit Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl vereinigt und liefert so rothe bis blaurothe Farbstoffe, welche durch ihre Klarheit und Säurebeständigkeit ausgezeichnet sind.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von secundären Disazofarbstoffen. (D. P. 65077 vom 21. Januar 1890; Zusatz zum Patente 58306 vom 28. März 1889, Kl. 22.) Das Verfahren des Hauptpatents wird in der Weise abgeändert, dass man an Stelle der sulfurirten Amidoverbindungen die entsprechenden nicht sulfurirten Amine anwendet; andererseits kann an die Stelle von Dioxynaphtalin Dioxynaphtalinsulfosäure gesetzt werden. Man gelangt so zu den Combinationen:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Anilin oder}\\ \alpha\text{- oder }\beta\text{-Naphtylamin}\end{array}\right\} + \alpha\text{-Amidonaphtoläther;}$$

dieselben liefern nach dem Weiterdiazotiren und Combiniren mit β-Naphtoldisulfosäuren dunkelblaue bis blaugrüne Farbstoffe. Die aus Amidosulfosäuren + Amidonaphtoläther und γ-Dioxynaphtalinsulfosäure dargestellten Producte erzeugen blaugrüne bis schwarzblaue Nuancen.

---

[1]) Diese Berichte 25, 3, 257.
[2]) Diese Berichte 24, 3, 289.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung substantiver, von aromatischen Benzoyldiaminen abgeleiteter Farbstoffe. (D. P. 65080 vom 30. April 1891, Kl. 22). Die Monoazofarbstoffe, welche sich von den Monobenzoylderivaten der aromatischen Diamine ableiten, zeigen die bis jetzt nur bei den sogen. Disazofarbstoffen beobachtete Eigenschaft, Baumwolle direct zu färben. Als besonders werthvoll haben sich die Combinationen von Benzoyl-*p*- und *m*-phenylendiamin, von Benzoylbenzidin und -tolidin mit α- und β-Naphtolsulfosäuren erwiesen; die Nüancen dieser Farbstoffe bewegen sich zwischen orange und violettroth; sie zeichnen sich durch ihre Beständigkeit gegen schweflige Säure aus.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Naphtoltrisulfosäuremonamid. (D. P. 65143 vom 11. Mai 1890, Kl. 22). Aus dem naphtosultondisulfosauren Natron des Patentes 56058[1]) erhält man durch Behandeln mit Ammoniak das Ammoniumdinatriumsalz eines Naphtoltrisulfosäuremonamids von der Zusammensetzung $C_{10}H_4\begin{cases}ONH_4\\SO_2NH_2\\(SO_3Na)_2\end{cases}$. Die Salze dieses Körpers verbinden sich in kalter alkalischer oder essigsaurer Lösung, am besten bei Gegenwart von Ammoniak mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen von besonders blaustichiger Nuance und grosser Reinheit, welche sich vor den Farbstoffen des Patentes 57484[2]) durch ihre Leichtlöslichkeit auszeichnen. Das Verfahren zu ihrer Herstellung ist das im letztgenannten Patent beschriebene und daher abhängig von diesem.

Gespinnstfasern. E. Klämbt in Schwiebus. Carbonisir-Apparat. (D. P. 64313 vom 3. October 1891, Kl. 29.) In diesem Apparat ist eine horizontale Heizleitung und zwar im oberen Theile des Carbonisirkastens angeordnet. Um diese Leitung wird das Gewebe derart herumgeführt, dass es dieselbe von unten und oben einschliesst und infolgedessen die gesammte strahlende Wärme der Heizleitung in sich aufnehmen muss. Die Geschwindigkeit des Gewebes wird so geregelt, dass es auf den unteren Walzenpaaren getrocknet und in der stärkeren Hitze des oberen Raumes carbonisirt wird.

Ph. W. Nicolle und J. Smith, beide in London. Verfahren zur Gewinnung von Fasern aus pflanzlichen Stoffen. (D. P. 64809 vom 19. August 1891, Kl. 29.) Die Pflanzen, z. B. Flachs und Hanf, werden ein bis zwei Tage in eine kalte einhalb-

[1]) Diese Berichte 24, 3, 485.
[2]) Diese Berichte 24, 3, 812.

procentige Lösung von Natriumphenolat (carbolsaurem Natron) eingetaucht. Widerstandsfähigeres Fasermaterial wird dann noch mehrere Stunden mit einer stärkeren Lösung gekocht und daneben mit Walzen behandelt, um die Verunreinigungen auszupressen.

Brenn- und Leuchtstoffe. The Gas Lighting Improvements Company Limited in London. Apparat zum Carburiren von Gas. (D. P. 64018 vom 12. December 1890, Kl. 26.) Bei diesem Carburirapparat ist ein mit dem Verdampfer für die Carburirflüssigkeit in Verbindung stehender Strahlapparat in von der Gashauptleitung abzweigende Röhren eingeschaltet. Der in den Strahlapparat unter Druck einströmende Oeldampf saugt einen Theil des Gases aus dem Hauptgasrohr durch das eine Zweigrohr an und treibt ihn, nachdem er mit Oeldampf vermischt ist, wieder in die Hauptleitung durch das andere Zweigrohr zurück. Gleichzeitig ist mit dem Verdampfungsapparat eine Regulirvorrichtung zur Regelung bezw. gänzlichen Abstellung des Oelzuflusses verbunden.

Rich. Dorstewitz in Leipzig-Reudnitz, E. O. Schmiel in Leipzig-Gohlis und O. Ullrich in Leipzig-Neustadt. Verfahren zur Herstellung wetterbeständiger Briketts. (D. P. 65123 vom 3. März 1892, Kl. 10.) Zu dem Kohleklein wird ein Gemisch von Stärkeabkochung, Leimlösung und doppeltchromsaurem Kali zugesetzt, wobei sich nach dem Pressen unter der Einwirkung des Lichtes unlöslicher Chromleim bildet.

J. N. Mörath und Fr. Schulz von Straznicki in Wien. Verfahren zur Herstellung von Kohlenbriketts. (D. P. 65136 vom 30. März 1892, Kl. 10.) Kieselsäure in gelöstem Zustande wird mit Waldmoos gekocht und sodann den zu brikettirenden Kohlen zugesetzt.

A. Klönne in Dortmund. Retorteneinbau für geneigte Gasretorten. (D. P. 64716 vom 2. Juni 1891, Kl. 26.) An die in geneigter Lage einzubauenden Retorten sind in regelmässigen Entfernungen Auflageringe mit horizontalen Auflageflächen angebracht, welche sich unten auf die gleichfalls mit einer horizontalen Auflagefläche endigenden Mauern stützen. Die Retorten erhalten bei einem derartigen Einbau eine festere Lage, und jegliche Neigung zum Rutschen sowie zu einem Seitendruck gegen die Unterstützungsmauern wird verhindert.

J. Love in Stratford (Essex, England). Carburirapparat. (D. P. 64162 vom 20. November 1891, Zusatz zum Patente 51730[1]) vom 22. October 1889, Kl. 26.) Die vorliegende Erfindung betrifft Neuerungen an der durch das Hauptpatent geschützten Vorrichtung

[1]) Diese Berichte 23, 3, 674.

zum Carburiren von Gas und Luft. Dieselben betreffen die Zuführung der Carburirflüssigkeit aus einem äusseren Vorrathsbehälter des Carburators, eine Vorrichtung zur Verhütung der Ueberfüllung dieses Raumes, eine Vorrichtung zur Entfernung der schweren Kohlenwasserstoffe und Absätze aus der Carburirkammer, sowie Ventile zur Regelung des Gas- oder Luftzulasses.

Kerzen. N. Löw in Budapest. Schutzkerzen mit unterbrochener Brennfähigkeit. (D. P. 64854 vom 26. Februar 1892, Kl. 23.) Der Docht dieser Kerzen wird vor dem Gusse mit Brennhindernissen in der Weise versehen, dass die Hindernissstellen entweder mit nicht brennbarem Material getränkt oder durch kleine Metallhülsen oder Röhrchen fest zusammengepresst werden, damit die Flamme von selbst erlischt, sobald sie die Stelle erreicht. In einer Kerze sind z. B. fünf Brennhindernisse in gleichen Abständen angebracht. Durch Benutzung dieser Schutzkerzen sollen Unfälle verhütet werden, welche dadurch entstehen können, dass man während des Lesens oder beim Einschlafen eine Kerze bis auf den Grund abbrennen lässt.

Nahrungsmittel. Foerster und Sauermann in Dahme (Mark). Verfahren zur Haltbarmachung natürlicher animalischer Futterstoffe. (D. P. 64437 vom 16. Mai 1891, Kl. 53.) Die als Futter für Vögel, Fische etc. dienenden, der Fäulniss sehr bald anheimfallenden Erzeugnisse des Thierreiches, wie Weisswurm, Ameiseneier, Maikäfer etc., werden unter Zusatz von basischen Substanzen, wie gebranntem gelöschten Kalk oder Magnesia oder deren Carbonaten in luftdicht verschlossenen Gefässen auf die Siedetemperatur des Wassers erhitzt.

A. Ventzki in Graudenz. Viehfutter-Kochapparat mit kippbarem Kochgefäss. (D. P. 64440 vom 19. August 1891, Kl. 53.) Der Kochapparat besteht im Wesentlichen aus einem kippbaren Kochgefäss. Um demselben eine beliebig grosse Heizfläche geben zu können, ohne es in den Heerd versenken zu müssen, wird es von einem Mantel umgeben, welcher sich beim Umkippen desselben gemeinsam mit diesem von dem eigentlichen Feuerheerd abhebt. Während des Erhitzens streichen die von letzterem aufsteigenden und das Kochgefäss von unten beheizenden Heizgase durch den Mantel um das Kochgefäss herum und entweichen durch ein oben am Mantel angebrachtes Rauchrohr.

Zucker. F. Baumann in Magdeburg-Buckau. Schleudermaschine mit kugel- oder kegelförmigen Trommeln. (D. P. 63795 vom 29. März 1891, Kl. 89.) Bei dieser ununterbrochen wirkenden Centrifuge für Zuckerwaaren ist der Schleuderraum aus zwei in einander gesteckten kugel- oder kegelförmigen Trommeln ge-

bildet, zu dem Zwecke, durch Entwicklung zweier entgegengesetzt wirkender Fliehkräfte die Entleerung von der Nachfüllung abhängig zu machen. Die auszuschleudernde Zuckermasse gelangt von oben durch einen Ringspalt in den sich allmählich verengenden Zwischenraum zwischen beiden rotirenden Trommeln und sucht, während der dem Zucker anhängende Syrup durch die Löcher der äusseren Trommel abgeschleudert wird, infolge der sogleich zur Einwirkung gelangenden Fliehkraft bis zur Zone des grössten Durchmessers der Trommel zu gelangen, gelangt aber hier nicht zum Stillstand, sondern wird durch nachfliessende Zuckermasse allmählich weitergeschoben und durch den ringförmigen Austrittsspalt ausgeworfen. Die Schnelligkeit des Austritts regelt man durch Heben oder Senken der Scheibe, welche vor dem Austrittsspalt liegt, indem man durch einen Gabelhebel die Nabe der Scheibe auf der Welle der Centrifuge verschiebt. Der ausgeschleuderte Zucker fällt auf eine ringförmige Fördervorrichtung, von welcher die Abnahme erfolgt. Der abgeschleuderte Syrup fliesst durch Rinnen an dem Auffangmantel ab.

J. A. Brill in Holzminden u. M. Merker in Hildesheim. Verfahren, aus gedämpften Zuckerrübenschnitzeln den durch diese Dämpfung freiwillig sauer gewordenen und partiell invertirten Zuckersaft behufs der Herstellung von braunem Syrup (auch Rübensaft genannt) zu gewinnen. (D. P. 63796 vom 12. April 1891, Kl. 89.) Fein zerschnittene Zuckerrüben dämpft man in einem hermetisch verschlossenen dampfdichten Behälter mit möglichst trocknem Dampf, filtrirt den sich hierbei bildenden Zuckersaft, welcher bei der Dämpfung freiwillig sauer geworden ist und einen hohen Procentsatz Invertzucker enthält, durch ein Gewebe ab, welches auf einem Siebe über dem Boden des Dämpfers liegt, und verkocht den Saft ohne weitere Reinigung auf braunen Syrup, dem bekannten Volksnahrungsmittel, aus welchem Zucker freiwillig nicht mehr auskrystallisirt. Zur schnelleren Verarbeitung einer grösseren Menge Zuckerrüben werden mehrere Dampfbehälter zu einem einer Diffusionsbatterie ähnlichem Gefässsystem verbunden.

O. D. Droop in Habana (Insel Cuba, Central-Amerika). Filtertuch. (D. P. 64308 vom 30. August 1891, Kl. 89.) Dieses Filtertuch für Filterpressen der Zuckerfabriken ist in der Weise hergestellt, dass man das auf die doppelte Länge der Filterplatte geschnittene Tuch auf die Hälfte zusammenlegt und unterhalb der so entstandenen Kante durch beide Hälften des Tuches eine Naht legt, welche beim Einhängen des Tuches auf der Oberkante der Filterplatte liegt. Diese Anordnung sichert ein gleichmässiges glattes Einlegen des Tuches in die Filterpressen.

M. Stenzel in Eichenbarleben. Neuerung beim Diffusionsverfahren. (D. P. 64326 vom 29. Mai 1891, Kl. 89.) Die frischen kalten Schnitzel (von Rüben oder Zuckerrohr) werden in den Diffuseuren, bevor sie mit Saft in Berührung kommen, also vor dem Einmaischen, mit heisser Luft von einer Temperatur — etwa 80° C. — behandelt, welche die in den Schnitzeln enthaltenen Eiweisstoffe zum Gerinnen bringt. Derjenige Theil von ihnen, welcher in den geschlossenen gebliebenen Zellen gerinnt, bleibt ohne weiteres in den Schnitzeln zurück, während derjenige Theil, welcher aus den beim Schneiden der Rüben geöffneten Zellen stammt und im Safte suspendirt ist, beim Hindurchfliessen durch die Schnitzelschichten sich an dieselben ansetzt, indem die Schnitzel als natürliches mechanisches Filter wirken. Die als Viehfutter dienenden ausgelaugten Rübenschnitzel, welche aus dem neuen Verfahren hervorgehen, enthalten im Gegensatz zu dem beim üblichen Diffusionsverfahren zurückbleibenden Schnitzeln noch die Eiweisstoffe der Rüben und besitzen daher einen höheren Futterwerth.

A. von der Ohe in Egeln. Vorrichtung zum Mischen von Zuckersaft mit Kalk. (D. P. 64546 vom 16. December 1891, Kl. 89.) An einem in dem Gefäss zum Scheiden des Zuckersaftes mit Kalk rotirenden Rührwerk sind ausser den Rührvorrichtungen (Planetenrührwerk) korbartige Behälter angebracht, welche den gebrannten Kalk aufnehmen. Man füllt diese Körbe ausserhalb des Gefässes, setzt sie durch eine Klappe im Deckel des Gefässes in das Rührwerk ein und lässt letzteres sich abwechselnd rechts und links herum bewegen, wodurch eine innige Vermischung des Saftes mit dem Kalke stattfindet. Eine Kette welche am Boden schleift, hindert das Ansetzen von Kalk an demselben.

Butter. J. H. H. Duncan in London. Vorrichtung zur Gewinnung von Butter aus Milch oder Rahm. (D. P. 65025 vom 14. October 1891, Kl. 45.) Der Milchbehälter von ovalem Querschnitt besitzt einen geneigten oder gekrümmten Boden, welcher mit den Wänden und dem horizontalen Boden des Behälters eine Heizkammer bildet. In dem Behälter dreht sich um eine liegende Welle eine Scheibe aus Blech oder Holz, welche die Flüssigkeit in dünnen Schichten durch die Luft trägt und so die Abscheidung der Butter bewirkt.

H. Mertens in Hannover. Rahmkühler. (D. P. 65069 vom 5. Februar 1892, Kl. 45.) Zwei halbkreisförmige Röhren, von denen die äussere doppelwandig ist, sind concentrisch in einander gesteckt. Der Rahm fliesst durch den Zwischenraum zwischen beiden Röhren hindurch, während das Kühlwasser in entgegengesetzter Richtung sowohl die doppelte Wandung der äussern Röhre als auch die innere Röhre

durchfliesst. Der Kühler lässt sich leicht auseinander nehmen und reinigen und führt keinen Gefällverlust in der Rahmleitung herbei.

Conservirung. M. Bendig in Radebeul-Dresden. Selbstthätiger Verschluss für sterilisirte Flüssigkeiten. (D.P.64314 vom 14. October 1891, Kl. 64.) Gegenstand dieser Erfindung ist eine Ausführungsform des durch Patent 57524 bekannten Soxhlet'schen selbstthätigen Gummischeiben-Verschlusses für sterilisirte Flüssigkeiten. Er besteht darin, dass die Flaschen mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen werden, in dessen Durchbohrung ein Rohr gesteckt wird. Das obere Ende dieses Rohres ist zur Aufnahme einer selbstthätig schliessenden Gummischeibe glockenförmig erweitert.

R. Wiedling in Sondershausen. Verschluss für Conservebüchsen und andere luftdicht zu verschliessenden Gefässe. (D. P. 64527 vom 17. December 1891, Kl. 64.) Die Büchse ist auf ihrem oberen, nach innen gekehrten Rande mit einer oder mehreren Rinnen ausgestattet, gegen deren schräge Wandungen die entsprechend geneigten Rippen des übergreifenden und aufzuschraubenden Deckels sich legen. Diese Rinnen werden zum Theil mit Oel oder mit einer anderen nicht verdunstenden Flüssigkeit derart angefüllt, dass beim Aufschrauben des Deckels diese Flüssigkeit zwischen die Seitenwandungen der Rippen und Rinnen gepresst wird.

Malerei und Reproduction. A. von Pereira in Stuttgart. Tempera- und Majolika-Malverfahren. (D. P. 65057 vom 20. October 1891; Zusatz zum Patent 54511 [1]) vom 17. November 1889, Kl. 22.) Zum Uebermalen der nach dem im Patent 54511 beschriebenen Malverfahren mit Temperafarben untermalten Bilder werden reine, von fetten Oelen freie Harzfarben verwendet. Ein damit behandeltes Gemälde dunkelt weder nach, noch reisst dasselbe, auch büsst es an seiner Leuchtkraft nicht ein.

Münchener Kunst- u. Verlags-Anstalt, Dr. E. Albert & Cie. in München-Schwabing. Mehrfarbendruck von Farbplatten oder Farbsteinen, welche mittels um je mindestens 30° gedrehter Liniensysteme dargestellt sind. (D. P. 64806 vom 9. April 1891, Kl. 15.) Das Verfahren liefert Zwei- oder Mehrfarbendrucke auf der Buchdruck- und Steindruckpresse, besonders autotypische Clichés. Man lässt bei demselben den Zeichner die Farbplatte in Systemen paralleler Linien (Rastern) ausführen, welche Systeme mindestens um 30° gegen einander verdreht sind, besonders wendet man um 30 oder 60° gegen einander gedrehte Rastersysteme für Farben-Clichés an, welche auf photographischen Wege hergestellt sind. Die verschiedenen Farbplatten bezw. Farbensteine werden wie

[1]) Diese Berichte 24, 3, 506.

üblich auf der Buch- oder Steindruckpresse übereinander gedruckt. Durch die angegebene Drehung der Linien- oder Rastersysteme um einer bestimmten Winkel werden die sonst infolge ungenauen Passens der verschiedenen Druckplatten regelmässig auftretenden Streifen von verschiedener Helligkeit und ungleicher Farbigkeit vermieden.

L. Meyer in Berlin. Fabrikation von Oelbildern als Ueberdruck. (D. P. 64817 vom 28. November 1891, Kl. 15.) Photographische Aufnahmen nach der Natur oder nach farbigen oder schwarzen Bildern lässt man als Lichtdruck oder Lithographie mit gewöhnlicher fetter Farbe auf Abziehpapier drucken, malt dann diese Drucke skizzenhaft mit Oelfarbe aus, presst sie mit der noch klebenden Oelfarbenschicht nach unten auf Malleinwand und löst später das Abziehpapier nach Ueberstreichen mit kaltem Wasser ab. Es zeigt sich dann der Lichtdruck über der Oelfarbe; künstlerische Retouche des Bildes ist nur selten erforderlich.

E. Stroschein in Berlin. Verfahren zur Herstellung und zum Uebertragen von Abziehbildern. (D. P. 65051 vom 12. Juni 1891, Kl. 53.) Wasserlösliche Anilinfarben oder andere in Wasser lösliche Farben z. B. Saftfarbe, Indigocarmin, Safrangelb, werden mit Zucker, Glycerin und Gummischleim aufgelöst. Mit der so erhaltenen Druckfarbe werden ohne Anwendung eines Untergrundes Bilder, Muster oder Schriften mittelst Holzschnitte, Metallplatten u. s. w. auf möglichst leimfreies Seidenpapier aufgedruckt. Zur Uebertragung klebt man die Abziehbilder mit der bedruckten Seite auf das gereinigte und mit frischem Eiweiss bestrichene gekochte Ei oder diejenige Fläche, auf welche das Bild übertragen werden soll. Alsdann drückt man das Abziehbild glatt und fest auf, ohne es zu verschieben, und überstreicht das so aufgeklebte Papier nochmals mit Eiweiss bis der Druck klar durchscheint. Alsdann entfernt man das Papier durch vorsichtiges Abziehen.

P. Klinka in Berlin. Herstellung von Flachreliefs zur Benutzung für Tapeten und dergl. (D. P. 64350 vom 1. October 1891.) Mit Caseïnkalk und Mehlkleister vorbereitetes Fliesspapier wird in die Vertiefungen der Gypsform eingedrückt, die Vertiefungen des Papiers mit einem Kitt aus Mehlkleister, Sägespänen und Terpentin ausgefühllt, worauf die so hergestellte Fläche mit Papier überklebt wird. Die Papierschicht ermöglicht es, sehr grosse Reliefplatten in einem Stück herzustellen.

Sprengstoffe. Zellstofffabrik Waldhof in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Vorbereitung von Cellulose für die Herstellung von Cellulosenitrat. (D. P. 64878 vom 18. December 1890; Kl. 78.) Die von incrustirender Substanz und löslichen Bestandtheilen völlig befreite und hierauf getrocknete Cellulose wird

in einem Desintegrator durch mehrmaliges Hindurchlaufen so lange zerkleinert, bis durch erschöpfende Behandlung eine Probe des so erhaltenen Materials mit Salpeterschwefelsäure ein beim Erwärmen bis auf 70° sich noch nicht zersetzendes Nitrat erhalten wird.

Der Desintegrator besteht aus zwei von einander unabhängigen Maschinenelementen, von welchen jedes für sich auf einer Welle festgekeilt ist. Jedes Maschinenelement besteht aus einem System von etwa vier concentrisch auf einem gemeinschaftlichen Grundring befestigten Eisenstäbchen, die kammartig in einander greifen und so ein Schlägerwerk vorstellen. Lässt man nun die Antriebswellen der Elemente in entgegengesetzter Richtung mit einer Geschwindigkeit von mindestens 1500 Touren in der Minute rotiren, so wird die mittelst eines Trichters dem Desintegrator in der Mitte zugeführte Cellulose in Folge der Centrifugalkraft durch die Eisenstäbchen geschleudert und feinst zertheilt.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 45 46

Referate

(zu No. 3; ausgegeben am 27. Februar 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber das Atomgewicht des Palladiums, von St. Joly und E. Leidié (*Compt. rend.* 116, 146—148). Durch Wägung des aus $PdCl_2 . 2KCl$[1]) elektrolytisch abgeschiedenen Palladiums haben Verf. das Atomgewicht des Metalls zu 105.438 ($H = 1$, $O = 15.96$, $Cl = 35.57$, $KCl = 74.40$) gefunden. Nahezu dieselbe Zahl, nämlich 105.459, haben Bailey und Lamb (*diese Berichte* 25, Ref. 765) beobachtet. Gabriel.

Primäre Lagerstätte des Platins im Ural, von A. Inostranzeff (*Compt. rend.* 116, 155—156). Im Muttergestein des Berges Solovieff fand sich eingesprengt eine Masse von 0.35 m Durchmesser, welche aus Chromeisen, Serpentin und etwas Dolomit bestand und kleine, mit der Lupe wahrnehmbare Körner von Platin (0.0107 pCt.) enthielt. Das Muttergestein des Berges bestand aus eckigen Olivinkörnern, die in hellgrünem Serpentin eingebettet und von Chromeisenkörnchen stark durchsetzt waren. — Im Anschluss hieran erinnert Daubrée (S. 156) an eine ähnliche Beobachtung, die er im Jahre 1875 (*Compt. rend.* 80, 719) gemacht hat. Gabriel.

Ueber ein saures Kaliumplatonitrit, von M. Vèzes (*Compt. rend.* 116, 99—102). Wenn man eine schwach angesäuerte Kaliumplatonitritsalzlösung einengt, so scheiden sich dunkelrothe, aus feinen Nadeln bestehende Krusten ab, welche sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen und die Formel $Pt_3O(NO_2)_6K_2H_4 + 3H_2O$ besitzen, also Nilsons triplatooctonitrosylsaurem Kalium $Pt_3O(NO_2)_8K_4 + 2aq$ (*diese Berichte* 10, 934) nahe stehen und als saures Kaliumtriplatohexanitrit zu bezeichnen sind. Um die Lösung des Salzes (1 Mol.) zu neutralisiren, werden unter Anwendung von Phtaleïn 4 Mol. KOH, dagegen unter Benutzung von Lakmus nur 1 Mol. KOH verbraucht. Gabriel.

Ueber das Moleculargewicht und das Brechungsvermögen des Wasserstoffsuperoxyds, von G. Carrara (*Gazz. Chim.* 22, 2, 341—349).

[1]) Bei 100° im Vacuum getrocknet.

Ueber den Einfluss der elektrolytischen Dissociation auf die Zersetzung des Ammoniumnitrits in wässriger Lösung, von Angeli und G. Boeris (*Gazz. Chim.* 22, 2, 349—351).

Ueber das kryoskopische Verhalten der wässrigen Lösungen des violetten und des grünen Chromchlorids, von G. Marchetti (*Gazz. Chim.* 22, 2, 375—379). Ueber die vorstehenden Arbeiten ist in *diesen Berichten* bereits aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei* referirt worden. (25, Ref. 901, 935, 719.)

Foerster.

Ueber die Dampftensionen der Lösungen von Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff, von G. Guglielmo (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1892, II. Sem. 210—216). Aus den relativen Dampfdruckerniedrigungen, welche Lösungen von Schwefel und von Phosphor in Schwefelkohlenstoff aufwiesen, und welche für genügend verdünnte Schwefellösungen sich als constant ergaben, liess sich berechnen, dass in den untersuchten Lösungen das Molekül des Schwefels aus 8 oder 9 Atomen, das des Phosphors aus 4 Atomen auch bei 0° besteht. Die letztere Angabe wird dabei aber nur mit Vorbehalt mitgetheilt. Die Messungen wurden in der Weise ausgeführt, dass in besonderen Apparaten der Dampfdruck von reinem Schwefelkohlenstoff mit demjenigen der zu untersuchenden Lösung sowohl bei 0° wie bei 10—14° unmittelbar verglichen wurde. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung, welche im Original an der Hand einer Figur ausführlich dargelegt sind, lassen sich in kurzem Auszuge nicht gut zusammenfassen.

Foerster.

Experimentaluntersuchungen über die Lösungsgeschwindigkeit, von C. E. Carborelli (*Sonderabdr. aus Atti d. Soc. Ligustica di Scienze nat.* 3). Eine Reihe von zumeist unorganischen, in Wasser löslichen Salzen — $KAl(SO_4)_2$, $KCr(SO_4)_2$, $Na_2B_4O_7$, K_4FeCy_6, K_2CrO_4, $CuSO_4$, $Na_2S_2O_7$, $KNaC_4H_4O_6$, $C_4H_6O_6$, K_2SO_4 — wurde in der Weise auf ihre Lösungsgeschwindigkeit untersucht, dass man über einen Krystall von ihnen, dessen sämmtliche Flächen mit Ausnahme einer einzigen, genau gemessenen, mit Paraffin überzogen waren, Wasser mit bestimmter Geschwindigkeit fliessen liess. Es zeigte sich, soweit die bisher nur als vorläufige anzusehenden Versuche ersehen lassen, dass innerhalb gewisser Grenzen der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers die Löslichkeit der Krystalle sich nicht änderte; bei weiter gesteigerter Geschwindigkeit des Wassers nahm der von der Flächeneinheit der Krystalle in der Zeiteinheit erlittene Gewichtsverlust zu.

Foerster.

Ueber den Werth und die Aenderungen der chemischen Valenzen, von C. E. Carborelli (*Sonderabdr. aus Atti d. Soc. Ligustica di Scienze nat.* 3). Der Verf. stellt die Ansicht auf, dass jedes Element die für dasselbe charakteristische Neigung hat, besondere

Atomgruppirungen zu bilden, in denen eine bestimmte Zahl von Atomen vorhanden ist. Diese Zahl ist die gleiche für alle Elemente, welche derselben Gruppe des Mendelejeff'schen Systems angehören; sie ist für die Metalle gleich eins, für die Metalloïde grösser als eins. Verbindungen entstehen nun im Allgemeinen, indem in diesen charakterischen Atomcomplexen der metalloïden Elemente die einzelnen Atome durch die gleiche Zahl irgend welcher fremden Atome ersetzt werden. Ausser diesen Substitutionsvorgängen kommen noch Additionsreaktionen in Betracht, indem mehrere Atomcomplexe sich mit einander vereinigen können. Es ist nicht recht ersichtlich, welchen Vortheil diese Anschauungsweise gegenüber der üblichen Valenztheorie bieten soll, zumal sie einerseits nicht ohne grosse Willkürlichkeit durchzuführen ist, wie das die Darlegungen des Verf. wiederholt zeigen, sie andererseits aber der Structur der Verbindungen keinerlei Rechnung trägt. Foerster.

Ueber die Erstarrungspunktserniedrigungen von Cadmium, Wismuth und Blei, wenn sie mit anderen Metallen legirt sind, von C. T. Heycock und F. H. Neville (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 145 und *Journ. Chem. Soc.* 1892, 888). Die Ergebnisse der vorliegenden sowie früherer Untersuchungen der Verf. (vergl. *diese Berichte* **23**, Ref. 376, **24**, Ref. 693) sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt:

Gelöstes Metall	Lösungsmittel				
	Natrium	Cadmium	Zinn	Blei	Wismuth
A.	—	4.5	3.0	6.5	2.08
Lithium	1.2	—	—	—	—
Natrium	—	4.5	2.8	1.2	2.0
Magnesium	—	—	2.8	4.6	—
Aluminium	—	—	1.3	—	—
Kalium	3.6	—	—	—	—
Calcium	—	—	2.4	—	—
Nickel	—	—	2.9	—	—
Kupfer	—	3.6	2.9	6.3	1.2
Zink	—	2.7	2.6	5.1	1.5
Arsen	—	4.7	—	5.9	0.8
Silber	—	+ 10.3	2.9	6.0	2.0
Palladium	—	2.2	2.8	6.5	2.0
Cadmium	3.4	—	2.4	4.1	2.0
Indium	3.6	—	1.9	—	—
Zinn	—	4.6	—	—	—
Antimon	—	4.6	+ 2.4	3.9	+ 3.0
Gold	4.5	1.6	2.9	6.4	2.1
Platin	—	4.5	—	6.4	2.1
Quecksilber	4.5	2.7	2.4	3.4	2.2
Thallium	4.2	4.5	2.9	Keine Wirkung	2.0
Blei	—	4.4	2.8	—	2.1
Wismuth	—	4.5	2.4	3.0	—

Die Zahlen bedeuten die Erniedrigung des Erstarrungspunktes für eine Lösung von 1 Atom eines Metalles in 100 Atomen des anderen als Lösungsmittel dienenden Metalles; in der Horizontalreihe A stehen die nach der Formel van 't Hoff's aus den Schmelzwärmen berechneten Depressionsconstanten. Es zeigt sich, dass zumeist die Atomdepressionen diesen theoretischen Werthen gleich sind oder naheliegen; von Bedeutung ist, dass sie niemals grösser gefunden wurden, wodurch eine nicht unwichtige Stütze für die van 't Hoff'sche Lösungstheorie beigebracht wird. Da, wo die gefundenen Werthe kleiner sind als die theoretischen, lässt sich in der Mehrzahl der Fälle mit genügender Wahrscheinlichkeit darthun, dass es sich um Fälle fester Lösungen handelt (vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 373 und 25, Ref. 884). Hierhin gehören auch die in vorstehender Uebersicht mit einem + bezeichneten Fälle, in denen statt einer Erniedrigung des Erstarrungspunktes ein Ansteigen desselben stattfindet, sowie der für die Lösung von Thallium in Blei beobachtete Fall, dass durch Legirung von Blei mit Thallium keine Aenderung des Erstarrungspunktes des Bleies erfolgt; der Erstarrungspunkt der sich ausscheidenden Legirung ist gleich demjenigen von reinem Blei. Bei verdünnten Metalllösungen war die Concentration ohne Einfluss auf die Atomdepression des Erstarrungspunktes; bei etwas höherer Concentration aber nahm diese Atomdepression meistens ab, es ist nämlich hier die für unendlich verdünnte Lösungen gültige van 't Hoff'sche Formel $\delta\theta = \varkappa n \theta^2$ richtiger durch die Formel $\delta\theta = \varkappa n \theta\ (\theta - \delta\theta)$ zu ersetzen, welche sich den beobachteten Thatsachen sehr gut anschliesst. In einigen seltenen Fällen — Gold in Cadmium oder in Zinn, Quecksilber in Cadmium — findet mit der Zunahme der Concentration der Lösungen eine Erhöhung der Atomdepression statt. In manchen Fällen, so z. B. in den eben genannten, sind die Verf. zu der Ansicht gelangt, dass das im Metall gelöste fremde Metall in dieser Lösung nicht für sich und in getrennten Atomen vorhanden sei, sondern dass es mit dem Lösungsmittel Verbindungen bildet, deren Moleküle in der Lösung enthalten sind. Foerster.

Ueber die Isolirung einer Verbindung von Gold und Cadmium, von C. T. Heycock und F. H. Neville (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 146 und *Journ. Chem. Soc.* 1892, 906—908). Legirt man Gold mit überschüssigem Cadmium im Vacuum und erhitzt die entstandene Legirung ebenfalls im Vacuum so lange noch Cadmium abdestillirt, so hinterbleibt eine silberweisse Legirung von der Zusammensetzung Au Cd, welche von kalter Salpetersäure kaum angegriffen wird. Die Isolirung einer solchen Verbindung ist von Interesse, insofern dadurch eine Bestätigung für die Vermuthung der Verf. erbracht wird, dass in Goldcadmiumlegirungen oder solchen, welche gleichzeitig Gold und Cadmium in Zinn aufgelöst enthalten,

Verbindungen von Gold mit Cadmium vorhanden seien (vergl. das vorhergehende Referat). Foerster.

Ein rasches Verfahren zur Darstellung der Chloride des Siliciums, Aluminiums in grösseren Mengen, von H. N. Warren (*Chem. News* 66, 113). In einer Thonretorte werden Stücke von Siliciumeisen (mit etwa 15 pCt. Si) zum Glühen erhitzt und ein Strom trockenes Chlorgas eingeleitet. Der Hals der Retorte ist mit zwei Vorlagen versehen, deren erste das Eisenchlorid zurückhält, während in der zweiten abgekühlten das Chlorsilicium sich condensirt. Wendet man statt Chlor einen Strom Chlorwasserstoff an, so erhält man Eisenchlorür und Siliciumchloroform. In entsprechender Weise erhält man aus Aluminiumeisen Aluminiumchlorid. Zur Reinigung desselben mischt man das Product mit Eisenfeile und rectificirt. Schertel.

Ueber das Leuchten von Kohlenwasserstoffflammen, von V. B. Lewes (*Chem. News* 66, 99 — 101). Der Abscheidung des leuchtenden Kohlenstoffes im Inneren der Flamme geht stets die Bildung von Acetylen aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen voraus. Die Flamme ist am reichsten an Acetylen kurz unterhalb der hellest leuchtenden Stelle. Der Zerfall des Acetylens in Kohlenstoff und Wasserstoff findet bei 1200 — 1300° statt; die Zersetzungstemperatur liegt um so höher, je ärmer an Acetylen das Gas ist. Daher erklärt sich die entleuchtende Wirkung der Abkühlung und der Zumischung indifferenter Gase. Auch Methan liefert in hohen Temperaturen Acetylen. Leitet man mit Wasserstoff gemengte Benzoldämpfe durch eine auf 1200—1300° erhitzte Röhre, so tritt ebenfalls Acetylen auf, welches dann jäh in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfällt. Die äussere Flammenhülle enthält vorzugsweise ein Gemisch von Luft mit Wasserstoff und Methan; nach Innen nehmen die schweren Kohlenwasserstoffe zu (von 3.56 auf 4.53 pCt.). Nach den Analysen verschiedener Forscher wächst der Gehalt an Kohlenoxyd in der äusseren Flamme, je mehr man zur leuchtenden Zone emporsteigt, auch der Wasserstoff vermindert sich nicht trotz reichlicher Bildung von Wasserdampf. Smithell nimmt deshalb an, dass der Kohlenstoff der Flammengase zuerst zu Kohlenoxyd verbrenne und der Wasserstoff frei werde. Verf. liess mit Wasserdampf gesättigtes Methan durch eine auf 1000° erhitzte Röhre streichen. Aus der Röhre trat ein Gemenge von Wasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd, so dass eine Umsetzung zwischen Wasserdampf und Methan angenommen werden müsste. Es ist nicht angegeben, aus welchem Material die Röhre bestand und womit sie erhitzt wurde). Schertel.

Die Vertheilung des Calciums und Magnesiums in der Natur und einige Reactionen ihrer Salze, von N. Ljubawin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892, 1, 389 — 423). An der Hand eines

ungeheuren, den letzten 30 Jahrgängen der Jahresberichte für Chemie entnommenen Materials (1583 Gesteinsanalysen, 729 Wasseranalysen u. s. w.), bespricht der Verf. die relative Vertheilung des Calciums und Magnesiums in der festen und flüssigen Erdrinde, im pflanzlichen und thierischen Organismus. Die feste Rinde unserer Erde enthält vorwiegend Calcium, während in den Meteoriten, dank ihres Olivingehalts, das Magnesium prävalirt. Im Flusswasser überwiegt das Calcium, während das Wasser des Meeres, der meisten Mineralquellen, sowie einiger asiatischer Landseen vorherrschend Magnesium enthält. Die Pflanzen enthalten durchschnittlich mehr Calcium als Magnesium; in einigen maritimen Pflanzen, ferner Theilen der Zuckerrübe und Kartoffel, sowie in den Körnern der Getreidearten überwiegt jedoch das Magnesium. Im Thierreich ist wiederum das Calcium das vorherrschende Element. Die Einzelheiten aufzuzählen, würde hier zu weit führen. Es schliessen sich hieran Versuche über die Löslichkeit von Magnesiumcarbonat und Calciumcarbonat in Wasser und über die Einwirkung von Magnesiumchloridlösungen auf Calciumcarbonat, sowie von Calciumchloridlösungen auf Magnesiumcarbonat und Aehnliches. Gefälltes Magnesiumcarbonat $MgCO_3 + 3 H_2O$ wurde bei 26° mit Wasser behandelt; das Filtrat enthielt 0.0812 pCt. MgO. Magnesit löst sich bedeutend schwerer; gefunden wurden im Filtrat 0.0027 pCt. MgO. Die Lösung von gefälltem Calciumcarbonat enthielt 0.0005 pCt. CaO. Gegenwart von Chlornatrium steigert infolge doppelter Umsetzung die Löslichkeit der beiden Carbonate bedeutend. Behandelt man gefällten oder natürlichen kohlensauren Kalk mit Chlormagnesiumlösung, so tritt bei mittlerer Temperatur fast gar keine Umsetzung ein, während sich kohlensaure Magnesia (oder Magnesit) und Calciumchloridlösung, je nach der Concentration der Lösung in kürzerer oder längerer Zeit, vollständig in $MgCl_2$ und $CaCO_3$ umsetzen

Grosset.

Organische Chemie.

Verbindungen des Chinolins mit Silbersalzen, von Raoul Varet (*Compt. rend.* 116, 60 – 62). Verf. beschreibt die krystallisirten Doppelsalze $2 C_9H_7N.AgCN$, $C_9H_7N.AgCl$, $C_9H_7N.AgBr$ und $C_9H_7N.AgJ$; sie werden durch Einwirkung von Chinolin auf die betreffenden Silbersalze bereitet und sind beständiger als die entsprechenden Pyridinverbindungen (vergl. Varet, *diese Berichte* 24 303 c, 357 c).

Gabriel.

Symmetrischer Dipropylharnstoff und Dipropylthioharnstoff, von F. Chancel (*Compt. rend.* 116, 62—63). *s*-Dipropylharnstoff, aus Propylisocyanat und wässrigem Propylamin, schmilzt bei 104° und kocht bei 255°. *s*-Dipropylthioharnstoff, aus Schwefelkohlenstoff und Propylamin, schmilzt bei 68°. Gabriel.

Beitrag zur Kenntniss des Verhaltens der Camphersäure, von A. Haller (*Compt. rend.* 116, 121—123). Analog der Phtalsäure und Bernsteinsäure (*diese Berichte* 25, Ref. 724) verhält sich Camphersäure gegen Phenylcyanat: bei 150° werden nämlich Camphersäureanhydrid und Diphenylharnstoff gebildet, welche sich bei 200° in Kohlensäure und Camphersäuredianilid, $C_8H_{14}(CONHC_6H_5)_2$ umsetzen. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 221 bis 222° und geht durch alkoholisches Kali in Campheranilsäure (quadratische Octaëder vom Schmp. 196°) über, welche mit der von Laurent aus Camphersäureanhydrid und Anilin bereiteten Camphernilsäure (Nadeln vom Schmp. 209°) isomer ist. — Camphersäuredi-*o*-toluid (Schmp. 218°) wird aus Ditolylharnstoff und Camphersäureanhydrid bei 220° gewonnen. — Tetraphenylharnstoff wirkt bei 220—250° auf das Anhydrid nicht ein. — Aus Benzoësäure [bezw. *o*-Toluylsäure] und Phenylcyanat werden Benzoësäure- [*o*-Toluylsäure-)anhydrid, Diphenylharnstoff und Benzoylanilid (Toluylanilid, Schmp. 123—124°) erhalten. Gabriel.

Einwirkung der Alkalimetallalkoholate auf Camphersäureanhydrid und andere Anhydride, von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 116, 148—151). Durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Camphersäureanhydrid entstehen, wie Verf. bereits im April 1892 (*Bull. soc. chim.*) angezeigt hat und jetzt im Hinblick auf eine Notiz von James Walker (*Journ. Chem. Soc.* 1892, 1088) ausführlicher mittheilt, saure Orthoester der Camphersäure; dabei bilden sich zunächst durch einfache Anlagerung von Natriumalkylat Metallverbindungen, welche nach Friedel's Anschauungen (*diese Berichte* 25, Ref. 106), den Complex = C (ONa). COOR enthalten. Der Orthoäthylester siedet bei 200—210° und 22 mm Druck (indem er grossentheils in das Anhydrid zurückgeht). Der entsprechende Methylester schmilzt bei 77°, der entsprechende Amylester kocht unter vermindertem Druck oberhalb 250°. — Dagegen werden Phtalsäure- und Bernsteinsäureanhydrid durch Natriumäthylat in neutrales phtal- und bernsteinsaures Natrium, Lactid in das Dinatriumsalz der Milchsäure und Cumarin in Natriumcumarin verwandelt. Gabriel.

Ueber den Zerfall des Chloroforms bei Anwesenheit von Jod, von A. Besson (*Compt. rend.* 116, 102—103). Wenn man Chloroform, welches mit 1 pCt. Jod versetzt ist, in Dampfform über schwach glühenden Bimstein oder platinirten Bimstein leitet, so erhält man neben unverändertem Chloroform ein Product, welches 35 pCt.

(d. h. 20 pCt. des angewandten Chloroforms) C_2Cl_4, 20 pCt. C_2Cl_6, 15 pCt. CCl_4, 10 pCt. C_6Cl_6 und 8 pCt. C_4Cl_6 enthält; der Rest besteht u. A. aus Jodverbindungen und etwas C_2HCl_5. Diese Ausbeuten sind schwankend und variiren mit der Temperatur. Die Verbindung C_4Cl_6 siedet bei 210° unter geringer Zersetzung und Gelbfärbung, riecht unangenehm aromatisch und erstarrt nicht bei — 35°. Gabriel.

Einige Aether des Homobrenzcatechins, $C_6H_3(CH_3)\underset{(1)}{OH}\underset{(3)}{OH}\underset{(4)}{}$, beschreibt H. Cousin (*Compt. rend.* 116, 104—106) wie folgt: Monomethyläther Sdp. 217—220°, $d_{0°} = 1.1106$; Dimethyläther Sdp. 215—218°, $d_{0°} = 1.06881$; Monoäthyläther Sdp. 226—227°, $d_{0°} = 1.0928$; Diäthyläther Sdp. 228°, $d_{0°} = 1.0303$; die beiden letzteren sieden unter theilweisem Zerfall; Methyläthyläther Sdp. 223—224°, $d_{0°} = 1.032$; Diacetyläther siedet bei 263—264° unter partieller Zersetzung. Gabriel.

Ueber die Hydrirung des 1-Phenyl-3, 5-dimethylpyrazols, von G. Marchetti (*Gazz. chim.* 22, 2, 351—359).

Ueber einige neue Pyrazolverbindungen, von G. Marchetti (*Gazz. chim.* 22, 2, 359—367).

Ueber die Hydrirung des 1-Phenyl-4-methyl-5-äthylpyrazols und des 1-Phenyl-3, 5-dimethylpyrazols, von G. Marchetti (*Gazz. chim.* 22, 2, 368—375).

Die Ergebnisse der vorstehenden Arbeiten wurden schon in den *Atti d. R. Acc. d. Lincei* zusammengestellt und danach in *diesen Berichten* referirt (25, Ref. 430, 744 u. 163). Foerster.

Phenylanilcyanamid und β-Diphenylsemithiocarbazid, von D. Tivoli (*Gazz. chim.* 22, 2, 379—386). Aehnlich dem Anilcyanamid (*diese Berichte* 25, Ref. 467) entsteht aus unsymmetrischem Diphenylhydrazin das Phenylanilcyanamid, $(C_6H_5)_2NNHCN$. Dasselbe kann aus Aether krystallisirt werden und schmilzt bei 97°; beim Liegen an der Luft erleidet der Körper Zersetzung. Das Chlorhydrat wird durch Salzsäuregas aus der ätherischen Lösung der Base in feinen Nädelchen vom Schmp. 162° gefällt und wird durch Wasser in die freie Base und Salzsäure zerlegt; die Bildung eines Semicarbazids findet dabei nicht statt. Das Pikrat schiesst aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol in prächtig granatrothen Krystallen an, welche bei 172° unter Zersetzung schmelzen. Behandelt man salzsaures Phenylanilcyanamid in alkoholischer Lösung unter guter Abkühlung mit Schwefelammonium, so entsteht β-Diphenylsemithiocarbazid vom Schmp. 202°. Ueber das symmetrisch constituirte α-Diphenylsemithiocarbazid vergl. E. Fischer, *Lieb. Ann.* 190, 122. Foerster.

Ueber die Herstellung des Zinkäthyls, von M. Fileti und Contalupo (*Gazz. chim.* 22, 2, 387—388). Die Verf. beobach-

teten, dass sich Zinkspähne und Aethyljodid bei gewöhnlicher Temperatur leicht und vollkommen zu Aethylzinkjodid, C_2H_5ZnJ, verbinden, falls eine bestimmte kleine Menge Zinkäthyl zugegen ist. Um Zinkäthyl in grösserer Menge herzustellen, verfuhren sie so, dass sie in eine Reihe von trockenen, mit Kohlensäure gefüllten Kolben 80 g Zinkspähne und 100 g getrocknetes Jodäthyl nebst etwas Zinkäthyl brachten und das Ganze verschlossen eine Woche lang sich selbst überliessen. Es erscheint das Aethylzinkjodid in grossen Krystallen, welche nur noch im Kohlensäurestrom destillirt zu werden brauchen, um fast die theoretische Ausbeute an Zinkäthyl zu geben: aus 100 g C_2H_5J wurden 36—38 g $(C_2H_5)_2Zn$ erhalten. Bei einer Operation, bei welcher 2 g Zinkäthyl hinzugefügt wurden, war die Bildung des Aethylzinkjodids schon nach 48 Stunden vollendet. Foerster.

Derivate der Homoterephtalsäure, von M. Fileti und E. Cairola (*Gazz. chim.* 22, 2, 389—394). Homoterephtalsäure (*diese Berichte* 24, Ref. 211), geht, wenn man sie bei 60—70° mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.52 nitrirt, in Mononitrohomoterephtalsäure, $C_6H_3.\overset{1}{C}OOH.\overset{3}{N}O_2.CH_2\overset{4}{C}OOH$, über, welche aus Wasser in gelben Tafeln vom Schmp. 222—223° krystallisirt erhalten wurde. Ihr Methylester bildet farblose Blättchen vom Schmp. 75—77°; seine alkoholische Lösung färbt sich durch starkes, wässriges Ammoniak schön violett. Dass die Nitrogruppe in der Säure die oben angegebene Stellung einnimmt, folgte zunächst daraus, dass sie bei 7stündigem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120° Metanitroparatoluylsäure (Schmp. 189°) giebt, deren Amid aus heissem Wasser in strohgelben Nadeln vom Schmp. 165—166° krystallisirt. Ferner geht die durch Reduction der Nitrohomoterephtalsäure mittels Schwefelammonium entstehende Amidosäure alsbald in ihr Lactam, die Oxindolcarbonsäure, $COOH.C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH_2\\NH\end{smallmatrix}>CO$, über, welche aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol, worin sie noch am leichtesten löslich ist, in gelben Krystallen vom Schmp. 313° erhalten wurde. Ihr Ammoniumsalz ist in ammoniakalischem Wasser ziemlich schwer löslich und enthält 2 Mol. Wasser; das Baryumsalz (mit $3^1/_2$ Mol. Wasser) bildet gelbbraune Krystalle und giebt bei der Destillation mit Zinkstaub Indol. Foerster.

Ueber die Stereoisomeren der Isopropylphenylglykolsäure, von M. Fileti (*Gazz. chim.* 22, 2, 395—408). Die Isopropylphenylglykolsäure (vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 209) enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom; die synthetisch gewonnene Säure ist eine racemische Verbindung und lässt sich mit Hülfe ihrer Chinin- und Cinchoninsalze in ihre optisch activen Componenten spalten. Zu diesem Zwecke löst man äquivalente Mengen von der Säure und von

Chinin in siedendem Alkohol und lässt nach Zusatz von warmem Wasser krystallisiren; durch systematische fractionirte Krystallisation scheidet man ein schwerer lösliches Salz vom Schmp. 204—205° ab, welches der lävogyren Säure angehört. Aus den leichter löslichen Fractionen des Chininsalzes setzt man die Säure in Freiheit und verbindet diese nun in heisser wässriger Lösung mit Cinchonin; beim Erkalten scheiden sich glänzende Krystallnadeln aus, welche nach wenigen Krystallisationen rein sind (Schmp. 201°) und der dextrogyren Säure angehören. Wiederholt man mit den in den Mutterlaugen verbleibenden Substanzmengen diese Operationen, so gelingt es, die inactive Säure ziemlich vollständig in gleiche Theile der *d*- und *l*-Säure zu zerlegen. Dieselben schmelzen beide bei 153—154°, während der Schmelzpunkt der inactiven Säure bei 156—157° liegt; in Alkohol sind beide active Säuren gleich löslich, jedoch über doppelt so löslich als die inactive Säure, sodass die letztere unter Temperaturerhöhung sich alsbald ausscheidet, wenn man gleiche Mengen der gesättigten Lösungen der activen Säuren mit einander vermischt. Für die *d*-Säure wurde in alkoholischer Lösung bei 17° $[\alpha]_D = + 134.9°$, für die *l*-Säure $[\alpha]_D = - 135.0°$ beobachtet. Das Chininsalz der *l*-Säure (Schmp. 204 bis 205°) zeigt $[\alpha]_D = - 118.4°$, dasjenige der *d*-Säure (Schmp. 192 bis 193°) $[\alpha]_D = - 79.4°$; das Cinchoninsalz der *d*-Säure (Schmp. 201°) zeigt $[\alpha]_D = + 136.8°$, das der *l*-Säure (Schmp. 167°) $[\alpha]_D = + 83.4°$; das letztere krystallisirt schwer und hat die Neigung, gummiartig sich auszuscheiden. Durch 40stündiges Erhitzen mit Wasser auf 180—200° gehen die activen Säuren in die racemische Verbindung wieder über; dasselbe geschieht, wenn man durch starke Salzsäure und unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung eine der activen Isopropylphenylglykolsäuren in Isopropylphenylchloressigsäure überführt. Dass hierbei nicht etwa das an das asymmetrische Kohlenstoffatom getretene Chlor die optische Activität verhindert, folgt daraus, dass aus der inactiven chlorirten Säure durch Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur die inactive Glykolsäure entsteht. Schliesslich zeigen Versuche mit Codeïn und überschüssiger inactiver Isopropylphenylglykolsäure, dass unter geeigneten Versuchsbedingungen das Codeïn die gleiche Neigung besitzt, sich mit beiden activen Säuren zu verbinden. Foerster.

Untersuchungen über das Trimethyltetrahydrochinolin, von A. Ferratini (*Gazz. chim.* 22, 2, 417—422). Das Jodmethylat des Trimethyltetrahydrochinolins (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 111) giebt bei der Destillation mit Kali Methylalkohol, und es wird Trimethyltetrahydrochinolin regenerirt. Es verhält sich also diese Base auch nach dieser Richtung ähnlich wie Tetrahydrochinolin und -chinaldin (vergl. *diese Berichte* 18, 2383 und 21, Ref. 15). Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird Trimethyltetrahydrochinolin in Dimethyltetrahydrochinolin $C_6H_4 . C_3(CH_3)_2(H_4)NH$ verwandelt;

das Nitronitrosamin dieser neuen Base krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Blättern vom Schmp. 154—155°. Foerster.

Untersuchungen über das Tetrahydroisochinolin, von A. Ferratini (*Gazz. chim.* 22, 2, 422—430). Tetrahydroisochinolin giebt mit Jodmethyl das Jodmethylat des Methyltetrahydroisochinolins, welches glänzende Blättchen vom Schmp. 189° bildet. Das entsprechende Chlorid ist zerfliesslich und giebt ein aus siedendem Wasser in Blättchen krystallisirendes Goldsalz vom Schmp. 184—185° und ein aus angesäuertem, heissem Wasser in Nädelchen anschiessendes Platinsalz, welches bei 228° unter Zersetzung schmilzt. Wird das Jodmethylat mit Kali destillirt, so geht eine flüssige, mit Wasserdämpfen flüchtige Base über, welche ein öliges, schwer krystallisirendes Goldsalz bildet und ein von dem Ausgangsmateriale verschiedenes Jodmethylat $C_{12}H_{18}NJ$ bildet. Dasselbe enthält also ein CH_2 mehr als das Jodmethylat des Methyltetrahydroisochinolins; es bildet gestreckte, rechtwinklige Tafeln, erweicht bei 191° und schmilzt bei 200—201°. In diesem Verhalten weicht also das Tetrahydroisochinolin vom Tetrahydrochinolin und dessen Homologen ab (vergl. das vorhergehende Referat). Foerster.

Ueber die Condensation des Ameisensäure- und des Bernsteinsäureäthers, von F. Anderlini und E. Bovisi (*Gazz. chim.* 22, 2, 439—442 und *Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1892, II. Sem., 253—255). Fügt man zu einer ätherischen Lösung von frisch bereitetem Natriumäthylat die nöthige Menge Ameisensäure- und Bernsteinsäureäther und überlässt das Ganze mehrere Tage sich selbst, so scheiden sich aus der gelb gewordenen Lösung Krystalle der Natriumverbindung des Succinylameisensäureäthers ab. Letzterer wird daraus durch Wasser zum grössten Theil in Freiheit gesetzt; die dabei entstehende alkalische Lösung wird angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung des gesammten rohen Aethers wird zur Reinigung zunächst mit wenig Pottasche entfärbt; auf Zusatz weiterer Pottasche bildet sich eine Verbindung dieses Salzes mit dem genannten Aether, welcher daraus leicht abgeschieden werden kann. Der Succinylameisensäureäther, $C_2H_5CO_2 . CO . CH_2CH_2CO_2C_2H_5$, ist eine unter 16 mm Druck bei 125—126° siedende Flüssigkeit, welche durch Eisenchlorid violett gefärbt und durch Hydroxylamin in ein öliges, diese Farbenreaction nicht mehr gebendes Product verwandelt wird. Foerster.

Ueber das Acetylnitrocarbazol, von G. Mazzara und A. Leonardi (*Gazz. chim.* 22, 2, 443—444). Nitrocarbazol wird, wenn man es 8 Stunden mit viel überschüssigem Essigsäureanhydrid im Rohr auf 200—220° erhitzt, in Acetylnitrocarbazol verwandelt. Dasselbe krystallisirt aus 90procentiger Essigsäure oder aus Benzol in braun oder gelbgefärbten Prismen oder Nadeln vom Schmp.

237—238° (corr.). Der gleiche Körper scheidet sich aus, wenn man Acetylcarbazol, in Eisessig gelöst, mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.46) auf etwa 80° erwärmt. Foerster.

Ueber die Oxydationsproducte der Santononsäuren: Diparaxylyl und Diphenyl, von G. Grassi-Cristaldi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1892, II. Sem. 255—257). In der vorliegenden Notiz wird vorläufig mitgetheilt, dass durch Oxydation der Santononsäure und der Isosantononsäure (*diese Berichte* 25, Ref. 938) Diparadimethylphtalsäure entsteht. Dies wird daraus geschlossen, dass als weitere Umsetzungsproducte dieser Säure Diphenyl und Diparaxylyl aufgefunden worden. Foerster.

Ueber die Cyanacetylamine und neue Oxamsäuren, von J. Guareschi (Sonderabdr. aus *Atti d. R. Acc. d. Scienze di Torino*, vol. 27). Cyanacetylamine (siehe *diese Berichte* 25, Ref. 326) werden durch gesättigte Permanganatlösung schon in der Kälte leicht oxydirt, indem unter Abspaltung von Blausäure die Gruppe $-CH_2CN$ in $-COOH$ verwandelt wird; es entstehen also auf diese Weise substituirte Oxamsäuren. Dieselben werden aus den oxydirten, alkalisch reagirenden Lösungen durch Säuren in Freiheit gesetzt und, falls es nöthig ist, mit Aether ausgeschüttelt und aus Wasser oder Aether umkrystallisirt. Aus Dicyanacetyläthylendiamin entsteht Aethylenoxamsäure $(CH_2NHCOCOOH)_2 + 2H_2O$, glänzende Prismen, welche ihr Krystallwasser bei 100° abgeben und dann bei 202—202.5° schmelzen. Aethylenoxamsäureäther wurde schon von Hofmann erhalten (*diese Berichte* 5, 240). Cyanacetylbenzylamin giebt Benzyloxamsäure, rechtwinklige, dünne Lamellen vom Schmp. 128—129°. Wird Cyanacetylpiperidin mit der gerade nöthigen Menge Permanganat oxydirt, so entsteht neben Oxamid hauptsächlich Piperidyloxamsäure; die Bildung von Oxamid unterbleibt, und die Ausbeute an der genannten Säure steigt bis zu 70 pCt. des angewandten Cyanacetylpiperidins, wenn man einen geringen Ueberschuss an Permanganat anwendet und gelinde erwärmt. Die Säure ist bereits von Wallach und Lehmann (*diese Berichte*, 20, 104c.) beschrieben; statt des von diesen Forschern angegebenen Schmelzpunktes 128—129° beobachtete der Verf. 130—131°. Oxydirt man Cyanacetylpiperidin mit überschüssigem Permanganat in der Wärme, so entsteht Oxalyl-δ-amidovaleriansäure, welche man mittels ihres Silbersalzes aus der oxydirten Lösung abscheidet. Die Säure krystallisirt mit $2H_2O$ in glänzenden Prismen, welche bei 64° schmelzen, bei 90—95° ihr Wasser verlieren und alsdann den Schmp. 119—120° zeigen; sie bildet zwei Silbersalze, von denen das saure Salz aus heissem Wasser in rechtwinkeligen Tafeln krystallisirt, wä
neutrale Salz ein in Wasser wenig lösliches krystallinisches Pulve
darstellt. Die Lösung des Ammoniumsalzes der Säure fällt Eisen-

chlorid und Bleiacetat, nicht aber Chlorbaryum und Kupferacetat. Beim Erhitzen auf 160—170° giebt die Säure H_2O, CO_2 und CO ab, und es bleibt ein Rückstand, welcher basische Eigenschaften besitzt. Die Bildung der Oxalyl-δ-amidovaleriansäure zeigt, dass sich das Oxalylpiperidin bei der Oxydation verhält wie Benzoylpiperidin (vergl. Schotten, *diese Berichte* 21, 2238). Im weiteren Verlauf der vorliegenden Untersuchung wurden die Cyanacetylverbindungen einiger secundärer Basen nach der früher (a. a. O.) beschriebenen Methode dargestellt und zu Oxamsäuren oxydirt. Cyanacetylmethylanilin entsteht bei 180° und krystallisirt aus Wasser und Alkohol in Tafeln vom Schmp. 86—87.5°. Methylphenyloxamsäure krystallisirt in Prismen + $1 H_2O$, welche bei 82—83.5°, wasserfrei bei 120° schmelzen; das in Wasser lösliche Baryumsalz bildet seidegläuzende Nadeln. Cyanacetyläthylanilin, Prismen vom Schmp. 50—51°, giebt Aethylphenyloxamsäure, welche mit $1 H_2O$ krystallisirt, Schmp. 60—60.5°, für die wasserfreie Säure 94—95°. Cyanacetylphenylamin bildet sich erst bei 220—230°, krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 153—154°. Diphenyloxamsäure schiesst aus wässrigem Aether in Nadeln mit $1 H_2O$ an. Dieselben schmelzen wasserfrei bei 141.5°. Neben dieser Säure entsteht bei der Oxydation von Cyanacetyldiphenylamin in untergeordneter Menge unsymmetrisches Diphenyloxamid, welches sich unmittelbar aus der noch alkalischen oxydirten Lösung bei einigem Stehen abscheidet und aus Wasser in Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 169—170° krystallisirt.

Foerster.

Ueber das Triphenylpiperazin, von L. Garzino (*Sonderabdruck aus Atti d. R. Acc. d. Scienze di Torino* 27). Wie bereits mitgetheilt (*diese Berichte* 24, Ref. 956) entsteht aus Phenacylbromid und Aethylendiphenyldiamin neben Diphenacyläthylendiphenyldiamin auch Triphenyltetrahydropyrazin, $C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2 — CH_2\\ CH=C.C_6H_5\end{matrix}>NC_6H_5$[1]), und letzteres ist das alleinige Product der Reaction, wenn bei derselben das Aethylendiphenyldiamin in mässigem Ueberschuss angewandt wird. Man mischt 35 g von letzterer Base (am besten erhalten durch Erhitzen von 1 Mol. Aethylenbromid mit 8 Mol. Anilin auf dem Wasserbade) mit 21 g Phenacylbromid und 17 g wasserfreiem Natriumacetat und erwärmt 15 Minuten im Wasserbade. Das rohe Reactionsproduct wird durch Verreiben mit Alkohol gereinigt, dann wiederholt in Benzol gelöst und mit Alkohol gefällt. Das Triphenyltetrahydropyrazin krystallisirt trimetrisch: a : b : c = 0.7657 : 1 : 1.8624. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird es in Aethylendiphenyldiamin und Acetophenon gespalten; durch Kochen mit Natrium und absolutem Alkohol aber geht es über in Triphenyl-

[1]) a. a. O. enthält diese Formel einen leicht ersichtlichen Druckfehler.

piperazin, welches aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt und durch Aufnehmen mit verdünnter Salzsäure, Fällen und Umkrystallisiren aus Spiritus in weissen Nädelchen vom Schmp. 101—102° mit einer Ausbeute von 30 pCt. erhalten wird. Die Lösungen der Base fluoresciren schwächer als diejenigen des Triphenyltetrahydropyrazins. Die reducirenden Eigenschaften des letzteren finden sich bei der neuen Base nicht mehr; hieraus und aus dem Umstande, dass sie mit Brom keine Additions- sondern eine Substitutionsverbindung giebt, folgt, dass die Base in der That ein Piperazinderivat ist. Ihr Platinsalz krystallisirt aus Alkohol und bildet gelbbraune, sehr kleine Nädelchen, welche sich bei 220° zersetzen; das Pikrat schmilzt bei 173—175°. Foerster.

Abkömmlinge des α-Naphtylacetylens und des β-Naphtylacetylens, von J. A. Leroy (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 644—649) (vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 964). Wird die Kupferverbindung des α-Naphtylacetylens in alkoholischem Ammoniak suspendirt und mit Luft geschüttelt, so erhält man Dinaphtyldiacetylen, $C_{10}H_7C{\equiv}C{-}C{\equiv}C_{10}H_7$, (*diese Berichte* 25, Ref. 108). — Naphtylpropiolsäure. α-Naphtylacetylen verbindet sich mit Natrium oder Kalium zu einem gelben Pulver, $C_{10}H_7C{\equiv}CNa$, aus welchem Wasser den Kohlenwasserstoff wieder herstellt. Behandelt man die Kaliumverbindung mit einem Strome trockener Kohlensäure, so erhält man das Kaliumsalz der Naphtylpropiolsäure, $C_{10}H_7C{\equiv}CCO_2K$. Die freie Säure krystallisirt in weissen seideglänzenden Nadeln, ist auch in heissem Wasser sehr schwer löslich, leichter dagegen in Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Aether. Bei 138—139° schmilzt sie mit Zersetzung, denn sie erstarrt nicht mehr bei der Abkühlung. Das Bariumsalz, $(C_{13}H_7O_2)_2Ba, H_2O$, bildet farblose Blättchen. Erhitzt man die Säure in geschlossenem Rohre auf 125°, so erhält man wieder α-Naphtylacetylen. Unter dem Einflusse von verdünnter Schwefelsäure verwandelt sich der Kohlenwasserstoff in α-Methylnaphtylketon. — Leitet man zu α-Aethylnaphtalin im Sonnenlichte Chlor, so wird dasselbe begierig aufgenommen. Ein Bichlorsubstitutionsproduct destillirt bei 185° unter 40 mm. Quecksilberdruck. Behandelt man dasselbe mit alkoholischem Kali bei 110°, so entsteht α-Naphtylacetylen, ein Beweis, dass das Chlor in die Seitenkette eingetreten ist. — Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β-Methylnaphtylketon. Beide Körper wirken unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Bildung des ungesättigten Chlorides, $C_{10}H_7CCl = CH_2$, auf einander ein. Dasselbe ist frisch bereitet farblos und schmilzt bei 52—53°. Wird es mit alkoholischem Kali behandelt, so entsteht β-Naphtylacetylen, ein farbloser, krystallischer Körper, welcher bei 36° schmilzt, mit 4 At. Brom zu einer gut krystallisirenden Verbindung (Schmp. 80°) sich vereinigt, eine weisse Silberverbindung liefert und unter Wasseraufnahme wieder zu β-Methylnaphtylketon wird. Schertel.

Untersuchungen über die Sulfonphtaleïne. II. Dioxybenzoylbenzolsulfonsäure und Sulfonfluorescein, von C. Blacksheer (*Amer. Chem. Journ.* 14, 455—473). Das Hauptproduct der Einwirkung von Resorcin auf das saure Ammoniumsalz der *o*-Sulfobenzoësäure ist nach Remsen und Linn (*diese Berichte* 22, 499c) das Ammoniumsalz der Dioxybenzoylbenzolsulfosäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO.C_6H_3(OH)_2 \\ SO_2ONH_4 \end{matrix}$. Das Studium der freien Säure und ihrer Derivate, welches die Entdecker nicht durchgeführt haben, ist vom Verf. aufgenommen worden. Zur Darstellung des Ammoniumsalzes lässt man Resorcin auf *o*-sulfobenzoësaures Ammonium bei 175—180° unter fortgesetztem Umrühren einwirken. Das Salz scheidet sich krystallisch aus und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten. In concentrirter Lösung mit Bleiglätte gekocht, wird es in basische Bleisalze verwandelt und aus diesen die freie Säure gewonnen. Dieselbe bildet scheinbar monokline Krystalle mit 3 Mol. Wasser. Durch Einwirkung der Säure auf Bleicarbonat erhält man das normale Bleisalz, $(C_{13}H_9SO_6)_2Pb . 7 H_2O$, in anscheinend rhomboëdrischen Formen. Das Silbersalz, $C_{13}H_9SO_6 . Ag . 2 H_2O$, bildet farblose, zu Strahlenbündel vereinigte Krystalle. Die Versuche, aus denselben mit Hülfe von Jodäthyl den Aether der Säure zu gewinnen, waren erfolglos. Phosphorpentachlorid vermag die Hydroxyle der Resorcingruppe in der Säure nicht durch Chlor zu ersetzen; es scheint sich bei der Reaction nur das Säurechlorid zu bilden. — Erwärmt man die Säure unter häufigem Umrühren mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure auf etwa 195°, so scheidet sich aus der sehr dunklen Lösung eine stark gefärbte, feste Masse aus. Nachdem man etwa 2 Stunden die Temperatur auf 190° erhalten, lässt man erkalten, verdünnt mit Wasser und filtrirt; aus dem stark fluorescirenden Filtrate wurde das Baryumsalz der *o*-Sulfobenzoësäure gewonnen. Die ausgeschiedene feste Substanz enthielt vermuthlich Sulfonfluorescein (siehe Remsen und Linn a. a. O.) und ein drittes in Kaliumhydroxyd unlösliches Reactionsproduct. Das Sulfonfluorescein wird in besserer Ausbeute erhalten, wenn man bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Dioxybenzoylbenzolsulfonsäure die Temperatur nur bis 160—180° steigen lässt.

Schertel.

Elektrolytische Synthese zweibasischer organischer Säuren, von Crum Brown und James Walker (*Chem. News* 66, 91). Elektrolysirt man eine concentrirte wässrige Lösung von Kaliumäthylmalonat zwischen Platinelektroden, so vollzieht sich folgende Reaction: $2(C_2H_5 . O . OC . CH_2 . COO) = C_2H_5 . O . OC . CH_2CH_2 . CO . O . C_2H_5 + 2 CO_2$; man erhält Bernsteinsäureäthylester. Ebenso gewinnt man aus Bernsteinsäure Adipinsäure, aus Adipinsäure Sebacinsäure, aus Sebacinsäure und Suberinsäure zwei neue Säuren: $(CH_2)_{12} . (CO_2H)_2$

und $(CH_2)_{16} . (CO_2H)_2$. In gleicher Weise verhalten sich Säuren mit Seitenketten; aus Methylmalonsäure entstehen zwei symmetrische Dimethylbernsteinsäuren. Unter den Producten der Elektrolyse finden sich auch Aether von ungesättigten Säuren, z. B. Acrylsäureäther aus Kaliumäthylsuccinat: $2 (C_2H_5 . O . OC . CH_2 . CH_2 . CO . O) = C_2H_5 O . OC . CH_2CH_2 . COOH + C_2H_5 . O . OC . CH . CH_2 + CO_2$. (Die Umsetzungsgleichung deckt sich in dieser Darstellung nicht mit dem Vorgange und erscheint unklar, weil bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes durch secundäre Wirkung Wasserstoff frei werden muss). Schertel.

Ueber den Theer aus Espenrinde, von N. Pharmakowsky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892, 1, 423 — 439). Der durch trockne Destillation der Rinde von populus tremula gewonnene Theer besass bei 17° das spec. Gew. 0.956 und zeigte stark saure Reaction: 1 kg Theer erforderte zur Neutralisation etwa 30 g K_2CO_3. Er enthielt 17 pCt. Phenole und ca. 2 pCt. Paraffin, ferner die niederen Fettsäuren bis zur Valeriansäure, Benzoësäure (etwa 0.5 pCt.), einen pyrrolartigen Körper etc. Der Rest bestand aus Kohlenwasserstoffen. Grosset.

Ueber die Hydrirung von Benzol, von N. Kishner (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892, 1, 451—454). Berthelot nimmt an, dass bei der Reduction von Benzol Zwischenproducte, C_6H_8 und C_6H_{10}, entstehen. Von Kishner wurde jedoch beim Erhitzen von 1 ccm Benzol mit 25 ccm Jodwasserstoffsäure (d = 1.96—1.98) auf 260—270°, abgesehen von Condensationsproducten, nur Hexahydrobenzol erhalten. Die Reduction des Hexahydrobenzols zu Hexan geht nur sehr schwierig von statten. Grosset.

Ueber die Oxydation von β-Chlorcrotonsäure mit Kaliumpermanganat, von J. Kondakow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892, 1, 508—513). Bei vollständiger Oxydation mit einer einprocentigen Kaliumpermanganatlösung liefern β-Chlorcrotonsäure und β-Chlorisocrotonsäure dieselben Producte, nämlich Essigsäure und Oxalsäure. Bei unvollständiger Oxydation entsteht aus beiden Säuren ein noch nicht näher untersuchter Aldehyd; Acetaldehyd bildet sich jedenfalls nicht. Verf. schliesst, dass die Versuche keine Entscheidung treffen lassen, ob die beiden Säuren geometrisch isomer sind, oder ob die Isocrotonsäure als Vinylessigsäure zu betrachten ist. Grosset.

Ueber die Einwirkung von Mineralsäuren auf Dimethylallen, von J. Kondakow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892, 1, 513 bis 515). Bei der Einwirkung von rauchender Chlorwasserstoffsäure auf Dimethylallen entstehen die beiden Chlorderivaate $(CH_3)_2CCl . CH : CH_2$ und $(CH_3)_2 . CCl . CH_2 . CH_2Cl$. Dieses letztere, das β-Dimethyl-Trimethylenchlorid (3-Methyl- 1, 3-Dichlorbutan) siedet nicht ganz unzersetzt bei 152—154°; beim Erwärmen mit Pott-

aschelösung geht es leicht in den entsprechenden Alkohol, das 3-Methyl-1, 3-Butandiol, $(CH_3)_2 . C(OH) . CH_2 . CH_2(OH)$ über; dieses siedet bei 202—203°; sein spec. Gew. = 0.9951 bei 0°, 0.9892 bei 20°. Bei der Oxydation mit einer einprocentigen Kaliumpermanganatlösung entstehen β-Oxyvaleriansäure und wenig Glyoxylsäure.

Grosset.

Ueber die Elaïdinreaction, von A. Lidow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892, 1, 515—524). Wie bekannt, liefern die nicht trocknenden Oele beim Behandeln mit salpetriger Säure harte Massen, indem das in ihnen enthaltene Oleïn sich in festes Elaidin verwandelt, während die trocknenden Oele scheinbar unverändert bleiben. Diese Unveränderlichkeit ist aber eben nur eine scheinbare, thatsächlich werden auch sie in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften alterirt. Das spec. Gew. erhöht sich bedeutend (bei Leinöl z. B. von 0.932 auf 0.971), ebenso wächst die Viskosität und die Verseifungszahl, es fällt die Hehner'sche Zahl und die Jodzahl. Ferner enthalten sämmtliche Oele nach der Behandlung mit salpetriger Säure Stickstoff, und zwar schwankte der Gehalt an N zwischen 1 und 2.5 pCt. Es erscheint wahrscheinlich, dass eine directe Addition der salpetrigen Säure an die ungesättigten Fettsäuren der Oele stattfindet. Durch Reductionsmittel werden die stickstoffhaltigen Säuren reducirt, dabei sind die Producte verschieden, je nachdem, welches Reductionsmittel angewandt wird. Die neuen Säuren enthalten ebenfalls noch Stickstoff, vermuthlich die Amidogruppe. Ein Versuch, analoge Verbindungen zu erhalten, durch Behandlung der freien Fettsäuren mit salpetriger Säure, führte zu keinem Resultat: Oleïnsäure blieb völlig unverändert.

Grosset.

Ueber die Löslichkeit des stearinsauren und palmitinsauren Bleies in Aether, von A. Lidow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892, 1, 524—526). Die Methode zur Bestimmung der Oleïnsäure in Gegenwart von Palmitinsäure und Stearinsäure durch Behandeln der Bleisalze mit absol. Aether erfordert eine Correction wegen der Löslichkeit des palmitinsauren und stearinsauren Bleies in Aether. Stearinsaures Blei schmilzt bei 125°; 50 ccm der Lösung in absol. Aether enthalten bei Zimmertemperatur 0.0074 g Salz. 50 ccm der Lösung von palmitinsaurem Blei enthalten bei Zimmertemperatur 0.0092 g Salz.

Grosset.

Physiologische Chemie.

Ueber Chloralose, ein Chloralderivat, und dessen physiologische und therapeutische Wirkungen, von Hanriot und Ch. Richet (*Compt. rend.* **116**, 63—65). Die aus Chloral und Glucose erhältliche, bei 186° schmelzende Verbindung $C_8H_{11}Cl_3O_6$, welche Hefter (*diese Berichte* **22**, 1050) aufgefunden hat und welche von den Verf. Chloralose genannt wird, hat zwei anscheinend entgegengesetzte physiologische Eigenschaften, insofern sie als Hepnoticum wirkt und die Reizbarkeit des Rückenmarks vermehrt. Gabriel.

Ueber die Fähigkeit des Blutes und der Organe, Pepton in Zucker zu verwandeln, von R. Lépine (*Compt. rend.* **116**, 123 bis 124). Wie Verf. früher (*Compt. rend.* 1892) gezeigt hat, geht Pepton, wenn man es mit etwa 100 Theilen Blut bei 56 – 58° stehen lässt, nach kurzer Zeit theilweise (zu etwa $^1/_{10}$) in Zucker über. Diese Umwandlung gelingt mit fibrinfreiem Blute, und sie gelingt auch unterhalb 60° und selbst um 0°, allerdings unvollständiger. — Vermischt man Blut mit mehreren Theilen 56—58° warmen Wassers, so ist nach etwa 1 Stunde mindestens 1 g Zucker aus 1 kg Blut entstanden; in kaltem oder lauem Wasser entsteht auch Zucker, doch wird in lauem Wasser die Zuckerbildung grösstentheils durch die Glykolyse ausgeglichen. Der Zuckerbildung aus Blut und Wasser geht wahrscheinlich eine Peptonbildung voran, da bekanntlich die Eiweisskörper durch laues Wasser peptonisirt werden, und da das hydrämische Blut wiederholt geschröpfter Thiere, welches bekanntlich peptonreich ist, auch ohne Wasserzusatz bei 56—58° Zucker liefert (in vitro). — Der wässrige Auszug gewisser Organe (z. B. Milz, Niere), welche keine merklichen Mengen Glykogen enthalten, hat gleichfalls die Fähigkeit, bei 56—58° Pepton in Zucker zu verwandeln, enthält also ein »peptosaccharificirendes« Ferment. Möglicherweise findet demnach entgegen der üblichen Annahme die Zuckerbildung nicht blos in der Leber sondern in vielen Organen statt. Gabriel.

Veränderungen des Blutdrucks durch die Toxine des Bacillus pyocyanicus, von Charrin und Teissier (*Compt. rend.* **116**, 151—154). Nach subcutaner Injection der genannten Toxine steigt der Blutdruck; die Steigerung ist proportional dem Alter der Cultur, der angewandten Menge und dem Gehalt der Nährbouillon an Eiweisskörpern, und tritt schärfer hervor, wenn in der Flüssigkeit das Protoplasma der Mikroben enthalten ist. Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss der Einwirkung von Phosphor und von arseniger Säure auf den thierischen Organismus, von T. Araki (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* **17**, 311—339). Krüger.

Ueber die Milchsäure im Blut und Harn, von T. Jrisawa (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 17, 340—352). Im Leichenblute von Menschen konnte stets Milchsäure nachgewiesen werden, häufig in einer Menge, welche den normalen Gehalt des Blutes weit übersteigt. Das Vorkommen von Milchsäure im Harn, der kurz vor dem Tode gelassen wurde, ist nicht selten; doch konnte auch bei reichlichem Gehalte des Blutes an Milchsäure dieselbe im Harn fehlen. Ferner wurde Milchsäure nachgewiesen in den Blutkörperchen des Rindes und Hundes, im frischen Aderlassblute vom Hunde und in frischem Empyemeiter. Bei künstlich erzeugter Anämie ist der Milchsäuregehalt des Blutes um so höher, je stärker der Sauerstoffmangel ist. — Aus der Leber und dem Pancreas vom Hunde konnte primäres Kaliumphosphat dargestellt werden; die Acidität der todtenstarren Organe ist wahrscheinlich auf die Anwesenheit dieses Phosphats zurückzuführen. Krüger.

Ueber das pflanzliche Amyloïd, von E. Winterstein (*Zeitschr. f. physiol. Chem.*) siehe *diese Berichte* 25, 1237. Krüger.

Zur Kenntniss der Muttersubstanzen des Holzgummis, von E. Winterstein (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 17, 381—390). Das für die Untersuchung angewandte Buchenholzmehl, welches vorher mit kaltem Wasser und Alkohol extrahirt, dann 12 Stunden bei 50° C. getrocknet war, enthielt 26.46 pCt. Xylan (Holzgummi). Der Xylangehalt wurde aus der Menge des nach der Methode von de Chalmot und Tollens ermittelten Furfurols berechnet. Nach 3stündigem Kochen mit 1¼procentiger Schwefelsäure enthielt das Buchenholzmehl noch 18.46 pCt., nach 3stündigem Kochen mit 5procentiger Schwefelsäure noch 10.16 pCt. Xylan. Nach 14tägiger Behandlung des Buchenholzmehls mit F. Schulze's Reagens (Salpetersäure und chlorsaures Kali) blieben noch 21.83 pCt. furfurolgebende Substanz in der restirenden Cellulose. Dieselbe konnte durch Natronlauge, selbst 10procentige, nur langsam und unvollständig extrahirt werden und gab bei der Hydrolyse Xylose; es war demnach noch Xylan vorhanden. Aehnliche Resultate wurden mit Cellulose aus Lupinensamen erhalten. Verf. schliesst daraus, dass das Xylan im Buchenholzmehl und in den Lupinensamen in 2 Modificationen vorkommt. Die eine wird beim Kochen mit Schwefelsäure und durch F. Schulze's Reagens zerstört, die andere nicht. Letztere steht in Bezug auf Löslichkeit und Resistenzfähigkeit der Cellulose sehr nahe. Krüger.

Ueber das Verhalten der Cellulose gegen verdünnte Säuren und verdünnte Alkalien, von E. Winterstein (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 17, 391—400). Bei der Untersuchung des Verhaltens von Cellulose verschiedener Herkunft (s. unten) gegenüber verdünnten Säuren und Alkalien kommt Verf. zu ähnlichen Resultaten, wie

sie von anderen Autoren bei Papiercellulose erhalten waren. Die Cellulose war in allen Fällen vor der Einwirkung der genannten Reagentien mit F. Schulze's Reagens behandelt worden; untersucht wurden die Cellulosen aus Tannenholz, Buchenholz, Weizenkleie, Rothklee, Lupinensamen und Kaffee. Nach 1stündigem Kochen mit $1^1/_4$procentiger Schwefelsäure betrug der Verlust der Cellulose 1,56—2,96 pCt.; durch Kochen mit 5procentiger Schwefelsäure gingen in Lösung 4.29 pCt. (bei Lupinschalen), 8.39 pCt. (bei Kaffee). Die Art der Behandlung der Cellulose ist von wesentlichem Einfluss auf ihre Widerstandsfähigkeit. Cellulose, welche 48 Stunden bei 105° getrocknet war, wird leichter von Säure angegriffen; ebenso Cellulose, welche vorher mit 5procentiger Natronlauge in Berührung gewesen war. Salpetersäure vom spec. Gew. 1.15 löste bei $^1/_2$stündiger Einwirkung bei 60° 3,43—6,99 pCt.; 5procentige Natronlauge löste bei 4tägiger Einwirkung in der Kälte 3.96 pCt. (Tannenholz), 17.38 pCt. (Buchenholz). Noch bedeutend stärker wirkt 10procentige Natronlauge; sie löst 31.01 pCt. (Buchenholz), 45.05 pCt. (Tannenholz).

Krüger.

Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Ammoniak, von V. Lehmann (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 17, 404—409). Beim Schütteln von Benzoylchlorid mit Ammoniak entsteht bei jeder Concentration des Ammoniaks Benzamid in reichlicher Menge. Die Menge desselben erreicht bei Anwendung von 1—10procentigem Ammoniak 84—86 pCt. der theoretischen Ausbeute. Natronlauge wirkt der Bildung des Benzamids entgegen. — Harnstoff und Kreatinin geben beim Schütteln mit Natronlauge und Benzoylchlorid keine Benzoylderivate.

Krüger.

Psyllostearylalkohol, ein neuer Fettalkohol im Thierreiche, von E. Edv. Sundwik (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 17, 425—430). Die auf Grauerlen, Alnus nicana, nistende Blattlaus (Psylla alni) scheidet aus Drüsen ein weisses Pulver aus; behufs dessen Untersuchung wurden die getrockneten Blattläuse nach Erschöpfung mit heissem Aether mehrmals mit heissem Chloroform extrahirt. Beim Erkalten scheidet sich ein in seidenglänzenden, verfilzten Nadeln krystallisirender Körper von den Eigenschaften eines Alkohols und der Zusammensetzung $C_{33}H_{66}O$ aus: Psyllostearylalkohol. Schmp. 95—96°. Derselbe ist leicht löslich in heissem Chloroform, Essigsäureanhydrid, schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Er giebt keine Cholesterinreactionen, wird durch Essigsäureanhydrid und Aetzkali, selbst beim Schmelzen nicht verändert. Beim Erhitzen mit 45,5procentiger Bromwasserstoffsäure auf 210—220° giebt er einen bei 85—87° schmelzenden Körper mit 14.50 pCt. Brom, der beim Behandeln mit Kalihydrat alles Brom wieder abgiebt.

Krüger.

Ueber einige Bestandtheile des Nervenmarkes und ihre Verbreitung in den Geweben des Thierkörpers, von A. Kossel und Fr. Freytag (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 17, 431—456). Nach Ansicht der Verf. giebt es mehrere Protagone[1]); als deren allgemeine Kennzeichen sind anzusehen:

1. Sie enthalten C, H, N, O, P, zum Theil auch S.
2. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefern sie Fettsäuren.
3. Beim Kochen mit verdünnten Säuren werden reducirende Kohlehydrate gebildet.
4. Bei der Einwirkung von Alkalien entstehen Cerebroside, die ihrerseits in Ammoniak, Zuckerarten und einen Atomcomplex zerfallen, der die Fettsäuren liefert.

Die Löslichkeit des Protagons in kaltem Aether wird durch Beimengung von Kephalin erhöht. Protagon färbt sich mit Osmiumsäure nicht, dagegen Lecithin und Kephalin. Das im wesentlichen nach der Methode von Liebreich, Blankenhorn und Hampel dargestellte Protagon enthielt:

66.25 pCt. C. 11.13 pCt. H. 3.25 pCt. N. 0.97 pCt. P. 0.51 pCt. S.

Sowohl das Cerebrin, als das Kerasin sind als Zersetzungsproducte des Protagons aufzufassen. Zur Darstellung desselben behandelt man in Methylalkohol gelöstes Protagon mit methylalkoholischer Barytlösung wenige Minuten auf dem Wasserbade; zertheilt den sofort entstehenden Niederschlag in Wasser und zersetzt ihn durch Kohlensäure. Der Rückstand wird mit abs. Alkohol bei 50° digerirt. Beim Erkalten scheidet sich nach wenigen Stunden hauptsächlich Cerebrin, nach mehreren Tagen Kerasin aus. Cerebrin ist ein kreideweisses Pulver, aus kleinen, häufig radiär gestreiften Knollen bestehend. In conc. Schwefelsäure langsam löslich, beim schwachen Erwärmen blutrothe Färbung; Schmp. 176°. Kerasin (Schmp. 156°) krystallisirt in feinen Nadeln.

Cerebrin: 68.99 pCt. C. 11.52 pCt. H. 2.25 pCt. N. 17.24 pCt. O.
Kerasin: 70.00 » C. 11.69 » H. 2.24 » N. 16.14 » O.

Die Bestimmung des Moleculargewichts mit Eisessig als Lösungsmittel ergab für Kerasin 945—1027. Die Barytverbindung des Cerebrins enthält 19.72 pCt. Baryum. Die Benzoylverbindung desselben ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Bromverbindung des Cerebrins, durch Behandeln desselben mit Brom in Benzol bei 35° und Verdunstenlassen der Lösung erhalten, enthält 16.45 pCt. Brom. Bromkerasin enthält 17.09 pCt. Brom; $[\alpha]_D = -12^0 48'$. Behandelt man Cerebrin und Kerasin mit Salpetersäure (3 Th. Wasser und 1 Th. conc. Salpetersäure) am Rückflusskühler, so zersetzen sie sich unter Abscheidung von Stearinsäure; Cerebrin liefert davon 67.67 bis

[1]) Ein allgemeines Kennzeichen ist, dass sie zum Theil S enthalten.

68.38 pCt, Kerasin 74.06—74.50 pCt. Im Cerebrin sind demnach auf 2 Atome Stickstoff 3 Mol. Stearinsäure enthalten. Für Cerebrin ist die Formel $C_{70}H_{140}N_2O_{13}$, für Kerasin $C_{70}H_{138}N_2O_{12}$ wahrscheinlich.

Aus pleuritischem Eiter konnten 2 weitere Cerebroside isolirt werden. Pyosin (Schmp. 238°); Pyogenin (Schmp. 221 bis 222°).

Pyosin: 64.34 pCt. C. 10.43 pCt. H. 2.64 pCt. N. 22.59 pCt. O.
Pyogenin: 62.62 » C. 10.45 » H. 2.47 » N. 24.46 » O.

Im Gehirn und in den Spermatozoen vom Stör konnte Cerebrin in geringer Menge nachgewiesen werden. Krüger.

Ueber die Constitution des Leucins, von E. Schulze und A. Likiernik (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 17, 513—535). Siehe *diese Berichte* 24, 669 und 25, 56.

Analytische Chemie.

Ueber die Reinigung des arsenhaltigen Zinkes, von H. Lescoeur (*Compt. rend.* 116, 58—60). Um ein für toxicologische Zwecke brauchbares Zink zu erhalten, schmilzt man käufliches Metall 1. mit Salpeter, wodurch Schwefel und Phosphor, 2. mit Chlorzink, wodurch Arsen und Antimon beseitigt werden. Gabriel.

Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeere. Reisen S. M. Schiff »Pola« in den Jahren 1890 und 1891, von Konrad Natterer (*Monatsh. f. Chem.* 13, 873—908). Verf. hat eine grosse Anzahl von Wasserproben und Grundproben analysirt und die Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt. Auf den beigegebenen Karten sind die Stellen, von denen die Proben stammen, verzeichnet (s. a. *diese Berichte* 24, 842c). Gabriel.

Phosphorescirendes Schwefelzink als photometrisches Urmaass, von Charles Henry (*Compt. rend.* 116, 98—99) empfohlen. Gabriel.

Ueber die Bestimmung des Phosphors in Stahl und Eisen, von Ad. Carnot (*Compt. rend.* 116, 106—108). Die betreffende Probe wird in Salpetersäure erwärmt und, wenn die Reaction vorüber, mit Vitriolöl versetzt und schliesslich auf 120—125° erhitzt. Nimmt man nun die Masse mit Wasser auf, so bleibt Kieselsäure, Kohle und ev. Mangansuperoxyd zurück. Das Filtrat wird durch Chromsäure von den löslichen, aus dem Kohlenstoffeisen entstandenen organischen Stoffen befreit und mit Molybdänsäurelösung gefällt. Die Fällung löst man in Ammoniak, filtrirt die kleinen Mengen ungelösten Eisenoxyds und Eisenphosphats ab, löst sie in Salpetersäure und fügt sie zu (A) (s. unten). Das ammoniakalische Filtrat wird mit Salpeter-

säure neutralisirt, wobei die Temperatur 40° nicht überschreiten darf, und dann mit Salpetersäure übersättigt. (A): die hierbei entstandene Fällung hat nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $P_2O_5 . 24MoO_3 . 3(NH_4)_2O . 3H_2O$; ihr Gewicht ist also für die Umrechnung auf Phosphor mit dem Faktor 0.01628 zu multipliciren.

Gabriel.

Ueber die bei den gewöhnlichen Uebungsanalysen für die Behandlung des durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung entstehenden Niederschlags zu befolgende Methode, von U. Antony und L. Niccoli (*Gazz. Chim.* 22, 2, 408—417). Die Verf. weisen darauf hin, dass durch die Untersuchungen von Riban (*Bull. soc. chim.* 28, 241) und von Antony und Lucchesi (*diese Berichte* 28, Ref. 55) der Nachweis erbracht ist, dass Platinsulfid und Goldsulfid nur unter ganz besonderen Umständen und auch dann nur theilweise in Schwefelammonium löslich sind, dass also die Angaben der Lehrbücher, Gold und Platin seien bei den in Schwefelammonium löslichen Sulfiden von Arsen, Antimon und Zinn aufzusuchen, abzuändern sind. Statt des bisher bei qualitativen Analysen üblichen Verfahrens, nach welchem man den aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällten Sulfidniederschlag untersucht, schl die Verf. das folgende vor: Die Sulfide werden unter möglichstem Ausschluss des Luftzutrittes mit Salzsäure vom spec. Gew. 1.11 kurze Zeit gekocht; dabei gehen Sb, Sn, Bi, Cd und Pb in Lösung. Die ungelösten, gut ausgewaschenen Sulfide werden nun mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 aufgekocht, und diese Behandlung nöthigenfalls wiederholt; es gehen As und Cu in Lösung, und die Sulfide von Hg, Au, Pt bleiben im Rückstande. Die weitere Aufsuchung der einzelnen Metalle geschieht nach den gewöhnlich gebrauchten Methoden. Bei dem oben geschilderten Verfahren ist die Abtrennung des Kupfers dann eine genügend vollständige, wenn beim Auskochen der Sulfide mit Salzsäure die Luft möglichst abgeschlossen wird (z. B. wenn man das Kochen in einem mit Wattebausch verschlossenen Reagensglase vornimmt), da nur unter diesen Bedingungen Schwefelkupfer in heisser verdünnter Salzsäure unlöslich ist.

Foerster.

Ueber die Bestimmung der Salpetersäure mittels der Salze des Cinchonamins, von P. Gammarelli (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1892, II. Sem., 290—294). Das salpetersaure Cinchonamin löst sich in Wasser bei 11.4°—11.6° so, dass in 100 Theilen der Lösung 0.21 Theile des Salzes vorhanden sind. Diese Löslichkeit wird kaum verändert, wenn man statt des Wassers einprocentige Lösungen von Chlorkalium oder Kaliumsulfat anwendet. In Folge der erheblichen Löslichkeit des Cinchonaminnitrats giebt die von Arnaud vorgeschlagene Methode, mit Hülfe dieses Salzes Salpetersäure zu bestimmen, stets zu niedrige Werthe; auch im günstigsten Falle be-

trägt der Verlust bei den Bestimmungen 2.5—3.0 pCt. Noch löslicher als das Nitrat ist das Nitrit des Cinchonamins, welches kleine, bei 179° unter Zersetzung schmelzende Prismen bildet. Bei 13.8° sind in 100 Theilen der wässrigen Lösung des Salzes 0.63 Theile desselben enthalten. Foerster.

Zur Bestimmung des Chlors im Wasser, von E. Jalowetz (*Sonderabdr. aus dem V. Hefte der Mitth. der Oester. Versuchsstat. für Brauerei u. Mälzerei in Wien*). Mit einer Reihe von Wässern wurden Chlorbestimmungen nach der gewichtsanalytischen Methode ausgeführt und die erhaltenen Ergebnisse mit denjenigen verglichen, welche bei Anwendung der Titrirmethoden von Volhard und von Mohr gewonnen wurden. Im ersteren Falle wurde stets zu wenig, 58—90 pCt. der wirklich vorhandenen Chlormenge, im letzteren stets zu viel, einmal sogar das fünffache der durch Gewichtsanalyse ermittelten Chlormenge gefunden. Das aus diesen Angaben abzuleitende Urtheil stimmt mit demjenigen etwa überein, welches sich für Tiemann bei der Controlle obiger Methoden mittels verdünnter Kochsalzlösungen ergab. Da im Trinkwasser oder im Brauwasser nicht mehr als 20 bis 30 mg Chlor in 1 L vorhanden sein sollen, so erscheint es als unerlässlich, dass die Chlorbestimmungen in solchen Wässern nur auf gewichtsanalytischem Wege ausgeführt werden. Foerster.

Eine Nickelbestimmung nach gasvolumetrischer Methode, von Syssoyeff (*Monit. scient.*, (1892), 4 ser. VI, 865—868). Um eine rasche und sichere Nickelbestimmung auszuführen, verfährt Verf. folgendermaassen: Das Nickel wird unter Vermeidung eines Ueberschusses an KCN in Kaliumcyannickel übergeführt und aus dessen Lösung nach Zusatz von Alkali durch einen Chlorstrom als Sesquioxydhydrat gefällt. Dieses wird auf einem Asbestfilter gesammelt und mit diesem in ein geeignetes Zersetzungsgefäss gebracht, welches mit der Messbürette eines Lunge'schen Gasvolumeters verbunden ist. Lässt man nun zu dem Nickelsesquihydroxyd eine stark angesäuerte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd fliessen, so tritt eine Reaction ein im Sinne der Gleichung: $Ni_2O_3 + H_2O_2 = 2NiO + H_2O + O_2$. Der entweichende Sauerstoff wird aufgefangen und gemessen, er zeigt die Menge vorhandenen Nickels an, wenn man noch für die in der angewandten Menge von Wasserstoffsuperoxyd stets gelöst bleibende Menge Sauerstoff eine kleine Correction anbringt. Die Grösse der letzteren ist durch geeignete Vorversuche für eine bestimmte Versuchsanordnung leicht ein für allemal zu bestimmen. Bei Gegenwart von Eisen wird das Nickel davon nach der Methode von Moore getrennt (*diese Berichte* 21, Ref. 544). Foerster.

Vergleich der Löslichkeit der Chloroplatinate von Kalium und Natrium in Alkohol von verschiedener Stärke, von M. Péli-

got (*Monit. scient.* (1892), 4 ser. VI, 872—873). Von Kaliumplatinchlorid lösten sich in 1 L Alkohol von 50 Grad 0.6 g, in solchem von 90 Grad 0.1 g, von 95 Grad 0.03 g. Auf Zusatz von $^1/_5$ Volumen Aether vermindert sich letztere Menge auf 0.027 g. 1 L Methylalkohol löst 0.072 mg K_2PtCl_6. Natriumplatinchlorid löst sich in 1 L von 60grädigem Spiritus zu etwa 110 g, in 95grädigem zu etwa 22 g. Die beobachteten Werthe sind im Original durch eine Kurventafel graphisch dargestellt.

Foerster.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, 16. Dezember 1892.

Allgemeine Verfahren und Apparate. H. Barczewski in Stadlau bei Wien. Vorrichtung zur Feststellung des spec. Gewichts von Körnerfrüchten. (D. P. 65221 vom 19. Januar 1892, Kl. 42.) Der Apparat besteht aus drei Gefässen; das Gefäss (I) fasst ein bestimmtes Volumen einer Flüssigkeit, z. B. Spiritus, und kann auf das zweite, welches die Form einer Flasche besitzt, aufgesetzt werden. In diese Flasche bringt man ein stets gleich bleibendes Gewicht der betreffenden Körnerfrucht. Stellt man nun durch Oeffnen eines Hahnes die Verbindung beider durch ein Rohr verbundenen Gefässe her, so füllt sich die Flasche mit der gewählten Flüssigkeit, während der Ueberschuss, gleich dem Volumen der verdrängenden Körner, durch ein durch den Stopfen der Flasche hindurch geführtes Rohr in das dritte Gefäss fliesst. An dem mit empirisch eingetheilter Scala versehenen Hals dieses Gefässes liest man dann das betreffende spec. Gewicht ab.

W. Meyn in Rendsburg. Verfahren zum Scheiden zusammengesetzter Flüssigkeiten. (D. P. 65260 vom 5. September 1891, Kl. 45.) Die zusammengesetzte Flüssigkeit wird entweder auf die äussere oder an die innere Fläche eines glockenförmigen Umdrehungskörpers geleitet, breitet sich auf dieser Fläche in dünner Schicht aus und wird vom Rande dem spec. Gewicht entsprechend weit fortgeschleudert. Die Auffangvorrichtung besteht aus ringförmig die Schleudermaschine umgebenden Kammern.

R. Payelle in Nancy und E. Eucillon in Vergeville. Trocken-Ringofen. (D. P. 65360 vom 8. September 1891, Kl. 75.) Das zu trocknende Material wird in ein und demselben Ofen, deren mehrere (1, 2, 3, 4, 5, und 6) in einem Kreise angeordnet sind, einer periodisch steigenden Temperatur ausgesetzt. Die Heizung sämmtlicher Oefen geschieht mittels eines fahrbaren Heizofens, welcher auf einem kreisförmig bei dem Ofensystem herumführenden Geleise mit passenden Abzweigungen an die einzelnen Oefen herangefahren werden kann. Die einzelnen Oefen sind durch Rohre mit einander verbunden und diese wiederum können beliebig durch die Vermittelung von Rohren und eines in der Mitte des Ofensystems angebrachten Drehschiebers mit dem Abzug einer Esse oder einem Sauggebläse in Verbindung gebracht werden. Ferner sind die Verbindungsrohre mit Klappen versehen, so dass während des Betriebes beständig ein Ofen behufs Entleerung und Neufüllung ausgeschaltet werden kann. Der Arbeitsgang ist folgender: Ist beispielsweise der Heizofen an den Ofen 1 herangefahren, so wird die Verbindung des Ofens 6 mit Ofen 1 und 5 ab-, dagegen diejenige des Ofens 5 mit dem Drehschieber vermittels des zwischen den Oefen 5 und 6 mündenden Rohres hergestellt. Die Heizgase durchstreichen dann mit den aus dem Material sich entwickelnden Dämpfen die Oefen 1, 2, 3, 4 und 5 und gelangen von dem letzten nach dem Abzug. Nach einiger Zeit wird der Heizofen an den Ofen 2 herangefahren, der Ofen 5 mit dem inzwischen frisch gefüllten Ofen 6, dieser mit dem Drehschieber verbunden u. s. w. Sollen die bei dem Trockenprocess sich entwickelnden Dämpfe und Gase von den Feuerungsgasen getrennt abgeführt werden, so sind für die letzteren in der Sohle und dem Gewölbe der Oefen Kanäle vorgesehen, die für sich unter einander cummuniciren und mit einem dem obigen ähnlichen Röhrensystem in Verbindung stehen. In den einzelnen Oefen sorgen noch Rührarme mit rostartigen Treibflächen für eine beständige Durcharbeitung des Materials.

C. Pieper in Berlin. Verfahren zur Bestimmung des Röstgrades bei Röstmaschinen. (D. P. 65394 vom 18. Mai 1892, Kl. 82.) Bei einer im Betrieb befindlichen Rösttrommel verändert sich die Schwerpunktslage der Röstmasse bezogen auf die Drehachse entsprechend der zunehmenden Röstung. Da ferner der Widerstand, welchen die Rösttrommel ihrer Umdrehung entgegensetzt, von dem aus Gewicht des Röstgutes und wagrechtem Abstande des Schwerpunktes von der Drehachse gebildeten Moment abhängt, so wird mit fortschreitender Röstung der Widerstand der Trommel gegen Drehung geringer werden. Die Messung des Widerstandes erfolgt durch einen selbstanzeigenden Arbeitsmesser (Einschaltedynamometer), welcher mit dem Antriebwerk der Rösttrommel verbunden wird.

Aufbereitung. Ch. J. Reed in Orange (New-Jersey, Amerika). Vorrichtung zur magnetischen Erzaufbereitung. (D. P. 65095 vom 5. Januar 1892, Kl. 1.) Die Trennung der magnetischen von den nichtmagnetischen Bestandtheilen des gepulverten Erzes wird dadurch bewirkt, dass das Erzpulver in eine wagerecht oder geneigt liegende, mit unebener Innenfläche versehene, rotirende Trommel hineingebracht und zu gleicher Zeit der Wirkung fester ausserhalb der Trommel angebrachter Magnete und eines in die Trommel eingeblasenen Luftstromes ausgesetzt wird.

H. Lezius in Breslau. Stromapparat zum Erzscheiden. (D. P. 65116 vom 30. Januar 1892, Kl. 1.) Die stufenweise verminderte Geschwindigkeit des Wasserstromes, wodurch eine Scheidung des Erzes vom tauben Gestein erreicht wird, wird dadurch bewirkt, dass in dem einen Schenkel zweier communicirender Röhren oben ein durch Ventil regulirbarer Wasserstrom einfliessen gelassen wird, während in den andern Schenkel, der aus mehreren auf einander gestellten, mit verstellbaren Abflussspalten versehenen Röhrstücken besteht, oben das Erz eingetragen wird. Ein Röhrwerk dient zur besseren Vertheilung des Erzpulvers.

E. Jones in London. Erz-Sortirvorrichtung mit Transportband. (D. P. 65135 vom 30. März 1892, Kl. 1.) Das um Rollen geführte endlose Band kann beliebig gespannt und beliebig zur Horizontalen gestellt werden. Auf seiner Oberfläche ist es mit einer grossen Anzahl kleiner Vertiefungen versehen, in welchen sich das schwerere Erz ansammelt und später in den Erzsammler gelangt, während die leichtere Gangart in einen Sammler weggespült wird.

H. Daviot in Paris. Schwingende elektromagnetische Scheidevorrichtung für Erze und andere Stoffe. (D. P. 65141 vom 24. April 1892, Kl. 1.) Der Elektromagnet ist an einem Universalgelenk aufgehängt und kann nach allen Seiten, auf und nieder bewegt werden. Ein Gegengewicht hebt ihn nach jedesmaligem Niederdrücken selbstthätig in die Höhe. Beim Gebrauche führt man den Elektromagneten auf einem mit Erzpulver bedeckten muldenförmigen Tisch hin und her, wobei die herausragenden Elektromagneten die magnetischen Erztheilchen festhalten. Sodann wird der Elektromagnet bis gegen eine feste Wand bewegt und gegen diese gedrückt. Hierdurch verschiebt sich der Contactstift und öffnet hierdurch den Stromkreis; die Elektromagneten lassen die Erztheilchen durch Trichter auf eine Wage fallen. Diese ist selbstthätig eingestellt und entleert den Inhalt der Wagschale, sowie eine bestimmte Menge magnetischen Erzpulvers in derselben angesammelt ist, in den Behälter. Hierauf wird auch der Erztisch durch Kippen entleert und von Neuem mit einer bestimmten Menge Erzpulver gefüllt.

O. Schuler in Berlin. Kohlenbecher, bei welchem die Kohlenstücke einzeln durch Schlag oder Stofs zerkleinert werden. (D. P. 65176 vom 17. April 1892, Kl. 1.) Die vorher in geeigneter Weise auf gleiche Stückgrösse gebrachten Kohlen gelangen von einer in der Längsrichtung gewellten Schüttelbahn einzeln auf eine mit entsprechenden Vertiefungen versehene langsam rotirende Walze, wo sie durch auf und nieder sich bewegende Hämmer zerkleinert werden.

Maschinenbau-Anstalt Humboldt in Kalk. Vorrichtung zum Entwässern von Erz und Kohlenklein, sowie anderer Materialien. (D. P. 65179 vom 13. Mai 1892, Kl. 1.) Das zu entwässernde Erz oder Kohlenklein wird auf eine rotirende gelochte Trommel geleitet; das Wasser fliesst durch den gelochten Trommelmantel ab, das Erz bleibt auf denselben haften und wird bei der Rotation an eine Sammelrinne abgegeben.

Metalle. H. Le Roy Bridgman in Blue Island (Illinois, V. St. A.). Maschine zum Probenehmen. (D. P. 64329 vom 5. August 1891, Kl. 40.) Die Vorrichtung dient zum Entnehmen von Durchschnittsproben aus grösseren Massen von Erz. Das gesammte zweckmässig zerkleinerte Erz wird durch eine Schnecke einem darunter befindlichen, um eine senkrechte Achse drehbaren cylinderringförmigen Vertheilungsapparat continuirlich zugeführt. Von diesem gelangt es in einen darunter befindlichen sich in umgekehrter Richtung drehenden Vertheilungsapparat und aus diesem in einen dritten Vertheiler, von wo es in den klassirten Sammelapparat fällt. In einer entsprechenden Abtheilung desselben sammelt sich derjenige Theil, der der Durchschnittszusammensetzung des Erzes genau entspricht.

M. Foerster in Berlin. Verfahren und Ofen zur Gewinnung von Blei. (D. P. 64615 vom 5. Februar 1891, Kl. 40.) In bereits hocherhitztes oxydisches Bleimaterial wird feurigflüssiges Schwefelbleimaterial in bestimmter Menge einfliessen gelassen, wobei ohne weitere äussere Erwärmung metallisches Blei und schweflige Säure entstehen, welche letztere, da sie nicht durch Heizgase verdünnt und verunreinigt ist, sehr gut zur Schwefelsäurefabrikation verwendet werden kann. Zur Ausführung dieses Verfahrens dient ein um eine verticale Achse drehbarer Flammofen, der durch eine Scheidewand in zwei von einander getrennte Kammern getheilt ist, von welchen abwechselnd eine zur Vorwärmung des Schwefelbleies benutzt wird und in diesem Falle mit der Feuerung und dem Fuchse in Verbindung gesetzt ist, während in der anderen sich die Umsetzung von inzwischen eingelassenem, feurigflüssigem Bleioxyd und dem gleichfalls vorgewärmten Blei vollzieht.

M. Foerster in Berlin. Gewinnung von Bleiglätte und Silber oder silberreichem Blei aus silberhaltigem Blei in

einem basisch ausgefüttertem Gefässe mittels Durchblasens von Luft. (D. P. 64472 vom 23. Juli 1891, Kl. 40.) Das silberhaltige Blei wird in einem kippbaren, mit einer basischen Masse ausgefütterten Gefässe (Converter), nachdem es auf irgend eine Weise zum Schmelzen gebracht worden ist, mittels Luft oder Sauerstoff, die durch am Boden des Gefässes befindliche Düsen zugeführt werden, oxydirt. Die infolge der Oxydation des Bleies entstehende Wärme ist ausreichend, um nicht nur das Blei, sondern auch die auf demselben schwimmende Glätte während der Dauer des Processes flüssig zu erhalten. Die durch den Presswind in die Glätte hineingetriebenen Metalltheilchen werden hierdurch mit Leichtigkeit wieder in die Hauptmetallmasse zurücksinken können.

Chr. James in Swansea (Wales, England). Darstellung von Zink. (D. P. 64465 vom 20. August 1891, Kl. 40.) Durch Rösten gewonnenes Zinkoxyd wird mit der erforderlichen Menge von Zinksulfid, Schwefel oder Schwefelmetall (Schwefelkies) gemischt und in einem Flammofen einer neutralen oder schwach reducirenden Atmosphäre ausgesetzt. Hierbei setzt sich das Gemenge in metallisches Zink und schweflige Säure um. Statt Zinksulfid, Schwefel oder Schwefelkies zum Zinkoxyd zuzusetzen, kann das Zinkerz auch derartig geröstet werden, dass es die zur Umsetzung erforderliche Menge Schwefel noch enthält.

L. G. Dyes in Bremen. Verfahren der Reduction des in der Anodenflüssigkeit elektrolytisch erzeugten Kupferchlorids zu Kupferchlorür. (D. P. 65482 vom 6. Mai 1891; II. Zusatz zum Patente 53782 [1]) vom 2. März 1888, Kl. 40.) Das durch Patent 53782 und Zusatzpatent 64601 geschützte Verfahren ist dahin abgeändert, dass die Reduction des in der Anodenflüssigkeit elektrolytisch erzeugten Kupferchlorids zu Kupferchlorür durch Behandlung der Lösung mit Eisenoxydul (bezw. Eisenoxydulcarbonat, welche Verbindungen auch in der Lösung selbst erzeugt werden können, oder durch schweflige Säure bewirkt wird.

C. Hoepfner in Frankfurt a. M. Anoden aus Mehrfachschwefeleisen. (D. P. 65478 vom 13. November 1890, Kl. 40.) Die Anoden werden entweder aus Schwefelkiesblöcken herausgeschnitten oder aus Schwefelkiespulver und einem Bindemittel durch eine Presse geformt oder schliesslich aus geschmolzenem Schwefelkies eventuell unter Zusatz von Schwefel in die gewünschten Formen gegossen.

W. E. May in London. Einrichtung zum Giessen von Metallen unter Luftverdünnung. (D. P. 64831 vom 5. Mai 1891, Kl. 31.) Um beim Giessen von Metallen unter Luftverdünnung

[1]) Diese Berichte 24, 3, 225 u. 26, 3, 64.

rasch eine möglichst hohe Luftverdünnung in der die Form luftdicht umgebenden Arbeitskammer zu erzielen, werden zwei oder mehrere luftleere Behälter einzeln nach einander mit der die Giessform umgebenden Arbeitskammer verbunden, während diejenigen Behälter, welche bereits mit der Arbeitskammer verbunden waren, sofort wieder zu weiterem Gebrauche luftleer gemacht werden.

W. Haller in Pasing bei München. Galvanoplastische Herstellung von Münzentafel- und dergl. Matrizen. (D. P. 64402 vom 8. August 1891, Kl. 48.) Die Münzen werden in einem Formkasten auf eine Platte gelegt, Cylinder aus Holz oder Metall daraufgesetzt und sodann das Ganze mit flüssigem Wachs oder Gypsbrei übergossen. Nach dem Erhärten werden die Holzcylinder herausgezogen und die erhärtete Scheibe aus dem Formkasten herausgehoben. In die entstandenen, den Hohlcylindern entsprechenden Oeffnungen werden Drahtspiralen eingesetzt und die Scheibe sodann durch Schrauben auf einer Metallplatte befestigt, die bei der Galvanisirung durch die Drahtspiralen die leitende Verbindung zwischen den Münzen und einer elektrischen Stromquelle herstellt.

Elmore's German and Austro-Hungarian Metal Company, limited in London. Vorrichtung zum Glätten und Verdichten elektrolytisch niedergeschlagener Metalle. (D. P. 64421 vom 7. Juli 1891, Kl. 48.) Die Vorrichtung besteht aus einem Rade von Achat oder einem anderen harten Material, welches nur mit einer Kante gegen den Dorn gepresst und dabei an demselben hin- und hergeschoben wird.

Vierthaler in Walcherhütte in Trzynietz (Oesterr. Schlesien). Herstellung von Aufschriften auf emaillirten Schildern. (D. P. 64497 vom 20. Mai 1891, Kl. 48.) Das mit eingebranntem Grundemail versehene Schild wird mit andersfarbigem Deckemail getrocknet, aber nicht gebrannt. Hierauf wird eine Schablone auf dem Schild befestigt, die von dieser nicht bedeckten Theile des Deckemails mittels Sandgebläse entfernt und sodann das Schild fertig gebrannt.

C. F. Bellino in Göppingen (Württemberg). Verfahren, emaillirte Gegenstände (Geschirre u. s. w.) an den Rändern und an hervorstehenden Theilen mit Metallüberzügen zu versehen. (D. P. 65450 vom 18. September 1891, Kl. 48.) Die Gegenstände werden mit Emailmasse bestrichen, und diese sodann an den Rändern und anderen hervorstehenden Theilen wieder entfernt. Nach Fertigstellung des Emailüberzuges werden die freigelassenen Stellen durch Abschleifen gereinigt, polirt und auf galvanischem Wege mit einer Nickel-, Kupfer-, Silber- oder anderen Metallschicht versehen.

J. Rosenthal in Fürth (Bayern). Verfahren, Metallblätter einfarbig oder gemustert zu färben. (D. P. 65470 vom 22. März 1892, Kl. 48.) Die Metallblätter werden einzeln oder in dünnen Päckchen zwischen Blätter oder Platten aus Metall, Papier, Stoff, Glimmer oder sonstigen Materialien eingelegt oder auch in grösserer Menge ohne die erwähnten Zwischenlagen unmittelbar auf einander liegend einer gleichmässigen, mehr oder weniger starken Erhitzung ausgesetzt, wobei die Zwischenlagen zwecks Erzeugung bestimmter Muster und Farben mit verschiedenen Substanzen versehen sein können, welche entweder Interferenzfarben hervorrufen oder als Farbstoffe wirken.

Aktiengesellschaft für Asphaltirung und Dachdeckung vorm. J. Jeserich in Berlin. Anstrichmasse für Eisen. (D. P. 65239 vom 10. November 1891, Kl. 22.) Die Anstrichmasse wird hergestellt durch Vermischen von Fettgastheerproducten mit Goudron oder Schwefel. Die Masse ist nach den Angaben der Erfinder gegenüber anderen ähnlichen Anstrichen gegen atmosphärische Einflüsse widerstandsfähiger und als Anstrich für Eisen wegen ihrer ausserordentlichen Permeabilität besonders werthvoll, indem sie leicht in Oeffnungen und Poren eindringt und auf Rost gebracht, denselben leicht durchdringt, lockert und loslöst.

Phosphate. E. Brochon in Paris. Verfahren zum Anreichern von phosphorsaurem Kalk. (D. P. 65359 vom 22. Juli 1891, Kl. 16.) Das Verfahren besteht im Wesentlichen darin, dass kalkhaltige Kalkphosphate nur mit soviel in wässriger Lösung vorhandener Kohlensäure unter einem Druck von etwa 6 Atmosphären behandelt werden, als zur Auflösung des vorhandenen Calciumcarbonats erforderlich ist. Aus der abgelassenen, den kohlensauren Kalk in Lösung enthaltenden Flüssigkeit kann die ganze Menge Kohlensäure durch Absaugen mittels einer Pumpe wieder gewonnen werden.

Glas, Thon, plastische Massen und dergl. C. Ule in München. Verfahren zur Herstellung wetterbeständiger Wandglasgemälde. (D. P. 64376 vom 2. Mai 1891, Kl. 32.) Die nach Art der gewöhnlichen Glasmalerei zugeschnittenen, bemalten oder unbemalten Glasstücke werden auf ihrer Vorderseite mit den betreffenden Schablonen beklebt und der Zeichnung entsprechend auf ein mit Klebstoff bestrichenes Papier gelegt. Die hierbei entstehenden Fugen werden mit gewellten Metallstreifen oder Nägeln ausgelegt, und sodann das Ganze mit seiner Rückseite und den auf derselben vorstehenden Metallstreifen in auf der Mauer aufgetragenen Mörtel eingedrückt. Nach dem Trocknen des Mörtels werden Papier und Schablonen entfernt, und die Metallstreifen, die zwischen den Fugen etwas hervorstehen derartig verlöthet, dass ein Herausfallen der Glasscheiben unmöglich ist.

J. A. Widmer in Berlin und Noelle & von Campe in Glashütte Brückfeld (Station Fürstenberg a. Weser). Verfahren, bauchige und gehenkelte Glasgefässe theilweise durch Pressung, theilweise durch Blasen herzustellen. (D. P. 64498 vom 2. September 1891, Kl. 32.) Die Herstellung von bauchigen und gehenkelten Glasgefässen geschieht in der Weise, dass man erst ein Glassgefäss presst, dessen Wandung das Ende des freistehend gepressten Henkels nicht berührt und hierauf durch Ausblasen des Körpers des Glasgefässes denselben zum Anschluss an das freistehende Henkelende bringt.

W. Reinwald in Stuttgart. Verfahren zur Anbringung erhabener Verzierungen auf Thon und anderen Gegenständen. (D. P. 64355 vom 12. November 1891, Kl. 80.) Der zu bearbeitende Gegenstand, z. B. ein Trinkgefäss aus Thon, wird mit einer den ersten farbigen Grundton bildenden Masse, bestehend aus einem Gemisch von Farbe, Weingeist, Kreide, Leimwasser, überzogen. Von dieser Schicht werden hierauf gewisse Stellen mit einem farblosen Deckmittel überstrichen und der erst gegebene Grundtonüberzug, soweit er nicht gedeckt ist, abgewaschen. Nun kommt der zweite Farbenton zur Auftragung, von welchem wiederum einzelne Stellen, die zum Theil über den erstgedeckten liegen, mit dem farblosen Deckmittel überzogen werden, und dann der noch bleibende Grund wieder ausgewaschen. In gleicher Weise wird mit jeder folgenden Farbschicht verfahren, bis alle Farben, die in den Verzierungen vertreten sein sollen, aufgebracht sind. Man kann so vielfarbige und in verschiedenen Ebenen liegende Verzierungen schaffen, die sich mit den Thongegenständen brennen lassen.

Salzbergwerk Neu-Stassfurt in Löderburg bei Stassfurt. Verfahren zur Herstellung wetterbeständiger Platten, Ziegel und dergl. aus Magnesiacement. (D. P. 64540 vom 18. November 1890, Kl. 80.) Aus Magnesia hergestellte Gegenstände werden dadurch wetterbeständig gemacht, dass man dieselben mit einer wässrigen Lösung von solchen Substanzen behandelt, die sich mit der Magnesia verbinden und dadurch einen schützenden Ueberzug bilden (Kohlensäure, Magnesiumbicarbonat, Thonerdesulfat oder Wasserglas). Kohlensäure und Magnesiumbicarbonat haben die gleiche Wirkung und erzeugen Magnesiumcarbonat; Thonerdesulfat wird durch die Magnesia in Magnesiumsulfat und Thonerdehydrat zerlegt, welches letztere sich mit der Magnesia zu Thonerdemagnesiahydrat verbindet; Wasserglas bildet Magnesiumalkalisilicat und Alkalichlorid.

A. Schleisner in Kopenhagen. Verfahren zur Herstellung harter und abwaschbarer Gypsgegenstände mittels Ammoniumtriborat. (D. P. 65271 vom 31. October 1891, Kl. 80.) Das Verfahren besteht darin, dass man entweder gebrannten Gyps

oder Mischungen desselben mit anderen Körpern mit einer Lösung von Ammoniaktriborat anrührt und nach dem Giessen erhärten lässt, oder dass man aus Gyps auf gewöhnlichem Wege hergestellte oder denselben enthaltende Gegenstände mit der erwähnten Lösung tränkt. Die Ammoniumtriborat-Lösung wird durch Lösen von Borsäure in warmem Wasser und Hinzusetzen der nach der Formel $(BO_3)_3H_8NH_4$ berechneten Menge von Ammoniak erhalten; dieses Salz bildet sich nur bei Temperaturen oberhalb 30° C. und zeichnet sich vor den anderen bis jetzt dargestellten borsauren Ammoniumsalzen durch seine grosse Wasserlöslichkeit aus.

R. Furtner in Wien. Verfahren zum Biegen von Perlmutter zu ebenen oder gekrümmten Platten. (D. P. 64436 vom 21. März 1891, Kl. 39.) Man versieht die Perlmuttermuschel mit einem oder mehreren Einschnitten oder schneidet sie in Streifen oder Stücke, befreit sie durch Abschleifen oder Abbeizen mit Salzsäure von ihrer natürlichen Rinde und presst sie dann, in nasse Lappen eingehüllt, zwischen zwei erhitzten Metallplatten so lange, bis sie sich vollkommen in die von denselben bestimmte Form gestreckt haben, worauf man sie bis zum vollständigen Erkalten der Platten unter Druck belässt.

Offenbacher Celluloïd-Fabrik, Schreiner & Sievers in Offenbach a. M. Verfahren zur Herstellung von Hohlkörpern aus Celluloïd-Röhren. (D. P. 64717 vom 2. Juli 1891, Kl. 39.) In die rohen Celluloïd-Röhren führt man eine der Länge nach aufgeschnittene Metallhülse ein und steckt in letztere unter Erwärmung der Röhre einen Aufweitedorn, welchen man nach dem Erkalten des Celluloïds entfernt und bringt darauf einen mehrtheiligen Formkern ein, welcher der Röhre bei weiterer Erwärmung die gewünschte Gestalt ertheilt und sich nach erfolgter Erkaltung aus dem Hohlkörper leicht herausnehmen lässt. Das Verfahren dient besonders zur Herstellung von Stock- und Schirmgriffen.

Malerei und Reproduction. Freiherr von Pereira in Stuttgart. Verfahren zur Herstellung von Malleinewand. (D. P. 65274 vom 22. December 1891, Kl. 22.) Ungeschlichtete Leinewand wird zur Verwendung als Malleinewand dadurch geeignet gemacht, dass dieselbe entweder in einer mit Honig versetzten Ziegenschnitzelleimlösung getränkt und sodann mit feinster Majolikaerde grundirt wird, oder aber, dass als Grundirschicht eine Emulsion von mit Ziegenschnitzelleim gemischtem Eiweiss mit einem Zusatz von in Wasser gelöstem Kirschbaumharz benutzt wird.

Jahn & Schwarz in Berlin. Herstellung von Abziehbildern mit Hilfe von Lichtdruckplatten. (D. P. 64920 vom

19. Juli 1891, Kl. 15.) Die Uebelstände, welche bisher die Anwendung von Lichtdruckplatten zur Herstellung von Abziehbildern unmöglich machten, werden dadurch vermieden, dass zwischen der wasserlöslichen Schicht des Abziehpapiers und der Gelatineschicht des Lichtdruckoriginals eine Fett- oder Harzschicht eingefügt wird. Diese Schicht lässt die Farbe des Originals an das präparirte Abziehpapier durchtreten und ermöglicht, dass das Abziehpapier ohne Beschädigung des Originallichtdrucks abgezogen werden kann.

Brenn- und Leuchtstoffe. L. S. D'Iszoro in London (England). Apparat zum Füllen und Entleeren von Gasretorten. (D. P. 64780 vom 10. Mai 1891, Kl. 26.) Das Füllen der Retorten geschieht bei diesem Apparat mit Hülfe einer in zwei Theile (Boden und Seitentheile) zerlegbaren Füllschaufel, welche durch eine Transportkette in einem verstellbaren Gleitrahmen eines fahrbaren Gestells bewegt wird. Die mit Kohlen gefüllte Schaufel wird in die Retorte eingeschoben, darauf wird der Boden derselben weggezogen, so dass die Kohlen in die Retorte fallen bezw. auf der Retortenwand ruhen. Theilplatten verhindern beim Wegziehen des Bodens, dass die Kohlen mit nach vorn gezogen werden. Nach Entfernung der Bodenplatte werden die Seitentheile d. h. der übrige Schaufelkörper, zurückgezogen. Die Theilplatten sind zu diesem Zwecke so an den Querleisten, durch welche die Seitentheile der Schaufel verbunden sind, aufgehängt, dass sie sich beim Zurückziehen der Seitentheile horizontal legen und über die Kohlen weggleiten, ohne dieselben mitzureissen. Die ausserdem an dem Apparat noch vorgesehenen Neuerungen beziehen sich auf Vorrichtungen zum selbstthätigen Füllen der Füllschaufel mit Kohlen, auf Vorrichtungen zum selbsthätigen Ausrücken des die Füllschaufel bezw. die Entleerungsbarke bethätigenden Getriebes, auf die Anordnung einer Kühlvorrichtung zum Besprengen des aus der Retorte kommenden Koks mit Kühlwasser und auf constructive Einzelheiten. Es wird auf die bezügliche Patentschrift verwiesen.

A. Klönne in Dortmund. Führung für Gasometerglocken. (D. P. 65284 vom 26. Januar 1892, Zusatz zum Patente 61743[1]) vom 31. Januar 1891, Kl. 26.) Die mit den Tangentialrollen verbundenen Radialrollen des Hauptpatentes werden jetzt so angeordnet, dass der von der Glocke auf die Führungsständer ausgeübte radiale Druck von den Radialrollen auf die Führungsständer nicht nur wie im Hauptpatent in der Richtung von dem Mittelpunkte der Glocke weg, sondern auch nach dem Mittelpunkt hin übertragen wird.

Rheinische Gesellschaft für Metall-Industrie Greve, Herzberg & Cie. in Köln. Feueranzünder. (D. P. 65124 vom

[1]) Diese Berichte 25, 3 524.

8. März 1892, Kl. 10). Der Feueranzünder besteht aus einem Eisenstab, welcher am einen Ende eine Oese hat, durch welche ein mit Asbestschnur umwickelter Drahtbügel derartig gezogen ist, dass seine beiden Enden zurückgebogen und mittels Draht an dem Eisenstab befestigt sind.

H. Borgs in Bruch (Westfalen). Vorrichtung zum Zusammendrücken der Beschickung von Coksöfen während des Verkokens. (D. P. 65134 vom 26. März 1892, Kl. 10). Zur Erzielung eines dichteren Coks wird auf die zu entgasenden Kohlen ein Gewicht (mehrere Eisenbahnschienen), welches während des Füllens und Leerens des Ofens auf ein mittels Zahnstangentriebes zu bewegendes Gestell gelegt wird, wirken gelassen.

Berlin, den 30. December 1892.

Organische Verbindungen, verschiedene. Anilinölfabrik A. Wülfing in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von *o*-Nitranilin. (D. P. 65212 vom 30. October 1891, Kl. 22). Für die Darstellung des *o*-Nitranilins lässt sich mit bestem Erfolg das Oxanilid an Stelle von Acetanilid (diese Berichte 21, 3220) als Ausgangsproduct anwenden. Dasselbe wird zunächst in die Disulfosäure und diese durch Behandlung mit Salpetersäure in die Dinitrooxaniliddisulfosäure übergeführt und schliesslich durch Erhitzen mit Salzsäure im Autoclaven auf 170° in *o*-Nitranilin, Oxalsäure und Schwefelsäure gespalten. Die Anwendung des gegen Säuren beständigeren Oxanilids gestattet ein schnelleres Arbeiten, Kühlung wird gespart, auch ist für die Sulfurirung nicht rauchende Schwefelsäure nöthig und schliesslich lässt sich die Dinitrooxaniliddisulfosäure im Gegensatz zu der *o*-Nitrosulfanilsäure leicht durch Aussalzen abscheiden.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Camphopyrazolon. (D. P. 65259 vom 1. September 1891, Kl. 12.) 22.4 kg camphocarbonsaures Aethyl ($C_{13}H_{20}O_3$) werden mit 10.8 kg Phenylhydrazin mehrere Stunden auf 100° erhitzt; Aethylalkohol destillirt ab und es hinterbleibt ein krystallinisches Product, das Camphopyrazolon ($C_{17}H_{20}ON_2$), welches nach dem Auswaschen mit Aether und Ligroïn und Umkrystallisiren aus Spiritus bei 132—133° schmilzt. Es ist schwer löslich in heissem Wasser, leichter löslich nach Zusatz von Salzsäure, leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether und soll analog dem Methylphenylpyrazolon für medicinische Zwecke Verwendung finden.

Dr. F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von α-Oxyuvitinsäure. (D. P.

65316 vom 22. April 1892, Kl. 22.) Während sich bei der Einwirkung von Kohlensäure auf *o*-Kresolalkali oder Erdalkali bei Temperaturen unter 160° *o*-Kresolmonocarbonsäure bildet, entsteht über 160° ein Gemisch aus dieser Säure und *α*-Oxyuvitinsäure: $C_6H_2 \begin{cases} CH_3 \\ OH \\ (CO_2H)_2 \end{cases}$; bei 210—220°, am besten unter Anwendung von Druck, erhält man nur die letztere. Die *α*-Oxyuvitinsäure wird aus der wässrigen Lösung ihrer Salze durch Salzsäure gefällt; sie schmilzt bei ca. 290°. Die Säure wird zur Herstellung von Farbstoffen benutzt.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Piperazin. (D. P. 65347 vom 18. Januar 1891; II. Zusatz zum Patente 60547[1]) vom 14. September 1890, Kl. 12.) In dem durch das Hauptpatent 60547 geschützten Verfahren kann man an Stelle der Dinitroso-, der Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexanitroderivate des Diphenyl- und Ditolylpiperazins auch die Di-, Tri- und Tetrasulfosäure der bezeichneten Piperazine zur Herstellung des Piperazins anwenden, ohne im Uebrigen von den im Hauptpatent beschriebenen Verfahren im Wesentlichen abzugehen. Die erwähnten Sulfosäuren werden am zweckmässigsten durch langes Erhitzen mit starker rauchender Schwefelsäure hergestellt, um ein möglichst hoch sulfurirtes Product zu erhalten. Eine Trennung der einzelnen Sulfosäuren ist unnöthig.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung des Amids der Eugenolessigsäure. (D. P. 65393 vom 12. April 1892, Kl. 12.) Eugenolessigsäure, erhalten aus Eugenolnatrium und Monochloressigsäure, wird zunächst durch Behandlung mit Alkohol und Schwefelsäure oder Salzsäuregas in den Aether, einer in Wasser unlöslichen Flüssigkeit, übergeführt und aus diesem durch Mischen mit alkoholischer Ammoniaklösung oder durch Schütteln mit starkem wässrigen Ammoniak das entsprechende Amid hergestellt. Dieses krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen, aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 110° C. und soll anästhetische und antiseptische Eigenschaften besitzen.

F. J. Bergmann in Neheim a. d. Ruhr. Verfahren zur Destillation von Holzkleie und Holzabfällen. (D. P. 65447 vom 31. Januar 1891, Kl. 12.) Um die Abfälle von ihrem hohen Wassergehalt zu befreien und somit erst destillationswürdig zu machen, werden sie in Pressen einem Druck von etwa 300 Atmosphären ausgesetzt und hierdurch zu scheibenförmigen, durchlöcherten Briquettes geformt. Man erhält dann gleich bei der Destillation einen ziemlich

[1]) Diese Berichte 25, 3, 301 und 825.

starken Holzessig und erspart die sonst nöthig werdende Entfernung beigemengter grosser Wassermengen.

Farbstoffe. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung rother Farbstoffe von saurem Charakter aus der Gruppe des *m*-Amidophenolphtaleïns. (D. P. 65195 vom 18. März 1892, Kl. 22.) Durch Erwärmen von Rhodamin mit freien Alkalien oder alkalisch wirkenden Substanzen, wie Natriumacetat, Natriumcarbonat, Natriumphosphat mit oder ohne Zusatz von Chlorcalcium oder Chlorzink lassen sich aus demselben Farbstoffe erhalten, welche ihrer chemischen Natur nach zwischen dem Rhodamin und dem Fluoresceïn stehen. Dieselben besitzen ausgesprochen saure Eigenschaften und verbinden sich auch mit Beizen auf der Faser. In Sprit und Essigsäure lösen sich die Farbstoffe leicht auf, ebenso in freien und kohlensauren Alkalien. Ihre Lösungen zeigen starke Fluorescenz. Die Umwandlung erfolgt beim Erwärmen z. B. mit Chlorcalcium und Natriumacetat auf 220 bis 240°; zur Entfernung etwa unveränderten Rhodamins wird die Schmelze nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, der Rückstand in schwacher Natronlauge gelöst und aus der filtrirten Lösung der Farbstoff durch Salzsäure gefällt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von hydroxylreichen Farbstoffen der Alizarinreihe. (D. P. 65182 vom 8. November 1890; I. Zusatz zum Patente 64418 [1]) vom 5. October 1890, Kl. 22.) An Stelle von Alizarin kann in dem Verfahren des Patentes 64418 auch das Anthrachinon selbst durch Behandlung mit Schwefelsäureanhydrid in einen Farbstoff der Alizarinbordeauxgruppe übergeführt werden. Auch hier entsteht zunächst ein beizenfärbender Schwefelsäureäther als Zwischenproduct, aus welchem durch Kochen mit verdünnten Säuren bezw. durch directes Erhitzen mit Säure der Farbstoff selbst abgeschieden wird. Derselbe ist identisch mit dem in der Patentschrift 64418 beschriebenen, aus Alizarin bezw. Alizarinbordeaux erhaltenen Product.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines hydroxylreichen Farbstoffes der Alizarinreihe. (D. P. 65375 vom 23. Mai 1891, Kl. 22; II. Zusatz zum Patente 64418 vom 5. October 1890, Kl. 22, siehe vorstehend.) Das Anthrachinon lässt sich durch Behandeln mit Schwefelsäureanhydrid nach dem Verfahren des Patentes 64318 in einen Farbstoff mit den Eigenschaften eines Alizarincyanins überführen. Derselbe löst sich in concentrirter Schwefelsäure blauroth

[1]) Diese Berichte 25, 3, 886.

mit zinnoberrother Fluorescenz, in Alkali mit blauer Farbe und giebt mit Baryumsalzen einen blauschwarzen unlöslichen Lack. Der Farbstoff ist identisch mit dem aus Alizarinbordeaux erhaltenen Hexaoxyanthrachinon des Hauptpatentes. Der Verlauf der Reaction ist ganz analog den im Hauptpatent für andere Anthrachinonderivate beschriebenen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines Schwefelsäureäthers des Hexaoxyanthrachinons. (D. P. 65453 vom 22. October 1891, Kl. 22, III. Zusatz zum Patente 64418 vom 5. October 1890, Kl. 22, siehe vorstehend.) In dem Verfahren des Patentes 65375 kann man an Stelle des Anthrachinons direct das aus symmetrischer Dioxybenzoësäure und concentrirter Schwefelsäure erhaltene Reactionsgemisch zur Anwendung bringen, oder man kann die Dioxybenzoësäure selbst direct in die zwanzigfache Menge rauchender Salpetersäure eintragen. Dabei bildet sich zunächst Anthrachinon (vergl. Liebig's Ann. 164, 109—115), welches dann weiter in das Hexaoxyanthrachinon des Patentes 64418 übergeht.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Dehydrothio-*m*-xylidinmonosulfosäure. (D. P. 65230 vom 11. December 1888, Kl. 22.) Wie das Dehydrothio-*m*-xylidin im Verfahren des Patents 63951[1]) lässt sich auch dessen Sulfosäure zur Darstellung substantiver Farbstoffe verwenden. Die Einführung dieser Componente ermöglicht die Herstellung gelber und brauner Farbstoffe mit solchen Verbindungen, welche mit Dehydrothio-*m*-xylidin selbst ganz oder theilweise unlösliche Producte liefern. Zur Herstellung der Sulfosäure trägt man das Dehydrothio-*m*-xylidin in fein gepulvertem Zustande in die 3—4fache Menge rauchende Schwefelsäure ein und erwärmt bis zur Alkalilöslichkeit des Products. Dasselbe liefert nach dem Diazotiren und Combiniren mit Phenolen, Oxycarbonsäuren und aromatischen Diaminen gelbe bis braune substantive Azofarbstoffe.

J. R. Geigy & Cie. in Basel. Verfahren zur Darstellung zweier *p*-Amidophenoldisulfosäuren. (D. P. 65236 vom 16. October 1891, Kl. 22.) Beim Zusammenbringen von Nitrosodimethylanilin mit einer Lösung von Natriumbisulfit entsteht zunächst der von Forsberg[2]) beschriebene Körper. Derselbe löst sich in überschüssigem Bisulfit glatt auf; dabei entsteht eine Verbindung der Formel: $(CH_3)_2N.C_6H_4N = (SO_3Na)_2$, welche unter gewissen Bedingungen unter Abspaltung von Dimethylamin zwei isomere Disulfosäuren des *p*-Amidophenols liefert, und zwar entsteht die α-Säure

[1]) Diese Berichte 25, 3, 336.
[2]) Diese Berichte 20, 3, 107.

beim Erhitzen der Lösung mit concentrirter Salzsäure, während die β-Säure beim Kochen und Eindampfen der Lösung für sich erhalten wird. Das saure Natronsalz der α-p-Amidodisulfosäure krystallisirt in Form langer, seidegläuzender, verfilzter Nadeln, das saure β-p-amidophenoldisulfosaure Natron in kleinen kurzen Prismen. Beide Disulfosäuren zeigen in verdünnter, alkalischer Lösung eine prachtvoll blaue Fluorescenz. Dieselben sollen zur Farbstoffdarstellung Verwendung finden.

E. und H. Erdmann in Halle a. S. Verfahren zur Darstellung der (2.4)-Phenylendiamin-1-sulfosäure. (D. P. 65240 vom 25. November 1891, Kl. 22.) Wird (2.4)-Dinitro-1-chlorbenzol in Alkohol mit einer Lösung von schwefligsaurem Alkali erwärmt, so geht es unter Ersatz des Chloratoms durch die Sulfogruppe glatt in das Alkalisalz der (2.4)-Dinitrobenzol-1-sulfosäure über. Dasselbe bleibt als gelbe Krystallmasse nach dem Abdestilliren des Alkohols zurück und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Durch die gebräuchlichen Reductionsmittel lässt sich diese Verbindung in die (2.4)-Phenylendiamin-1-monosulfosäure überführen, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem viel schwerer löslich ist. Dieselbe lässt sich durch 2 Moleküle salpetrige Säure glatt diazotiren; andererseits verbindet sie sich leicht mit den Diazoverbindungen anderer Basen zu werthvollen Azofarbstoffen.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen secundären Disazofarbstoffes aus α-Amidoacetnaphtalidmonosulfosäure. (D. P. 65273 vom 22. November 1891, Kl. 22). α-Amidoacetnaphtalid, erhalten durch Nitriren und Reduciren von Acetnaphtalid, lässt sich leicht in eine Sulfosäure überführen Diese bildet durch Combination ihrer Diazoverbindung mit α-Naphtylamin eine Amidoazoverbindung, welche sich abermals diazotiren lässt, und dann durch Combination mit β-Naphtoldisulfosäure einen Farbstoff liefert, welcher ungebeizte Wolle und Seide im sauren Bade blauschwarz mit grünblauer Uebersicht färbt. Die Ausfärbungen zeigen auch bei künstlichem Licht ein wirklich schwarzes Aussehen, was bei den bisher gebräuchlichen schwarzfärbenden Wollazofarbstoffen, Naphtolschwarz, Diamantschwarz, Anthracitschwarz nicht der Fall ist.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i. H. Verfahren zur Ueberführung von Rhodaminfarbstoffen in gelbere Farbstoffe durch Oxydationsmittel. (D. P. 65282 vom 21. Januar 1892, Kl. 22.) Die unter der Bezeichnung Phtaleïne, Succineïne, Benzoïne des Dialkyl-m-amidophenols und Pyronine bekannten Farbstoffe lassen sich durch Oxydation mit Permanganat und auch mit Superoxyden in Farbstoffe von gelberer Nüance umwandeln, welche in all ihren chemischen Eigenschaften den aus Monoalkyl-m-amido-

phenolen erhaltenen Farbstoffen nahestehen. Dieselben entstehen auch aus den Reductionsproducten der oben genannten Farbstoffe. Sie eignen sich besonders zum Färben von gebeizter Baumwolle und von Seide; auch auf ungebeizter Baumwolle fixiren sie sich in bemerkenswerthem Grade.

Gespinnstfasern. F. J. H. Sampson in Glenalmond (County of Surrey, England). Verfahren und Apparat zur Behandlung von Hanf zwecks Fasergewinnung aus demselben. (D. P. 64451 vom 20. Februar 1892, Kl. 29.) Hanf wird unmittelbar nach einer Abkochung mit Soda, wodurch die gummiartige äussere Kruste der Faser erweicht wird, mit einem kräftigen flachen Strahl von kochendem Wasser und Dampf bearbeitet. Die hierzu dienende Strahldüse besteht aus einem Metallrohr, welches an einem Ende in ein flaches Mundstück mit schlitzförmiger Strahlöffnung ausläuft und durch entsprechende Leitungen mit kochendem Wasser bezw. Dampf gespeist wird. Das Metallrohr ist mit einer aus einem schlechten Wärmeleiter bestehenden Hülle umgeben.

Leder. G. van Haecht & Ch. Obozinski in Brüssel. Verfahren zum Gerben unter Luftleere bezw. unter Druck. (D. P. 64441 vom 1. October 1891, Kl. 28.) Die zu gerbenden Häute werden über einem durchbrochenen Ueber- oder Zwischenboden des Gerbebottichs unter Zwischenlegen von Schichten von Lohe, Holzwolle oder einem anderen elastischen losen Stoff auf einander gelegt, und kann man dabei die Schichten von den Häuten durch Zwischenlagerung von Gewebe, Geflecht, Zeug oder dergleichen Stoffen trennen. Alsdann verfährt man weiter in bekannter Weise, indem man den Gerbebottich evacuirt, die Gerbstoffflüssigkeit einfliessen und alsdann eine Druckpumpe wirken lässt, um so die Gerbstoffflüssigkeit möglich rasch und gleichmässig in die Häute eindringen zu lassen. Die Holzwolle hält als sehr lockeres Material die Häute in gewisser Entfernung von einander, sodass die Gerbebrühe auf alle Theile der Haut gleichmässig einwirkt.

Appretiren, Färben, Drucken etc. H. W. Godfrey, Ch. Fr. Leake und Ch. E. Lucas in Staines (Middlesex, England). Verfahren zur Herstellung von marmorirtem oder mit Adern versehenem Linoleum oder dergl. (D. P. 64422 vom 13. August 1891, Kl. 8.) Das Verfahren besteht darin, dass während der Erzeugung des Grundstoffes plastische, verschieden gefärbte Deckmasse in Form von Fäden oder Fasern auf die Grundmasse aufgestreut und schliesslich das Ganze zusammengepresst wird. Deckmassefäden oder -Fasern werden durch Reiben oder Walzen von Linoleumdeckmassekörnern zwischen einer heissen, sich drehenden Walze und einer kalten, feststehenden verstellbaren Backe, welche die Walze theilweise umschliesst gewonnen.

C. Winkler in Alt-Chemnitz i/S. Verfahren zur Herstellung von lederartigen Stoffen für Handschuhe, Tricottaillen, Stulpen, Gamaschen, Schuhe und dergl. (D. P. 64424 vom 16. August 1891, Kl. 8.) Gewirkte oder Tricotstoffe überzieht man mit Kautschuk, welchem etwa 10 pCt. Glycerin und 10 pCt. mineralische Bestandtheile z. B. Schlemmkreide oder Ocker beigemengt sind, presst den Ueberzug so lange durch Walzen, bis die Poren des Stoffes vollständig von ihm ausgefüllt sind und bearbeitet dann den Stoff mit einer Nadelwalze, um ihn porös zu machen.

Ch. Brodbeck in Paris. Verfahren zur Verseidung von Geweben. (D. P. 64457 vom 12. Juli 1890, Kl. 8.) Die Cellulose, aus welcher die zu verseidenden Gewebe bestehen, wird zunächst durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure oder Aetzkali oder Aetznatron hydratisirt und darauf nach einander mit concentrirter alkalischer und schwefelsaurer Seidelösung, unter Umständen wiederholt, behandelt oder mit einer Lösung von Seide in ammoniakalischer Kupferoxydhydrat- oder Nickeloxydhydrat-Lösung durchtränkt, getrocknet und darauf mit angesäuertem Wasser ausgezogen, so dass durch die abwechselnde Behandlung die Seidensubstanz unter Entfernung der Metalloxyde auf den Fäden des Gewebes gefällt wird. Um alsdann der Seide den natürlichem ursprünglichem Seidenglanz wiederzugeben, muss sie durch Reibung polirt werden. Zum Auflösen kann man die Seide in Form von Lappen, Florettseide, Abfällen aus Seidespinnereien oder Cocons, also bisher sehr geringwerthigen Abfallproducten, verwenden.

O. Fischer in Göppersdorf. Schleudermaschinen zum Waschen, Spülen von Stoffen aller Gespinnste u. s. w. (D. P. 65187 vom 21. Juli 1891, Kl. 8.) Am oberen Rande des Mantels der Schleudermaschine ist ein Ringrohr angebracht, durch dessen Oeffnungen kaltes Wasser in Strahlenform eingeführt werden kann, um bei Verwendung von Laugen zum Waschen etc. der Schaumbildung vorzubeugen.

Hoffmann's Stärkefabriken in Salzuflen (Lippe-Detmold). Verfahren zum gleichzeitigen Bedrucken von Brettern auf beiden Seiten. (D. P. 65224 vom 10. Februar 1892, Kl. 8.) Das Verfahren besteht darin, dass man Pappen durch einen Anstrich von Gyps, Kleister und Wasserglas präparirt, diese so vorbehandelten Pappen mit dem gewünschten Muster bedruckt, darauf dieselben beiderseitig auf das zu bedruckende Brett legt und mit dem letzteren zwischen Walzen hindurchführt.

L. Ettl in Zwittau (Mähren). Schleudermaschine zum Färben, Bleichen, Kochen u. s. w. (D. P. 65312 vom 15. April 1892, Kl. 8.) Die aus der Schleudertrommel austretende Flüssigkeit

wird auf ihrem aufwärts gerichteten Wege von einem turbinenartigen Leitrad nach der Mitte in ein in der Schleudertrommel liegendes centrales, durchlochtes Rohr geleitet und, von einer an der Innenwand dieses Rohres angebrachten Schnecke vertheilt, der Schleudertrommel wieder zugeführt.

Fette und Seifen. L. Mühleissen in Elberfeld. Etagen-Röst- und Schmelzofen für Fett und fetthaltige Stoffe. (D. P. 64403 vom 18. August 1891, Kl. 23.) Die Neuerung bezieht sich auf jene Art von Fettschmelzöfen, bei welchen das fetthaltige Material auf übereinander liegenden schwach geneigten Hürden ähnlich Trockenhürden durch die Wirkung der die Hürden umgebenden heissen Luft ausgeschmolzen und möglichst schnell durch Abfliessen von den Hürden in eine Sammelrinne der schädlichen weiteren Einwirkung der Hitze entzogen wird. An den Hürden nun werden Filterröhren angebracht, deren Wandungen über dem Boden der Hürde durchlocht sind und an deren unten vorstehendem Theile je ein gelenkig mit ihm verbundener Untertheil eingehängt ist, welcher in die Trichterröhre der nächsten Hürde reicht, sodass eine zusammenhängende Röhre von Hürde zu Hürde entsteht, durch welche das Fett abfliesst. Auf diese Weise wird das Verspritzen des abtropfenden Fettes vermieden und ermöglicht, dass die Hürden in den Schmelzofen ein- und ausgeschoben werden können, ohne gehoben zu werden. Zur Erhitzung der Luft im Apparate sind zwischen je zwei über einander liegenden Hürden Rippenrohre für Dampfheizung gelegt, welche an der Vorderseite des Ofens durch wagerechte und an der Hinterseite durch senkrechte Krümmer-Rohre verbunden sind.

H. Bloch in Kopenhagen. Verfahren zur Herstellung von quillajahaltiger Seife. (D. P. 64427 vom 4. November 1891, Kl. 23.) Die Quillajarinde macerirt man mit destillirtem Wasser, behandelt den Rückstand unter Dampfdruck mit siedendem Wasser, unterwirft den hierbei verbliebenen Rückstand der Destillation mit hochgespanntem Dampf, engt das Gemisch der bei diesen drei Operationen gewonnenen Flüssigkeiten durch Verdampfen ein, verseift das in dem Extract enthaltene Harz mit Kali oder Natron und mischt darauf das Quillaja-Präparat mit reinster Kali- oder Natronseife. Diese Seife dient zum Reinigen feiner Stoffe; sie soll selbst die zartesten Farben nicht angreifen.

Kaffee und Cacao. C. Jungmann in Waldenburg (Schles.). Verfahren zur Bereitung eines Kaffeesurrogates aus Lupinen. (D. P. 65292 vom 14. Februar 1892, Kl. 53.) Lupinen werden wirksamer entbittert und dadurch als Kaffeesurrogat verwendbarer, wenn dieselben vor der Auslaugung der Bitterstoffe in grob zermahlenem Zustande geröstet werden. Durch nochmaliges Rösten der entlaugten Lupinen wird alsdann das fertige Fabrikat erhalten.

F. Kathreiner's Nachfolger in München. Herstellung von Kaffeesurrogaten aus Getreide und Malz. (D. D. 65300 vom 8. März 1892, Kl. 53.) Die Herstellung geschieht in der Weise, dass man aus ungeröstetem Kaffee oder den Abfällen, welche bei der Aufbereitung der Kaffeebohnen erhalten werden, durch heisse Extraction einen wässerigen Extract von rohen ungerösteten Kaffeebestandtheilen bereitet und damit das noch ungeröstete Getreide oder Malz imprägnirt, worauf ein Rösten desselben in bekannter Weise erfolgt.

A. Vogelsang und G. Tischer in Dresden. Verfahren zum Entölen von Cacao. (D. P. 65466 vom 4. März 1892, Kl. 53.) Cacao wird entölt und gleichzeitig nachgeröstet, indem man in einer Schleudertrommel stark erhitzte Luft durch ihn durchsaugt.

Zucker. O. Mengelbier in Penco (Chile, Süd-Amerika). Batterie zum Abnutschen und Decken von Zuckerfüllmasse mit für jede Form abmessbarer und regelbarer Klärselmenge. (D. P. 64429 vom 23. Dezember 1891, Kl. 89.) Bei dieser Deckbatterie sind die auf Saugekästen oder Tassen gesetzten Zuckerformen oben von offenen Hauben bedeckt, welche mit dem Klärselzuführungsrohr communiciren, welches die vom Messgefäss austretende Klärselmenge auf alle Hauben gleichmässig vertheilt. Um einzelne an die Saugleitung getrennt angeschlossene Batterie-Elemente ohne Störung der anderen ausschalten zu können, sind die Hauben in der Weise drehbar an das Klärselrohr angeschlossen, dass bei emporgeschlagener Haube der Ausfluss nach derselben hin abgeschlossen wird. Bei Benutzung des Apparates kann man mit einer sehr geringen Menge Drehklärsel auskommen.

A. Wagner in Sehnde bei Lehrte. Verwendung von Kork als Filtrirmaterial für zuckerhaltige Flüssigkeiten und Abwässer der Zuckerfabrikation. (D. P. 64449 vom 25. August 1891, Kl. 89.) Der als Filtrirmaterial dienende lose gemahlene Kork befindet sich in einem cylindrischen Filtrirgefässe zwischen zwei Sieben, welche lediglich dazu dienen, ihn zurückzuhalten, und wird von der Flüssigkeit in aufsteigender Richtung durchströmt, so dass er, indem er wegen seines geringen specifischen Gewichts auf der Flüssigkeit schwimmt, unter dem oberen Siebe eine Filterschicht bildet. Die Rohrleitungen und Hähne an dem Apparate ermöglichen es gleichzeitig, das unrein gewordene Korkmehl im Apparate selbst auszuwaschen. Sind Zuckerlösungen filtrirt, so wird mit warmem Wasser ausgewaschen, welches eine geringe Menge Salzsäure oder Essigsäure enthält und infolgedessen das auf dem Kork niedergeschlagene Calciumcarbonat auflöst. Die zu filtrirende Flüssigkeit wird in der Regel aus einem hochgelegenen Reservoir durch einen Röhrenvorwärmer dem Filtrirapparate zugeführt.

W. Cowinus und die Firma Selwig & Lange in Braunschweig. Verfahren zum Ausdecken von Zuckerplatten, -Streifen und -Würfeln in der Centrifuge mittels Deckkläre und directem Dampf. (D. P. 64994 vom 27. November 1890, Kl. 89.) Dieses Dampfdeckverfahren bezweckt die Ersparung einer zweiten Deckung sowie ein schnelleres Trocknen der fertig gedeckten Zuckerplatten und besteht darin, dass während des Ausschleuderns der Platten, welche vorher in beliebiger Weise mit Deckkläre getränkt sind, und zwar bald nachdem die Centrifuge in Gang gesetzt ist, nur so lange (etwa $^1/_2$ bis $2^1/_2$ Minute) entwässerter directer Dampf geleitet wird, dass derselbe nicht auflösend auf den Zucker einwirkt. Die Zeitdauer der Dampfdecke ist von der Qualität der Füllmasse abhängig und wird durch Vorversuche festgestellt, bei welchen man den Dampf z. B. je 30, 40, 50 und 60 Secunden einwirken lässt und dann für den Betrieb diejenige Zeitdauer wählt, bei welcher das Gewicht der Zuckerplatten sich weder verkleinert noch vergrössert hat.

Bergreen in Roitzsch bei Bitterfeld. Schnitzelpresse. (D. P. 65165 vom 23. Februar 1892, Kl. 89.) Die Schnitzelpresse besitzt entweder eine konische Pressspindel oder einen konischen Mantel oder Spindel und Mantel von konischer Form, zum Zwecke, den die Schnitzel weitertreibenden Schneckenflügeln um so weniger Widerstand entgegenzusetzen, je weiter die Compression vorgeschritten ist.

Sprengstoffe. A. Moschek in Graz und A. Brunner in Puntigam bei Graz. Rauchschwacher Sprengstoff. (D. P. 65397 vom 4. April 1891, Kl. 78.) Der Sprengstoff besteht aus ungefähr 60 pCt. Malzkeimen in Mischung mit ca. 15 pCt. chlorsaurem Kali und ca. 25 pCt. salpetersaurem Ammoniak. Letzteres Salz kann man auch in dem Gemisch durch Zusatz von Salpetersäure und Ammoniak erzeugen.

W. Wunderlich in Braunschweig. Nitrirvorrichtung. (D. P. 65399 vom 14. August 1891, Kl. 78.) Der Apparat bezweckt ein inniges Vermischen und Durchtränken des Nitrirgutes mit der Nitrirsäure und eine möglichst erschöpfende Ausnutzung der letzteren. In dem Nitrirgefäss sind zu dem Behufe Rührflügel angeordnet, die das von der Säure bedeckte Nitrirgut über den gewellten falschen Boden hinbewegen, bis es von einer gelochten Trommel und einer Presswalze erfasst und aus dem Bade befördert wird. Die hierbei ausgepresste Säure gelangt unter dem falschen Boden hin wieder in den Bereich der Rührflügel, um ihren Kreislauf von Neuem zu beginnen. Verstellbare Widerstände gestatten die Regulirung der Geschwindigkeit dieses Kreislaufes.

R. Kron in Golzern (Sachsen). Schleudermaschine mit kippbarem Korb, insbesondere für Nitrocellulose. (D. P. 65540 vom 2. August 1891). Auf den Abflussteller des Untergestelles ist der Centrifugenmantel derart aufgesetzt, dass er leicht, etwa mit Hülfe eines Gewindes, in die Höhe gehoben werden kann. Ist dies geschehen, so lässt der zur Aufnahme des Nitrirgutes dienende Centrifugenkorb sich nach der Seite umkippen, sodass er seinen Inhalt entleert.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr 45/46.

Referate

(zu No. 4; ausgegeben am 13. März 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Versuch einer chemischen Theorie auf vergleichend-physikalischer Grundlage, von G. Jaumann (*Monatsh. f. Chem.* 13, 523). Auf Wunsch des Verf. sei zu dem früheren Referate (*diese Berichte* 25, Ref. 895) zusätzlich bemerkt, dass die neue Theorie in Bezug auf die Gasvolumgesetze aktuelle Bedeutung beansprucht, worauf bei Gelegenheit neuer Dampfdichtebestimmungen Rücksicht zu nehmen wäre. Horstmann.

Beiträge zur Kenntniss des Isomorphismus VII, von W. Retgers (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 10, 529). Nach der Methode der gefärbten Mischkrystalle konnte die Frage untersucht werden, mit welchen Salzen der Formel K_2RO_4 das Kaliumferrat K_2FeO_4 isomorph sei. Aus einer ferrathaltigen Lösung — durch Einleiten von Chlor in Kalilauge, in welcher Ferrihydroxyd suspendirt war, bereitet — krystallisirt Kaliumsulfat in rosenroth gefärbten Krystallen, die bis zu farblos abgestuft sind. Die Farbe dieser Mischkrystalle kommt sehr deutlich zum Vorschein, wenn nach einigen Tagen die Mutterlauge durch Zersetzung des Ferrates farblos geworden ist. Das Ferrat ist in den Krystallen viel beständiger als in der Lösung. — K_2SO_4 und K_2FeO_4 sind demnach als isomorph zu betrachten. Der Habitus und das optische Verhalten stimmt damit überein, soweit die mikroskopisch kleinen, dunkelgefärbten Krystalle des Kaliumferrats dies zu constatiren gestatten. — Auf gleiche Weise zeigte sich das Kaliumferrat isomorph mit dem Seleniat, dem Chromat, dem Wolframat und dem Molybdat des Kaliums. Kaliumtellurat dagegen krystallisirt aus der Ferratlösung vollkommen farblos; dasselbe ist, wie schon die früheren Versuche mit Kaliummanganat bewiesen, nicht isomorph mit den vorgenannten Salzen. — Dagegen erwies sich das Kaliumtellurat isomorph mit dem Osmiat. In die gefärbten Mischkrystalle geht wahrscheinlich ein Hydrat, welches $2\,H_2O$ enthält wie das Tellurat. — Das Kaliumruthenat krystallisirt weder mit dem Sulfat, noch mit Tellurat; es steht für sich allein. — Weitere Bemerkungen, zum Theil

gegen Wyrouboffs polemisirend, betreffen das Ammoniumchromat. Verf. stellt dasselbe mit dem Seleniat und Molybdat des Ammoniums in eine besondere Gruppe zusammen, die mit der Gruppe des Kaliumsulfats nicht isomorph ist. — Versuche, ob etwa die Sulfosalze, wie K_2MoS_4 oder $(NH_4)_2MoS_4$ mit entsprechenden Oxysalzen, z. B. K_2SO_4 oder $(NH_4)_2SO_4$, zusammenkrystallisiren können, gaben negative Resultate. — Der letzte Abschnitt handelt von der Form des Eisenchlorids in den Mischkrystallen mit Salmiak. Horstmann.

Ueber eine Eigenschaft der Verdampfungswärme, von G. Bakker (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 10, 558). Thermodynamische Betrachtungen über die Verdampfungswärme in der Nähe des kritischen Punktes. Horstmann.

Ueber die Affinitätsgrössen organischer Säuren. II. Tricarbonsäuren, von P. Walden (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 10, 563). Die auf ihre Leitfähigkeit untersuchten Tricarbonsäuren gehören alle der Fettreihe an, sie weisen jedoch im Uebrigen eine grosse Mannigfaltigkeit in der Gruppirung der Bestandtheile auf. Die Jonenspaltung scheint sich im Wesentlichen stets nur auf ein Carboxyl zu erstrecken. — Unter den isomeren Säuren haben diejenigen grössere Constanten, in welchen von den drei Carboxylen zwei an einem Kohlenstoffatom sitzen, gegenüber der Configuration mit symmetrisch an getrennten Kohlenstoffatomen befindlichen Carboxylgruppen. — Die Substitution des Wasserstoffs durch Alkyle bewirkt in den symmetrisch gebauten Tricarbonsäuren eine Steigerung der Constanten; in gleichem Sinne, aber noch intensiver, wirkt dieselbe Substitution in den unsymmetrisch constituirten Säuren an dem zwei Carboxyle haltenden Kohlenstoff. Ebenfalls wird die Constante erhöht durch die Einführung von Hydroxyl oder durch die Umwandlung einfacher in doppelte Bindung und mehr noch durch Ringschliessung. Die Trimethylentricarbonsäure z. B., in der zwei Carboxyle an ein C gebunden sind, erwies sich 6,7 mal stärker als die isomere Aconitsäure, die eine Doppelbindung enthält. Horstmann.

Einige Versuche, die physikalischen Verhältnisse der Metallammoniakverbindungen betreffend, von J. Petersen (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 10, 580). Durch Messungen über den Gefrierpunkt und das Leitvermögen der Lösungen findet Verf. die Ansicht bestätigt, dass die Metallammoniakverbindungen nur ein Atom des Metalls (Cr, Co, Rh, Pt) im Molekül enthalten. Horstmann.

Zur Kenntniss der elektromotorischen Kräfte galvanischer Combinationen, von W. Hittorf (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 10, 593). Von Curtius wurde dem Verf. eine Quantität Stickstoffammonium zur elektrolytischen Untersuchung überlassen. Dieselbe schien ihm besonderes Interesse zu bieten, weil die Verbindung aus den Endpro-

dukten der elektrolytischen Zerlegung (Stickstoff an der Anode, Wasserstoff und gelöstes Ammoniak an der Kathode) mit sehr beträchtlicher Wärmebindung (54 Cal. pro Mol.) sich bilden würde. Der Versuch ergab, dass trotzdem die Elektrolyse einen beträchtlichen Aufwand von elektromotorischer Kraft (ca. 1 Volt.) in Anspruch nimmt. Der Energieüberschuss, den das Stickstoffammonium gegenüber seinen Bestandtheilen hat, wird erst beim Uebergang der Jonen in den gewöhnlichen Zustand an den Elektroden frei, speciell an der Anode, wo der Stickstoff auftritt. Qualitativ wurde diese beträchtliche Wärmeentwickelung durch direkte Versuche nachgewiesen. — Als Elektroden dienten bei diesen und den folgenden Versuchen dünne, zu ebenen Spiralen gerollte Platindrähte, die zuvor möglichst von occludirtem Wasserstoff befreit wurden, indem man sie längere Zeit als Anode in verdünnter Schwefelsäure mit starken Strömen benutzte und darnach noch im Vacuum glühte. Verf. bemerkt, dass der in den Elektroden aus edlen Metallen oder Kohle occludirte Wasserstoff bei elektromotorischen Untersuchungen sehr störend wirken kann und viele ältere Messungen gefälscht hat. Wenn man z. B. mit den von Wasserstoff möglichst freien Elektroden einen Strom durch die Combination

$$\rightarrow Pt \mid H_2K_2 . O_2,\ K_2SO_4,\ SO_4H_2 \mid Pt$$

in der durch den Pfeil angedeuteten Richtung hindurchschickt, so entsteht eine Polarisation von 1 Volt. und mehr je nach der Stromstärke. Frühere Beobachter hatten dagegen diese Combination in derselben Richtung elektromotorisch wirksam gefunden, und Verf. selbst beobachtete mit platinirtem Platin, welches von occludirten Gasen nicht zu befreien ist, eine elektromotorische Kraft von 0.57 Volt. — Ferner wurden eine Reihe von Combinationen untersucht, die ähnlich der folgenden zusammengestellt waren:

$$\rightarrow Pt \mid JK, KNO_3, NO_3Ag \mid Pt$$

Diese Combination zeigte sich elektromotorisch wirksam in der durch den Pfeil angedeuteten Richtung; werden die Pt-Elektroden durch einen Draht leitend verbunden, so entsteht ein Strom, der an der Anode freies Jod, an der Kathode metallisches Silber abscheidet. Die elektromotorische Wirksamkeit bleibt im selben Sinne bestehen, wenn man KJ mit KBr vertauscht, aber nicht mehr mit KCl. Wendet man Elektroden von Silber, statt Platin, an, so ist die elektromotorische Kraft grösser und zeigt sich in allen drei Fällen. Statt des Silbers in der Nitratlösung kann auch Kupfer in Kupfersalz oder sogar Blei in Bleinitrat genommen werden. Erst mit Cadmium oder Zink entsteht kein Strom mehr. — Noch grössere elektromotorische Kräfte werden beobachtet, wenn man KJ mit KSH vertauscht, und auch in diesem Falle bleibt die Combination wirksam, wenn die Kathode, statt Platin, aus Silber, Kupfer oder Blei besteht,

aber nicht mehr mit Cadmium. — Cyankalium an Stelle von KJ giebt mit wasserstofffreien Platinelektroden keinen Strom. Die Wirkung des occludirten Wasserstoffs lässt sich aber an dieser Combination sehr deutlich zeigen. Ein noch ungebrauchter Palladiumdraht als Anode gab 1.3 Volt. — Wendet man als Anode ein Metall an, dessen Cyanverbindung in Cyankalium löslich ist (Ag), so erscheint die Combination ebenfalls elektromotorisch wirksam und bleibt es, wenn die Kathode aus Cu oder Cd oder Pb besteht. Das Silber erscheint hier elektropositiv gegen die letztgenannten Metalle, und man sieht deutlich, dass die Stellung in der Spannungsreihe nicht über die Richtung der elektromotorischen Kraft entscheidet. — Für alle die genannten Combinationen wurde die Grösse der auftretenden elektromotorischen Kräfte, resp. der dem Strom entgegentretenden Polarisation, gemessen, und mit dem Wärmewerth der betheiligten chemischen Vorgänge verglichen. Man findet in den meisten Fällen befriedigende Uebereinstimmung. Horstmann.

Ueber graphochemisches Rechnen. III. Zur Graphochemie der Kohlenstoffverbindungen $C_nH_mO_p$, von E. Nickel (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 10, 620). Durch seine graphische Darstellung bezweckt der Verf. diesmal hauptsächlich, die Beziehungen zwischen der procentischen und der atomistischen Zusammensetzung anschaulich zu machen. Horstmann.

Ueber die Affinitätsgrössen organischer Säuren und ihre Beziehung zur Constitution derselben. III. Monocarbonsäuren, von P. Walden (*Zeitschr. f physikal. Chem.* 10, 639). Die zusammengestellten Messungen über das Leitvermögen betreffen eine Anzahl von Substitutionsproducten der Essigsäure, Propionsäure, Normal- und Isobuttersäure, die meistens aus dem Laboratorium von Bischoff stammen. Von allgemeinerem Interesse sei hervorgehoben, dass die Einführung des Anilido- und *o*-Toluido-Restes in die genannten Säuren, wenn sie in α-Stellung gegen das Carboxyl erfolgt, stets eine Steigerung der Constanten K bewirkt, trotz der basischen Natur jener Reste. Von der β-Stellung aus wirken dieselben Radicale erniedrigend auf K. Es ergiebt sich also, dass dieselbe Atomgruppe bald verstärkend, bald abschwächend auf die Säurefunction einwirken kann, je nach der Stellung gegen das COOH. — Der *p*-Toluidorest erniedrigt die Constante schon von der α-Stellung aus. Durch weitere Einführung von Acetyl tritt aber Vergrösserung ein, und der grosse Unterschied zwischen *o*- und *p*-Toluidosäuren gleicht sich aus. Horstmann.

Ueber Azofarbenspektra, von C. Grebe (*Zeitschr. f. physikal. Chemie* 10, 673). Die Untersuchungen des Verf. erstrecken sich auf über 100 Azofarbstoffe. Die Ergebnisse sind, nach den Componenten geordnet, in eine Tabelle eingetragen, welche enthält: 1. eine Intensitätskurve zur Versinnlichung des gesammten Habitus der Absorp-

tion; 2. Angaben über die relative Intensität und Breite der Streifen in dem sehr häufigen Falle zweistreifiger Absorption; und 3. die Wellenlänge der Absorptionsmaxima. Als Lösungsmittel diente zumeist conc. Schwefelsäure, welche die schärfsten Absorptionsstreifen gab. Die Diskussion der Resultate führte den Verf. zu folgenden Schlüssen: Die Absorptionsstreifen von Schwefelsäurelösungen der Azofarben wandern bei zunehmendem Kohlenstoffgehalt derselben aus Violett nach Roth. Hydroxyl und Amid bewirken bei ihrem Eintritt Verschiebungen in demselben Sinne. Die Stellung dieser Substituenten bethätigt einen durchaus regelmässigen Einfluss auf die Lage der Streifen. Die Sulfogruppe bewirkt bei ihrem Eintritt in den Naphtalinrest eine Verschiebung im umgekehrten Sinne. Die Grösse dieser Verschiebung ist in allen Fällen nahezu gleich und beträgt ca. 44 $\mu\mu$. Ausserdem tritt die Zweistreifung klarer und deutlicher hervor. Die Stellung der Sulfogruppe bethätigt ebenfalls einen durchaus regelmässigen Einfluss. Horstmann.

Ueber Diffusionserscheinungen an Niederschlagsmembranen, von P. Walden (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 10, 699). Mit den umfassenden Beobachtungen, die hier mitgetheilt werden, sucht der Verf., ähnlich wie früher Tammann (vergl. *diese Ber.* 25, Ref. 847), der Frage näher zu treten, wie die Durchlässigkeit oder Undurchlässigkeit der Niederschlagsmembrane für gelöste Stoffe zu Stande kommt. Die Niederschläge wurden in Gelatinehäutchen eingelagert, welche zuvor mit Chromsäure am Lichte gehärtet waren; diese Methode hat sich durchaus gut bewährt. Auf beiden Seiten der Membrane befanden sich die beiden den Niederschlag erzeugenden Salze, und dem einen beigemischt der Stoff, dessen Durchgangsfähigkeit durch die Membrane untersucht werden sollte. Nach genügender Diffusionszeit wurde auf die Gegenwart dieses Stoffes auf der anderen Seite der Membran mit geeigneten Reagentien geprüft. An den Säuren und einigen Alkalisalzen wurde ausserdem der Betrag der Diffusion für gleiche Zeiten quantitativ bestimmt. Als Niederschläge wurden hauptsächlich verwendet: Gerbsäure-β-Leim, die Cyandoppelsalze von Eisen, Kobalt, Nickel, Cadmium, Zink und Kupfer, und die Silikate von Nickel und Kupfer. Mit vielen anderen wurden noch vereinzelte Versuche angestellt.

Die verschiedenen Membrane verhielten sich denselben Stoffen gegenüber ungleich; viele Stoffe, namentlich z. B. die Phosphate oder die Sulfate, wurden von einem Theil der Niederschläge durchgelassen, von den übrigen nicht. Von den oben genannten Niederschlägen war Gerbsäure-β-Leim für die grösste Zahl der untersuchten Stoffe passirbar, Ferrocyan-Kupfer und Zink für die kleinste. Noch dichter zeigten sich z. B. Niederschläge von Bleisulfid; dieselben liessen Chlorkalium, welches alle anderen Membrane am leichtesten passirte, nur spurenweise hindurch.

Unter den durchgelassenen Stoffen befinden sich sowohl Elektrolyte (Salze und Säuren), als auch Nichtelektrolyte (Wasserstoffsuperoxyd, Blausäure, Borsäure, Pyromekonsäure). Am leichtesten diosmiren die Säuren, ferner die Salze einbasischer Säuren mit einsäurigen Basen, schwerer die Salze von mehrbasischen oder Oxysäuren und von mehrsäurigen Basen (Ca etc.). Die Durchgängigkeit scheint weniger von dem Gewicht und der Anzahl der Atome des Moleküls (es diffundiren z. B. nahe gleich schnell Chlorwasserstoff und Pseudocumolsulfosäure), als vielmehr von der Natur und der Anordnung der Componenten abzuhängen. So diosmiren die Thiosulfate leichter als Sulfate, salzsaures Propylamin leichter als Trimethylamin etc.

Die Ionenspaltung steht nicht in directem Zusammenhang mit dem Durchgangsvermögen; denn die starken mehrbasischen Säuren (z. B. Oxalsäure) und ihre Natronsalze sind beide dissociirt und doch diffundiren nur die Säuren, nicht die Salze; dagegen diosmirt sowohl Cyankalium als auch Cyanwasserstoff, obwohl nur ersteres in die Ionen gespalten ist. Doch zeigten die quantitativen Messungen an den Säuren in vielen Fällen Parallelismus zwischen der Dissociationsconstanten und der Durchgangsfähigkeit; diejenigen Substitutionen, welche die Constante erhöhen, bewirken auch verstärkten Durchgang. Ferner zeigte sich an den Alkalisalzen einbasischer Säuren, dass die Durchgangsfähigkeit wächst mit der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen. Vermuthlich steht mit dieser Erfahrung auch die allgemeine Durchgangsfähigkeit der Säuren (mit dem ungemein rasch wandernden H-Ion) im Zusammenhang. Trotzdem lässt sich aber die Ansicht Ostwald's nicht aufrecht halten, dass die auswählende Thätigkeit der Niederschlagsmembrane sich auf die Ionen beziehe, und dass die Durchgangsfähigkeit eines Salzes durch das Verhalten der Ionen bestimmt werde. Denn da z. B. $NaCl$ und $H_2C_2O_4$ leicht diosmiren, so müssten nach jener Ansicht die Ionen Na und C_2O_4 durchgangsfähig sein, folglich aber auch das (stark dissociirte) Natriumoxalat; thatsächlich wird letzteres aber nicht durchgelassen. Wenn ferner, nach derselben Ansicht, $MgCl_2$ und K_2SO_4 nicht diosmirten, weil die Membrane für Mg- oder SO_4-Ionen undurchlässig sind, so müsste ein verstärkter Durchgang von Cl (zugleich mit K) möglich sein, wenn man beide Salze mischt, oder es müsste Cl gegen NO_3 ausgetauscht werden, wenn auf die eine Seite der Membrane $MgCl_2$, auf die andere $Mg(NO_3)_2$ gebracht wird. Beides liess sich aber durch den Versuch nicht deutlich nachweisen.

Horstmann.

Ueber thermodynamische Potentiale; Studien zur Theorie der Lösungen, von L. Natanson (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* **10**, 734 und 748). In der ersten Abhandlung entwickelt Verf. die Theorie der thermodynamischen Potentiale in möglichst allgemeiner und strenger Form. Die gewonnenen Gleichungen werden alsdann in der zweiten

Mittheilung auf das Problem der Lösungen angewendet. Die strengere Behandlung dieses Problems dürfte erst dann von Bedeutung werden, wenn genaue Messungen der in Betracht kommenden Eigenschaften in grösserem Umfange vorliegen als heute. Horstmann.

Methyl- und Aethylalkohol als Lösungsmittel, von C. A. Lobry de Bruyn (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 10, 782; s. a. *diese Berichte* 25, Ref. 911 u. XXVI, 268). Die Löslichkeitsbestimmungen des Verf. bestätigen die älteren Angaben, wonach im Allgemeinen Methylalkohol mit seiner Lösungsfähigkeit in der Mitte steht zwischen Aethylalkohol und Wasser. Ausnahmen machen unter anderen Salzsäure, Jod- und Chlorquecksilber, Nitroglycerin und aromatische Nitroverbindungen, die von Methyl- reichlicher aufgenommen werden, als von Aethylalkohol und von Wasser. Sehr auffallend zeigte sich das Verhalten krystallwasserhaltiger Salze, namentlich der Sulfate. Dieselben lösen sich in Methylalkohol in grosser Menge (z. Th. bis zu 60 pCt.). Die Lösungen sind aber meist nicht stabil ($NiSO_4 + 6H_2O$ ausgenommen) sie trüben sich nach einiger Zeit und scheiden Krystalle aus, die theils aus wasserärmeren Hydraten bestehen (aus $CuSO_4 + 5H_2O$ z. B. $CuSO_4 + 3H_2O$), theils erscheint ein Theil des Krystallwassers durch Methylalkohol ersetzt. Genaue Löslichkeitsbestimmungen sind durch diese Umstände erschwert, doch konnte festgestellt werden, dass die Löslichkeit der Hydrate durch Wasserzusatz vermindert wird. Da ein Zusatz von Methylalkohol auf die Löslichkeit in Wasser ebenfalls erniedrigend wirkt, so muss bei einem bestimmten Mischungsverhältniss ein Löslichkeitsminimum existiren. Horstmann.

Osmotischer Druck in Gemischen zweier Lösungsmittel, von W. Nernst (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 11, 1). Die theoretischen Betrachtungen des Verf. ergeben, von den bekannten einfachen Voraussetzungen über die Gesetze des osmotischen Druckes ausgehend, dass die moleculare Siedepunktserhöhung in einem homogenen Flüssigkeitsgemisch sich einfach additiv aus der procentischen Zusammensetzung des Gemisches und den molecularen Siedepunktserhöhungen der Bestandtheile zusammensetzt. Horstmann.

Studien über die Verwendbarkeit des Beckmann'schen Siedeapparates, von M. Roloff (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 11, 7). Verf. hat mit dem Beckmann'schen Siedeapparat Messungen über die Siedepunktserhöhung an wässrigen Chlorkaliumlösungen angestellt, die gut untereinander und mit älteren Beobachtungen stimmen, ferner an Lösungen von Ameisensäure, Essigsäure, Chlorwasserstoff und Salpetersäure, die mit Rücksicht auf die Flüchtigkeit der gelösten Stoffe berechnet wurden. — Alsdann bestätigte er die von Nernst (siehe das vorangehende Referat) entwickelten Beziehungen hinsichtlich der Erhöhung des Siedepunktes von Flüssigkeitsgemischen durch gelöste Stoffe. — Endlich wird eine Einrichtung beschrieben, welche

gestattet, den Siedeapparat unter veränderlichem Druck zu benutzen, um z. B. den Differentialquotient dp/dt mit grosser Genauigkeit zu bestimmen. Dieselbe Vorrichtung kann auch mit Vortheil als Heizbad dienen, wo sehr constante und doch mit Leichtigkeit zu variirende Temperaturen nöthig sind. Horstmann.

Ueber die Entzündungstemperaturen explosiver Gasgemische, von Fr. Freyer und V. Meyer (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 11, 28). Die Untersuchungen über die Entzündungstemperatur des Knallgases wurden von den Verf. auf einige andere explosive Gasgemische ausgedehnt. Zur Erhitzung wurden die in äquivalenten Mengen gemischten Gase, wie früher, durch Glasgefässe geleitet, welche sich in siedendem Chlorzink (730°), Bromzink (650°), Zinnchlorür (606°), Schwefelphosphor (518°), oder bei niedrigeren Temperaturen in einem Oelbad befanden, oder aber sie wurden in verschlossenen Kugeln in die Heizbäder plötzlich eingetaucht. Auf diese Weise wurden die folgenden Temperaturgrenzen bestimmt; bei der höheren Temperatur trat die Explosion ein, bei der niedrigeren noch nicht.

		Bei freiem Strömen	In verschlossenen Gefässen
Wasserstoff	mit Sauerstoff	650—730°	518—606°
Methan	mit Sauerstoff	650—730°	606—650°
Aethan	mit Sauerstoff	606—650°	518—606°
Aethylen	mit Sauerstoff	606—650°	518—606°
Kohlenoxyd	mit Sauerstoff	650—730°	650—730°
Schwefelwasserstoff	mit Sauerstoff	315—320°	250—270°
Chlorknallgas		430—440°	240—270°

Die eigenthümliche Erscheinung, dass die Entzündungstemperatur in verschlossenen Gefässen niedriger liegt als bei freiem Strömen, zeigt sich demnach in allen Fällen. Einige Versuche lehrten, dass die Explosion auch in offenen Gefässen, die plötzlich erhitzt werden, bei der niedrigeren Temperatur eintritt. Die Erhöhung ist also eine solche des Strömens. Doch war die geringe Strömungsgeschwindigkeit nicht im Stande, die Temperatur des Gases zu beeinträchtigen, wie directe Messungen zeigten. Eine befriedigende Erklärung der eigenthümlichen Erscheinung lässt sich daher noch nicht geben. Vielleicht spielen Wirbelbewegungen dabei eine Rolle, die in dem strömenden Gase den Wärmeaustausch zwischen der Wandschicht und dem Innern der Gasmasse beschleunigen. Horstmann.

Messungen über die Oberfläche von van der Waals für Gemische von Kohlensäure und Chlormethyl, von J. P. Kuenen (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 11, 39). Die Messungen des Verf., die ausführlich mitgetheilt werden, hatten zum Zweck, die wirkliche Form der Fläche der freien Energie nach van der Waals zu ermitteln und die daraus sich ergebenden Kondensationserscheinungen mit der

Beobachtung zu vergleichen. Die theoretischen Folgerungen fanden sich in der That bestätigt, nachdem durch einen Kunstgriff gewisse Complicationen beseitigt waren, die daher rühren, dass sich durch die Diffusion allein die richtige Zusammensetzung der abwechselnd auftretenden Phasen nur langsam herstellen kann. Es wurde deshalb ein Eisenstäbchen in den Apparat eingeschlossen, welches durch einen Magneten bewegt als Rührer diente. Die Erscheinungen wurden dadurch viel regelmässiger. So trat z. B. bei der Expansion die Nebelbildung nicht nur an einer beschränkten Stelle der Versuchsröhre auf, wie bei den bisherigen Versuchen, sondern durch die ganze Röhre, wie es bei gleichmässiger Mischung der Fall sein muss. Zum ersten Male konnte die von der Theorie vorhergesehene Erscheinung der »retrograden« Condensation beobachtet werden. Bei gewissen Temperaturen nimmt das Volumen der Flüssigkeit während der Compression anfänglich zu, bis zu einem Maximum, und daraufhin wieder ab, bis zum Verschwinden. Horstmann.

Das Verhalten einiger Elektrolyte in nichthomogenen Lösungsmitteln, von A. J. Wakeman (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 11, 49). Verf. hat das elektr. Leitvermögen einiger Säuren bei wechselnder Verdünnung in Alkohol-Wasser-Gemischen von verschiedener Zusammensetzung (die merkwürdiger Weise als »nichthomogen« bezeichnet werden) gemessen. Der Alkoholzusatz (bis zu 50 pCt.) verkleinert in allen Fällen die Dissociationsconstante. Ausserdem aber zeigte sich, dass die bekannte Formel, welche nach Ostwald in wässeriger Lösung den Dissociationsverlauf beider Säuren genau darstellt, in Gegenwart von Alkohol nicht mehr gültig ist. Die Berechnung der Dissociationsconstanten nach jener Formel liefert continuirlich abnehmende Werthe mit wachsender Verdünnung, d. h. der Dissociationsgrad wächst, durch irgend eine Einwirkung des Alkohols auf die gelösten Säuren, langsamer als in reinem Wasser. Aceton wirkt in ähnlicher Weise. — Auch die Inversionsgeschwindigkeit fand sich bei Gegenwart von Alkohol vermindert, doch nicht in demselben Verhältniss wie die Leitfähigkeit. Verf. vermuthet, dass dieser Unterschied durch den Einfluss des Alkohols auf die innere Reibung erklärt werden müsse. Horstmann.

Graphische Ableitungen aus den Lösungsisothermen eines Doppelsalzes und seiner Componenten und mögliche Formen der Umwandlungskurven, von F. A. H. Schreinemakers (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 11, 75). Verf. beschreibt sehr ausführlich die von ihm angewendete graphische Darstellung der Lösungsisothermen eines Doppelsalzes und seiner Componenten, und zeigt, wie sich daraus das Verhalten des Systems bei Variationen der Temperatur und des Mengenverhältnisses der Bestandtheile ableiten lässt. Eine Experi-

mentaluntersuchung an einem bestimmten System, bei welcher die Methode Anwendung finden soll, wird in Aussicht gestellt.

Horstmann.

Ueber die Temperatur des Dichtemaximums von Alkohol-Wasser-Gemischen, von L. de Coppet (*Compt. rend.* 115, 652). Die Temperatur der grössten Dichte des Wassers wird durch Zusatz von Alkohol anfänglich erhöht. Sie beträgt nach den Messungen des Verf. 4° 39, wenn 2.6 g Alkohol auf 100 g Wasser kommen. Erst bei höheren Concentrationen zeigt sich die regelmässige Erniedrigung der Temperatur des Dichtemaximums, die bei anderen Lösungen von Anfang an beobachtet wird (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 897). Da der Gefrierpunkt des Wassers regelmässig proportional dem Alkoholgehalt sinkt, so tritt in diesem Falle keine einfache Beziehung beider Erscheinungen zu Tage.

Horstmann.

Ueber die Dissociation des Baryumdioxydes, von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 115, 654). Die Zersetzung des Baryumdioxydes durch Hitze ist keine einfach reversible Dissociationserscheinung. Baryumoxyd nimmt Sauerstoff nur auf, wenn eine gewisse Menge Wasserdampf resp. Baryumhydroxyd zugegen ist. Daher ist auch die Dissociationsspannung im Allgemeinen nicht von dem Zersetzungszustand des Dioxydes unabhängig.

Horstmann.

Ueber die Verbrennungswärme des Camphers, von Berthelot (*Compt. rend.* 115, 762). Nach den Angaben von Longuinine wäre die Verbrennungswärme des rechtsdrehenden Camphers (1404.2 Cal) etwa 0.7 pCt. kleiner als diejenige des linksdrehenden (1416.0 Cal) und des inactiven (1415.4 Cal). Auf Veranlassung von Stohmann hat nun Verf. drei neue Beobachtungsreihen von verschiedenen Beobachtern ausführen lassen, die für rechtsdrehenden Campher ergaben: 1414.2, 1413.5 und 1413.3 Cal. Stohmann selbst fand 1414.3 Cal. Die Uebereinstimmung der Zahlen beweist, mit welch' grosser Genauigkeit Verbrennungswärmen heute vermittelst der calorimetrischen Bombe gemessen werden können. Der vermuthete Unterschied zwischen den Isomeren besteht darnach nicht. Die Longuinine'sche Zahl ist etwas zu klein. Da der Campher bei vielen Messungen über schwer brennbare Substanzen als Zusatz verwendet worden ist, so ist eine Neuberechnung nöthig, deren Resultat Verf. in den *Ann. chim. phys.* mitzutheilen verspricht. In den meisten Fällen wird die kleine Correction allerdings zu vernachlässigen sein.

Horstmann.

Ueber das optische Drehungsvermögen der Lösungen, von G. Wybouroff (*Compt. rend.* 115, 832). Verf. schliesst aus einigen Beobachtungen an Sulfaten und Seleniaten des Strychnins und Cinchonins, dass das optische Drehungsvermögen geometrisch und optisch isomorpher Substanzen in Lösung nahezu gleich sei. Es folge daraus,

dass das Drehungsvermögen in Lösung noch mit der Krystallstructur zusammenhänge und nicht allein mit der Beschaffenheit des chemischen Moleküls. Horstmann.

Die Schmelzpunkte der Lösungsmittel als untere Grenze der Löslichkeiten, von A. Etard (*Compt. rend.* 115, 950). Die Schmelzpunkte der gelösten Substanz und des Lösungsmittels bilden die äussersten Grenzpunkte der Löslichkeitskurven. Liegt der Schmelzpunkt des Lösungsmittels sehr niedrig, so kann sich die Löslichkeit der Null nähern, ehe der Grenzpunkt erreicht ist. Diese Erscheinung hat der Verf. an Lösungen von Naphtalin, Triphenylmethan, Diphenylamin in Schwefelkohlenstoff, Hexan, Chloroform etc. untersucht. Horstmann.

Ueber die Functionen der Hydurilsäure; Darstellung der Kaliumsalze, von C. Matignon (*Compt. rend.* 115, 955). Aus Beobachtungen über die Neutralisationswärme schliesst der Verf., dass die Hydurilsäure von Baeyer's dreibasisch sei. — Die zweite Säurefunction gleicht in thermischer Beziehung derjenigen der meisten Carbonsäuren, die erste ist bedeutend stärker, die dritte dagegen viel schwächer. Hiernach wird das chemische Verhalten der Säure und ihrer Salze erklärt. Horstmann.

Ueber die Dichte des Kohlenoxyds und das Atomgewicht des Kohlenstoffs, von A. Leduc (*Compt. rend.* 115, 1072). Die Dichte des Kohlenoxyds bei 0° und 760 mm Druck ergiebt sich aus den Messungen des Verf. = 0.9670. Nimmt man an, dass das Volum von CO gleich dem von O_2 ist, was jedenfalls der Wahrheit sehr nahe kommt, so berechnet sich das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 11.913, bezogen auf O = 15.88; diese Zahl stimmt mit den neueren aus der Synthese der Kohlensäure abgeleiteten Angaben von van der Plaats (11.915) und Friedel (11.915) bestens überein. Durch diese Uebereinstimmung wird zugleich die Dichte des Sauerstoffs = 1.1050 bestätigt; denn aus der früher angenommenen höheren Zahl 1.10563 würde C = 11.897 folgen, was mit den synthetischen Versuchen unvereinbar wäre. — Die Dichte des Methans berechnet sich zu 0.554. Horstmann.

Kritische Reduction der Fundamentalbestimmungen von Stas über das Kaliumchlorat, von G. Hinrichs (*Compt. rend.* 115, 1074). Verf. berechnet aus den einzelnen Bestimmungen von Stas (und Marignac) über die Zersetzung des Kaliumchlorats das Atomgewicht des Sauerstoffs, indem er für K und Cl constante Werthe annimmt. Die Resultate trägt er in ein Coordinatennetz ein mit einem Maassstab, nach welchem das Atomgewicht des Sauerstoffs durch eine Länge von ca. 70 m repräsentirt würde (und folglich der wahrscheinliche Fehler einer einzelnen Bestimmung durch mehrere Centimeter). Aus dieser Darstellung glaubt er alsdann schliessen zu

können, dass das gesuchte Atomgewichtsverhältniss von der angewandten Menge des Kaliumchlorats abhängig sei, und dass folglich die Beobachtungen über den wahren Werth desselben keinen Aufschluss geben könnten. Horstmann.

Die gegenseitigen Beziehungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der chemischen Elemente und Verbindungen, von H. Fritz (*Monatsh. f. Chem.* 8, 743—833). Verf. sucht auf empirischem Wege nach einfachen Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften der Elemente, von denen er hofft, dass sie in Zukunft ihre rationelle Begründung finden werden, wie einst die Keppler'schen Gesetze durch Newton. Ein Theil der Resultate der umfangreichen Abhandlung ist bereits früher vom Verf. selbst in *diesen Berichten* 17, 2160 mitgetheilt. Horstmann.

Elektrochemische Untersuchungen, von F. Exner (*Monatsh. f. Chem.* 18, 851). Messungen über die Potentialdifferenz zwischen Metallen und gelösten Basen, und zwischen gelösten Basen und Säuren. Horstmann.

Eine Methode zur Messung der Dampfdrucke von Lösungen, von Th. Ewan und W. R. Ormondy (*Journ. chem. Soc.* 1892, 769). Die Verf. beschreiben einen Apparat zur Bestimmung des Dampfdrucks von Lösungen mittels Thaupunktsmessungen, und geben die damit erzielten Resultate an Lösungen von Chlornatrium und Kupferchlorid. Die ersteren stimmen gut mit älteren Messungen nach anderen Methoden überein. Auch genügen dieselben befriedigend der thermodynamischen Gleichung, welche die Dampfdrucke mit den Verdünnungswärmen verknüpft. Horstmann.

Die magnetische Rotation von Verbindungen, welche vermuthlich Acetyl enthalten oder ketonischen Ursprungs sind, von W. H. Perkin (*Journ. chem. soc.* 1892, 800). Verf. sucht mit Hülfe der magnetischen Rotation die Frage nach der Constitution des Acetessigesters und ähnlicher Verbindungen zu entscheiden. Horstmann.

Ueber Lösungen von Natriumsilikaten; insbesondere auch über einen Einfluss der Zeit auf deren Constitution, von F. Kohlrausch (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 47, 756). Lösungen, welche äquivalente Mengen Natron und Kieselsäure (Na_2SiO_3) enthalten, gehören in concentrirtem Zustande zu den schlechtest leitenden, während sie bei grosser Verdünnung besser leiten als alle andern untersuchten Salze. Dieses Leitvermögen kann nicht wohl auf eine besonders grosse Beweglichkeit der SiO_3-Ionen zurückgeführt werden; sie ist wahrscheinlicher bedingt durch hydrolytische Spaltung, die $NaOH$ erzeugt. — Ein Ueberschuss von Kieselsäure vermindert die Leitfähigkeit anfänglich sehr rasch, bis $2\,SiO_2$ auf $1\,Na_2O$ kommen,

weiterhin nur noch wenig. — Vermischt man Lösungen, die mehr als zwei Aequivalente Kieselsäure auf ein Aequivalent NaOH enthalten, mit Natron, so stellt sich im Allgemeinen nicht sogleich ein Gleichgewichtszustand in der neuen Lösung her. Das anfängliche Leitvermögen ist grösser als der Endwerth, welchen die Lösung nach mehr oder weniger langer Zeit erreicht. Auf den Anfangswerth und den Verlauf der Nachwirkung ist der Zustand der Silicatlösung vor der Vermischung von Einfluss. Der Endwerth stellte sich in wenigen Minuten ein, wenn eine concentrirte Silicatlösung mit verdünnter Natronlösung vermischt, oder wenn die Silicatlösung kurz vor der Vermischung verdünnt wurde. Nach längerem Stehen der verdünnten Silicatlösung dagegen ging dieselbe in einen Zustand über, welcher die Einwirkung des Natron verzögerte. Es dauerte unter Umständen bis zu 3 Stunden nach der Vermischung, ehe sich der Endwerth des Leitungsvermögens herstellte. Horstmann.

Notiz über die Reinigung des Quecksilbers, von W. Jäger (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 48, 209). Verf. berichtet über die Reinigung des Quecksilbers, welches in der physikalisch-technischen Reichsanstalt zu Präcisionsarbeiten verwendet wird. Das schon sehr reine Rohmaterial stammt aus der Grube von Idria. Nach dem Filtriren und Trocknen wird dasselbe einer zweimaligen Destillation im Vacuum unterworfen, wobei besonders jede Spur von Fettdämpfen etc. zu vermeiden ist. Alsdann wird das Quecksilber noch aus einer Nitratlösung in einem näher beschriebenen Apparate elektrolytisch niedergeschlagen, wobei elektropositive Metalle zurückbleiben. Die chemische Untersuchung konnte nach dieser Reinigung in 200 g keine Spuren von Schwermetallen mehr nachweisen. Die (spektroskopische) Untersuchung auf Alkalimetalle steht noch aus. Horstmann.

Ueber eine eigenthümliche Oxydationserscheinung des reinen Aluminiums bei der Berührung mit Quecksilber, von E. O. Erdmann (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 48, 780). Reinigt man Aluminium mechanisch oder chemisch und bringt es mit Quecksilber in Berührung, so sieht man von der Berührungsstelle aus weisse, fadenförmige Gebilde fortwachsen, die in wenigen Minuten eine Länge von 2—3 cm erreichen, und nach der Analyse aus reinem Thonerdehydrat bestehen. Horstmann.

Zerfall der Alkalialuminate bei Gegenwart von Thonerde, von A. Ditte (*Compt. rend.* 116, 183—185). Krystallisirtes Kaliumaluminat zerfällt, wenn man es in Wasser löst, theilweise unter Abscheidung von Thonerde, bis sich ein der Versuchstemperatur entsprechendes Gleichgewicht zwischen Thonerde und Kali eingestellt hat. Wird nun die Lösung nach kurzer Zeit filtrirt und das Filtrat in eine Flasche eingeschlossen, so scheiden sich bald an den Wan-

dungen Krystalle von Thonerdehydrat $Al_2O_3 . 3 H_2O$ aus, und die Menge der gelösten Thonerde nimmt allmählich ab, während die Menge des gelösten Kalis constant bleibt. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man die Lösung eines Aluminiumsalzes mit einer zur Wiederauflösung der Thonerde nicht völlig ausreichenden Menge Kali versetzt und dann stehen lässt. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, dass bei Anwesenheit selbst von Spuren ungelöster Thonerde in der Lösung eben grade Gleichgewichtszustand zwischen Aluminat und Wasser herrscht; tritt nun irgendwo die geringste Temperaturerhöhung ein, so zerfällt etwas Aluminat in Thonerde, welche sich unter den gegebenen Bedingungen als krystallisirtes Hydrat $Al_2O_3 . 3 H_2O$ abscheiden und die Entstehung eines Gleichgewichtes stören wird: die aus dem Aluminat entstandene, im freien Kali gelöste Thonerde ist nämlich viel löslicher in Kali als das krystallisirte Thonerdehydrat; in Berührung mit letzterem verhält sich nun die Flüssigkeit wie eine übersättigte Lösung des Hydrates, so dass ein Theil der gelösten Thonerde als Hydrat auskrystallisirt und damit aus dem Reactionsfelde ausscheidet und auf den chemischen Gleichgewichtszustand der Lösung nicht mehr merklich einwirkt. Hat sich jetzt die gelöste Thonerde theilweise abgeschieden, so wird ein Theil des Aluminates zerfallen, und das Spiel wird sich in der angegebenen Weise so lange wiederholen, bis die in Lösung verbliebene Thonerdemenge eben noch der Löslichkeit des Hydrates $Al_2O_3 . 3 H_2O$ in verdünnter Kalilauge (die aus dem Aluminat entstanden ist) entspricht. Gabriel.

Die elektrometrische Untersuchung des sauren Kaliumtriplatohexanitrits hat nach M. Vèzes (*Compt. rend.* 116, 185—188) die Formel $K_2H_4 . Pt_3O . (NO_2)_6 + 3 H_2O$ bestätigt (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 81). Gabriel.

Einwirkung des Wasserdampfes auf Eisenchlorid, von G. Rousseau (*Compt. rend.* 116, 188—190). Bei 275 bis über 300° wird das Oxychlorid $2 Fe_2O_3 . Fe_2Cl_6$, und zwischen 350—400° das Oxychlorid $3 Fe_2O_3 . Fe_2Cl_6$ erhalten. Die Reaction verläuft also im Wasserdampf ähnlich wie in concentrirten Lösungen (vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 893). Gabriel.

Zwei Doppelsalze des Cyankupfers mit Cyanalkalien, von E. Fleurent (*Compt. rend.* 116, 190—191). Aus der farblosen Mutterlauge der beiden früher (*diese Berichte* 25, Ref. 498) beschriebenen Kupfersalze hat der Verf. glimmerähnliche Blättchen von $Cu_2Cy_2 . 2 CyNH_4 . 2 NH_3 . 4 H_2O$ und Prismen von $Cu_2Cy_2 . 2 KCy$ erhalten. Gabriel.

Ueber die Rolle des Chlorcalciums bei der Weldon'schen Braunsteinregenerirung, von G. Lunge und B. Zahorski (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1892, 631—636). Es ist bekannt, dass die Anwesen-

heit einer grösseren Menge von Chlorcalcium die Oxydation der Manganlaugen beim Weldon-Processe sehr begünstigt. Um die Wirkung des Chlorcalciums zu erforschen, haben die Verf. im Laboratorium in etwas grösserem Maassstabe und in einer solchen Anordnung Versuche ausgeführt, dass dieselben den in der Technik beim Weldon-Processe gebräuchlichen Bedingungen sehr nahe kamen. Es zeigte sich, dass im ersten Stadium des Processes die Oxydation von Manganoxydul zu Calciummanganit um so langsamer vor sich geht, je mehr Chlorcalcium vorhanden ist; dieses Verhältniss verschiebt sich aber ganz regelmässig mit der Dauer des Lufteinblasens in das Reactionsgemisch und zwar in dem Sinne, dass zunächst ein mässiger Zusatz von Chlorcalcium die Oxydation befördert und nur ein zu grosser Ueberschuss des Salzes dieselbe noch verzögert, bis schliesslich nach 10stündigem Blasen der Oxydationsgrad der Manganverbindungen regelmässig mit der Menge des vorhandenen Chlorcalciums ansteigt. Für die Praxis ergiebt sich, dass ein Zusatz von 3 Mol. $CaCl_2$ auf jedes Atom Mangan für die Beförderung der Mangandioxydbildung am vortheilhaftesten ist. Die Erklärung für die beoabachteten Erscheinungen wird in Folgendem gefunden. Eine Lösung von Chlorcalcium löst Manganoxydul auf und zwar um so mehr, je concentrirter sie ist. Diese farblose Lösung verzögert, wie jede Manganoxydullösung, die Oxydation von darin suspendirtem Manganoxydul durch den Luftsauerstoff. Auch Mangandioxyd ist in Chlorcalciumlösung mit brauner Farbe, vermuthlich als ein Mangandioxychlorid, löslich. Bei Gegenwart dieser Lösung wird nun aber die Wirkung des Sauerstoffes beschleunigt; während anfangs das in der Chlorcalciumlösung gelöste Manganoxydul den Process hemmt, kommt allmählich, in dem Maasse als Dioxyd entsteht und sich zum Theil im Chlorcalcium auflöst, ein den Process befördernder Faktor hinzu, welcher die Wirkung des gelösten Oxyduls schliesslich überwindet, so dass nur noch die beschleunigende Wirkung des gelösten Dioxyds sich kundgiebt.

Foerster.

Die Einwirkung von reiner und nitroser Schwefelsäure und Salpetersäure auf verschiedene Bleisorten, von G. Lunge und E. Schmid (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1892, 642—652 und 664—671). Die Verf. haben durch sehr ausgedehnte Versuchsreihen in erster Linie den Einfluss festgestellt, welchen gewisse Verunreinigungen des Bleies, zumal Antimon und Kupfer, auf seine Angreifbarkeit durch reine oder verdünnte Schwefelsäure und durch Nitrose bei verschiedenen Temperaturen ausüben. Es geschah dies durch Bestimmung des Gewichtsverlustes, welchen Bleiplättchen von genau gemessener Oberfläche in Berührung mit den genannten Säuren unter gegebenen Bedingungen erlitten. Es ergab sich, dass in den weitaus meisten Fällen das reinste Weichblei in der Schwefelsäurefabrikation am

zweckmässigsten für die Construction von Apparaten ist, da dieses, wenigstens bis zu Temperaturen von 200°, durch verdünnte und concentrirte, reine und nitrose Schwefelsäure weniger als unreinere Bleisorten angegriffen wird. Ein Zusatz von 0.2 pCt. Antimon zum Blei erwies sich, freilich nur in der Kälte, als unschädlich, in manchen Fällen sogar fördersam; grösserer Antimongehalt erhöht unter allen Umständen, besonders bei gesteigerter Temperatur, die Angreifbarkeit des Bleies durch Schwefelsäure. Antimonhaltiges Blei ist jedoch für den Fall geradezu zu empfehlen, in welchem kalte Säure in hermetisch geschlossenen Gefässen aufbewahrt werden soll; während nämlich reines Weichblei in Berührung mit Schwefelsäure reichlich Wasserstoff entwickelt, findet dies bei antimonhaltigem Blei nur in sehr geringem Maasse statt. Ein kleiner Gehalt an Kupfer (bis 0.2 pCt.) hat auf die Haltbarkeit des Bleies gegenüber der Schwefelsäure bis zu Temperaturen von 200° nur sehr geringen Einfluss; er nimmt jedoch dem Blei die vermuthlich auf einen Wismuthgehalt zurückzuführende Eigenschaft, schon weit unterhalb 260° durch Schwefelsäure plötzlich und stürmisch zersetzt zu werden. Oberhalb 200° schützt ein kleiner Kupfergehalt überhaupt das Blei in sehr erheblichem Maasse gegen den schon ziemlich starken Angriff, welchen reines Blei unter solchen Bedingungen durch Schwefelsäure erleidet. Der Gehalt des Bleies an Sauerstoff ist stets nur unbedeutend und steht in keiner Beziehung zu seiner Angreifbarkeit durch Schwefelsäure. Das letztere gilt auch von der bei längerer Berührung des Bleies mit Schwefelsäure beobachteten Gasentwicklung. Der Angriff der Schwefelsäure auf Blei steigt mit der Concentration langsam bis zu einer solchen von etwa 96 pCt. H_2SO_4, dann aber äusserst rasch, so dass schon 99 procentige Säure nicht in Bleigefässen behandelt werden darf, noch weniger rauchende Schwefelsäure. Salpetersäure vom spec. Gew. 1.37 bis 1.42 greift Blei in der Kälte nur wenig an, stärkere Säure (vielleicht wegen ihres kaum zu vermeidenden Gehaltes an salpetriger Säure) etwas mehr, doch kaum stärker als 96procentige Schwefelsäure; Gemische von starker Schwefelsäure und starker Salpetersäure wirken nur sehr wenig auf Blei ein. Nitrose Schwefelsäure greift in concentrirtem Zustande unter allen Umständen Blei stärker an, als reine Schwefelsäure; verdünnte Säuren verhalten sich je nach ihrem Verdünnungsgrade verschieden gegenüber gleich starken, reinen Säuren. Bei einem Vergleiche verschieden concentrirter, nitroser Säuren unter einander, zeigte sich, dass sie bei 65—70° das Blei am wenigsten angreifen, wenn ihr spec. Gewicht zwischen 1.60 und 1.50 liegt, wenn ihre Concentration also gerade die Grenzen einhält, welche die »Kammersäure« bei richtigem Betriebe ohnehin aufweist.

Foerster.

Natürliche Soda, von G. Lunge (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1893, 3—11). Von den natürlichen Fundstätten der Soda, welche sich in

der Abhandlung zusammengestellt finden, besitzt nur diejenige in den westlichen Staaten der nordamerikanischen Union eine hohe wirthschaftliche Bedeutung. Ausser einer Reihe von kleineren Sodaseeen kommt hier besonders der Owen's Lake, Inyo County, in Californien in Betracht, aus dessen Wasser ganz ausserordentliche Mengen recht reiner Soda durch einen einfachen Krystallisationsprozess gewonnen werden können. Die Zusammensetzung der daher erhaltenen Krystalle ist etwa die des Urao, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, $2\,H_2O$; die daraus dargestellte calcinirte Soda enthielt über 97 pCt. reines Natriumcarbonat. Bezüglich der Bemerkungen des Verf. über die Entstehung der natürlichen Soda vergleiche man auch Hilgard (*diese Berichte* 25, 3624).

Foerster.

Ueber einige Rhodiumsalze, von Th. Wilm (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 2, 51—63). Bei Gegenwart von Salpetersäure giebt Salmiak mit Rhodiumchlorid ein in chromchloridähnlichen Blättchen anschiessendes Salz, dem Verf. früher (*diese Berichte* 14, 3033) die Formel Rh_2Cl_4, $8\,NH_4Cl$, $7\,H_2O$ gegeben hat, welches aber Leidié (*diese Berichte* 21, Ref. 705) als nach der Formel Rh_2Cl_6, $6\,NH_4Cl$, $2\,NH_4NO_3$ zusammengesetzt erkannte. Diese Angabe wird nun auch vom Verf. bestätigt. Das Salz entsteht leicht durch Zusatz von überschüssigem Ammoniumnitrat zur Lösung des Salzes Rh_2Cl_6, $6\,NH_4Cl$, $3\,H_2O$ und wird durch Wasser wieder rückwärts zerlegt. Aus Rhodiumchlorid sind nunmehr mit Salmiak folgende Salze erhalten worden: 1) Rh_2Cl_6, $4\,NH_4Cl$, $2\,H_2O$ [seine Darstellung gelang Leidié nicht (*diese Berichte* 22, Ref. 225)], 2) Rh_2Cl_6, $6\,NH_4Cl$, $3\,H_2O$ und 3) Rh_2Cl_6, $6\,NH_4Cl$, $2\,NH_4NO_3$. Dieselben entstehen oft gleichzeitig und können leicht in einander übergeführt werden. Das erste wird beim Eindampfen der bei der Verarbeitung von Platinrückständen erhaltenen und vom Iridiumsalmiak abfiltrirten, braunrothen Lösung gewonnen, wenn dieselbe keinen grossen Ueberschuss an Salzsäure enthielt. Ist ein solcher aber dauernd vorhanden, so geht die Farbe der Lösung in Himbeerroth über, und es schiessen beim Erkalten der concentrirten Lösung rothe Nadeln und Säulen des zweiten Salzes an. Enthielt die Lösung jedoch Königswasser und genügende Mengen von Salzsäure, um die rothe Farbe zu zeigen, so scheiden sich glitzernde Schuppen und sechsseitige Tafeln des vorhin beschriebenen Chloronitrates aus. Aber auch, wenn keine Salpetersäure anwesend war, erhält man gelegentlich ganz ähnliche blättrige Krystalle, deren Natur bisher noch nicht festgestellt werden konnte, da sie mit grösster Leichtigkeit in das Salz Rh_2Cl_6, $6\,NH_4Cl$, $3\,H_2O$ übergehen.

Foerster.

Studien über Roussin's Salz, von L. Marchlewsky und J. Sachs (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 2, 175—181). Wird Roussin's

Salz nach der Vorschrift von Pawel dargestellt, so ist es einheitlich und besitzt die ihm von diesem Forscher ertheilte Zusammensetzung (*diese Berichte* 15, 2602) $Fe_4(NO)_7S_3K + H_2O$; eine Molecular-gewichtsbestimmung, welche mit dem Beckmann'schen Siedeapparat an der ätherischen Lösung des Salzes vorgenommen wurde, zeigte, dass dessen Molecargewicht jener Formel entspricht. Die stark abweichenden Angaben früherer Forscher erklären sich dadurch, dass dieselben Gemenge jenes Salzes mit anderen Substanzen unter den Händen hatten. In der That konnte aus einem nach der Vorschrift von Roussin hergestellten Präparate, ebenso wie aus einem solchen nach den Angaben von Rosenberg gewonnenen mittels Thalliumsulfat dasselbe, in Wasser sehr schwer lösliche Thalliumsalz $Fe_4(NO)_7S_3Tl + H_2O$ dargestellt werden, wie aus dem reinen nach Pawel bereiteten Salze. Foerster.

Ueber eine neue Reihe von basischen Platinverbindungen, von A. Cossa (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 2, 182—194; *Gazz. chim.* 22, 2, 620—635). Platosodipyridinchlorid fällt aus der wässrigen Lösung des Doppelchlorids von Platososemiamin und Kalium ein gelbes, krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $2PtNH_3Cl_2$, $Pt(C_5H_5N)_4Cl_2$; Kaliumplatinchlorür zersetzt es nach der Gleichung: $2PtNH_3Cl_2$, $Pt(C_5H_5N)_4Cl_2 + K_2PtCl_4 = Pt(C_5H_5N)_4Cl_2$, $PtCl_2 + 2[PtNH_3Cl_2, KCl]$. Diese und andere Reactionen zeigen, dass ein Derivat des Platososemiamins vorliegt (vergl. *diese Berichte* 28, 2503). Aehnlich der eben beschriebenen Pyridinverbindung entsteht mittels Platosodiäthylaminchlorid das Salz $2PtNH_3Cl_2$, $Pt(C_2H_7N)_4Cl_2$, in Wasser leicht lösliche Prismen. Wirkt man mit 1 Mol. Pyridin auf 1 Mol. K_2PtCl_4 am besten bei 90° ein, so scheidet sich das von Jörgensen schon erhaltene Platososemidipyridinchlorid $Pt(C_5H_5N)_2Cl_2$ ab, und aus der Mutterlauge entsteht auf Zusatz eines Ueberschusses des Chlorids von Reiset's Base, wenn man nach Abtrennung des zunächst ausfallenden Magnus'schen Salzes bei gelinder Wärme eindampft, in rhombischen Blättchen die Verbindung $2Pt(C_5H_5N)Cl_2$, $Pt(NH_3)_4Cl_2$. Durch Kaliumplatinchlorür wird dieselbe zersetzt, indem sich das Magnus'sche Salz ausscheidet, und aus dem über Schwefelsäure eingedunsteten Filtrat schiessen orangegelbe Prismen des Chlorkalidoppelsalzes $Pt(C_5H_5N)Cl_2$, KCl an. Dieses Salz setzt sich ähnlich wie die entsprechende Ammoniakverbindung mit Platosodipyridinchlorid zu $2Pt(C_5H_5N)Cl_2$, $Pt(C_5H_5N)_4Cl_2$, und mit Platosodiäthylaminchlorid zu $2Pt(C_5H_5N)Cl_2$, $Pt(C_2H_7N)_4Cl_2$ um. Analog dem Platososemipyridinchlorid wird das Platososemiäthylaminchlorid $Pt(C_2H_7N)Cl_2$ dargestellt und auch in Gestalt seiner Platosodiaminchloridverbindung $2Pt(C_2H_7N)Cl_2$, $Pt(NH_3)_4Cl_2$ isolirt. Dieselbe ist in Wasser leicht löslich; aus der Lösung fällt Platosodipyridinchlorid das rhombisch krystallisirende Salz $2Pt(C_2H_7N)Cl_2$, $Pt(C_5H_5N)_4Cl_2$. Die ange-

gebenen Formeln der aufgeführten Verbindungen liessen sich stets durch mehrfache Umsetzungen bestätigen und zeigen, dass Platin auch mit nur einem Molekül einer Base Verbindungen bilden kann.

Foerster.

Ueber die Entwässerung des Kupferoxydhydrates und einiger seiner basischen Verbindungen bei Gegenwart von Wasser, von W. Spring und M. Lucion (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 2, 195 bis 220). Frisch aus einer Kupfersulfatlösung gefälltes Kupferhydroxyd wird bei längerer Berührung mit der Lösung, in welcher es entstanden ist, allmählich unter Schwarzfärbung entwässert. Schwieriger geschieht dies, wenn das Kupferhydroxyd abfiltrirt und ausgewaschen und nunmehr bei Gegenwart von Natriumsulfat mit Wasser behandelt wurde. Es zeigt sich, dass Kupferhydroxyd um so beständiger ist, je älter es ist. Die bezüglich seiner Entwässerungsgeschwindigkeit beobachteten Thatsachen lassen sich nur auf Grund der Annahme erklären, dass das frisch gefällte Kupferhydroxyd der Formel CuO, $2\ H_2O$, das mehrere Stunden alte aber der Formel CuO, H_2O entspricht; jenes giebt 1 Mol. Wasser schon in der Kälte und in reinem Wasser schnell ab, dieses aber thut dies bei 15° nur sehr langsam, rascher erst unter Einwirkung der Wärme (bei 30° bezw. 45°) oder bei Gegenwart wasserentziehender Mittel. Als solche erwiesen sich in diesem Falle Kali- und Natronlauge und ferner die Lösungen einer Reihe von Neutralsalzen: $NaCl$, KCl, KBr, KJ, $BaCl_2$, $ZnCl_2$, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $MnSO_4$, deren Anwesenheit die Entwässerung des Kupferhydroxydes sehr beschleunigt; es bringt also hier die Gegenwart eines Salzes im Wasser eine Wirkung hervor, welche mit einer Temperaturerhöhung vergleichbar ist. Die Erklärung hierfür ist darin zu suchen, dass das gelöste Salz gleich einem Gase bestrebt ist, den ihm angewiesenen Raum zu vergrössern. Eine exacte Darstellung auf Grund der Gesetze des osmotischen Druckes lassen die unter den bisher eingehaltenen Bedingungen angestellten Messungen noch nicht zu, da sie die Resultate der Wirkungen mehrerer und zum Theil entgegengesetzter Factoren darstellen. Jedenfalls scheint die elektrolytische Dissociation der Salze von Einfluss zu sein auf die von ihnen hervorgerufene Entwässerungsgeschwindigkeit. Ein Umstand, welcher die Erscheinungen nicht wenig complicirt, ist der, dass basische Kupfersalze entstehen. Die mittels Halogensalzlösungen sich bildenden haben die allgemeine Formel Cu_2X_2, CuO, $3\ H_2O$. Diese überraschende Thatsache, dass ohne Anwesenheit reducirender Substanzen Kupferoxyd in Kupferoxydulverbindungen übergeht, fand durch folgende Versuche ihre Erklärung: Wird reines Kupferhydroxyd bei 25° mit Bromkalilösung angerührt, so tritt nach kurzer Zeit langsame Gasentwickelung ein, und in der angesäuerten Flüssigkeit liess sich Wasserstoff-

superoxyd nachweisen. Die Reaction verläuft nach der Gleichung: $3\,Cu(OH)_2 + 2\,KBr = Cu_2Br_2Cu(OH)_2H_2O + K_2O_2, H_2O$ und weiter $K_2O_2, H_2O = 2\,KOH + O$. Vermischt man ferner Kupferhydroxyd mit einer Lösung von Kupferchlorid und entfernt überschüssiges Kupferchlorid durch Dialyse, so bleibt die Verbindung $Cu_2Cl_2, CuO, 3\,H_2O$ zurück. Zum Schluss weist Verf. auf die Bedeutung hin, welche die Erkenntniss der Thatsache, dass wässrige Salzlösungen wasserentziehend wirken, für die Geologie gewinnen kann. Foerster.

Untersuchungen über Kobalt, von H. Remmler (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 2, 231—234). Kobaltihydroxyd löst sich langsam in Ammoniak auf und kann auf diese Weise leicht fractionirt gelöst werden. Es wurden so von einem Präparate des Hydroxyds, welches frei von Eisen, Mangan und Nickel war, durch auf einander folgende Behandlungen mit verschieden concentrirten Ammoniakflüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur 25 Auszüge hergestellt, wobei das Kobaltihydroxyd im Ganzen etwa drei Vierteljahre mit Ammoniak in Berührung blieb. Die erhaltenen Auszüge wurden alle in gleicher Weise mit grosser Sorgfalt auf Kobaltnitrat und dieses auf Kobaltoxyduloxyd verarbeitet; durch Glühen des letzteren in reiner trockener Kohlensäure wurde Kobaltoxyd, CoO, dargestellt. Durch Reduction desselben im Wasserstoffstrom wurde das Atomgewicht des in jeder einzelnen Fraction enthaltenen Kobalts bestimmt. Obgleich die Fehler der Methode nur Abweichungen in der zweiten Decimale verursachen, zeigte sich doch, dass die für die verschiedenen Fractionen ermittelten Werthe für das gesuchte Atomgewicht zwischen 58.9 und 58.3 schwanken, und zwar nahm dasselbe für die ersten 10 Fractionen ab, stieg für weitere Fractionen und fiel schliesslich wieder. Daraus folgt, dass in dem nach den üblichen Methoden gereinigten Kobalt kein einheitlicher Körper vorliegt. Foerster.

Atomgewichtsbestimmungen von Nickel, von G. Krüss und F. W. Schmidt (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 2, 235—254). Vor einiger Zeit theilten die Verf. mit (*diese Berichte* 22, 11), dass sie aus gereinigtem Nickeloxyd kleine Mengen eines Oxydes isolirt hatten, dessen Eigenschaften von denen der bekannten Metalloxyde abwichen. Ein neues Element auf diese Weise zu isoliren, ist bisher nicht gelungen. Möglicherweise ist die Anwesenheit dieses Oxydes der Grund dafür, dass, wie Cl. Winkler (*diese Berichte* 22, 897) und auch die Verf. beobachtet haben, Nickel, welches nach den gebräuchlichen Methoden sorgfältigst gereinigt ist, hartnäckig alkalisch reagirt. Als solches Metall fast ein Jahr lang mit Wasser auf dem Wasserbade erwärmt wurde, konnte aus den grünlich gefärbten Auszügen nach dem Eindampfen ein Sulfat isolirt, und aus diesem durch Kalilauge ein Oxyd abgeschieden werden, dem ein Metall vom Aequivalentgewicht 35 bis

45 zu Grunde liegt. Sorgfältig gereinigtes Nickel wurde durch abwechselndes Ueberleiten von Wasserstoff und Kohlenoxyd als Nickeltetracarbonyl verflüchtigt, und die entweichenden Producte in einzelne auf einander folgende Fractionen zerlegt. Aus jeder dieser Fractionen wurde Nickeloxyd dargestellt und dieses alsdann zum Zweck der Atomgewichtsbestimmung zu Metall reducirt. Das Metall wurde nun aufs Neue durch das Nitrat in das Oxyd übergeführt; dabei ergab sich stets, dass die Menge des so gewonnenen Oxydes hinter der ursprünglich angewandten um erheblich mehr zurückblieb, als die Fehler der Methode zuliessen; der Werth des Atomgewichts nahm von einer Bestimmung zur anderen ab. Erst wenn Reduction und Oxydation an demselben Material wiederholt wurden, verschwand diese Differenz, es ergab sich ein constanter Werth für das Atomgewicht. Aus allen Fractionen wurde derselbe um 58.1 herum gefunden, so dass darin wohl die obere Grenze für das Atomgewicht des Nickels gegeben sein dürfte. Die Erklärung des oben gekennzeichneten Verhaltens des Nickeloxydes ist darin zu suchen, dass Anfangs bei der Reduction desselben ein fremdes Metall sich verflüchtigt, dessen Atomgewicht unter Voraussetzung eines Oxydes $R^{II}O$, grösser ist als 58.5. Das nach Unterbrechung der Destillation des Tetracarbonyls zurückgebliebene Nickel wurde sorgfältig von Kobalt befreit und als Sesquihydroxyd in 5 Fractionen gefällt. Aus der ersten Fraction ergab sich das Atomgewicht des darin enthaltenen Nickels zu 60.34 bezw. 59.17, aus der fünften Fraction zu 64.00 bezw. 62.98. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass für das Nickel der eigentlichen Atomgewichtsbestimmung Untersuchungen vorausgehen müssen, durch welche bewiesen wird, dass das angewandte Material in allen seinen Theilen gleichartig ist. Foerster.

Ueber Pentahalogenverbindungen der Alkalimetalle, von H. L. Wells und H. L. Wheeler (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 2, 255 bis 263; s. *diese Berichte* 25, Ref. 773). Foerster.

Zur Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen, IV, von S. M. Jörgensen (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 2, 279—300). Frühere Arbeiten s. *diese Berichte* 23, Ref. 451 und 682 und 25, Ref. 549—552. Die von Vortmann (*diese Berichte* 22, 2649) beschriebenen und als Nitratocarbonat, Sulfatocarbonat u. s. w. der Kobaltoctaminverbindungen angesprochenen Salze besitzen diese Constitution nicht, sondern sind Sulfat, Chlorid, Carbonat ein und derselben Reihe von Tetramincarbonatopurpureosalzen von der allgemeinen Formel $(CO_3\,Co.\,4NH_3)R^I$. Dies geht daraus hervor, dass diese Salze bei gewöhnlicher Temperatur ein klares Gemisch von Chlorcalcium und Ammoniak nicht trüben, und dies Reagens in der Lösung des Carbonats $(CO_3\,Co.\,4NH_3)_2CO_3 . 3H_2O$ auch nur $^1/_3$ der darin vor-

handenen Kohlensäure anzeigt. Auch bleibt bei doppelten Umsetzungen und der Bildung schwer löslicher Salze aus den Lösungen der genannten Verbindungen stets die Kohlensäure des Radicals unversehrt; so entstehen das Platinsalz, $(CO_3Co4NH_3)_2PtCl_6 2H_2O$, das Goldsalz, $2[(CO_3Co4NH_3)_2AuCl_4]H_2O$ und das besonders charakteristische, schön krystallisirte, schwer lösliche Dithionat, $(CO_3Co4NH_3)_2S_2O_6$. Verdünnte Säuren setzen aus den genannten Salzen alle Kohlensäure in Freiheit, und es entsteht eine neue Reihe von Kobaltammoniakverbindungen, die Tetramminroseokobaltsalze, deren Beziehungen zu bekannten Verbindungsreihen aus der folgenden Nebeneinanderstellung hervorgeht:

$$Co\left\{\begin{array}{l} NH_2Cl \\ NH_3Cl \\ NH_3 . NH_3 . NH_3 . NH_3 . Cl \end{array}\right. \qquad Co\left\{\begin{array}{l} OH_2 . Cl \\ NH_3Cl \\ NH_3 . NH_3 . NH_3 . NH_3Cl \end{array}\right.$$

Luteokobaltchlorid. Pentamminroseokobaltchlorid.

$$Co\left\{\begin{array}{l} OH_2Cl \\ OH_2Cl \\ NH_3 . NH_3 . NH_3 . NH_3Cl \end{array}\right.$$

Tetramminroseokobaltchlorid.

In der That weist auch die neue Reihe in den Eigenschaften der zugehörigen Salze sehr vollkommene Analogieen mit den beiden genannten Verbindungsreihen auf. Es werden von ihr genau beschrieben: das Chlorid, Bromid, Sulfat, Sulfatplatinchlorid, Sulfatgoldbromid, Kobaltidcyanid, Pyrophosphat und Sulfatoxalat. Foerster.

Ueber die Formel des Chlorkalks, von G. Lunge (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 2, 311 — 313). Die von Mijers (*diese Berichte* 25, Ref. 902) an Chlorkalk beobachteten Thatsachen lassen sich als selbstverständlich aus früheren Ermittelungen des Verf. über die Constitution des Chlorkalks ableiten und führen gleich diesen am besten zu der Odling'schen Formel. Foerster.

Beiträge zur Kenntniss der complexen Säuren. V. Mittheilung, von C. Friedheim (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 2, 314—401). Diese Arbeit ist eine Fortsetzung der früheren Versuche des Verf. und seiner Mitarbeiter über complexe Säuren (vergl. *diese Berichte* 23, 1505, 1531, 2600, 24, 1173) und beschäftigt sich auf Grund von Versuchen von F. Mach mit den »Arsenmolybdänsäuren« und ihren »Salzen«. Eine grosse Reihe derselben wurde von Pufahl dadurch hergestellt, dass er 6 oder 18 Mol. Baryummolybdat bei Gegenwart von 1 Mol. Arsensäure mit der zur Bindung der Basis nöthigen Menge Schwefelsäure zersetzte und alsdann diese so entstandenen freien Säuren an empirisch ermittelte Mengen von Basen band. Dieselben Salze lassen sich nun auch darstellen, wenn man die Lösung von

Alkaliarseniaten mit Molybdänsäure kocht. Dieselbe löst sich auf, und je nach der angewandten Menge derselben entstehen verschiedene Producte. Lässt man auf KH_2AsO_4 weniger als 6 Mol. Arsensäure einwirken, so bilden sich zunächst weisse, amorphe oder mikrokrystallinische Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung, während in der Lösung freie Arsensäure entsteht. Diese Körper sind als wechselnde Gemenge verschiedener saurer Kalimolybdate mit neutralem Kaliumarseniat aufzufassen. Neben ihnen entsteht die bisher noch unbekannte Verbindung K_2O, As_2O_5, $2MoO_3 + 5H_2O$, deren Bildung auf Condensation eines Moleküls Arsensäure mit einem solchen des (hypothetischen) Kalihydromolybdates, $KHMoO_4$, zurückzuführen ist; sie hat danach, wie ausführlich dargelegt wird, die Constitution $OAs.(OH)_2(O.MoO_2.OK)$. Auch eine entsprechende Natronverbindung ($+ 8H_2O$) konnte in analoger Weise erhalten werden; doch ist hierbei der Vorgang wesentlich einfacher, da in Folge grösserer Löslichkeit der Natriummolybdate die Bildung von Zwischenproducten unterbleibt. Der Reactionsverlauf ist in diesem Falle auszudrücken durch die Gleichungen: $2NaH_2AsO_4 + 2MoO_3 + 4H_2O = 2H_3AsO_4 + 2NaHMoO_4 = 2OAs(OH)_2(O.MoO_2.ONa) + 2H_2O$. Je mehr Molybdänsäure man auf Kaliumdihydroarseniat einwirken lässt, um so mehr entsteht von der Verbindung K_2O, As_2O_5, $6MoO_3 + 5H_2O$, welche schliesslich einziges Reactionsproduct wird, wenn $6MoO_3$ auf $2KH_2AsO_4$ kommen. Behandelt man dieselbe weiter mit Molybdänsäure, so entstehen K_2O, As_2O_5, $18MoO_3 . 28H_2O$, $3K_2O$, As_2O_5, $18MoO_3$, $26H_2O$ und die Säure As_2O_5, $18MoO_3$, $28H_2O$. Aehnlich werden aus NaH_2AsO_4 die genannte Säure und das Salz $3Na_2O$, As_2O_5, $18MoO_3$, $24H_2O$ gewonnen. Aber nicht nur von der Menge der angewandten Molybdänsäure, sondern auch von der Natur des Arseniates ist diejenige des Reactionsproductes abhängig: So entsteht bei der Einwirkung von 2 Mol. MoO_3 auf $2K_2HAsO_4$: $3K_2O$, As_2O_5, $6MoO_3$, $25H_2O$; die entsprechende Natronverbindung $3Na_2O$, As_2O_5, $6MoO_3$, $11H_2O$ bildet sich in ganz ähnlicher Weise. Beim Sättigen von K_2HAsO_4-Lösung mit Molybdänsäure entsteht ausser den genannten molybdänreichen Verbindungen auch der bereits von Pufahl hergestellte Körper $3K_2O$, As_2O_5, $24MoO_3$, $12H_2O$, kurz es lassen sich alle bisher bekannten Kali- und Natronsalze der Arsenmolybdänsäuren nebst einigen neuen direct aus den Componenten darstellen. Wenn nun auch den Verbindungen mit 6 und mit $18MoO_3$ die freien Säuren: As_2O_5, $6MoO_3$, $15H_2O$ und As_2O_5, $18MoO_3$, $28H_2O$ entsprechen, so dürfen jene dennoch nicht als Salze dieser »complexen« Säuren angesehen werden, da in ihnen Arsen- wie Molybdänsäure alle ihnen sonst zukommenden Eigenschaften beibehalten haben. Dieselben müssen vielmehr gleich den entsprechenden Alkaliverbindungen als »condensirte« Körper auf-

gefasst werden, welche, ähnlich wie dies oben für K_2O, As_2O_5, $2MoO_3$ angeführt wurde, durch Wasseraustritt aus einem Molekül Arsensäurehydrat und verschiedenen Molekülen Kaliummonohydrotrimolybdat entstanden sind. Die im Original sehr ausführlich begründeten Ansichten des Verf. über die Constitution dieser Verbindungen, auf deren ausführliche Darlegung hier verzichtet wird, führen z. B. zu folgenden Formeln:

$$OAs<\begin{matrix}O.MoO_2.O.MoO_2.O.MoO_2.OK,\\(OH)_2\end{matrix} \qquad OAs(O.MoO_2.O.MoO_2.O.MoO_2.OK)_3$$

für K_2O, As_2O_5, $6MoO_3$ — für $3K_2O$, As_2O_5, $18MoO_3$.

Wie leicht ersichtlich, können auch die Wassermoleküle dieser Salze in diese Formeln dadurch mit aufgenommen werden, dass man statt der Gruppe MoO_2 in der Formel $Mo(OH)_4$ annimmt. Foerster.

Ueber Thallosulfit, von K. Seubert und M. Elten (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 2, 434—436). Aus Thallosulfatlösung wird durch Natriumsulfit Thallosulfit als weisser, krystallinischer Niederschlag gefällt, welcher sich aus warmem Wasser umkrystallisiren lässt. Bei 15.5° lösen 100 Th. Wasser 3.34 Th. des Salzes. Seine Dichte ergab sich $d_{19.8°} = 6.4273$. Foerster.

Organische Chemie.

Ueber die Zusammensetzung einiger wasserhaltiger Alkali-Phenolate, von de Forcrand (*Compt. rend.* 116, 192—194). $C_6H_5OK.2H_2O$ erhält man in glänzenden Blättern, wenn eine Lösung von Kali und Phenol in 90grädigem Alkohol über Schwefelsäure verdunstet, und die Masse unter Luftabschluss getrocknet wird. $C_6H_5ONa.5H_2O$ entsteht beim Verdunsten einer wässrigen Lösung unter Luftabschluss und $C_6H_5ONa.3H_2O$, beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung. Alle diese Hydrate verlieren durch mehrwöchentliches Verweilen über Schwefelsäure oder Phosphorsäure fast völlig das Krystallwasser. Roméi (1869) will durch Trocknen von $C_6H_5OK.2H_2O$ das Monohydrat resp. $C_6H_5OH.KOH$ erhalten haben; er hat die Trocknung offenbar zu früh unterbrochen.

Gabriel.

Untersuchungen über die sauren Salze und über die Constitution der Rosanilinfarbstoffgruppe, von A. Rosenstiehl (*Compt. rend.* 116, 194—197). Nach A. W. Hofmann (*Proc. Roy. Soc.* 12, 8) soll das saure Rosanilinchlorhydrat 3 Mol. HCl enthalten. Bei dem Versuche, dies hygroskopische Salz darzustellen, bemerkt man jedoch, dass es zugleich mit dem Wasser Salzsäure verliert, aber alsdann immer noch mehr als 3HCl und weniger als 4HCl

enthält. Nur eines der sauren Salze aus der Rosanilingruppe, nämlich das saure Bromhydrat des Hexamethylvioletts ist durch Verdunsten seiner Lösung rein erhalten worden, und dies zeigt die Formel $C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 . 4HBr$ (*diese Berichte* 10, 1845), enthält also 4 Mol. Säure. Aehnlich saure Salze lassen sich auf trocknem Wege darstellen, wenn man über die 1 Mol. HBr oder HCl enthaltenden Salze der betreffenden Rosanilinbasen trockenen Brom- oder Chlorwasserstoff (welchen man ev., um ein Zusammenbacken der Masse zu vermeiden, mit trockner Luft vermischt) leitet und das Product alsdann entweder im trocknen Vacuum oder in einem trocknen Luftstrom auf constantes Gewicht bringt. Auf diese Weise wurden aus *p*-Rosanilin und Hexamethylrosanilin Salze mit 4 Mol. Halogenwasserstoff und aus der Malachitgrünbase (Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol) Salze mit 3 Mol. Halogenwasserstoff erhalten. Diese Farbbasen enthalten gleichzeitig Hydroxyl und Amidogruppen: der Einfluss des Hydroxyls überwiegt und verleiht ihnen den Charakter eines Metallhydroxydes, so dass z. B. die monaciden Salze des *p*-Rosanilins die Formel $(NH_2C_6H_4)_3 : C . X$ (nicht $[NH_2C_6H_4]_2 : C . C_6H_4 . NHX$) besitzen. Die Farbstoffe der Rosanilinreihe sind demnach Ester (Haloïdester etc.) tertiärer, aromatischer, amidirter Alkohole. — Die oben genannten polyaciden Salze besitzen nicht mehr den charakteristischen Metallglanz der Farbstoffe, doch zeigt ihre wässrige Lösung die ursprüngliche Färbung des betreffenden Farbstoffes; lässt man jene Salze dagegen an der Luft zerfliessen, so erscheinen in dünner Schicht die Fuchsin- und Malachitgrünsalze gelb und die Violettsalze grün.

Gabriel.

Die Phenole des Braunkohlentheers, von E. von Boyen (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1892, 675—677). Aus der niedrigst siedenden Fraction (190—195°) des Braunkohlentheers liess sich mittels seiner Sulfosäure Phenol abscheiden; aus den nächst höheren Fractionen (bis 225°) wurden drei verschiedene Dinitrokresole von den Schmelzpunkten 85—86°, 82—83° und 24—25° gewonnen. Schätzungsweise konnte festgestellt werden, dass die Menge an Phenol nicht mehr als 2 pCt. des Gesammtkresols ausmacht; 40 pCt. desselben bestehen aus Kresolen; in diesen sind etwa 70 pCt. Metakresol und 20—30 pCt. Parakresol vorhanden; die Anwesenheit von Orthokresol blieb zweifelhaft; wenn es vorhanden war, konnte seine Menge nur unbedeutend sein. Ausser Phenol und den Kresolen findet sich in den bis 225° siedenden Antheilen des Braunkohlentheers nur noch Kreosol.

Foerster.

Physiologische Chemie.

Ueber eine neue Methode der Blutenteiweissung zum Behufe der Zuckerbestimmung, von J. Seegen (*Centralbl. f. Physiol.* 1892, No. 20). 50 ccm Blut werden mit 5 ccm conc. Essigsäure (1.040 spec. Gew.) und dem 8—10fachen Volumen destillirten Wassers verdünnt; darauf fügt man 9—10 ccm einer 20procentigen Lösung von Natriumcarbonat hinzu und erhält das Ganze wenige Minuten im wallenden Sieden. Die Flüssigkeit wird durch Spitzbeutel filtrirt, der Niederschlag ausgewaschen und ausgepresst. Das auf ein kleines Volumen eingeengte Filtrat kann direct mit Fehling'scher Lösung titrirt werden. Die neue Methode giebt mit der von Schmidt-Mühlheim gut übereinstimmende Resultate. Der Vorzug derselben besteht darin, dass die Eiweisskörper, soweit es erforderlich, in bequemer Weise ausgefällt werden und das Coagulum gut ausgewaschen werden kann. Krüger.

Darstellung von Hämochromogen-Krystallen, von Zach. Donogány (*Centralbl. f. Physiol.* 1893, Bd. VI, No. 21). Ein Tropfen Blut wird mit einem Tropfen Pyridin auf einem Objectträger vermischt und mit einem Deckgläschen bedeckt. Nach einiger Zeit scheiden sich (schneller auf Zusatz von Schwefelammon) Hämochromogen-Krystalle aus. Für die Darstellung derselben eignet sich auch altes Blut, wenn es vorher mit Natronlauge behandelt war. Die Methode soll sehr gut zum Nachweise von Blut geeignet sein. Krüger.

Auflösung des Fibrins durch Salze und verdünnte Säuren, von C. Fermi (*Zeitschr. f. Biol.* 28, 229—236). Schweinefibrin löst sich in reiner 5 pMil. Salzsäure schon in mehreren Stunden (nicht viel langsamer als in Pepsin-Salzsäure), Rinderfibrin erst innerhalb mehrerer Tage. In 5 pMil. Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, in 1 pCt. Milch-, Citronen-, Essig-, Butter-, Oxal-, Ameisen- und Aepfelsäure löst sich Schweinefibrin am schnellsten, Rinderfibrin am langsamsten; in der Mitte stehen Fibrin vom Schafe und vom Pferde. Am schwächsten wirken Salpetersäure, Schwefelsäure, Essig- und Buttersäure. Fibrin löst sich, wenn auch sehr langsam, in Wasser; mässiges Erwärmen befördert die Lösung. Gekochtes Fibrin dagegen ist sehr schwer löslich. In Säuren gelöstes Fibrin fällt beim Neutralisiren vollständig aus. Krüger.

Versuche zur Feststellung des zeitlichen Ablaufes der Zersetzung von Fibrin, Leim, Pepton und Asparagin im menschlichen Organismus, von L. Graffenberger (*Zeitschr. f. Biol.* 28, 318). Die vom Verf. an sich selbst ausgeführten Versuche führten zu folgendem Ergebniss. Nach Herstellung des Stickstoffgleich-

gewichts wurde ausser der gewöhnlichen, 14 g Stickstoff enthaltenden Nahrung, an je einem Tage noch 5 g Stickstoff in Form von Ochsenfibrin, Speisegelatine, Kemmerich'schem Pepton und Asparagin eingenommen. Es zeigte sich, dass von dem eingenommenen Stickstoff überhaupt im Harn wieder ausgeschieden wurde:

bei Fibrin	49.2 pCt.	bei Pepton	67.6 pCt.
» Leim	37.6 »	» Asparagin	79.0 » N.

Von diesem Stickstoff erschienen 80 pCt. in den ersten 10 Stunden nach der Mahlzeit im Harn wieder, die Hauptmenge in der dritten bis vierten Stunde. Nur beim Pepton zeigte sich insofern eine Ausnahme, als hier in 10 Stunden nur 40 pCt. des im Ganzen wiedergefundenen Stickstoffs im Harn ausgeschieden wurde. Krüger.

Ueber eine Methode zur Bestimmung von einfach saurem Phosphate neben zweifach saurem Phosphate im Harn, von Freund (*Centralbl. f. d. med. Wiss.* 1892, No. 38). Von der bekannten Thatsache ausgehend, dass primärer phosphorsaurer Baryt in Wasser leicht löslich, secundärer dagegen unlöslich ist, giebt Verf. eine Methode zur Bestimmung primärer neben secundären Phosphaten im Harn. Danach bestimmt man in einer Portion des Harnes die Gesammt-Phosphorsäure, in einer zweiten die nach Fällen mit Baryumchlorid im Filtrate noch vorhandene Phosphorsäure. Die Differenz giebt die in Form primärer Phosphate vorhandene Phosphorsäure an. Krüger.

Ueber die Praeexistenz des Glutens im Getreide, von Balland (*Compt. rend.* 116, 202—204). Während nach Weyl und Bischoff (*Bull. soc. chim.* 1880) das Gluten nur durch gleichzeitige Einwirkung von Wasser und einem besonderen Ferment aus dem Getreide entsteht und somit alle Ursachen, welche die Gährung verhindern, auch die Glutenbildung aufheben, hat Verf. bereits 1883 gezeigt, dass aus Mehl selbst nach 8stündigem Erhitzen auf 100° Gluten extrahirt werden kann. Nun soll nach Johannsen (1888) aus dem Mehl bei 0° kein Gluten sich bilden, mit steigenden Temperaturen (bis zu 40°) sollen wachsende Mengen Gluten entstehen, und oberhalb 40° mit steigender Temperatur allmählich abnehmende Glutenmengen erhalten werden. Verf. findet die Beziehung nicht bestätigt: er erhielt vielmehr aus einer Mehlsorte bei 0° 27 pCt., bei 15° 27.6 pCt. und bei 60° 30 pCt. Gluten. Gluten ist im Getreide fertig gebildet enthalten. Gabriel.

Stickstoffverlust des Stalldüngers, von A. Muntz und A. Ch. Girard (*Compt. rend.* 116, 108—111). Der sehr beträchtliche Stickstoffverlust, den der Stalldünger im Stalle erleidet, lässt sich am besten einschränken, wenn statt des Strohes eine Streu von Torfmull oder humusreicher Erde — eventuell mit Stroh gemischt — angewandt wird. Gabriel.

Analytische Chemie.

Analyse der officinellen Kreosote; Guajacol, von A. Béhal und E. Choay (*Compt. rend.* 116, 197—200). Zur Analyse des Kreosots leitet man unter Zusatz von Wasser Bromwasserstoff ein und erhitzt, wodurch die Methyläther der Phenole verseift werden; dann destillirt man mit Dampf. Dabei gehen die Monophenole über, welche man mit Aether auszieht, während die Polyphenole im Rückstand bleiben, welche man gleichfalls ausäthert; Brenzcatechin wird vom Homobrenzcatechin mittels Benzols getrennt. Käufliches Guajacol (Sdp. 200—205° resp. 205—215°) enthält meist nur 50 pCt. wahres Guajacol und ausserdem wesentlich Kresole und Kreosol. Reines Guajacol, durch Ausfrierenlassen aus dem bei 205—207° siedenden Antheil eines synthetischen Präparates gewonnen, schmilzt bei 28,5° siedet bei 205,1°, krystallisirt aus Petroläther rhomboëdrisch (Prismen), hat $d_{0°} = 1.1534$, $d_{15°} = 1,143$, löst sich leicht in den üblichen Mitteln, aber nicht oder wenig in kaltem, officinellem Glycerin, schmeckt süss und ruft auf der Zunge ein adstringirendes Gefühl hervor, ohne die Schleimhaut zu verletzen. Gabriel.

Apparat zur Bestimmung von Niederschlägen auf optischem Wege, von E. Anglot (*Compt. rend.* 116, 200—202). Versetzt man die Lösung eines Körpers mit einem geeigneten Fällungsmittel, so entsteht eine Trübung, welche bei genügender Dicke der Flüssigkeitsschicht einen Lichtstrahl bestimmter Stärke eben völlig absorbirt. Misst man auf diese Weise die Stärke der Trübung, welche in Lösungen bestimmter Stärke entstehen, so wird man mit Hülfe der beobachteten Werthe auch den Gehalt von Lösungen unbekannter Stärke durch den Grad der in ihnen entstehenden Trübung bestimmen können. Die Beschreibung und Handhabung des auf dem angegebenen Principe beruhenden Apparates siehe im Original. — Der Apparat kann auch, wenn eine Flüssigkeit mit constanter Trübung gegeben ist, zur Vergleichung der Lichtstärken dienen. — Die Gleichmässigkeit der Trübung während der Versuchsdauer wird durch Zusatz von Verdickungsmitteln wie Gummi, Stärke, Glucose etc. bewerkstelligt. Gabriel.

Ueber die Bestimmungsmethode des Stickstoffes nach E. Boyer, von C. Arnold und K. Wedemeyer (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 31, 388—389). Die Verf. erklären auf Grund ihrer Erfahrungen die von E. Boyer zur Bestimmung des Stickstoffes vorgeschlagene Methode (*diese Berichte* 24, Ref. 920) für unbrauchbar. Foerster.

Eine leicht ausführbare Methode der Stickstoffbestimmung in Nitraten, von C. Arnold und K. Wedemeyer (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 31, 389—392.) Zur raschen und bequemen Ausführung der

Stickstoffbestimmung in Nitraten vermischt man die letzteren mit einem Gemenge, welches aus gleichen Theilen Natriumformiat, Natronkalk und krystallwasserhaltigem Natriumthiosulfat und 2 Th. entwässertem Natriumthiosulfat besteht. Man bringt das Ganze in kurze Verbrennungsröhren, deren hinteres und vorderes Ende auf eine kurze Strecke mit einem Gemenge von 1 Th. Natriumformiat und 9 Th. Natronkalk beschickt ist. Man erhitzt, bis kein Wassertropfen mehr übergeht, und fängt das aus dem Nitrat entwickelte Ammoniak in $^1/_4$-Normalsalzsäure auf, welche man durch kaltes Wasser gut kühl hält. Die Operation dauert etwa eine Stunde. Nach dieser Methode wurden bei der Analyse der Nitrate von K, Na, Ba, Pb, Mg, NH_4, Ag sowie von Strychninnitrat recht befriedigende Resultate erhalten; dies war nicht der Fall für die Nitrite, für organische Nitroverbindungen und für die Nitrate von Pyridin und Chinolin. Im letzteren Fall ging ein Theil dieser Basen unverändert ins Destillat über. Foerster.

Ueber die Wirkung des Eisen-Kupfer-Paares auf Nitrate und Nitrite in schwefelsaurer und chlorwasserstoffsaurer Lösung, von K. Ulsch (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 31, 394—404). Wendet man bei der früher beschriebenen (*diese Berichte* 24, Ref. 585) Methode der Bestimmung von Nitratstickstoff mittels des »Wasserstoffdeficits« statt des blossen Eisenpulvers ein solches an, welches vorher durch Berührung mit einer sauren Kupfersulfatlösung mit Kupfer überzogen ist, also ein Eisen-Kupfer-Paar, so findet in schwefelsaurer Lösung die vollkommene Reduction der Nitrate zu Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch statt. Dasselbe gilt für Nitrite, welche ebenfalls nach dieser Methode bequem und genau bestimmt werden können. Für ein Molekül Nitrit beträgt das »Wasserstoffdeficit« 8 Atome Wasserstoff, indem folgende Gleichungen in Betracht kommen: 1) $2\,KNO_2 + H_2SO_4 = 2\,HNO_2 + K_2SO_4$; 2) $2\,HNO_2 + H_{12} = 2\,NH_3 + 4\,H_2O$; 3) $2\,NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$. Das Vorstehende gilt nur für Lösungen der Nitrate und Nitrite in Schwefelsäure; befinden sich ausser diesen Salzen noch Chloride in der Lösung, sodass dieselbe, mit Rücksicht auf das Vorhandensein überschüssiger Schwefelsäure, also auch freie Salzsäure enthält, so wird mit zunehmender Menge der letzteren die Reduction der Nitrate immer unvollständiger, während für die Nitrite die Reaction mit oder ohne Anwesenheit von Salzsäure gleich vollständig verläuft. Der genannte Mangel der Methode lässt sich dadurch beseitigen, dass man die Reduction der Nitrate in Gegenwart von gelöstem Eisenoxydulsalz vor sich gehen lässt. Zu diesem Zweck setzt man der chloridhaltigen schwefelsauren Lösung des Nitrats eine bestimmte Menge Kupfervitriol zu, wodurch bei Berührung mit dem zur Wasserstoffentwicklung anwesenden Eisenpulver Eisenvitriol in

Lösung geht. Im Original sind die näheren Angaben über die Einzelheiten des Verfahrens nachzusehen, welches vom Verf. bei der Wasseranalyse benutzt wird, da hier ja die Nitrate und Nitrite stets neben grösseren Mengen von Chloriden vorkommen. Dabei ist es nöthig, die Nitrite zunächst nach einer der bekannten Methoden unmittelbar zu bestimmen und daraus das auf diese allein entfallende Wasserstoffdeficit zu berechnen. Aus der Differenz desselben und des gesammten gefundenen Wasserstoffdeficits ergiebt sich die Menge der vorhandenen Nitrate. Foerster.

Ueber die Bestimmung von Thon und Sand im Boden, von F. Tschaplowitz (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 31, (1892) 487—501). Ueber die Korngrösse derjenigen Bestandtheile eines Bodens, welche man als Thon zu bezeichnen habe, gehen die Angaben der Litteratur sehr auseinander, und es werden als grösste zulässige Durchmesser der einzelnen Körner 0.0005—0.05 mm bezeichnet. Es zeigte sich nun bei der Untersuchung mehrerer Thone, dass der bei weitem grösste Theil der Kaoline und ähnlicher Körper der Körnung 0.0 bis 0.006 mm angehört; Massen von etwa 0.01 mm entbehrten schon der Elasticität und knirschten zwischen den Zähnen. Bei Bodenanalysen darf also, streng genommen, nur dasjenige Material als Thon angesehen werden, dessen Durchmesser 0.006 mm nicht überschreitet; bei Lehmböden jedoch, welche von solchem Material sehr wenig enthalten, würde als obere Grenze 0.01 mm angenommen werden müssen; deshalb empfiehlt es sich praktisch, durch Uebereinkommen den Werth 0.01 mm für alle Fälle zu wählen. Um die Menge des so gekennzeichneten Thons in einer Bodenart zu bestimmen, wird die zu untersuchende Feinerde bis zur Zerstörung aller Klümpchen mit Wasser gekocht, alsdann zur Entfernung von löslichen Oxyden und von Humussubstanzen mit 10procentiger Salzsäure und dann mit 3procentigem Ammoniak behandelt und schliesslich einem Schlemmprocess unterworfen, welcher etwa die gleichen Ergebnisse liefert wie der Schöne'sche Schlemmprocess, diesem aber an Einfachheit der Ausführung weit überlegen ist. Die Einzelheiten desselben sind im Original genau angegeben. Um den durch Schwefelsäure aufschliessbaren Theil eines Thones zu ermitteln, ist eine Digestion im Einschliessrohr nicht nöthig; es genügt 2tägiges Kochen im Kjeldahl-schen Kölbchen mit concentrirter Schwefelsäure, um alle aufschliessbare Thonerde zu lösen. Schliesslich ist hinsichtlich einer einfachen Methode, die wasserhaltende Kraft auch der feinsten Thone mit einiger Sicherheit zu bestimmen, auf das Original zu verweisen.

Foerster.

Zur Analyse der in Handelspeptonen vorhandenen stickstoffhaltigen Bestandtheile, von A. Stutzer (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 31 (1892), 501—515). Die Analyse von Handelspeptonen

geschieht im Allgemeinen nach folgendem Gange: Zunächst bestimmt man in 5 g eines trockenen bezw. 20—25 g eines flüssigen Präparates nach der Kjeldahl'schen Methode den Gesammtstickstoff und zwar sowohl in der mit Essigsäure schwach angesäuerten wässrigen Lösung des Präparates als auch in dem in schwach essigsaurem Wasser unlöslichen Rückstande. Weiter zieht man eine Probe des Peptons mit Alkohol aus, es gehen u. A. Leimpepton, Leucin, Tyrosin und ein Theil der Fleischbasen in Lösung, von denen das Leimpepton und einige nicht näher bekannte Zersetzungsproducte von Albumose und Pepton durch Quecksilberoxyd und Phosphorwolframsäure gefällt werden. In Alkohol unlöslich sind im Wesentlichen Leim, Albumose und Pepton, welche auf dem Filter durch Wasser gelöst werden; in einem aliquoten Theil des Filtrats wird der Gesammtstickstoff bestimmt; ein anderer wird zur Bestimmung des in Gestalt von Leim, Albumose und Pepton vorhandenen Stickstoffes mit Phosphorwolframsäure gefällt und in einem dritten aliquoten Theil wird durch eine kaltgesättigte Lösung von Ammoniumsulfat Albumose und Leim abgeschieden, während Pepton in Lösung bleibt. Bestimmt man in dem dabei erhaltenen Niederschlage wieder den Stickstoff, so ergiebt sich aus der Differenz gegen den vorigen Werth der als Pepton vorhandene Stickstoff; durch qualitative Reaction überzeugt man sich davon, ob wirklich Pepton vorhanden ist. Zur Bestimmung des Leims bedient man sich des Engler'schen Viscosimeters, indem man Lösungen von reinem Pepton, denen bestimmte Mengen Gelatine zugesetzt sind, mit dem zu untersuchenden Präparat unter genau angegebenen äusseren Bedingungen mit einander vergleicht. (Vergl. auch *diese Berichte* 22, Ref. 458.) Foerster.

Eine Methode, Thallium durch Titration zu bestimmen, von K. Sponholz (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 31, 519—520). Thalliumoxydulsalze lassen sich in neutraler wie in saurer Lösung durch Bromwasser in die entsprechenden Thalliumoxydsalze überführen. Die Oxydation geht augenblicklich unter Entfärbung des Bromwassers vor sich, sodass das Gelbwerden der Lösung scharf das Ende der Reaction anzeigt; es entsprechen dabei 2 Atome Brom 1 Atom Thallium. Man arbeitet, um die Zersetzung der Thalliumoxydsalze zu vermeiden, in saurer Lösung. Die Methode besitzt die Unzuträglichkeiten, welche ein Titriren mit Bromwasser stets mit sich bringt, sie giebt aber bei Anwendung ausreichender Vorsichtsmaassregeln befriedigende Resultate. Foerster.

Die Fällung der Thonerde bei Gegenwart von Lithiumsalzen, von K. und E. Sponholz (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 31, 521—522). Fällt man bei Gegenwart von Lithiumsalzen Thonerde mit essigsaurem Ammonium, bringt den Niederschlag aufs Filter und wäscht, indem man nun erst die Saugpumpe zu Hülfe nimmt, mit

heissem, etwas Ammoniumacetat enthaltendem Wasser aus, so gelingt es in verhältnissmässig kurzer Zeit, die Thonerde vollkommen vom Lithion zu befreien. Nur wenn man es verabsäumt, die Saugpumpe erst dann in Thätigkeit zu setzen, wenn der Niederschlag auf dem Filter ist, wird eine Wiederholung der Fällung nöthig. Bei der beschriebenen Art der Fällung ist es gleichgültig, ob man die Thonerde aus schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung abscheidet, und ob Alkalien oder alkalische Erden in der Lösung anwesend sind. Foerster.

Zur Frage nach dem Fluorgehalt der Knochen und Zähne (vorläufige Mittheilung), von S. Gabriel (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* **31**, 522—525). Aus den Bestimmungen von Carnot (*diese Berichte* **25**, Ref. 602) ergiebt sich schon, dass wenigstens frische Knochen nur geringe Mengen Fluor (0.20—0.63 pCt.) enthalten. Der Verf. hat die Asche von Rinderzähnen nach 5 verschiedenen Methoden analysirt, und hat stets als Summe der ermittelten Bestandtheile nur 99 pCt. erhalten. Es erscheint aber nicht zulässig, den Fehlbetrag von 1 pCt. als Fluor in Rechnung zu setzen, da die untersuchte Asche statt der bekannten Aetzreaction auf Fluor stets nur Hauchbilder gab; vermischt man sie aber mit nur 0.2 pCt. Fluorcalcium, so erhält man eine deutliche und bleibende Aetzfigur, sodass der Schluss gerechtfertigt erscheint, dass der Fluorgehalt der untersuchten Zahnasche unter 0,1 pCt. bleibt. Der Annahme, dass es auch fluorfreie Knochen und Zähne giebt, steht der Umstand entgegen, dass die Knochenasche bei Anstellung der Aetzprobe mit aller Regelmässigkeit Hauchbilder giebt, während solche bei fluorfreien Stoffen nur selten beobachtet werden. Foerster.

Beiträge zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl, von C. Arnold und K. Wedemeyer (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* **31**, 525 bis 533). Durch Vereinigung des Arnold'schen und des Gunning'schen Abänderungsvorschlages für die Methode zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl (vergl. *diese Berichte* **19**, Ref. 368 und 852, **22**, Ref. 458) wird die Oxydationsdauer auf $^1/_2$ bis $^1/_3$ abgekürzt: Man wendet auf etwa 0.5 g der Substanz 30—50 g Schwefelsäure, 15—25 g Kaliumsulfat und je 1 g Quecksilberoxyd und Kupfersulfat an. Beim Abdestilliren des Ammoniaks fügt man 2—3 g Zinkstaub hinzu, Zusatz von Kaliumsulfat ist unnöthig. Nach diesem Verfahren gelingt es auch, den Stickstoff einer Anzahl von Verbindungen in Ammoniak überzuführen, bei denen die anderen Modificationen der Kjeldahl-schen Methode im Stich lassen; hierher gehören die Verbindungen der Acridin-, Chinolin- und Pyridingruppe und die Azo-, nicht aber die Diazoverbindungen. Bei Körpern, welche mehrere Stickstoffatome in ringförmiger Bindung enthalten, kann nicht immer aller Stickstoff in Ammoniak übergeführt werden, so z. B. nicht im Antipyrin oder im Piperazin (vergl. auch *diese Berichet* **25**, Ref. 736, Fussnote). Die

Bestimmung des Salpetersäurestickstoffs nach der Kjeldahl'schen Methode gelang bei Zusatz gewisser Reagentien Jodlbauer und später O. Förster (*diese Berichte* 22, Ref. 603) in den Alkalinitraten; es zeigt sich, dass diese Methoden aber für die Nitrate von Pb, Hg, Ag, Ba stets 0.5—1 pCt. Stickstoff zu wenig geben. Hingegen ist für organische Nitrate und für Nitroverbindungen die Förster'sche Methode anwendbar. Aber auch in den Nitraten der Schwermetalle gelingt die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl, wenn man an Stelle des von Förster angewandten Zusatzes von Phenol sich eines solchen von Salicylsäure bedient; man nimmt 3 g dieser Säure auf 40 ccm Schwefelsäure, je 1 g Quecksilberoxyd und Kupfersulfat und setzt gelegentlich 10—20 g Kaliumsulfat hinzu, nachdem die übrige Mischung schon 10—15 Minuten gekocht hat. Oefters empfiehlt es sich auch, je nach der Natur der zu untersuchenden Körper, an Stelle der Salicylsäure die gleiche Menge Benzoësäure anzuwenden. Foerster.

Zur Analyse des Schweineschmalzes, von C. Amthor und J. Zink (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 31, 534—537). Die Untersuchung bezieht sich auf Schmelz- und Erstarrungspunkte und auf die Jodzahl des Schmalzes sowie der zugehörigen Fettsäuren. Die beobachteten Zahlen sind in einer Uebersicht zusammengestellt. Foerster.

Zur quantitativen Bestimmung des Antimons und über den Gooch'schen Tiegel, von Th. Paul (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 31, 537—543). Kleine Mengen von Antimon bestimmt man am besten, wenn man dasselbe als Schwefelantimon fällt, in einem Gooch-schen Tiegel aufsammelt und in diesem durch Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 200—230° vom überschüssigen Schwefel befreit. Dies Verfahren bewährt sich auch für die Bestimmung grösserer Antimonmengen. — Die Gooch'schen Tiegel, welche schon lange bekannt, (*Jahresber.* 1878, 1039) aber bisher wenig gebraucht wurden, eignen sich für viele analytische Operationen sehr gut. Sie besitzen etwa die Form der gewöhnlichen Tiegel und haben einen flachen, eng durchlöcherten Boden. In der neuerdings üblichen Form wird die Wandung der Tiegel aus Porcellan hergestellt, während der herauszunehmende Siebboden aus Platin besteht. Um den Tiegel zum Filtriren herzurichten, bringt man ihn in Verbindung mit einer Saugpumpe und giesst eine dünne Aufschwemmung von kurz geschnittenem Asbest hinein; auf diese Weise wird am Boden des Tiegels ein Asbestpolster angesaugt, welches genügend dick ist, wenn, gegen das Licht gesehen, die Löcher am Siebboden nicht mehr durchscheinen. Um den Inhalt des Tiegels beim Erhitzen vor der Wirkung der Flammengase zu schützen, stellt man ihn zweckmässig auf einen mit hohem Rande versehenen Platinteller. Foerster.

Ueber einen continuirlich wirkenden Gasentwickelungsapparat, von A. v. Kalecsinszky (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 31, 544 bis 548). Der im Original durch eine Zeichnung erläuterte Apparat besteht, wie Aehnliches schon wiederholt angegeben wurde, aus zwei mit einander verbundenen Flaschen, von denen die eine die feste Substanz, die andere die Säure enthält, welche in Berührung mit jener das Gas entwickelt. Die letztere Flasche ist oberhalb der ersteren aufgestellt; eine Mariotte'sche Vorrichtung hält das Niveau in ihr und damit die Höhe der auf das Gas drückenden Flüssigkeitssäule constant. Die verbrauchte Säure gelangt nicht wieder in das Säurereservoir zurück, sondern wird am Grund der eigentlichen Gasentwicklungsflasche abgelassen. Foerster.

Ueber die Trennung und Bestimmung der Pyro- und Metaphosphorsäure, von G. v. Knorre (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1892, 639—641). Lässt man zu einer mit Methylorange oder Tropäolin versetzten Lösung von Pyrophosphat so lange Salzsäure fliessen, bis neutrale Reaction eintritt, so enthält die Lösung nunmehr das saure Pyrophosphat $Na_2H_2P_2O_7$, dessen Darstellung übrigens auf Grund dieses Verhaltens leicht gelingt. Da der Process nach der Gleichung $Na_4P_2O_7 + 2HCl = Na_2H_2P_2O_7 + 2NaCl$ verläuft, entsprechen 2 Mol. HCl 1 Mol. $H_4P_2O_7$. Will man nun ausser der Menge an neutralem Pyrophosphat auch die Gesammtmenge der vorhandenen Pyrophosphorsäure bestimmen, so titrirt man unter Zusatz von Phenolphtaleïn und neutraler Chlorcalciumlösung mittels Kalkwasser die Lösung weiter, in welcher nach dem anfänglichen Zusatz von Salzsäure das saure Pyrophosphat enthalten war; dabei geht die Reaction im Sinne der Gleichung $Na_2H_2P_2O_7 + CaCl_2 + Ca(OH)_2 = Ca_2P_2O_7 + 2NaCl + 2H_2O$ vor sich. Zur Erkennung von Pyrophosphorsäure neben Metaphosphorsäure bedient man sich einer Zinksulfat- oder besser einer Zinkacetatlösung; auch wenn nur kleine Mengen der ersteren Säure vorhanden sind, entsteht alsbald ein weisser Niederschlag von Zinkpyrophosphat. Obgleich eine Lösung von reinem Natriumhexametaphosphat durch das Reagens nicht gefällt wird, lässt sich doch eine quantitative Scheidung von Pyro- und Metaphosphorsäure durch dasselbe nicht ausführen, da das Zinkpyrophosphat stets grössere oder geringere Mengen von Metaphosphorsäure mit niederreisst. Foerster.

Ein Universalgasvolumeter, von G. Lunge (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1892, 677—680). In der vorliegenden Abhandlung ist das mit seinen neuesten Verbesserungen schon in *diesen Berichten* 25, 3157 beschriebene Gasvolumeter durch eine Zeichnung dargestellt. Foerster.

Neuer Schüttelapparat für Laboratorien, von L. Spiegelberg (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1892, 699). Zeichnung im Original. Foerster.

Normen für das Viscosimeter, von C. Engler (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1892, 725—727). Da die mit Engler'schen Viscosimetern ausgeführten Bestimmungen nur dann unter einander vergleichbar sind, wenn die angewandten Apparate in ihren Abmessungen bis in die Einzelheiten übereinstimmend hergestellt sind, so hat Verf. nach Vereinbarung mit behördlichen Anstalten Normalien für die Construction seines Viscosimeters festgesetzt, welche er in der vorliegenden Veröffentlichung an der Hand einer Zeichnung mittheilt.

Foerster.

Beitrag zur Schwefelbestimmung im Eisen nach der Schwefelwasserstoffmethode, von W. Schindler (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 11—12). Meineke fand (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1888), dass bei der Behandlung von Eisen mit Salzsäure nur ein Theil des Schwefels als Schwefelwasserstoff entweicht, während der Rest in dem in Salzsäure unlöslichen Rückstande verbleibt. Das ist richtig, wenn man zum Lösen des Eisens verdünnte Salzsäure (spec. Gew. 1.10) anwendet. Nimmt man aber dazu eine starke Säure (spec. Gew. 1.19), so ist die Ueberführung des Schwefels in Schwefelwasserstoff eine vollkommene; in dem in der Salzsäure unlöslichen Rückstande lassen sich dann wägbare Mengen von Schwefel nicht mehr auffinden.

Foerster.

Beiträge zur Gewichtsanalyse der Schwefelsäure, von M. Ripper (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 2, 36—44). Wird Baryumsulfat mit dem feuchten Filter eingeäschert, so entstehen, wie bekannt, kleine Mengen von Schwefelbaryum, welches in Lösung geht, wenn zur Entfernung mitgerissener Salze das geglühte Baryumsulfat mit Salzsäure behandelt wird. Um den dadurch entstehenden Verlust bei der Schwefelbestimmung zu verhindern, wendet Verf. mit Erfolg Bromwasser an. Hat man damit in der Wärme das geglühte Baryumsulfat behandelt, so kann man dasselbe nunmehr mit Salzsäure ausgiessen, ohne dass dabei Schwefelwasserstoff (aus Schwefelbaryum) auftritt. Man sammelt nun das Baryumsulfat aufs Neue auf kleinem Filter und oxydirt nach dem Einäschern wieder durch einen Tropfen Bromwasser. Bestimmungen von Schwefelsäure, welche in dieser Weise ausgeführt wurden, ergaben im Durchschnitt 0.15 pCt. Schwefelsäure zuviel.

Foerster.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, 15. Januar 1893.

Metalle. E. Honold in Stolberg (Rheinland). Entsilberungskessel. (D. P. 65296 vom 20. Februar 1892, Kl. 46.) Der Entsilberungskessel ist durch Zwischenwände in 3 Abtheilungen getheilt. In die erste fliesst das Zink, geht um die erste Scheidewand aufwärts in die zweite Abtheilung, in welche das silberhaltige Blei einfliesst. Hierbei nimmt das Zink das Silber aus dem Blei auf und fliesst über die Oberkante einer zweiten Scheidewand durch eine Rinne ab, während das entsilberte Blei zu Boden sinkt, um eine dritte Scheidewand herum geht und oben abfliesst. Die für die richtige Wirkungsweise der Vorrichtung erforderliche Anordnung der Scheidewände muss aus der Zeichnung ersehen werden.

C. Hoepfner in Frankfurt a. M. Neuerung an elektrolytischen Apparaten. (D. P. 65655 vom 8. September 1891; Zusatz zum Patente 58133 [1]) vom 22. Februar 1889, Kl. 40.) Statt der im Hauptpatente verwendeten Schrauben können auch Klammern und Keile zum Zusammenpressen der Rahmen, welche durch Membranen von einander getrennt sind, benutzt werden. Die Nitrirung der Membranen kann ersetzt werden durch Ueberziehen oder Imprägniren derselben mit Collodium bezw. gelöster Nitrocellulose oder analogen Nitroverbindungen.

Magnesia. M. M. Rotten in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines lockeren Magnesiumcarbonats aus Ammoniummagnesiumcarbonat. (D. P. 65582 vom 20. August 1891, Kl. 75.) Ammoniummagnesiumcarbonat, durch Fällung von Chlormagnesiumlösung vermittelst kohlensauren Ammoniaks oder Ammoniaks und Kohlensäure erhalten, wird in einem mit Condensator, Luftpumpe und Bewegungsvorrichtung versehenen Trockenapparrt unter Anwendung eines Vacuums möglichst gleichmässig einer Temperatur von 60—70° ausgesetzt. Aus dem Doppelsalz entweicht ein Gemisch von Ammoniak, Wasserdampf und Kohlensäure zum Condensator, an dessen

[1]) Diese Berichte 25, 3, 180.

Kühlflächen die Dämpfe niedergeschlagen werden und auf diese Weise die Wirkung der Pumpe unterstützen, während die kohlensaure Magnesia als lockere Masse zurückbleibt.

Thonerde. K. J. Bayer in Elabuga (Russland). Verfahren zur Darstellung von Thonerdehydrat und Alkalialuminat. (D. P. 65604 vom 31. Januar 1892; Zusatz zum Patente 43977 [1]) vom 17. Juli 1887, Kl. 75.) Die nach dem Hauptpatente 43977 erhaltenen Aluminatlaugen, in denen die molecularen Mengen von Thonerde und Natron sich wie 1 zu 6 verhalten, können nach ihrer Concentration auf 40—44° B. direct zum Aufschliessen von Bauxit verwendet werden. Zu diesem Ende wird gepulverter Bauxit unter fortwährendem Rühren bei einem Druck von 3—4 Atmosphären und einer Temperatur von 160—172° C. zweckmässig mit einer solchen Menge von der Lauge erhitzt, dass nach der Behandlung eine Lösung resultiren muss, welche ein Molecularverhältniss von $Al_2O_3 : Na_2O = 1 : 1.75—1.85$ zeigt.

Künstliche Steine u. dgl. C. Nickl in Lodz (Polen). Verfahren zur Herstellung künstlichen Baumaterials. (D. P. 65254 vom 2. Juni 1891, Kl. 80). 10 Volumentheile Kalk, 89 Volumentheile Blut und 1 Volumentheil Alaun werden mit einander zu einer gallertartigen Masse vermengt und mit irgend einem schlechten Wärmeleiter, wie Korkabfällen, Asche, Sägespänen, Baumwollabfällen, Gerberlohe, in bedeutender Menge versetzt. Dann erfolgt die weitere Behandlung der Masse je nach Art des herzustellenden künstlichen Baumaterials in verschiedener Weise. Dieselbe ist angeblich wasserbeständig und feuersicher, hat geringes specifisches Gewicht und lässt sich, in Plattenform gebracht, zerschneiden, bohren und nageln. Ausser zur Herstellung von bretterähnlichen Platten kann sie in Form von Steinen für leichte Gewölbe und als Isolirmaterial dienen.

W. Schleuning in Berlin. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Steinen. (D. P. 65256 vom 17. Juli 1891; Zusatz zum Patente 60781 [2]) vom 6. September 1890, Kl. 80.) Soll die in der Hauptpatentschrift No. 60781 beschriebene und im Wesentlichen aus entschwefeltem Sodarückstand, aus noch nicht erhärtetem Rückstand der Kalkolithbereitung und eventuell ungeglühtem Schwefelkies bestehende Masse zur Herstellung eines für hohen Druck nicht besonders beanspruchten Baumaterials dienen (wie von unbelasteten Zwischenwänden, Fachwerkfüllungen, Wandbekleidungen, Bindemittel u. s. w.), so kann man bei der Formgebung des hohen mechanischen Druckes entbehren. Alsdann hat man nur nöthig, das gemischte Material mit entsprechendem Wassergehalt nass zwischen

[1]) Diese Berichte 21, 3, 867.
[2]) Diese Berichte 25, 3, 394.

Schablonen aufzufüllen oder demselben in Kasten bezw. Hohlformen die gewünschte Gestalt zu geben.

O. Schwarz in München. Verfahren zur Herstellung von Holzwolldielen, Platten oder Schienen. (D. P. 65276 vom 29. December 1891, Kl. 37.) Getrocknete Holzwolle wird mit Creosot oder anderen antiseptischen Mitteln getränkt und zu Bündeln zusammengebunden, welche in entsprechend hergestellte hölzerne oder steinerne Formen aufrechtstehend hineingestellt und mit Mörtel umgossen werden.

C. Funk in Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung von harten und politurfähigen Gypsgegenständen. (D. P. 65263 vom 17. September 1891, Kl. 80.) Zur Herstellung specifisch schwerer und politurfähiger Gypsgegenstände wird gebranntes Gypsmehl mit wasserfreien oder wasserarmen Flüssigkeiten (Kohlenwasserstoffe, Alkohole etc.) oder mit concentrirten Salzlösungen, denen Gyps bei kurzer Einwirkung kein Wasser entziehen kann (Chlormagnesium, Chlorcalcium), entweder schwach angefeuchtet und trocken gepresst oder in breiiger Form durch filterpressenartige Vorrichtungen in Formen verdichtet. Das Abbinden der Masse wird erst nachher durch reines Wasser oder wässrige Lösungen der bekannten Härtemittel bewirkt. Als wasserfreie Flüssigkeit kann z. B. Petroleum verwendet werden.

O. Terp in Hannover. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Steinen aus Magnesia, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Chlorwasser und Salzsäure. (D. P. 65407 vom 25. October 1891, Kl. 80.) Gebrannter Magnesit mit oder ohne Zusatz von Marmormehl, Sand, Erdfarben und Füllstoffen wird in eine Flüssigkeit eingemischt, welche aus 64 Theilen gesättigter Chlormagnesium-, 33 Theilen gesättigter Chlorcalciumlösung, 1 Theil Chlorwasser und 2 Theilen Salzsäure besteht. Nachdem die Masse hart geworden, wird sie in ein Bad von gleichen Theilen einer gesättigten Chlormagnesium- und Chlorcalciumlösung gebracht, dann getrocknet und schliesslich mit Paraffin- oder anderen Oelen getränkt bezw. tüchtig abgerieben.

Organische Verbindungen, verschiedene. C. Cosineru in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines hellfarbigen albumin- und globulinhaltigen Productes aus Blut. (D. P. 65703 vom 14. Februar 1892; Zusatz zum Patent 63353 [1]) vom 29. November 1890, Kl. 120.) Die nach dem Hauptpatent nöthigen vorbereitenden Operationen des Coagulirens, Auspressens und Zerkleinerns der Blutmasse werden dadurch erspart, dass man defibrinirtes Blut oder dessen Bestandtheile in die Extractionsflüssigkeit,

[1]) Diese Berichte 25, 3, 826.

(Methyl-, Aethylalkohol oder Aceton) einfliessen lässt, wobei Albumin und Globulin gefällt werden. Das gelöste Hämatin wird alsdann durch Filtriren und Auswaschen aus dem albumin- und globulinhaltigen Rückstand entfernt.

Gewerkschaft Messel auf Grube Messel bei Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von Sulfonsäuren und Sulfonen aus Harzölen. (D. P. 65850 vom 19. Juli 1891, Kl. 12.) Harzöle werden mit rauchender Schwefelsäure bei 15° C. oder mit concentrirter Schwefelsäure bei 100° C. behandelt. Durch Waschen mit Wasser und Zusatz von Kochsalzlösung werden die Sulfonsäuren (als Salze) und die Sulfone abgeschieden. Behandelt man das Gemisch mit Aether oder ähnlichen Extractionsmitteln, so gehen die Sulfone in Lösung, während die Rückstände auf Zusatz von Salzsäure, entsprechend der Darstellung der Tumenolsäure nach der Patentschrift 56401 [1]) eine Fällung von Sulfonsäure geben.

Farbstoffe. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung gelber Baumwollfarbstoffe aus Dehydrothio-*p*-toluidin und dessen Homologen. (D. P. 65402 vom 3. September 1891, Kl. 22.) Die Sulfosäuren des Dehydrothio-*p*-toluidins und seiner Homologen, deren Natronsalze ungefärbt sind und sich auf der Pflanzenfaser nicht fixiren lassen, liefern bei der Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen oder anderen alkalischen Oxydationsmitteln sehr brauchbare gelbe Farbstoffe, welche sich durch ihre Echtheit gegen Alkalien, Säuren, Chlor und den Einfluss des Lichtes auszeichnen. Die neuen Producte gehören wahrscheinlich in die Klasse der Azo- bew. Azoxyfarbstoffe. Die Oxydation erfolgt in der Kälte in sodaalkalischer Lösung mit unterchlorig- und unterbromigsauren Salzen oder mit Ferricyankalium innerhalb 24 Stunden; auch durch Kochen mit Bleisuperoxyd in ätzalkalischer Lösung gelingt die Umwandlung.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen. (D. P. 65480 vom 15. Februar 1891; III. Zusatz zum Patent 57331 [2]) vom 13. Juli 1890, Kl. 22.) Nach den Angaben des Hauptpatents und seiner Zusätze lassen sich die aus 1 Mol. Tetrazoverbindung mit 1 Mol. Salicylsäure bezw. Oxytoluylsäure und 1 Mol. α-Naphtylamin entstehenden gemischten Disazofarbstoffe weiterdiazotiren und mit Aminen, Phenolen, deren Sulfo- und Carbonsäuren zu werthvollen Farbstoffen vereinigen. Wendet man in diesem Verfahren als dritte Componente die 1.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure an, so erhält man Farbstoffe, welche auf Baumwolle beim Färben in alkalischem Bade durchweg

[1]) Diese Berichte 24, 3, 511.

[2]) Diese Berichte 24, 3, 808 und 25, 3, 529 und 530.

grüne Nuancen erzeugen und durch ihre grosse Alkali- und Lichtechtheit ausgezeichnet sind. Das Verfahren zu ihrer Herstellung entspricht demjenigen des Hauptpatentes.

K. Oehler in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung brauner basischer Disazofarbstoffe aus *m*-Phenylendiamin. (D. P. 65515 vom 1. März 1892; Zusatz zum Patente 57429[1]) vom 30. November 1890, Kl. 22.) In der im Hauptpatent beschriebenen Combination von 2 Molekülen *p*-Diazoacetanilid mit 1 Molekül *m*-Phenylendiamin lässt sich 1 Molekül *p*-Diazoacetanilid durch 1 Molekül der Diazoverbindung folgender Amine ersetzen: Anilin-, *o*- und *p*-Toluidin und Xylidin. Werden die so entstandenen Combinationsproducte mit Salzsäure von 20° Be. 1½ Stunden auf 95—100° erhitzt, so bilden sich braune Farbstoffe, welche sich, ebenso wie die im Hauptpatent beschriebenen, hauptsächlich zum Färben von Leder und Jute eignen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der stickstoffhaltigen Alizarinfarbstoffe des Patentes 62019. (D. P. 65569 vom 13. December 1890; II. Zusatz zum Patente 62019[2]) vom 14. September 1890, Kl. 22.) Durch Einwirkung von sulfirenden Mitteln auf Farbstoffe des Hauptpatents lassen sich diese glatt in Sulfosäuren überführen, welche gebeizte Wolle in bedeutend lebhafteren und klareren Tönen anfärben als die nicht sulfirten Farbstoffe; auch sind dieselben gegen das Walken äusserst widerstandsfähig. Die Sulfurirung geschieht am besten mittels der vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure von ca. 20 pCt. Anhydridgehalt bei Temperaturen von 90—150°.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure des stickstoffhaltigen Farbstoffs aus Alizarinbordeauxschwefelsäureäther. (D. P. 65650 vom 13. December 1890; Zusatz zum Patente 61919[1]) vom 26. Juli 1890, Kl. 22.) Durch Behandlung der Farbstoffe des Patentes 61919 mit Sulfurirungsmitteln entstehen in Wasser leicht lösliche Sulfosäuren, welche Wolle in schönen klaren Tönen anfärben. Die Färbungen sind blauer als diejenigen mit Alizarinbordeauxsulfosäure. Die Sulfurirung erfolgt am besten mit niedrigprocentiger rauchender Schwefelsäure bei Temperaturen von 90 bis 150°.

J. Thiele in Halle a. S. Verfahren zur Darstellung von Amidotetrazotsäure. (D. P. 65584 vom 20. September 1891, Kl. 22.) Die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Salze

[1]) Diese Berichte 24, 3, 811.
[2]) Diese Berichte 24, 3, 611 u. 26, 3, 32.

des Amidoguanidins, $CN_3H_4.NH_2$, entstehenden Diazoverbindungen dieses Körpers spalten beim Erwärmen mit Natriumacetat Säure ab, wobei das frei werdende Diazoguanidin sich zu einer neuen Säure, der Amidotetrazotsäure, condensirt. Diese Verbindung lässt sich in saurer Lösung diazotiren und mit Aminen und Phenolen zu Azofarbstoffen combiniren. Bei der Darstellung können an Stelle von Natriumacetat andere Salze organischer Säuren, auch Borate, Carbonate, Oxyde und Hydroxyde von Schwermetallen und Magnesium, Ammoniak oder auch verdünnte Mineralsäuren benutzt werden. Die Amidotetrazotsäure krystallisirt aus Wasser in Blättern oder Prismen vom Schmp. 199°. Charakteristisch für die Säure ist, dass ihre wässrige Lösung Silber-, Mercuri- und Mercurosalze weiss, Cuprisalze grün fällt.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von primären Disazo- und Tetrazofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfosäure. (D. P. 65651 vom 28. Februar 1891, Kl. 22.) Gewisse Amidonaphtolsulfosäuren besitzen die Fähigkeit, sich mit Diazoverbindungen zu zwei unter sich verschiedenen Farbstoffreihen zu verbinden, je nachdem man in saurer oder alkalischer Lösung combinirt. Lässt man nun nach einander zwei gleiche oder verschiedene Diazoverbindungen abwechselnd in saurer und in alkalischer Flüssigkeit einwirken, so entstehen Diazofarbstoffe für Wolle, welche sich durch ihre dunkelblauen bis dunkelgrünen Töne sowie durch ihre Echtheit auszeichnen; sie lassen sich auch auf chromgebeizter Wolle fixiren. Als geeignetes Ausgangsmaterial hat sich zunächst die (1, 3, 6, 8)-Amidonaphtoldisulfosäure erwiesen. Man combinirt dieselbe zunächst mit 1 Mol. *p*- oder *m*-Diazonitrobenzol oder mit Diazoazobenzol in essigsaurer Lösung, versetzt mit Sodalösung und giebt ein weiteres Molekül irgend einer beliebigen Diazoverbindung hinzu.

Gespinnstfasern. Th. Körner in Unterliederbach bei Höchst a./M. Verfahren zur Verwerthung von Carbonisationsrückständen. (D. P. 65448 vom 21. April 1892, Kl. 29). Die in den Carbonisationsrückständen enthaltene und der vortheilhaften Verwerthung des bedeutenden Hydrocelluloseantheiles hinderliche thierische Faser soll entweder völlig aus den Rückständen entfernt oder in einen solchen Zustand übergeführt werden, dass sie der Weiterverarbeitung der Rückstände nicht mehr hinderlich ist. Im ersteren Falle werden die Rückstände, nachdem sie eventuell behufs Entfernung etwa vorhandener wasserlöslicher Bestandtheile mit Wasser ausgewaschen, durch Draht- oder Seidengaze gesichtet. Hierbei geht die feinpulverige Hydrocellulose mit dem Wasser durch das Gewebe,

[1]) Diese Berichte 25, 3, 532.

während die animalischen Fasern zurückgehalten werden. Das so erhaltene Hydrocellulosepulver wird zweckmässig in Filterpressen, Klärbassins oder Centrifugen gesammelt, möglichst vom Wasser befreit, getrocknet, und bildet alsdann ein graues bis weisses Pulver, welches entweder durch Nitrirung zur Herstellung von Sprengstoffen oder durch trockene Destillation zur Herstellung von Essigsäure, Aceton, Methylalkohol und sonstigen Destillationsprodukten bezw. von Schwärze oder durch Erhitzen mit Alkalihydrat zur Gewinnung von Oxalsäure oder als Körperfarbe verwendet werden kann. Die Sichtung kann auch mit dem nach dem etwaigen Waschen getrockneten Material vorgenommen werden. Die abgetrennte animalische Faser findet für sich als Düngemittel oder auch in der Papier- und Tapetenfabrikation Verwendung. Wird auf die Gewinnung der in den Carbonisationsrückständen enthaltenen animalischen Faser kein Werth gelegt und sollen erstere namentlich zur Herstellung von Farbkörpern dienen, so kann die Reinigung auch in der Weise geschehen, dass die Rückstände in geschlossenen Gefässen mit mässig verdünnter Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure, Chlormagnesiumlösung, Chlorzinklösung oder anderen auf Wolle corrodirend wirkenden Agentien auf etwa 150° C. erhitzt werden. Hierbei wird die animalische Faser zersetzt, während die Hydrocellulose in dunkelgefärbte huminartige Substanzen übergeht, welche sich, ohne zusammenzusintern und harte koksähnliche Theilchen zu erzeugen, verkohlen lassen.

Färben, Beizen, Appretiren. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Erzeugung violetter, blauer, grauer bis schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser. (D. P. 65262 vom 15. September 1891, Kl. 8.) Bekanntlich lassen sich gewisse künstliche Theerfarbstoffe für Baumwolle, welche freie Amidogruppen enthalten, auf der Faser diazotiren und darauf mit Phenolen und Aminen der aromatischen Reihe kuppeln. So liefert z. B. mit Primulin gelb angefärbte Baumwolle diazotirt mit β-Naphtol ein waschechtes schönes Roth, mit dem Farbstoff aus der Tetrazoverbindung des Benzidins und Amidonaphtolmonosulfosäure G erhält man nach dem Verfahren waschechte blaue bis schwarze Färbungen u. s. w. Nach dem vorliegenden Patent wird das Verfahren angewandt auf Disazofarbstoffe der Congogruppe, welche als Componente Clève'sche α-Naphtylamin-β-monosulfosäure (β, γ und ϑ) enthalten, nämlich die Farbstoffe aus folgenden Verbindungen: a) 1 Mol. Tetrezodiphenyl, Tetrazophenyltolyl, o-Tetrazoditolyl, Tetrazomonäthoxydiphenyl, Tetrazomonäthoxyphenyltolyl, o-Tetrazodiphenoläther, Tetrazostilben, Tetrazostilbendisulfosäure und 2 Mol. der Clève'schen α-Naphtylamin-β-monosulfosäuren (β, γ und ϑ) bezw. einem Gemisch dieser Säuren; b) 1 Mol. der aufgezählten Tetrazoverbindungen, 1 Mol. der unter a) erwähnten Säuren und 1 Mol. eines

Phenols, Amins, Amidophenols bezw. deren Sulfo- oder Carbonsäuren. Zum Kuppeln mit den aus den Disazofarbstoffen auf der Faser erzeugten Polyazoverbindungen dienen alkalische oder essigsaure Bäder von Phenolen, Aminen, Amidophenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren. Man erhält vorzugsweise blaue und blauschwarze Ausfärbungen, welche vollkommen waschecht sind. In einer Tabelle der Patentschrift sind die Resultate der Ausfärbung mit einer sehr grossen Anzahl von Farbstoff-Combinationen näher angegeben.

A. Dreze in Pepinster (Belgien). Färbekufe. (D. P. 65976 vom 25. December 1891, Kl. 8. Die Färbekufe ist mit einem sich nach oben erweiternden centralen Rohre ausgestattet, in welches unten ein feiner Dampfstrahl eintritt, der den Kreislauf der Flotte herbeiführt.

Fr. Knaack in Stettin. Verfahren zur Beseitigung des Klebens von Oelzeugen. (D. P. 65349 vom 17. December 1891, Kl. 8.) Man imprägnirt die Oelzeuge mit einer Mischung von Leinölfirniss, Petroleumäther, Bleiglätte und Ammoniaklösung, indem man diese Mischung mit einem Pinsel oder einer Bürste auf dem Oelzeuge gleichmässig vertheilt. Das Kleben der Oelzeuge wird von den Schiffern besonders dann lästig empfunden, wenn die Zeuge nach dem Gebrauch nicht wieder getrocknet werden können, sondern nass zusammengelegt und weggehängt werden müssen oder wenn zum Wiederaufölen der Zeuge minderwerthiges Oel benutzt wird.

L. Hwass & J. Hulthén in Crefeld. Schleudermaschine zum Waschen, Beizen, Färben, Imprägniren und Beschweren von Textilwaaren aller Art. (D. P. 65750 vom 18. October 1891, Kl. 8.) Die Schleudermaschine soll ein vollständiges und gleichmässiges Durchnetzen der Waare ermöglichen und ist zu diesem Zweck mit einem Schleuderkessel mit von innen nach aussen schräg ansteigendem vollen Boden und gewünschtenfalls von innen nach aussen abfallendem Deckrand ausgestattet, was zur Folge hat, dass durch die Einwirkung der Centrifugalkraft und der in den Kessel eingespritzten Flüssigkeit ein Zusammenpressen des Materials in senkrechter Richtung und gleichzeitig ein gegenseitiges Verschieben seiner Theile herbeigeführt wird.

Brenn- und Leuchtstoffe. E. Körting in Körtingsdorf bei Hannover. Waschvorrichtung für Gase. (D. P. 65524 vom 29. März 1892, Kl. 26.) Der Waschprocess ist in mehrere auf einander folgende Stufen zerlegt. Die zu reinigenden Gase werden durch eine Reihe Waschgefässe geleitet und von deren Tauchröhren unter Wasser geführt. Hierbei nehmen die Tauchröhren von Gefäss zu Gefäss an Zahl zu, an Durchmesser dagegen ab. Dadurch wird eine immer innigere Berührung der Gase mit den Waschwässern und eine dementsprechend zunehmende Reinigung der Gase bewirkt.

Nahrungsmittel. L. Biber in Wien. Eiskeller und Eisschränke mit Obereis und eiserner Zwischendecke. (D. P. 65288 vom 4. Februar 1892, Kl. 17.) Sowohl bei Eiskellern als auch bei Eisschränken wird zwischen dem oberen Eisraum und dem unteren Kühlraum eine Scheidewand aus geschlossenen Blechhohlkörpern mit stark fallender Sohle hergestellt. Am tiefsten Punkte jedes Blechhohlkörpers befindet sich eine Absturzöffnung für die kalte Luft und im höchsten Theil eine Verbindung mit der äusseren Luft. Für den Austritt der erwärmten Luft aus dem Kühlraum sind unter den höchsten Stellen der Hohlkörper Schlitze mit Holzfutter in der Mauer ausgespart. Weitere Schlitze in den Mauern sollen eine möglichst gute Isolirung des Eiskellerinnenraumes gegen die äussere Luft erzielen, und zwar sind die inneren mit Luft, die äusseren mit schlecht leitendem Material angefüllt.

G. H. Neuhauss, J. F. H. Gronwald und E. H. C. Oehlmann in Berlin. Expansionskörper für einen Sterilisirapparat. (D. P. 65381 vom 29. October 1891, Kl. 53.) Um beim Ueberführen steril gemachter Flüssigkeiten in Gefässe oder Flaschen zu verhindern, dass die sterile Flüssigkeit während ihres Weges nach dem Gefäss und auch während des Verschlusses desselben mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt, wird zwischen dem die sterile Flüssigkeit enthaltenden und dem zu füllenden Gefäss ein Vermittlungskörper eingeschaltet. Derselbe wird auf letzterem so angeordnet, dass er die Einfüllöffnung und die Verschlussvorrichtung luftdicht umschliesst. Der Verschluss erfolgt dann von aussen durch einen im Innern des Vermittlungskörpers angeordneten Mechanismus. Der Vermittlungskörper trägt an der Seite ein Zuleitungsrohr zum Zuleiten der sterilen Flüssigkeit.

G. Müller in Zerbst (Anhalt). Herstellung keimfreier Butter. (D. P. 65391 vom 1. März 1892, Kl. 53.) Bis zur völligen Fertigstellung der Butter findet kein Wechsel des den Rahm aufnehmenden Gefässes statt, indem der Sterilisir-Verbutterungs- und Auswaschprocess innerhalb ein und desselben Gefässes vorgenommen wird. Die Herstellung geschieht in der Weise, dass Rahm in einem geschlossenen Gefässe durch Erwärmung sterilisirt, bei Vermeidung des Zutritts keimhaltiger Luft in demselben Gefäss abgekühlt, durch Schütteln verbuttert, die Butter von der Buttermilch unter Zuleitung steriler Luft getrennt und darauf nach dem Einleiten von sterilem Wasser in demselben Gefässe gewaschen wird.

E. G. N. Salenius in Stockholm. Verfahren zur ununterbrochenen Herstellung von Käsemasse. (D. P. 65532 vom 11. Mai 1892, Kl. 45.) Das Verfahren besteht darin, dass in eine ununterbrochen wirkende Schleudermaschine oder eine andere zur

Butterausscheidung geeignete Maschine die Milch zur Käsebereitung eingeleitet wird, indem man dieselbe vor, während oder nach dem Einleiten geeignet erwärmt und mit Labextract, unter Umständen auch noch mit anderen beizumischenden Stoffen, versetzt. Beim Durchgang der Flüssigkeit durch die Maschine oder während des Ein- oder Ausleitens wird die Flüssigkeit des Gerinnens wegen umgerührt.

Gährungsgewerbe. F. W. Meyner in Altenburg i. S. und E. Dietrich in Leipzig. Extractions- und Retourdestillationsapparat. (D. P. 65186 vom 14. Juli 1891, Kl. 6.) Der Apparat besteht aus zwei oder mehreren durch Rohre verbundenen übereinanderstehenden Behältern, welche mit als Heiz- oder Kühlflächen zu verwendenden doppelten Böden versehen sind; die die Abtheilungen verbindenden Rohre sind derartig durch die doppelten Böden geführt, dass sie die Heiz- bezw. Kühlflächen vergrössern, um die Temperaturen der von einer Abtheilung zur anderen übertretenden, extrahirenden Dämpfe entsprechend zu regeln. In den einzelnen Gefässen können verschiedenartige Rohmaterialien mit der jedem derselben nothwendigen Temperatur extrahirt werden.

G. Sobotka in New-York (V. St. A.). Verfahren und Vorrichtung zum Trennen der Hefe von der gegohrenen Flüssigkeit mit gleichzeitiger Sortirung der Hefezellen. (D. P. 65197 vom 29. März 1892, Kl. 6.) Die die Hefe enthaltende Flüssigkeit wird durch schwach geneigte Rinnen geleitet, sodass die Strömung stufenweise eine Verzögerung erfährt, um die Hefezellen nach Maassgabe ihrer Schwere sich an verschiedenen Stellen in den daselbst angebrachten Vertiefungen absetzen zu lassen.

O. Hentschel in Grimma i. S. Pendelnde Streudüse für Maischapparate. (D. P. 65305 vom 20. März 1892, Kl. 6.) Zur Erreichung eines genügenden Temperaturausgleiches in Maischapparaten wird das Maischgut durch eine pendelnde Düse ausgeblasen und dadurch auf die ganze Länge des Bottichs verteilt.

Scharrer & Söhne in Nürnberg. Apparat zum Einleiten von Luft in Würze und zum Mischen derselben mit Hefe. (D. P. 65340 vom 9. März 1892, Kl. 6.) Der Apparat dient dazu, in die Bierwürze frische Luft einzuführen und erstere gleichzeitig mit Hefe innig zu mischen. An dem einen Ende eines mit sterilisirter Baumwolle gefüllten Behälters ist ein Luftschlauch angebracht, welcher mit einer Luftpumpe oder dergl. in Verbindung steht. Die Luft gelangt durch das Filter in eine Düse, von hier in eine zweite concentrische Düse, deren hintere Kammer mit Oeffnungen versehen ist. Die letztere Düse mündet in einen mit Oeffnungen versehenen birnenförmigen Hohlkörper.

Zucker. V. T. fu Giovanni in Neapel. Verfahren zur Reinigung von Melassen. (D. P. 65053 vom 22. August 1891, Kl. 89.) Um besonders schwarze eisenhaltige Melasse des Handels von Eisen zu befreien, behandelt man sie mit einer Lösung von Calciumpentasulfid und setzt, um das Absetzen des gebildeten Schwefeleisens zu erleichtern, gewaschenen Sand zu. Alsdann entfärbt man die Zuckerlösung durch unterschwefligsaures Natron und Schwefelsäure, wobei sich Schwefel als Niederschlag abscheidet und schweflige Säure entwickelt, welche stark entfärbend wirkt. Zur Vorbehandlung der Melasse, um schleimige und beim Verkochen durch Ueberhitzung an den Heizflächen entstandene Stoffe zu zerstören, wird übermangansaures Kali und Oxalsäure vorgeschlagen.

Haacke & Schallehn in Magdeburg. Rieselvorrichtung für liegende Verdampfapparate. (D. P. 65287 vom 27. Januar 1892, Kl. 89.) Die zu verdampfende Flüssigkeit strömt oberhalb der in einem Verdampfer horizontal angeordneten Heizröhren in einen schalenförmigen Behälter, dessen Boden von gegen einander verstellbaren Siebplatten gebildet wird. Die Verstellbarkeit geschieht vermittels Schraubenspindel und Handrad und bezweckt die Regulirung der Grösse der freien Durchtrittsfläche, je nach der beabsichtigten Leistung des Apparates. Durch die Heizröhren wird das benutzte Heizmittel mittels Vertheilungskasten, welche an den Stirnseiten angeordnet sind, hindurchgeführt bezw. unten abgelassen.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 5; ausgegeben am 27. März 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Die elektrischen Eigenschaften reiner Substanzen. I. Die Darstellung reinen Stickstoffs und Versuche zur Condensation desselben, von R. Threlfall (*Phil. Mag.* 1893, 1). Zur Darstellung von reinstem Stickstoff in grösseren Mengen eignet sich nach den ausgedehnten Versuchen des Verf. am besten die von Berthelot und Recoura empfohlene Methode: Absorption des Sauerstoffs der Luft zunächst durch metallisches Kupfer und Ammoniak, und alsdann vollständig durch Kupferchlorürlösung. — Solch' reiner Stickstoff erleidet durch elektrische Funken unter keinen Umständen eine Contraction. Die früher (vergl. *diese Berichte* 20, Ref. 2) beschriebene Erscheinung ist durch die Bildung einer Quecksilberverbindung des Stickstoffs und durch ungenügende Reinheit desselben zu erklären. Horstmann.

Einige Versuche über die Diffusion gelöster Substanzen, von U. S. Pickering (*Phil. Mag.* 1893, 127). Die Versuche sind mit einigen Nichtelektrolyten (Harnstoff, Phenol, Glycerin, Alloxan, mehreren Zuckerarten, etc.) nach Graham's Methode angestellt. Die kleineren Gefässe, welche die Lösungen enthielten, waren am Rande abgeschliffen, und konnten mit einer Glasplatte verschlossen werden, während sie in die grösseren mit Wasser gefüllten Gefässe eingesenkt wurden. Die Aenderungen der Concentration wurden durch Gefrierpunktsmessungen ermittelt. — Verf. behauptet, dass nach der Theorie des osmotischen Drucks die Quadrate der auf diesem Wege gefundenen relativen Diffusionsgeschwindigkeiten, multiplicirt mit dem Molecargewichte der betreffenden Substanzen, eine Constante ergeben müssten. Seine Resultate bestätigen diese Beziehung nicht. Horstmann.

Untersuchungen über die Dissociation der Salzhydrate und analoger Verbindungen. VI., von H. Lescoeur (*Ann. Chim. Phys.* [6], 28, 237). Die sauren Salze der Essigsäure, von welchen diese Mittheilung handelt, dissociiren sich in derselben Weise wie die Krystallwasserverbindungen. Horstmann.

Ueber die Isothermenflächen von Salzlösungen, von Ad. Blümcke (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 145). Die Construction der Isothermenflächen, welche Verf. beschreibt, lässt sich nicht ohne die beigefügten Zeichnungen verständlich machen und muss daher im Originale nachgesehen werden. Horstmann.

Beiträge zur Kenntniss der Mischkrystalle von Salmiak und Eisenchlorid, von J. L. C. Schroeder van der Kolck (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 167). Durch seine mikroskopischen Untersuchungen kommt Verf. zu dem Schluss, dass in den Mischkrystallen mit Salmiak eine regulär krystallisirende Modification eines Eisenchloridhydrats (wahrscheinlich mit $8H_2O$) enthalten sei. (Vergl. Roozeboom, *diese Berichte* 25, Ref. 846 und Retgers, *diese Berichte* 26, Ref. 127). Horstmann.

Ueber die Dissociationswärme einiger Säuren, von E. Petersen (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 174). Bekanntlich hat Arrhenius nach einer oft benutzten Gleichung der Thermodynamik die Dissociationswärme einiger Elektrolyte aus den Variationen der Dissociationsconstanten mit der Temperatur berechnet (vergl. *diese Berichte* 22, Ref. 529, und 25, Ref. 339). Diese Dissociationswärmen spielen eine Rolle bei dem Vorgang der Neutralisation in wässriger Lösung, weil sich dabei im Allgemeinen der Dissociationszustand der betheiligten Stoffe ändert, und Arrhenius konnte zeigen, dass durch diesen Umstand die Neutralisationswärmen starker und schwacher Säuren ungleich werden, während sonst überall der gleiche Werth gefunden werden sollte. Nun ist aber der Betrag der Dissociationswärme nur in wenigen Fällen so gross, dass aus der numerischen Vergleichung ein sicherer Schluss gezogen werden kann. Verf. hat daher versucht, noch bei anderen Vorgängen, welche gleichfalls mit einer Aenderung des Dissociationsgrades verbunden sind, den Einfluss der Dissociationswärme zahlenmässig zu verfolgen, zur Controle der Rechnungen von Arrhenius.

Der Dissociationsgrad ändert sich mit der Verdünnung, und der Betrag der Aenderung kann aus dem elektrischen Leitvermögen berechnet werden. Verf. controlirte diese Rechnung durch einige Gefrierpunktsmessungen, welche für die untersuchten Säuren übereinstimmende Resultate ergaben. Multiplicirt man nun den Betrag der Dissociation mit der Dissociationswärme, so muss sich der Wärmewerth der Verdünnung ergeben, falls keine anderen Umstände störend mitwirken. Die Verdünnungswärme wurde für fünf Säuren, welche nach Arrhenius die grösste Dissociationswärme besitzen, direct gemessen (für eine Verdünnung von 2 auf 8 Liter). Die berechneten und beobachteten Wärmemengen sind im Folgenden zusammengestellt:

	Verdünnungswärmen berechnet	gefunden
H_3PO_2	662 Cal.	713 Cal.
$CCl_2H.COOH$ . . .	596 »	459 »
H_3PO_4	219 »	115 »
HF	116 »	111 »
HCl	43 »	80 »
HNO_3	38 »	74 »
HBr	24 »	35 »
$C_2H_4(COOH)_2$ . . .	— 6 »	— 59 »

Die Uebereinstimmung ist so gut, als sie erwartet werden konnte. Dagegen ergab ein Versuch mit Natriumbutyrat keine befriedigenden Resultate. Bei der Verdünnung von Salzlösungen scheinen noch andere unbekannte Umstände mitzuspielen.

Eine zweite Versuchsreihe bezog sich auf die Wechselwirkung von Säuren (Fluorwasserstoff und Orthophosphorsäure) und ihren neutralen Natriumsalzen, wobei ebenfalls eine berechenbare Aenderung des Dissociationsgrades eintreten muss. Die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Wärmewerthen zeigte sich auch in diesem Falle mit befriedigender Annäherung. Horstmann.

Eine Deutung der Affinität, von H. Sachse (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 185). Verf. sucht sich ein hypothetisches Gebilde zu construiren, welches möglichst getreu und vollständig diejenigen Eigenschaften nachahmt, die wir in der Affinitätslehre den Elementaratomen, speciell dem Kohlenstoffatom, beilegen müssen, indem er zwei Eigenschaften benützt, die man nach seiner Ansicht der Materie ganz allgemein zuschreiben darf. Er denkt sich die Masse der Atome aus elementaren Magneten (oder Elektromagneten) zusammengesetzt, welche in solcher Weise angeordnet sind, dass sie die Werthigkeit und die Bindung der Atome erklären können. Dazu nimmt er abstossende Kräfte zwischen den Atomschwerpunkten an, welche die Configuration der Moleküle mitbestimmen. Wie vermittelst dieser Hypothesen die einzelnen Probleme der Affinitätslehre zu lösen versucht sind, muss im Originale nachgesehen werden. Doch möge auf die zum Theil schon früher mitgetheilten (vergl. auch *diese Berichte* 21, 2530 und 23, 363) Betrachtungen über das Benzolmolekül besonders hingewiesen sein. Dieselben verdienen zweifellos Beachtung, da das behandelte Problem auf anderen Wegen immer noch nicht befriedigend gelöst ist. Mit Recht fragt Verf., ob es wohl ein Zufall sein könne, dass unter den geometrischen Formen, die sich aus dem Tetraëder des Kohlenstoffatoms zusammensetzen lassen, ein Gebilde existirt, »welches so aussergewöhnliche Eigenschaften in so überraschender

Weise vereinigt, wie wir sie dem Benzolmolekül auf Grund unserer thatsächlichen Erfahrungen zuzuschreiben gezwungen sind«.

Horstmann.

Ionen-Geschwindigkeiten, von W. C. Dampier Whetham (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 221). Nach einer Idee, welche Oliver Lodge bereits in einigen Versuchen verwirklicht hat, lässt sich die Geschwindigkeit der Ionenbewegung direct messen, wenn man zwei Elektrolyte übereinanderschichtet, die neben einem gemeinsamen Ion zwei verschieden gefärbte Ionen enthalten. Beim Durchgang eines Stromes verschiebt sich alsdann die durch die Färbung sichtbare Trennungsfläche mit messbarer Geschwindigkeit, welche mit dem Potentialgefälle und der specifischen Ionengeschwindigkeit in einfachem Zusammenhange steht. Die nach diesem Prinzipe durchgeführten Messungen des Verf. stimmen überraschend mit den von Kohlrausch gegebenen Werthen überein.

Horstmann.

Spectrophotometrische Untersuchung der Salze aromatischer Basen, von A. Weigle (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 227). Aus den spectrophotometrischen Messungen des Verf. ergiebt sich deutlich, dass eine mit Salzsäure versetzte Fuchsinlösung neben dem einfachsauren auch noch das dreifachsalzsaure Rosanilin enthält, in wechselndem Betrag, je nach der Salzsäuremenge und der Verdünnung. Berechnet man aber die Mengen der Base in beiden Salzen, so zeigt sich, dass ihre Summe kleiner ist als die Menge des angewandten Rosanilins; ein Theil der Base muss daher in Gestalt einer farblosen Verbindung zugegen sein. Als solche vermuthet der Verf. ein zweifachsaures, wasserhaltiges Salz. Die Zusammenstellung aller Beobachtungen zeigt unter dieser Voraussetzung sehr regelmässig, wie mit wachsender Menge der Salzsäure zuerst das zweifachsaure und dann das dreifachsaure Salz in zunehmendem Betrag entstehen. — Weitere Beobachtungen bezogen sich auf die isomeren Nitroderivate des Anilins, Toluidins und Naphtylamins. Dieselben bestätigen allgemein den schon von Lellmann ausgesprochenen Satz, dass die Salze der Metaverbindungen am beständigsten, der Orthoverbindungen am unbeständigsten gegen Wasser sind.

Horstmann.

Untersuchungen über Diffusion in wässrigen Salzlösungen, von R. Abegg (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 248). Die Diffusionsversuche des Verf. sind nach der von Arrhenius benutzten Methode (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 845) angestellt. Dieselben bezweckten hauptsächlich, einen Zusammenhang zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit und der inneren Reibung der Salzlösungen, welche als Diffusionsflüssigkeit dienten, zu ermitteln. Eine einfache Beziehung ergab sich jedoch nicht. Die Untersuchung wurde durch eine eigenthümliche Erscheinung complicirt. Durch Zusatz von Essigsäure oder Alkohol, welche als Diffusionskörper benutzt wurden, vergrösserte sich nämlich

der osmotische Druck mancher der gelösten Salze (namentlich der Sulfate), sodass ein Theil des Salzes in die überstehende, reine Salzlösung, trotz gleicher Concentration, hinüberdiffundirte. Durch Gefrierpunktsmessungen konnte dieselbe Erscheinung constatirt werden. Der Gefrierpunkt wurde durch das Gemisch von Salz und Essigsäure, resp. Alkohol, mehr erniedrigt, als die Summe der Erniedrigungen durch die beiden Bestandtheile für sich allein betrug. Eine nähere Aufklärung ist noch zu erhoffen. Horstmann.

Vergleich der Versuchsergebnisse mit den theoretischen Folgerungen aus den Hypothesen von Le Bel-van 't Hoff und Wislicenus, von A. Michael (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 400—424). Der Vergleich führt den Verf. zu der Annahme der Unhaltbarkeit der Wislicenus'schen Hypothese, wonach bei zwei einfach verbundenen Kohlenstoffsystemen, deren jedes zwei verschiedene Arten von Radikalen bindet, die Lagerung in der Weise erfolgen muss, dass die mit den grösseren Affinitäten aufeinander wirkenden Elementaratome sich einander möglichst nähern (vergl. Die räumliche Anordnung der Atome, Leipzig 1887, S. 15), der Unhaltbarkeit ferner sämmtlicher von Wislicenus bei seinen Untersuchungen gezogenen Folgerungen der Le Bel-van 't Hoff'schen Hypothese. Vergl. diesbezügl. auch Auwers und V. Meyer, *diese Berichte* 21, 784 ff. Schotten.

Die van 't Hoff'sche Hypothese in ihrer Anwendung auf die gegenseitigen Beziehungen gesättigter und ungesättigter Fettsäuren, von A. Michael (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 424—427). Verf. schliesst sich im Wesentlichen der Kritik von Lossen an (*diese Berichte* 20, 3306). Schotten.

Ueber das amorphe, wasserhaltige Eisenoxyd, das krystallinische Eisenoxydhydrat, das Kaliumferrit und das Natriumferrit, von J. M. van Bemmelen und E. A. Klobbie (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 497—529). Die Angaben von Wittstein, Le Roy und Limberger, dass gelatinöses Eisenoxyd beim Stehen unter Wasser, zumal bei starker Abkühlung, krystallinisch werde, können die Verf. nicht bestätigen; ebensowenig die Angabe von Pawel, dass das aus Nitroprussidnatriumkrystallen durch Erwärmen mit Kalilauge von 50 pCt. abgeschiedene Eisenoxyd bei längerem Erwärmen in rothes, krystallinisches übergehe. Hingegen bildet sich, wenn die Lösung eingedampft und also stärker erhitzt wird, krystallinisches Kaliumferrit. Auch aus den Roussin'schen Salzen konnte unter der Einwirkung von Kalilauge nur amorphes, wasserhaltiges Eisenoxyd abgeschieden werden. Kaliumferrit, $Fe_2O_3 . K_2O$, bildet sich, wenn amorphes Eisenoxyd mit starker Kalilauge erhitzt wird, in Form schwach grüner, ziemlich rein quadratischer Platten, wahr-

scheinlich des rhombischen Systems; wenn Eisenoxyd mit Kaliumcarbonat und Chlorkalium geschmolzen wird, in Form von (wahrscheinlich regulären) Octaëdern. Beim Schmelzen von Eisenoxyd mit Natronhydrat und mit Natriumcarbonat und Chlornatrium bildet sich Natriumferrit, $Fe_2O_3 . Na_2O$, in je nach den Temperaturen der Schmelze wechselnden Krystallformen, in Säulen, hexagonalen Platten, Nadeln, rhomboëdrischen und kugeligen Krystallen. Natriumferrit wird von Wasser langsamer zersetzt als Kaliumferrit. Was Rousseau für krystallisirtes Eisenoxydhydrat gehalten hat, waren Pseudokrystalle von Kalium- oder Natriumferrit, die amorphes, wasserhaltiges Eisenoxyd einschlossen. Auch Brunck und Gräbe haben in einzelnen Fällen durch Wasser mehr oder weniger zersetzte Krystalle von Natriumferrit analysirt. Ein wahres krystallinisches Monohydrat des Eisenoxyds, $Fe_2O_3 . H_2O$, entsteht indessen — und auch diese Krystalle haben Brunck und Gräbe in Händen gehabt —, wenn man die hexagonalen Platten des Natriumferrits mit Wasser von 15° zersetzt. Dabei werden Krystallform, Durchsichtigkeit und die optischen Eigenschaften erhalten. Dieses Hydrat ist nicht hygroskopisch; zwischen 60° und 100° giebt es nur wenig Wasser ab, bei 150° hat es die Hälfte seines Wassers verloren. Das natürliche, krystallinische Eisenoxydhydrat, der Göthit, ist bis nahe an 300° beständig und verliert bei 300° sein Hydratwasser fast ganz mit constanter Geschwindigkeit.

Schotten.

Zur Charakteristik der sogenannten Stereochemie des Stickstoffs, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 546—559). Verf. kritisirt die Abhandlung von Hantzsch und Miolati (*diese Berichte* 25, Ref. 844) und vertheidigt seinen schon mehrfach geltend gemachten Grundsatz, dass »Unterschiede, welche nur die räumliche Lagerung der Atome im Molekül, bei durchaus gleichbleibender chemischer Structur des letzteren, betreffen, nur Verschiedenheiten in den physikalischen Eigenschaften hervorrufen können; dass daher sogenannte Stereoisomerie nicht zur Erklärung ausgesprochen chemischer Verschiedenheiten dienen kann; dass vielmehr in allen Fällen, in welchen es sich um principielle Unterschiede specifisch chemischer Eigenschaften bei gleich zusammengesetzten Verbindungen handelt, auch in verschiedener chemischer Structur die Ursache der Verschiedenheit gesucht werden muss«. Als physikalische Eigenschaften bezeichnet der Verf.: »Schmelzpunkt, Krystallform, Löslichkeit, optische Eigenschaften etc.«

Schotten.

Ueber die Darstellung von Kohlenstoff unter starkem Druck, von Henri Moissan (*Compt. rend.* 116, 218—224). Wird Eisen bei 1100 oder 1200° mit Kohlenstoff gesättigt, so ist in der erkalteten Schmelze amorpher Kohlenstoff und Graphit enthalten; beträgt dagegen die Temperatur 3000°, so entsteht lediglich schön krystallisirter

Graphit. Zwischen 1100—3000° verhält sich das flüssige Eisen wie eine Lösung, die mit zunehmender Temperatur wachsende Mengen Kohlenstoffs aufzunehmen vermag; daher scheidet sich aus dem stark erhitzten Gusseisen beim Abkühlen von 1700° auf 1100° (Erstarrungspunkt) reichlich Graphit ab. Anders gestalten sich die Bedingungen der Krystallisation, wenn man unter starkem Druck arbeitet. Verf. benutzte bei seinen Versuchen den Druck, welcher in Gusseisen dadurch entsteht, dass es im Moment des Erstarrens sein Volumen vergrössert. Er kühlte nämlich 2000—3000° heisses Gusseisen durch Einbringen in Wasser plötzlich ab; später zeigte sich, dass man besser zum Ziel gelangt, wenn man das geschmolzene Gusseisen mit einer Hülle von weichem Eisen umgiebt. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. 150—200 g Eisen werden im elektrischen Ofen (*diese Berichte* 26, Ref. 5) geschmolzen; dann bringt man schnell in die Schmelze einen schmiedeeisernen Cylinder, welcher mit stark comprimirter Zuckerkohle gefüllt und verschraubt ist. Nun wird der Tiegel sofort aus dem Ofen genommen und so lange in Wasser getaucht, bis sich die äussere Schicht auf Rothgluth abgekühlt hat; dann lässt man ihn an der Luft völlig erkalten. Beim Behandeln der Schmelze mit siedender Salzsäure bleibt Kohlenstoff in drei Modificationen zurück: nämlich wenig Graphit (wenn die Abkühlung schnell erfolgt war), ein kastanienbrauner Kohlenstoff (den Verf. auch im Meteoriten von Cañon Diablo gefunden hat) und schliesslich eine geringe Menge eines specifisch ziemlich schweren Kohlenstoffs, der, wie folgt, isolirt wurde. Das Product wurde wiederholt mit Königswasser, Schwefelsäure und Flusssäure gekocht, durch Schlämmen mit Schwefelsäure (d = 1.80) von dem weniger dichten Kohlenstoff befreit und dann nach einander mit Kaliumchlorat, rauchender Salpetersäure, Flusssäure, Schwefelsäure behandelt; dabei verblieb ein Rückstand, welcher beim Schlämmen mit Bromoform einige sehr kleine Stückchen ergab, die dichter waren als Bromoform, Rubin ritzten und im Sauerstoff bei 1000° völlig verschwanden. Von diesen Stückchen (siehe Zeichnung im Original) sind die Einen genarbt, grauschwarz (wie gewisse schwarze Diamanten, Carbonados); sie ritzen Rubin und haben die Dichte 3—3.5; die anderen sind durchsichtig, sehen wie kleine Bruchstücke aus, zeigen Fettglanz, Parallelstreifung, zuweilen auch dreieckförmige Eindrücke, sind meist mit einer Hülle von schwarzer Kohle überzogen, und werden erst nach wiederholter (oft erst zehnmaliger) Behandlung mit Kaliumchlorat wahrnehmbar. Verbrennt man die Partikelchen im Sauerstoff bei 1050°, so hinterbleibt eine ockerfarbene Asche, welche oft noch die Form des ursprünglichen Krystalls zeigt und völlig identisch ist mit der Asche vieler natürlicher Diamanten. Die Menge des erhaltenen, durchsichtigen Kohlenstoffs betrug nur wenige Milligramme, und die

Darstellung gelang nicht immer. Noch schwieriger gelingt sie, wenn man das kohlenstoffgesättigte, 2000° heisse Gusseisen schnell im Leuchtgasstrom abkühlt; die so erhaltenen Kryställchen ähneln mehr den durchsichtigen Diamantstückchen, welche Verf. in der blauen Erde vom Cap gefunden hat. — Da sich, ähnlich dem Eisen, auch das Silber beim Erstarren ausdehnt, so wurden mit letzterem Metall gleichfalls Versuche angestellt und zwar in der Weise, dass man Silber im elektrischen Ofen zum Sieden erhitzte, mit Zuckerkohle sättigte und mit Wasser abschreckte. Beim Lösen des Metalles in Salpetersäure blieb eine etwas reichlichere Menge von Carbonsdos zurück, deren Dichte zwischen 2.5—3.5 wechselte, und welche Rubin ritzten und zu Kohlensäure verbrannten. Im Anschluss hieran bemerkt Berthelot (S. 226), dass er bei seinen Versuchen, Kohlenstoff in Eisenphosphid (aus Eisenphosphat und Kienruss) zu lösen, beträchtliche Mengen geschmolzenen Eisenphosphids erhalten hat, welches einen eigenthümlichen Kohlenstoff enthielt, der bei einer Härteprüfung mit Korund kein entscheidendes Resultat gab. (Vergl. auch das folgende Referat.) Gabriel.

Ueber die künstliche Darstellung des Diamanten, von C. Friedel (*Compt. rend.* 116, 224—226). (Vergl. das vorangehende Ref.) Da sich nach des Verf. Untersuchungen (*diese Berichte* 26, Ref. 5) Diamant im Meteoreisen von Cañon Diablo vorfindet und zwar in den Troïlit-(Schwefeleisen)-Knöllchen dieses Meteoriten gleichsam localisirt ist, wurde versucht, mit Hülfe von Schwefel und Eisen den Kohlenstoff in Diamant zu verwandeln. Verf. brachte Schwefelkohlenstoff in einen weichen Stahlblock, in welchem eine verschraubbare Höhlung eingebohrt war, und erhitzte dann auf Kirsch- resp. Dunkelrothgluth. Der Schwefelkohlenstoff war dadurch völlig zersetzt, die Höhlung mit amorphem Kohlenstoff ausgekleidet und der Schwefel gleichsam durch den Stahlblock diffundirt, und zwar bis auf ziemlich weite Entfernung, so dass das Metall in 1.5 cm Abstand von der Höhlung 0.2 pCt. Schwefel aufwies. Bei anderen Versuchen liess Verf. Schwefelkohlenstoff auf Gusseisenspäne beim Siedepunkt des Schwefels resp. bei 500° längere Zeit wirken, und erhielt, nachdem er das entstandene Schwefeleisen gelöst und die verbliebene Kohle mit Salpetersäure und Kaliumchlorat behandelt hatte, kleine Mengen eines schwarzen Pulvers, welches Korund ritzte. Gabriel.

Ueber ein neues Löthverfahren für Aluminium und verschiedene andere Metalle, von J. Novel (*Compt. rend.* 116, 256 bis 257). Loth für Aluminium: 1. Reines Zinn (Schmp. 250°); 2. 100 g Zinn mit 5 g Blei (Schmp. 280—300°); 3. 100 g Zinn mit 5 g Zink (Schmp. 280—320°). Zur Verlöthung von Eisen und Nickel wird empfohlen: 4. 100 g Zinn mit 1.5 g Rothkupfer (Schmp. 350—450°); 5. 100 g Zinn mit 1.5 g Nickel (Schmp. 350—450°); diese beiden

Lothe färben das Aluminium schwach gelb. Ein goldgelbes Loth für Aluminiumbronze wird hergestellt aus 900 g Zinn, 100 g Rothkupfer, 2—3 g Wismuth; (Schmp. 350—450°). Gabriel.

Untersuchung der Fluoride des Chroms, von C. Poulenc (*Compt. rend.* 116, 253—256). Im Anschluss an seine frühere Untersuchung (*diese Berichte* 26, Ref. 4) hat Verf. folgende Verbindungen dargestellt. CrF_2 erhält man entweder aus Chrommetall und Flusssäure oberhalb der Rothgluth oder aus Chromchlorür und Flusssäure bei gewöhnlicher Temperatur; das Fluorür bildet eine grüne, durchsichtige, perlmutterglänzende Schmelze mit glänzendem, schieferigem Bruch, hat die Dichte 4.11, wird von Wasser wenig, von Alkohol nicht gelöst, durch Wasserstoff oberhalb Rothgluth reducirt und durch Glühen an der Luft sowie im Wasserdampf in Chromoxyd, durch Schwefelwasserstoff in schwarzes Chromsulfür verwandelt. Cr_2F_6 entsteht durch Flusssäuregas aus amorphem und wasserfreiem Chromfluorür, aus gefälltem Chromoxyd, aus wasserhaltigem Chromfluorür und aus wasserfreiem Chromsesquichlorid. Aus letzterem wird es bei etwa 1200° theils als geschmolzene, dunkelgrüne Masse, theils in sublimirten, grünlichen Nadeln von der Dichte 3.78 erhalten; es löst sich weder in Wasser, noch in Alkohol und wird oberhalb Rothgluth durch Wasserstoff reducirt, durch Wasserdampf in Oxyd, durch Schwefelwasserstoff in schwarzes Chromsulfid und durch Salzsäure in Chromchlorid verwandelt. — $Cr_2F_6 + 7\ H_2O$ fällt als Krystallpulver resp. in hellgrünen Prismen beim Eingiessen einer wässrigen Chromfluoridlösung in Alkohol aus. Christensen's $Cr_2F_6 . 6\ KF$ lässt sich aus Chromchlorid und Fluorwasserstofffluorkalium bereiten. Gabriel.

Untersuchung des Meteoriten von Cañon Diablo von Henri Moissan (*Compt. rend.* 116, 288—290). Verf. hat im Meteoriten von Cañon Diablo durchsichtigen Diamant, schwarzen Diamant (Carbonado), eine kastanienbraune, ziemlich leichte Modification des Kohlenstoffs und — in einigen Proben — Graphit aufgefunden; der grösste durchsichtige Diamant war 0.7 × 0.3 mm gross, gelb gefärbt und zeigte runzliche Oberfläche; siehe Zeichnung im Original. (Vgl. auch d. folg. Ref.). Gabriel.

Ueber das Meteoreisen von Cañon Diablo, von C. Friedel (*Compt. rend.* 116, 290—291). Ebenso wie Moissan (s. vorangeh. Ref.) hat Verf. neben Carbonado farblose Diamanten wahrgenommen und ein eingesprengtes, silberweisses, sprödes Eisensubsulfid Fe_5S beobachtet. Die gelben Knötchen von Troïlit waren mit Kohlenstoff durchsetzt und mit einer Schicht jenes Subsulfids überzogen. (Vgl. *diese Ber.* 26, Ref, 5). Gabriel.

Ueber das Vorkommen von Graphit, Carbonado und mikroskopisch kleinen Diamanten in der blauen Erde vom Cap,

von Henri Moissan (*Compt. rend.* 116, 292—295). In der blauen Erde sind die genannten Stoffe, d. h. dieselben Kohlenstoffmodificationen enthalten, welche Verf. in dem unter Druck geschmolzenen Eisen (s. weiter oben) beobachtet hat. Gabriel.

Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen von Flüssigkeiten, von Albert Colson (*Compt. rend.* 116, 319—322). Verf. fand in 0.20 m langer Schicht die folgenden Drehungen:

bei ca.	—40°	—21°	—4°	+15°	+40°	+100°
i-Butylamyläther	— 0° 6′	+ 0° 4′	+0° 11′	+ 0° 13′	+ 0° 15′	—
Di-*i*-Butyläther	?	+ 0° 21′	+0° 35′	+ 0° 42′	+ 1° 3′	1° 16′
Methylamyläther	+ 1° 4′	+ 0° 10′	+0° 12′	+ 0° 20′	+ 0° 28′	—

Somit wird bei gewissen Flüssigkeiten die Drehung durch physikalische Bedingungen wesentlich beeinflusst, während die chemische Constitution anscheinend einen überwiegenden Einfluss auf Stärke und Richtung des Drehvermögens nicht ausübt. Gabriel.

Die Dichte des Stickoxyds (Nitrosyls) hat A. Leduc (*Compt. rend.* 116, 322—323) zu 1.0387 bestimmt. Gabriel.

Betrachtungen über die Entstehung des Diamanten führen J. Werth (*Compt. rend.* 116, 323—326) zu der Annahme, dass die Bildung des Diamanten 1) bei hoher Temperatur, 2) unter starkem Druck, 3) unter plötzlicher Abkühlung und 4) bei Anwesenheit von mehr oder minder kohlenstoffhaltigem Wasserstoff vor sich gegangen ist. Alle Beobachtungen am Diamant stimmen mit dieser Annahme überein. Gabriel.

Caesium-Quecksilberhaloïde, von H. L. Wells (*Americ. Journ. of science* [3], 44, 221—236). Folgende Doppelsalze werden beschrieben: 1. Cs_3HgCl_5, längliche, strahlenförmig verwachsene Prismen. 2. Cs_2HgCl_4, sehr dünne Tafeln. 3. $CsHgCl_3$ tritt entweder in Würfeln auf — wenn die heisse Lösung Caesiumchlorid in grossem Ueberschusse enthält — oder in orthorhombischen Krystallen. In der letztgenannten Form wird das Salz aus allen übrigen Doppelsalzen durch Umkrystallisiren aus Wasser erhalten; es krystallisirt daraus ohne Zersetzung; 100 Gewichtstheile einer bei 17° gesättigten Lösung enthalten 1.406 Gewichtstheile des Doppelsalzes. 4. $CsHg_2Cl_5$, in Nadeln auftretend. 5. $CsHg_5Cl_{11}$, wohlgeformte Prismen. 6. Cs_3HgBr_5 wie das entsprechende Chlorid. 7. Cs_2HgBr_4, dünne Tafeln. 8. $CsHgBr_3$ bildet entweder kubische oder monokline Krystalle, welche aus Wasser nicht ohne Veränderung krystallisirt werden können. 9. $CsHg_2Br_5$ bildet schwach gelb gefärbte, sehr dünne Tafeln; es ist das beständigste der Doppelbromide und wird durch Umkrystallisiren der übrigen aus Wasser gewonnen. 10. Cs_3HgJ_5 erscheint in steilen Pyramiden. 11. Cs_2HgJ_4 bildet monokline Krystalle entweder in Gestalt langer Prismen oder quadratischer Tafeln.

12. $CsHgJ_3$, sehr dünne, durchsichtige Tafeln, manchmal von beträchtlicher Ausdehnung. 13. $Cs_2Hg_3J_8$ erscheint in Krystallen von verschiedenem Habitus; dreieckige Tafeln oder verlängerte Prismen treten darunter als besonders charakteristisch auf. 14. $CsHg_2J_5$, schlanke, gelbe Prismen, welche unter der Mutterlauge roth werden. Alle diese Doppeljodide sind gelb gefärbt und zwar um so tiefer, je mehr das Quecksilberjodid vorherrscht. Ferner wurden noch folgende gemischte Doppelsalze gewonnen: $Cs_3HgCl_3Br_2$, $Cs_2HgCl_2Br_2$, $CsHgClBr_2$, $CsHg_2ClBr_4$, $CsHg_5ClBr_{10}$, $Cs_3HgBr_2J_2$, $Cs_2HgBr_2J_2$, $CsHgBrJ_2$, $Cs_2HgCl_2J_2$. Schertel.

Einfluss der Concentration der Ionen auf die Intensität der Farbe der Salzlösungen, von C. E. Linebarger (*Americ. Journ. of science* [3] 44, 416—418). Die tiefere Färbung, welche die Lösungen farbiger Salze mit steigender Temperatur annehmen, wird der durch die Wärme bewirkten, stärkeren Dissociation zugeschrieben. Schertel.

Ueber die Bildung von Schichten in Lösungen von Salzen, welche mit Mischungen von Wasser und organischen Flüssigkeiten bereitet sind, von C. A. Linebarger (*Americ. Chem. Journ.* 14, 380—398). Die Thatsache, dass sich auf Zusatz von Alkohol zu der Lösung gewisser Salze in Wasser zwei Schichten bilden, deren untere wenig Alkohol und viel Salz enthält, während die obere arm an Salz und reich an Alkohol ist, wurde, von älteren Beobachtungen abgesehen, von H. Schiff (*Lieb. Ann.* 118, 362) und später von J. Traube und O. Neuberg (*diese Berichte* 20, Ref. 675) studirt. Verf. verfolgte die Erscheinung weiter, indem er die wässrigen Lösungen verschiedener Salze mit Methylalkohol, Aethylalkohol, Propylalkohol und Aceton mischte. Bei den Chloriden der Alkalien und alkalischen Erden scheinen Beziehungen zwischen der Moleculargrösse der Salze und der Fähigkeit ihrer Lösungen zu Schichtenbildung zu bestehen. Schertel.

Ueber die krystallisirten Arseniate, von C. Lefèvre (*Ann. Chim. Phys.* [6] 27, 5—62). Die Ergebnisse der in dieser Abhandlung ausführlich dargelegten Untersuchung sind in *diesen Berichten* 22, Ref. 435 und 23, Ref. 551 mitgetheilt. Schertel.

Bestimmung der specifischen Wärme des Erythrits und Mannits, von W. Louguinine (*Ann. Chim. Phys.* [6] 27, 138). Als specifische Wärme des Erythrits wurde 0.3520, des Mannits 0.3277 gefunden. Schertel.

Vorläufige Notiz über die Wirkung von trockenem Ammoniakgas auf Sulfate, von W. R. Hodgkinson und C. C. Trench (*Chem. News* 66, 223). Die Sulfate verschiedener Metalle wurden im Strome von trockenem Ammoniak auf Temperaturen erhitzt, welche für sich allein die Zersetzung der Sulfate nicht bewirken

können. Die Sulfate von Silber, Quecksilber und Wismuth werden vollständig reducirt. Bleisulfat wurde durch einstündiges Erhitzen auf Rothgluth noch nicht völlig zersetzt; es tritt etwas Bleisulfid auf. Aehnlich ist das Verhalten des Thalliums. Trockenes oder krystallisirtes Ferrosulfat und Ferroammoniumsulfat werden in metallisches Eisen mit 1—2 pCt. Schwefel verwandelt; die Sulfate von Zink, Magnesium, Kobalt, Nickel und Chrom gaben ein Gemenge nahezu gleicher Moleküle Sulfid und Oxyd. Nitrite wurden nicht beobachtet. Das flüchtige Product bestand hauptsächlich aus thioaminsaurem Ammonium. Kupfersulfat absorbirt viel Ammoniakgas, schmilzt dann noch unter 200°, wird schwarz und scheint in noch höher steigender Temperatur zu kochen. Bei etwa 400° beginnt es unter Erglühen sich zu zersetzen, wonach fast reines, metallisches Kupfer hinterbleibt. Der flüchtige Antheil enthält neben dem thioaminsauren Ammonium höchst wahrscheinlich Hydrazin. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Schertel.

Einwirkung von Chlor und Kohlenoxyd auf Iridium, von U. Antony (*Gazz. chim.* 22, 2, 547—548). Verf. konnte auch unter Versuchsbedingungen, welche zumal bezüglich der eingehaltenen Temperatur den von Mylius und Foerster gewählten sehr nahe kamen, durch die Einwirkung von Chlor und Kohlenoxyd auf Iridium keine flüchtigen Verbindungen erhalten. (Vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 441).

Foerster.

Einwirkung von Kaliumjodid und Natriumthiosulfat auf Merkurammonsalze, von E. Balestra (*Gazz. chim.* 22, 2, 557 bis 563). Werden Merkurammonsalze mit 10procentiger wässriger Jodkaliumlösung destillirt, so tritt eine Reaction im Sinne der folgenden Gleichung ein: $Hg_2NCl + 4KJ + 3H_2O = 2HgJ_2 + KCl + NH_3 + 3KOH$. Der Vorgang wurde beim Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrat und Sulfat des Merkurammoniums quantitativ verfolgt. Lässt man eine 20procentige Lösung von Natriumthiosulfat auf diese Salze bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so erfolgt ein beispielsweise durch die Gleichung $Hg_2NCl + 2Na_2S_2O_3 + 3H_2O = 2HgS_2O_3 + NaCl + NH_3 + 3NaOH$ wiedergegebener Vorgang. Wendet man bei den genannten Reactionen statt der Merkurammoniumsalze ihre Doppelverbindungen mit Ammoniumsalzen an, z. B. die beiden Präcipitate, so muss für jedes in diesen vorhandene Mol. Ammoniumsalz unter den Reactionsproducten ein Mol. Natronhydrat verschwinden und an seiner Stelle ein Mol. Ammoniak mehr auftreten.

Foerster.

Neue Merkurammoniumsalze, von E. Balestra (*Gazz. chim.* 22, 2, 563—569). Behandelt man gelbes Quecksilberoxyd mit Ammoniumacetatlösung, so löst sich ein Theil desselben auf, während der andere in ein weisses, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver von der Zusammensetzung $Hg_2NC_2H_3O_2$ verwandelt wird. Aus der

concentrirten Lösung krystallisiren über Schwefelsäure zerfliessliche, durch viel Wasser zersetzbare Prismen der Verbindung: $Hg_2NC_2H_3O_2 . 3NH_4C_2H_3O_2 . H_2O$, welche auch entsteht, wenn man Quecksilberacetatlösung mit Ammoniak bis zum Eintritt einer geringen Trübung versetzt. Löst man Quecksilbertartrat in Ammoniak und dunstet über Schwefelsäure ein, so erhält man die am Lichte sehr veränderliche, in Wasser unlösliche Verbindung $(Hg_2N)_2C_4H_4O_6, 2^1/_2H_2O$. Behandelt man die Lösung von Quecksilberoxyd in Ammoniumtartrat mit Wasser, so fällt ein amorpher, weisser, am Licht veränderlicher Niederschlag von der Zusammensetzung $2(Hg_2N)_2C_4H_4O_6 . C_4H_4O_6(NH_4)_2 . H_2O$ aus. Auch von der Lösung von salicylsaurem Ammonium wird Quecksilberoxyd aufgenommen; beim Verdunsten der dabei erhaltenen Lösung scheiden sich opake Prismen der Verbindung $2C_6H_4(OH)CO_2(Hg_2N) . 5C_6H_4(OH)CO_2NH_4$ aus, welche durch Wasser leicht zersetzt werden. Foerster.

Ueber das Moleculargewicht des Metaldehyds, von F. Zecchini (*Gazz. chim.* 22, 2, 586—592). Foerster.

Atomrefractionen der Elemente, bezogen auf das gelbe Natriumlicht, von F. Zecchini (*Gazz. chim.* 22, 2, 592—604; *diese Berichte* 25, Ref. 935 und 936). Foerster.

Untersuchungen über einige Merkuranilverbindungen, von A. Piccini und G. Ruspaggiari (*Gazz. chim.* 22, 2, 604—610). Die schon vor einiger Zeit (*diese Berichte* 25, Ref. 642) behauptete Identität der von Gerhardt und auch von Schiff beschriebenen Verbindung $HgCl_2, 2C_6H_7N$ mit dem Doppelsalze von der Formel $C_6H_5HgN, HCl . C_6H_7N, HCl$ wird dadurch bewiesen, dass beide Präparate durch siedendes Wasser in ein schwach gelblich gefärbtes Pulver von der Zusammensetzung $2HgC_6H_5NHCl, HgCl_2$ verwandelt werden. Schiff hat ferner eine Verbindung $(C_2H_3O_2)_2Hg, 2C_6H_7N$ durch Zusatz von Anilin zu einer concentrirten Lösung von Quecksilberacetat erhalten. Dieser Körper muss als das Doppelsalz $C_6H_7NC_2H_4O_2 . C_6H_5HgNC_2H_4O_2$ betrachtet werden, da er durch Wasser unter Bildung von Merkurphenylaminacetat gespalten wird. Aehnlich verhält es sich mit der beim Behandeln einer wässrigen Lösung von Anilinnitrat mit einer solchen von Quecksilbernitrat entstehenden Verbindung, welcher gewöhnlich die Formel $Hg(NO_3)_2, 2C_6H_7N$ gegeben wird. Da dieselbe durch kochendes Wasser in Merkurphenylaminnitrat verwandelt wird, so besitzt sie die Zusammensetzung $C_6H_7NHNO_3 . C_6H_5HgNHNO_3$. Aehnlich dürften auch die anderen bisher bekannten Merkuranilverbindungen als Doppelsalze von Anilin- und Merkurphenylaminsalzen aufzufassen sein. Foerster.

Ueber die Platopyrazolverbindungen, von L. Balbiano (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1892, II. Sem. 366—376). Wie be-

reits mitgetheilt (*diese Berichte* 24, Ref. 907), ist es eine allgemeine Eigenschaft der Platinsalze der Pyrazolbasen, dass sie, für sich erhitzt, unter Abspaltung von 4 Mol. HCl in Verbindungen vom Typus $(C_3H_3N_2)_2PtCl_2$ übergehen. Es hat sich nun gezeigt, dass diejenigen Pyrazole, deren Imidwasserstoff noch frei ist, auch Platinverbindungen vom Typus $(C_3H_3N_2H)_2, PtCl_4$, also analog dem Anderson'schen Pyridinsalze $(C_5H_5N)_2, PtCl_4$, zu geben vermögen, wenn man entweder die wässrige Lösung der Basen selbst mit Natriumplatinchlorid oder aber die Lösung ihrer Platinsalze andauernd kocht. Es wurden so das Pyrazol und die Methylpyrazole untersucht. Die entstehenden Verbindungen sind gelbe, mikrokrystallinische Körper, welche beim Erhitzen nicht mehr in die Verbindungen vom Typus $(C_3H_3N_2)_2PtCl_2$ übergehen, sondern tiefergehende Zersetzung erfahren. Dasselbe ist auch für die Anderson'sche Pyridinverbindung der Fall; wird ferner das Platinsalz des Pyridins auf 180—190° erhitzt, so entsteht nur $(C_5H_5N)_2PtCl_4$, während auch kleine Mengen Platin sich abscheiden. Die in der Hitze erfolgende Abspaltung von 4 Mol. HCl ist also charakteristisch für die Platinsalze der Pyrazolbasen. Die Anderson'sche Pyridinverbindung wird gleich den Tetrachlorplatopyrazolen durch Schwefelwasserstoff in der Kälte nicht angegriffen; erst bei 100° im Rohr findet in beiden Fällen Zersetzung in Platinsulfid und das salzsaure Salz der Base statt. Königswasser lässt $(C_5H_5N)_2PtCl_4$ unverändert, $(C_3H_3N_2)PtCl_2$ und $(C_3H_3N_2H)_2PtCl_4$ werden dadurch zerstört, während die entsprechenden Platinverbindungen homologer Pyrazole durch Königswasser nur in dem Sinne verändert werden, dass Chlor substituirend in die Seitenketten eintritt. Dies wurde bei dem Dichlorplato-1-phenylpyrazol, dem Tetrachlorplatomethyl- und 3.5-Dimethylpyrazol beobachtet. Foerster.

Ueber den kritischen Punkt und die ihn begleitenden Erscheinungen, von G. Zambiasi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1892, II. Sem. 423—431). Foerster.

Der kritische Punkt und die Erscheinung des Verschwindens des Meniskus beim Erwärmen einer Flüssigkeit in constantem Volumen, von G. Zambiasi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1893, I. Sem. 21—27). Die Versuche Cailletet's werden für Aether bestätigt, dadurch dass sich zeigt, dass in einem geschlossenen Kreisrohre, in dessen beiden Schenkeln über Quecksilber verschieden hohe Flüssigkeitssäulen von Aether sich befinden, auch dann noch ein Niveauunterschied zwischen den Quecksilbersäulen in beiden Schenkeln bestehen bleibt, wenn beim Erhitzen in beiden Schenkeln die Menisken verschwunden sind. Es wurde ferner eine Reihe von Röhren in der Art mit Aether beschickt, dass das Verhältniss der von der Flüssigkeit und vom Aetherdampf eingenommenen Volumina in den einzelnen Röhren ein ver-

schiedenes war. Als dieselben etwa auf die kritische Temperatur erhitzt wurden, zeigte sich, dass der Meniskus in einem Rohre um so später und bei einer um so höheren Temperatur verschwindet, je mehr Dampf ursprünglich im Verhältniss zur Flüssigkeit vorhanden war. Die Erklärung für diese Thatsachen wird an der Hand mathematischer Betrachtungen darin gefunden, dass nur dann die Temperatur, bei welcher der Meniskus verschwindet, genau die kritische ist, wenn der der Substanz zu Gebote stehende Raum gleich dem kritischen Volumen ist. Es ergiebt sich daraus für die Bestimmung der kritischen Daten, dass es für die Erkennung des kritischen Zustandes nothwendig und ausreichend ist, dass man das gleichzeitige Vorhandensein zweier kritischer Elemente wie Temperatur und Volumen feststellt. Foerster.

Ueber das Brechungsvermögen des Phosphors. I. Brechungsvermögen des freien Phosphors und seiner Verbindungen mit monovalenten Elementen oder Gruppen, von F. Zecchini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1892, II. Sem. 433—441, und *Gazz. chim.* 23, 1, 97—109). In den Halogenverbindungen des Phosphors steigt die Atomrefraction dieses Elementes vom Chlorid zum Jodid an. Dieselbe ergab sich im Trichlorid zu 14.89 (n) bez. 8.32 (n^2), im Tribromid zu 20.01 (n) bez. 9.72 (n^2) und im Dijodid zu 24.12 (n) bez. 9.92 (n^2). Im Phosphorwasserstoff ist die Atomrefraction viel geringer. Während dieselbe im Trichlorid und Pentachlorid die gleiche ist, fällt sie im Phosphoroxychlorid auf den sehr niedrigen Werth 8.92 (n) bez. 4.97 (n^2); im Phosphorsulfochlorid ergiebt sie sich zu 13.95 (n) bez. 7.49 (n^2). Das moleculare Brechungsvermögen des Tetraäthylphosphoniumjodids ist grösser als die Summe der Brechungsvermögen von Triäthylphosphin und Jodäthyl. In diesen Thatsachen ergeben sich mancherlei Analogieen im Verhalten von Phosphor und Schwefel (vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 298 und 299). Foerster.

Ueber das Brechungsvermögen des Phosphors. II. Brechungsvermögen der Säuren des Phosphors und ihrer Natriumsalze, von F. Zecchini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1893, I. Sem. 31—38, und *Gazz. chim.* 23, 1, 109—120).

Es wurde das Brechungsvermögen der wässrigen Lösungen von Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure, von phosphoriger und unterphosphoriger Säure, sowie von den Natronsalzen dieser Säuren bestimmt. Es zeigte sich, dass die Atomrefraction des Phosphors im Phosphortrioxyd viel grösser ist als in der Phosphor- und phosphorigen Säure; während dieselbe dort auf Grund der Bestimmungen von Thorpe und Tutton (*diese Berichte* 23, Ref. 556) zu 9.71 (n) bez. 5.83 (n^2) berechnet wurde, ergab sie sich z. B. für Phosphorsäure zu 4.08 (n) bez. 1.46 (n^2). Vergleicht man die molecularen Brechungsvermögen der untersuchten Säuren oder Salze untereinander, so kann

man auf die Grösse des molecularen Brechungsvermögens von P_2O_5 oder P_2O_3 schliessen. Dabei ergaben sich auf Grund der Bestimmungen an Salzen stets niedere Werthe als unter Zugrundelegung der Beobachtungen an den freien Säuren. In jedem Falle aber zeigte sich, dass im Phosphorpentoxyd die Atomrefraction des Phosphors kleiner ist als im Phosphortrioxyd. Foerster.

Organische Chemie.

Einwirkung der Essig- und Ameisensäure auf Terpentinöl, von Bouchardat und Oliviero (*Compt. rend.* 116, 257—259). Bouchardat und Lafont (*diese Berichte* 22, Ref. 565) hatten gezeigt, dass aus linksdrehendem Terpentinöl und Eisessig in der Kälte und bei 100° linksdrehendes Terpilen und die Acetate von Terpilenol, Borneol und Isoborneol entstehen, während bei 150 und 200° kein Terpilenolacetat, sondern nur die anderen Producte auftreten. Verf. haben nunmehr den Einfluss des Wassers auf den Verlauf dieser Reaction bestimmt und dabei gefunden, dass mit zunehmender Wassermenge die Geschwindigkeit der Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Säure schnell abnimmt und eine theilweise, immer geringere Umwandlung des Terebenthens in actives Terpilen stattbat. Analoge Versuche mit Ameisensäure verschiedener Stärke ergaben, dass diese Säure viel stärker unter Vernichtung des Drehvermögens einwirkt, und dass sie unter Umständen eine reichliche Bildung von Terpin veranlasst, welches bei Versuchen mit Essigsäure nur zuweilen und in geringer Menge auftritt. Gabriel.

Ueber Chlorderivate von Aminen der Propyl-, Benzyl-, Phenyl- und *p*-Tolyl-Reihe, von A. Berg (*Compt. rend.* 116, 327—329). Verf. hat folgende, am Stickstoff chlorirte Amine (Chloramine) dargestellt: Propylchloramin, C_3H_7NHCl, aus salzsaurem Propylamin und Natriumhypochlorit, ein stechend riechendes Oel von $d_{0°} = 1.021$, zerfällt bei der Destillation. Propyldichloramin, $C_3H_7NCl_2$, gelbe Flüssigkeit, $d_{0°} = 1.177$, Sdp. 117° (760 mm). Dipropylchloramin, $(C_3H_7)_2NCl$, farblos, flüssig, hat $d_{0°} = 0.923$ und Sdp. 143° (771 mm) und wird durch alkoholisches Cyankalium in Dipropylcyanamid (Sdp. 140° bei 18 mm) verwandelt. (Vergl. auch das folg. Ref.) Benzylchloramin, $C_7H_7.NHCl$, ein farbloses Oel, welches nach wenigen Minuten trübe wird und dann sich entzündet. Benzyldichloramin, $C_7H_7.NCl_2$, bildet sich aus dem vorigen durch wiederholtes Waschen mit immer stärkerer Schwefelsäure, ist ein grünlich gelbes Oel von $d_{0°} = 1.282$, nicht destillirbar

und erstarrt zu gestreiften Prismen vom Schmp. — 11.5°. **Dibenzylchloramin**, $(C_7H_7)_2NCl$, riecht nach bitteren Mandeln, krystallisirt in Rauten vom Schmp. 56° und löst sich zu 3.20 (493.6) Thln. in 100 Thl. Alkohol von 16° (53°). — Die aus Anilin und *p*-Toluidin erhältlichen Chloramine sind äusserst unbeständig. Gabriel.

Ueber Dipropylcyanamid und Dipropylcarbodiimid, von P. F. Chancel (*Compt. rend.* 116, 329—330). Zur Darstellung des erstgenannten wird eine wässerige Lösung von Dipropylamin und Cyankalium mit Bromwasser neutralisirt und dann destillirt, wobei Dipropylcyanamid übergeht; dieser Körper (vergl. auch das vorangeh. Ref.), $(C_3H_7)_2N.CN$, schmeckt beissend, riecht aromatisch nach Minze, hat $d_{0°} = 0.88$ und siedet bei 107° (220°) unter 21 (777) mm Druck. **Dipropylcarbodiimid**, $C(NC_3H_7)_2$, wird durch Entschwefelung des Dipropylthioharnstoffs (in Benzol) mit Quecksilberoxyd gewonnen, ist flüssig, hat $d_{0°} = 0.86$, siedet bei 80° (171°) unter 28 (765) mm Druck, schmeckt und riecht ähnlich dem vorangehend beschriebenen Isomeren und wird im Gegensatz zu letzterem durch Säuren schon in der Kälte zersetzt. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die aromatischen Kieselsäureäther, von H. N. Stokes (*Americ. Chem. Journ.* 14, 545—547). In einer früheren Arbeit (*diese Berichte* 24, 933) hat Verf. gezeigt, dass Aethylorthosilicat durch Phosphoroxychlorid in Chloräthyl und Silicophosphorylchlorid verwandelt werde. Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenylorthosilicat (bei 240°) wurden als flüchtige Producte Siliciumtetrachlorid und das Chlorid der Phenylphosphorsäure $POCl_2.OC_6H_5$ (Sdp. 240—243°) erhalten; im Rückstande bleiben das Chlorid der Diphenylphosphorsäure $POCl(OC_6H_5)_2$ und Phenylphosphat. Schertel.

Ueber Benzylsilicat, von H. N. Stokes (*Americ. Chem. Journ.* 14, 547). Wasserfreier Benzylalkohol wirkt heftig mit Siliciumtetrachlorid unter Temperaturerniedrigung. Etwa der vierte Theil des Alkohols wird zu Benzylchlorid, ein grosser Theil des Tetrachlorides wird in Polysilicate verwandelt. Durch Destillation der Mischung gewinnt man etwas Benzylsilicat, welches durch wiederholte Destillation völlig zerlegt wird in Wasser, Toluol, Stilben, Anthracen und andere hochsiedende Körper. Schertel.

Untersuchungen über den Zucker von Agave americana, von G. Michaud und J. F. Tristan (*Americ. Chem. Journ.* 14, 548—550). Die Stengel von Agave americana geben einen Saft, aus welchem die Mexikaner ein berauschendes Getränk, Pulque genannt, bereiten. Dieser Saft enthält einen krystallisirbaren Zucker von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$, welcher inactiv ist.

Von Synanthrose unterscheidet er sich durch die Fähigkeit, Fehling-sche Lösung zu reduciren; er reducirt etwa fünfachtel des Volumens der Lösung, welches Glucose reduciren würde. Durch Salzsäure wird der Zucker invertirt; das Product der Inversion besitzt das Rotationsvermögen $[\alpha]y = -14.4$. Unter den Oxydationsproducten findet sich Schleimsäure nicht. Die Verf. geben der neuen Zuckerart den Namen Agavose. Schertel.

Beiträge zur Kenntniss einiger Homologen der Aepfelsäure, von A. Michael und G. Tissot (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 285—304) ist im Auszug in *diesen Berichten* 24, 2544 mitgetheilt. Schotten.

Zur Kenntniss der Chinaalkaloïde, speciell des Chinins, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 336—351). Eine Kritik der Abhandlung von Grimaux (*diese Berichte* 25, Ref. 727). Schotten.

Einwirkung von Salzsäure-, sowie Bromwasserstoffgas auf flüssiges α-Dichlorcyanäthyl, von J. Tröger (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 353—380). Beim Belichten von mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem, flüssigem α-Dichlorcyanäthyl bildet sich neben dem starren, bei 73—74° schmelzenden α-Dichlorcyanäthyl, also dem Tripolymeren des Ausgangsmaterials, ein bimoleculares α-Dichlorcyanäthyl, welches sich, ohne vorher zu schmelzen, bei etwa 130° zersetzt. Untersucht wurde das Verhalten dieser Verbindung gegen Schwefelsäure, Wasser, alkoholisches Ammoniak und Ammoniakgas. Bei der Behandlung des flüssigen α-Dichlorcyanäthyls mit Bromwasserstoff wurde die Bildung einer sich ähnlich, wie das oben beschriebene bimoleculare Dichlorcyanäthyl, verhaltenden, Chlor und Brom enthaltenden Verbindung beobachtet. Schotten.

Ueber die Addition von Chlor zu mehrbasischen ungesättigten Fettsäuren, von A. Michael und G. Tissot (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 381—399). Während sich Diäthyl- und Dimethylmaleïnsäureanhydrid gegen Brom indifferent erwiesen haben, werden sie, in Chlorkohlenstoff gelöst, von Chlor im Sonnenlicht leicht angegriffen; aus Dimethylmaleïnsäureanhydrid entsteht das Anhydrid der Dichloradipinsäure. — Die Citradichlorbrenzweinsäure, Schmp. 119 bis 120°, erhält man durch Chloriren von Citraconsäureanhydrid. Sie liefert, mit Wasser erhitzt, Chlorcitraconsäureanhydrid, Chlormethacrylsäure und Chlorcitramalsäure; mit kaltem Alkali behandelt, Chlorcitraconsäure und die bisher nicht bekannte Chlormesaconsäure, Schmp. 208°. Mesaconsäure geht, in Chlorkohlenstofflösung mit Chlor behandelt, in das Dichlorid der Mesadichlorbrenzweinsäure über. Die bei 123° schmelzende Säure scheint von Wasser ebenfalls unter Bildung von Chlorcitramalsäure zersetzt zu werden. Von Alkali wird sie unter Bildung von Chlorcitraconsäure und Chlormesaconsäure zersetzt. — Durch Chloriren von Maleïnsäureanhydrid

in der angegebenen Weise erhält man leicht das Anhydrid der Allo-$\alpha\beta$-Dichlorbernsteinsäure, das an der Luft in die bei 175° schmelzende Säure übergeht. Heisses Wasser und kaltes Alkali verwandeln diese Säure in Chlorfumarsäure. Das durch Chloriren von Fumarylchlorid gewonnene Chlorid geht beim Stehen mit Wasser in die bei 215° schmelzende $\alpha\beta$-Dichlorbernsteinsäure über. Auch diese Säure wird von kaltem Alkali glatt in Chlorfumarsäure umgewandelt. Die vorliegenden Versuche zeigen, wie verschieden sich die Chlor- und die die Bromderivate der Bernsteinsäure und Brenzweinsäure verhalten.

Schotten.

Zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* **46**, 474—496). Das Normal-*m*-xylylketon, Sdp. 251°, liefert bei der Oxydation mit Permanganat die schon mehrfach erwähnte (*diese Ber.* **24**, 267) *o-p*-Dimethylbenzoylameisensäure. Von Derivaten dieses Ketons werden beschrieben: das Carbinol, das Oxim, das nach der Willgerodt-schen Reaction, d. i. durch Erhitzen mit Schwefelammoniumlösung und Schwefel, hergestellte *m*-Xylyl-Butyramid, Schmp. 123°, die *m*-Xylylbuttersäure, Schmp. 70°, und eine Anzahl ihrer Salze. Nach der eben genannten Reaction wurde aus dem Aethyl-*m*-xylylketon (vgl. loc. cit.) das *m*-Xylylpropionamid, Schmp. 107°, dargestellt und aus diesem die bei 105° schmelzende *m*-Xylylpropionsäure oder *o-p*-Dimethylhydrozimmtsäure. Aus dem Normalpropyl-*p*-xylylketon, Sdp. 249°, wurde das *p*-Xylylbutyramid, Schmp. 125°, und die *p*-Xylylbuttersäure, Schmp. 70°, dargestellt, und die letztere durch Herstellung einer Anzahl von Salzen charakterisirt. Das Isopropyl-Tolylketon liefert bei der Oxydation, wenn die Permanganatlösung zu dem Gemisch des Ketons mit Kali gegeben wird, nur *p*-Toluylsäure und Terephtalsäure, während bei der Glücksmann'schen Oxydationsart *p*-Tolylglyoxylsäure entsteht. Das Isopropyl-*m*-xylylketon liefert bei der Oxydation mit Permanganat in der Kälte reichlich *m*-Xylylglyoxylsäure. Aus diesem Keton lassen sich mit Hülfe der Willgerodt'schen Reaction nur dann geringe Mengen *m*-Xylyl-isobutyramid darstellen, wenn nicht über 240° und nicht länger als drei Stunden mit Schwefelammon erhitzt wird. Die Herstellung der zuletzt erwähnten Ketone und des Isopropyl-*p*-xylylketons, wie des Isopropyl-*o*Xylylketons und des Isopropyl-*p*-Isocymylketons mit Hülfe von Aluminiumchlorid zeigt, dass bei diesem Process eine Umlagerung von Isopropyl in Propyl nicht stattfindet. Aus Isovalerylchlorid, Aluminiumchlorid und *p*-Isocymol, bezw. Benzol wurde das Isobutyl-*p*-isocymylketon, und das schon bekannte Isobutylphenylketon dargestellt. Das in der analogen Weise aus synthetischem *m*-Cymol hergestellte Methyl-*m*-Cymylketon liefert bei erschöpfender Oxy-

dation mit Permanganat oder mit Salpetersäure Trimellithsäure, als erste Oxydationsstufe bei der Oxydation mit wässriger, kalter Permanganatlösung die *m*-Cymylglyoxylsäure, als zweite bei allmählichem Zusatz von Permanganat und Einleiten von Wasserdampf die *m*-Cymylcarbonsäure oder *o*-Propyl-*p*-methyl-Benzoësäure, Schmp. 75—76°. Schotten.

Darstellung und Eigenschaften einiger alkylirter Orthodiamine, von F. Kehrmann und J. Messinger (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 565—574). Dinitro-phenyl-*o*-phenylendiamin, Schmp. 170°, wurde durch Schmelzen von Dinitrobrombenzol, *o*-Amidophenylamin und Natriumacetat im Paraffinbad hergestellt; *p*-Acetamido-*o*-nitro-diphenylamin, Schmp. 147°, durch Schmelzen von *o*-Nitrobrombenzol, *p*-Amidoacetanilid und Natriumacetat; *p*-Nitro-*o*-amido-methylanilin, Schmp. 177°, durch Reduction von *o*-*p*-Dinitromethylanilin mit Schwefelammonium in einer Druckflasche bei höchstens 50°. Das Nitroamidomethylanilin wird, als Salz in verdünnter Lösung mit Brenztraubensäure versetzt, leicht in *n*-Methyl-*o*-keto-methyl-nitro-dihydrochinoxalin übergeführt; gelbe, intensiv bitter schmeckende Kryställchen. Bezüglich der von den Verf. ausgeführten Oxydationen alkylirter Diamine vergl. O. Fischer u. Heiler, *diese Berichte* 26, 378—386. Schotten.

Zur Beurtheilung der Abhandlung von Herrn Willgerodt: Ueber die Constitution der Nitrosoazokörper, von F. Kehrmann und J. Messinger (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 574—577). Hauptsächlich persönliche Bemerkungen als Antwort auf die Aeusserung Willgerodt's *diese Ber.* 25, Ref. 790. Schotten.

Zur Abhandlung Rob. Henriques': Ueber einige Derivate des *p*-Amidonaphtoläthers von P. Heermann (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 577—578). Verf. macht Henriques den Vorwurf, in der in *diesen Berichten* 25, 3058 mitgetheilten Abhandlung eine auf denselben Gegenstand bezügliche Mittheilung des Verf. (*diese Ber.* 25, Ref. 668) nicht berücksichtigt und im Uebrigen fremde Autorrechte verletzt zu haben. Zur Sache bemerkt er, dass ihm Henriques' hohe Ausbeuten an Nitronaphtacetin und die Angabe über den Reactionsverlauf als einen complicirteren vermuthen lassen, Henriques habe ein durch Naphtochinon verunreinigtes Product in Händen gehabt. Die ungestörte Weiterbearbeitung des Gegenstandes möchte sich der Verf. gesichert wissen. Schotten.

Ueber Benzolazocyanessigäther [vorl. Mitth.], von F. Krückeberg (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 579—580). Bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine alkoholische, mit Natriumacetat versetzte Lösung von Cyanessigester entsteht ein gelber Körper, $C_{11}H_{11}N_3O_2$, der aus Alkohol umkrystallisirt bei 106—108°

schmilzt. Aus der wässrigen Lösung seiner Kaliumverbindung wird er durch überschüssige Säure unverändert ausgeschieden, während man durch Zufügen der berechneten Menge Säure einen isomeren, bei 82° schmelzenden Körper erhält. Der höher schmelzende geht ferner durch Erhitzen auf 130°, durch Erwärmen mit alkoholischer oder wässriger Salzsäure und unter der Einwirkung von Jodtinctur in den niedriger schmelzenden Körper über; umgekehrt der niedriger schmelzende in den höher schmelzenden durch Zerlegung seiner Kaliumverbindung durch überschüssige Säure und beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Beide Isomere liefern beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak dasselbe Amid, $C.N_2C_6H_5H.CN.CONH_2$, Schmp. 245°. Mit der Herstellung weiterer Derivate ist der Verf. noch beschäftigt.

Schotten.

Ueber Azo- und Hydrazobenzylalkohole [vorl. Mitth.], von C. Neubert (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 580—581). Die Beobachtung der Bildung eines Anhydrids, $C_{14}H_8N_2O_2$, Schmp. 293°, aus *o*-Hydrazobenzoësäure unter der Einwirkung des Essigsäureanhydrids liess die Untersuchung des Verhaltens der Hydrazobenzylalkohole gegen Essigsäureanhydrid wünschenswerth erscheinen. Die beiden Nitrobenzylalkohole werden durch Zinkstaub nur bis zu den Azoverbindungen, durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung zu den Hydrazoverbindungen reducirt. *o*-Azobenzylalkohol bildet bei 165° schmelzende, krebsrothe Blättchen; *o*-Hydrazobenzylalkohol krystallisirt aus Benzol in gelben, bei 123° schmelzenden Blättchen; *p*-Azobenzylalkohol bildet dunkelrothe, oberhalb 300° schmelzende Nädelchen; *p*-Hydrazobenzylalkohol scheidet sich aus verdünntem Alkohol in weissen, bei 196° schmelzenden Flocken ab.

Schotten.

Abscheidung des Nicotins aus seinen Salzen und Einwirkung des Alkohols auf dieselben, von R. Nasini und A. Pezzolato (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1892, II. Sem. 332—343). Während die wässrigen Lösungen der Salze des Nicotins nach den Versuchen von P. Schwebel (*diese Berichte* 15, 2850) rechtsdrehend sind, vermindert sich ihr Drehungsvermögen allmählich, um schliesslich das Zeichen zu ändern, wenn man die genannten wässrigen Lösungen mit steigenden Mengen von Alkohol versetzt. Dies ist der Fall für das Chlorid, Sulfat und Acetat des Nicotins; löst man gleiche Moleküle Eisessig und Nicotin in Benzol, so beobachtet man ebenfalls eine starke Linksdrehung, welche auch das äquimoleculare, flüssige Gemenge von Eisessig und Nicotin aufweist. Setzt man zu diesem Gemisch oder zu seiner alkoholischen Lösung allmählich Wasser, so geht die Drehung allmählich von links nach rechts über und erlangt bei einer bestimmten Verdünnung den Werth, welchen sie nach den Formeln von Schwebel besitzen soll. Die Erklärung für diese

Thatsachen finden die Verf. in Folgendem: Mit Wasser bildet das Nicotin ein Hydrat, welches erheblich stärkere basische Eigenschaften besitzt als das wasserfreie Nicotin, in Folge dessen z. B. im Gegensatz zu diesem und seiner alkoholischen Lösung auf Indicatoren einwirkt (vergl. *diese Berichte* 23, Ref. 222); diese Base dreht viel schwächer nach links als die wasserfreie, da aus den Versuchen von Landolt hervorgeht, dass das Drehungsvermögen des Nicotins durch Wasserzusatz, zumal anfangs, ausserordentlich abnimmt. Die Salze dieser wasserhaltigen Base drehen nach rechts. In der alkoholischen oder benzolischen Lösung von Eisessig und Nicotin oder in dem Gemisch dieser beiden Körper ist, wie es für die benzolische Lösung durch kryoskopische Versuche besonders dargethan wird, in der That ein Salz vorhanden, welches als das Acetat des wasserfreien Nicotins anzusehen ist. Dieses Salz dreht nach links; auf Wasserzusatz zur alkoholischen oder eisessigsauren Lösung findet ein Uebergang in das Acetat des wasserhaltigen Alkaloïds statt, während durch Alkoholzusatz zur wässrigen Lösung der umgekehrte Vorgang erfolgt. Damit findet die Zeichenänderung des Drehungsvermögens ihre Erklärung. Die Dissociation des genannten Salzes in seinen Lösungen scheint auf die Drehung wenig Einfluss zu haben. Foerster.

Einwirkung der Halogene auf 1-Phenylpyrazol, von L. Balbiano (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1892, II. Sem. 391—394). Leitet man Chlor in eine Suspension von 1-Phenylpyrazol in Wasser, so entsteht dasselbe Monochlorphenylpyrazol, welches sich durch Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Phenylpyrazol bildet (*diese Berichte* 25, Ref. 941). Während diese Base durch Brom direct in mono-, di- oder tribromirte Producte übergeht (*diese Berichte* 22, Ref. 555), erhält man, wenn man die zur Bildung des Tribromphenylpyrazols nöthige Brommenge auf Phenylpyrazol in alkoholischer Lösung einwirken lässt, glatt Dibromphenylpyrazol. Jod wirkt auf Phenylpyrazol nicht direct ein; lässt man es aber bei Gegenwart von Alkali auf die Base einwirken, so geht dieselbe zum Theil in Monojodphenylpyrazol über, welches aus wässrigem Alkohol in dünnen, weissen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 76.5° krystallisirt und mit Wasserdämpfen schwer flüchtig ist. Die Ueberführung von Di- oder Tribromphenylpyrazol in die entsprechenden Jodverbindungen mit Hülfe von Jodkalium oder Jodquecksilber gelang nicht.

Foerster.

Untersuchungen über die Camphergruppe [II. Mittheilung], von U. Alvisi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1892, II. Sem. 444 bis 451). Wird β-Dibromcampher mit 4 Mol. Phenylhydrazin zusammen erhitzt, so hinterbleibt, nachdem das entstandene bromwasserstoffsaure Phenylhydrazin entfernt, und unangegriffener Dibromcampher mit Wasserdämpfen abgeblasen ist, eine feste, amorphe Substanz vom

Schmp. 68.5° und der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}(C_6H_5N_2H)_2$. — Bei der Oxydation von β-Dibromcampher mit Permanganat entsteht eine syrupartige Substanz von sauren Eigenschaften, welche nicht in gut definirte Derivate übergeführt werden konnte. — Setzt man Phenylhydrazin zu einer Lösung von Campholensäure in Petroleumäther, so entstehen nadelförmige Krystalle von campholensaurem Phenylhydrazin (Schmp. 48.5 — 49.5°). Wird dieses Salz über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so geht es in eine harzige Masse über. Vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 163. Foerster.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Isosafrol, von A. Angeli (*Gazz. chim.* 22, 2, 445—492). Die Arbeit enthält eine ausführliche Darstellung der bereits vom Verf. in *diesen Berichten* 25, 1956 kurz zusammengefassten Versuchsergebnisse. Es ist dazu noch Folgendes nachzutragen: Das Nitrosit des Isosafrols $(CH_2O_2).C_6H_3.C_3H_5.N_2O_3$ geht durch alkoholisches Kali unter Entwickelung von Stickoxydul in die ketonartige Verbindung $(CH_2O_2).C_6H_3.C.(NOH).CO.CH_3$, Isonitrosohomoacetopiperon, über, welche aus Alkohol in gelben Blättern vom Schmp. 98° krystallisirt, durch Permanganat zu Piperonylnitril oxydirt und durch Hydroxylamin nach der Gleichung $2\,C_{10}H_9NO_4 + NH_2OH = 2\,H_2O + C_{20}H_{17}N_3O_7$ in eine bei 112° schmelzende Verbindung verwandelt wird. Aehnlich den Nitrositen der Terpenreihe verbindet sich auch das Nitrosit des Isosafrols mit Basen, so mit Piperidin zu dem Nitrolpiperid $(CH_2O_2).C_6H_3.C(NOH).CH(NC_5H_{10}).CH_3$ vom Schmp. 134°, welches ausgesprochen basische Eigenschaften besitzt und ein krystallisirtes Pikrat giebt. Das Diisonitrosoisosafrolperoxyd giebt mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.45 ein durch Permanganat zu Nitropiperonylsäure oxydirbares Mononitroderivat vom Schmp. 144° und beim Bromiren in Eisessiglösung eine Monobromverbindung vom Schmp. 115°. Wie früher mitgetheilt, giebt das Peroxyd bei der Reduction α-Diisonitrosoisosafrol, welches in seiner Configuration dem γ-Benzildioxim entspricht. Ein raumisomerer Körper bildet sich, wenn man die α-Verbindung längere Zeit auf ihren Schmelzpunkt erhitzt, oder wenn man die Lösung derselben in Eisessig mit einer concentrirten Lösung von Kaliumnitrit behandelt. Die so entstehende β-Verbindung bildet farblose Prismen vom Schmp. 209° und besitzt, wie ersichtlich, eine begünstigte Configuration. Die durch Umlagerung des Peroxyds mittels alkoholischen Kalis entstehende Verbindung vom Schmp. 185° vereinigt sich mit 2 Mol. Phenylhydrazin zu einem aus einem Gemisch von Aceton und etwas Ligroïn in gelben Nadeln vom Schmp. 168° krystallisirenden Körper von der Formel $C_{22}H_{18}N_4O_2$. Foerster.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Isapiol, von A. Angeli und P. Bartolotti (*Gazz. chim.* 22, 2, 493—509). Die beiden unter dem Einfluss der salpetrigen Säure auf Isapiol sich bildenden

Körper (vergl. *diese Berichte* 24, 3995) sind den auf entsprechende Weise aus Isosafrol entstehenden Verbindungen in ihrem Verhalten durchaus ähnlich (siehe das vorhergehende Referat). Das Diisonitrosoisapiolperoxyd, $C_6H(OCH_3)_2(O_2CH_2)\underset{NO.ON}{\overset{..}{C}}—\overset{..}{C}.CH_3$, (Schmp. 169—170°) bildet gelbe Nadeln und lagert sich unter dem Einfluss von alkoholischem Kali in eine isomere Verbindung um, welche bei 168—170° unter Zersetzung schmilzt und in weissen Nädelchen krystallisirt. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure verliert das Peroxyd ein Atom Sauerstoff und geht in ein Azoxazolderivat $C_{12}H_{12}N_2O_5$ (Schmp. 138°) über. Bei der Oxydation des Peroxydes mit heisser Permanganatlösung entsteht eine stickstoffreiche Säure, welche aus Essigäther in tafelförmigen Krystallen vom Schmp. 61° anschiesst, deren Natur aber noch nicht aufgeklärt ist. Da dieselbe Verbindung sich aus dem Peroxyd des Diisonitrosonitroisapiols bildet, so ist es wahrscheinlich, dass bei ihrer Entstehung der Benzolring gesprengt wird. Reducirt man das Diisonitrosoisapiolperoxyd mit Zink und der berechneten Menge Essigsäure, so entsteht α-Diisonitrosoisapiol (Schmp. 154°), welches ein bei 137—138° schmelzendes Diacetat giebt, durch Ferricyankalium wieder in das Peroxyd zurückverwandelt wird und durch längeres Erhitzen auf 165° in das mit ihm raumisomere β-Diisonitrosoisapiol vom Schmp. 197—198° übergeführt wird. Nitrirt man das Peroxyd mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.45 und kühlt dabei gut mit Wasser, so erhält man Diisonitrosomononitroisapiolperoxyd, welches aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 122—123° krystallisirt und durch alkoholisches Kali keine Umlagerung erleidet. Dies geschieht jedoch leicht mit dem durch Bromiren bei 50—60° aus dem Peroxyd entstehenden Diisonitrosobromisapiolperoxyd (Schmp. 131°), (vgl. *diese Ber.* 25, 1963); unter der Einwirkung des alkoholischen Kalis entsteht ein bei 127—128° schmelzendes Isomeres. Durch Reduction des bromirten Peroxydes mit Zink und Essigsäure entsteht Diisonitrosobromisapiol, welches grosse, glänzende Krystalle bildet und bei 220° schmilzt. Löst man dieselben in Essigsäureanhydrid und fügt zu der Lösung Soda oder Kali im Ueberschuss, so entsteht ein Oel, aus welchem sich ein Isomeres der Ausgangsverbindung gewinnen lässt. Dasselbe scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten seiner verdünnten alkoholischen Lösung in Krystallen vom Schmp. 94—95° ab. Foerster.

Ueber die Reductionsproducte des Nitrils der Orthophenylendiessigsäure, von C. U. Zanetti (*Gazz. chim.* 22, 2, 510—514). Wird das Nitril der Orthophenylendiessigsäure $C_6H_4(CH_2CN)_2$ mit Natrium und Alkohol in der Siedehitze reducirt, und das Reductionsproduct mit Wasserdampf abgeblasen, so erhält man aus dem dabei

gewonnenen Destillat ein Gemenge von Basen, welche unter 16 mm Druck bei 150—190° übergehen, durch fractionirte Destillation aber nicht getrennt werden können. Führt man die Basen in ihre neutralen Oxalate über, so kann man letztere in einen leicht löslichen und einen schwer löslichen Theil zerlegen. In jenem Salz liegt das Oxalat des Phenylen-*o*-diäthylendiamins, $C_6H_4(C_2H_4NH_2)_2$, vor. Diese Base ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, riecht wie Tetramethylendiamin und giebt ein Pikrat, welches bei 170° anfängt, sich zu zersetzen und bei 210° schmilzt. Das schwerer lösliche Oxalat (Schmp. 216—220°) gehört grösstentheils einer Base $C_{10}H_{12}NH$ an, welche vermuthlich das Imin des obigen Diamins darstellt. Das Benzoylderivat dieser Base krystallisirt aus Alkohol in Nädelchen vom Schmp. 150—152°. Foerster.

Ueber einige Derivate der Kresolglycolsäuren, von O. Forte (*Gazz. chim.* 22, 2, 525—546). Von den drei Kresolglycolsäuren (vgl. *diese Berichte* 28, Ref. 765) werden eine Reihe von Salzen, ferner die Methyläther, die Amide und die Anilide beschrieben. Dieselben sind im Folgenden zusammengestellt, der Rest $C_9H_9O_3$ ist stets mit A bezeichnet. Aus der *o*-Kresolglycolsäure wurden erhalten: KA; NaA + H_2O; NH_4A + $\frac{1}{2}H_2O$; LiA + $2\frac{1}{2}H_2O$; SrA_2 + $4H_2O$; CaA_2 + $3H_2O$; MgA_2 + $6H_2O$; ZnA_2 + $3H_2O$; CdA_2 + $2H_2O$; PbA_2 + H_2O; CuA_2 + $5H_2O$; AgA; MnA_2 + $2H_2O$; CoA_2 + $2H_2O$; NiA_2 + $4H_2O$. Von der *m*-Kresolglycolsäure leiten sich ab: KA; NaA + $2H_2O$; NH_4A; LiA + H_2O; SrA_2 + $4H_2O$; CaA_2 + $3H_2O$; MgA_2 + $4H_2O$; ZnA_2 + $2H_2O$; CdA_2 + $2H_2O$; PbA_2; CuA_2 + $2H_2O$; AgA; MnA_2 + $2H_2O$; CoA_2 + $4H_2O$; NiA_2 + $4H_2O$. Aus der *p*-Kresolglycolsäure wurden dargestellt: KA; NH_4A; LiA + H_2O; SrA_2; CaA_2 + H_2O; MgA_2 + $4H_2O$; ZnA_2; CdA_2 + $2\frac{1}{2}H_2O$; CuA_2 + $2H_2O$; MnA_2 + $2H_2O$; CoA_2 + $4\frac{1}{2}H_2O$; NiA_2 + $4H_2O$. Die Methyläther der *o*-, *m*- und *p*-Kresolglycolsäure sieden bei 248°, 258° bzw. 257°, die Amide schmelzen bei 128°, 111—112° bezw. 125—127° und die Anilide bei 110°, 95° bezw. 109°; die Amide krystallisiren aus Benzol, die Anilide aus Alkohol. Foerster.

Ueber ein neues Acridin und über eine Acridylpropionsäure, von A. Volpi (*Gazz. chim.* 22, 2, 549—556). Ueber die vorliegende Arbeit wurde schon aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei* referirt; s. *diese Berichte* 25, Ref. 940. Foerster.

Neue Untersuchungen über das Carbazol, von G. Mazzara und A. Leonardi (*Gazz. chim.* 22, 2, 569—582). Wird Benzoylcarbazol bei gewöhnlicher Temperatur in Eisessiglösung mit 1 Mol. Brom behandelt, so entsteht Benzoylbromcarbazol (Schmp. 124—125° corr.), welches aus Alkohol, Petroleumäther und Benzol krystallisirt werden kann. Das beim Verseifen entstehende Bromcarbazol ist identisch mit demjenigen, welches Ciamician und Silber

aus Acetylbromcarbazol erhielten. Wendet man bei obiger Bromirung 2 Mol. Brom an, so entsteht **Benzoyldibromcarbazol**, welches aus Eisessig oder Benzol in Nädelchen oder Prismen vom Schmp. 215—216° (corr.) krystallisirt. Das entsprechende **Dibromcarbazol** bildet, aus Benzol krystallisirt, zu Tafeln vereinigte Prismen vom Schmp. 212—213° (corr.). Nitrirt man Benzoylbromcarbazol bei 80—90° mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.46, so entsteht ein aus Eisessig oder Benzol krystallisirbares **Benzoylnitrobromcarbazol** vom Schmp. 267—268° (corr.). Das daraus durch Verseifung erhaltene **Nitrobromcarbazol** schiesst aus essigsaurer Lösung in dunkelgelben Nadeln vom Schmp. 288—289° (corr.) an; acht Stunden mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 200—220° erhitzt, giebt es das aus Benzol krystallisirende **Acetylnitrobromcarbazol** vom Schmp. 236—237° (corr.). Wird Benzoylnitrocarbazol in Chloroformlösung in der Wärme bromirt, so entsteht das gleiche Benzoylnitrobromcarbazol wie beim Nitriren des Benzoylbromcarbazols. Hieraus und auf Grund der Erfahrungen, welche **Blank** (*diese Ber.* 24, 306) und **Täuber** (*diese Berichte* 23, 3266) in der Carbazolreihe gemacht haben, ist zu folgern, dass sehr wahrscheinlich in dem oben beschriebenen Nitrobromcarbazol NO_2 und Br zur NH-Gruppe in den Parastellungen stehen. Foerster.

Ueber einige Aether des Dibromthymols, von **F. Pellacani** (*Gazz. chim.* 22, 2, 583—586). Folgende Derivate des Dibromthymols wurden nach den gebräuchlichen Methoden dargestellt: **Dibromthymolmethyläther** ist eine bei —18° noch nicht erstarrende Flüssigkeit. **Dibromthymoläthylenäther** krystallisirt aus Petroleumäther, auch aus Alkohol oder Essigsäure, in Nadeln vom Schmp. 151—153°. **Acetyldibromthymol** ist flüssig. **Benzoyldibromthymol** bildet, aus Alkohol oder Petroleumäther krystallisirt, kleine Prismen vom Schmp. 88—90°. Foerster.

Ueber die Reduction des Benzilhydrazons, von **A. Purgotti** (*Gazz. chim.* 22, 2, 611—613). Wird Benzilhydrazon in Essigäther gelöst und auf dem Wasserbade mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt, so entsteht eine starke Base, welche ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Sulfat und ein nadelförmiges Chlorhydrat giebt. Es liegt in ihr nicht, wie zu erwarten gewesen wäre, Diphenyläthylendiamin vor, sondern ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{14}H_{15}N$; weitere Versuche werden die Natur dieser Base aufzuklären haben. Foerster.

Einwirkung von Schwefelnatrium auf Orthodiazophenolchlorid, von **A. Purgotti** (*Gazz. chim.* 22, 2, 614—620). Lässt man die Lösung von Orthodiazophenolchlorid zu einer Lösung von Schwefelnatrium langsam hinzufliessen, erwärmt dann einige Zeit auf

dem Wasserbade und säuert schliesslich mit Salzsäure schwach an, so fällt eine harzige, dunkle Masse aus, welche man mit Soda auszieht. Man macht die so erhaltene Lösung sauer und reinigt die dabei sich ausscheidende Substanz durch häufig wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser; zuletzt krystallisirt man aus Benzol um und erhält lange, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 127°. Denselben kommt die Formel $C_{19}H_{10}O_2S_3$ zu, welche auch durch eine kryoskopische Moleculargewichtsbestimmung bestätigt wurde. Durch nascirenden Wasserstoff wird der Körper in Orthooxyphenylmerkaptan und Schwefelwasserstoff gespalten, woraus für ihn die Constitutionsformel $(OH.C_6H_4S)_2S$ folgt. Durch Essigsäureanhydrid lässt sich der Körper in ein Diacetylderivat verwandeln; dasselbe konnte bisher nicht krystallisirt werden. Zu der vorstehenden Untersuchung vergl. auch Tassinari, *diese Berichte* **25**, Ref. 908. Foerster.

Analytische Chemie.

Die schweflige Säure im Weine und deren Bestimmung, von M. Ripper (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 428—473). In sogen. geschwefelten Weinen ist die schweflige Säure theils als freie, theils als aldehydschweflige Säure enthalten. Aldehyd wurde in sämmtlichen darauf untersuchten Weinen nachgewiesen. Beide Arten der schwefligen Säure lassen sich durch Jod direct, d. h. ohne Destillation, titriren. Als andere Jod aufnehmende Körper kommen im Wein nur der rothe, bezw. weisse Weinfarbstoff und Tannin in erheblicher Menge vor. Eiweiss findet sich nur spurenweise und ebenso spurenweise in manchen Weinen ein anderer Jod absorbirender Körper, vielleicht Glyconsäure. Die Aufnahmefähigkeit des Farbstoffs und des Tannins für Jod wird durch Mineralsäure derart verzögert, dass man die schweflige Säure in dem mit Säure versetzten Wein ohne nennenswerthen Fehler titriren kann. Die Menge der freien schwefligen Säure findet man, wenn man je 50 ccm Wein mit 5 ccm Schwefelsäure (1:3) und mit Stärkelösung versetzt und bis zur Blaufärbung mit Jodlösung titrirt; die Menge der gesammten schwefligen Säure, wenn man auf 50 ccm Wein 25 ccm Normalkalilauge 10 bis 15 Minuten wirken lässt, 10 ccm Schwefelsäure (1:3) und etwas Stärkelösung zufügt und nun titrirt. Die nach der letzteren Methode erhaltenen Resultate stimmen mit den nach der Haas'schen Methode (*diese Berichte* **15**, 154) erhältlichen überein. Bezüglich der Bestimmung des aus Wein gefällten Baryumsulfats empfiehlt der Verf., das Sulfat nach dem Glühen im Tiegel mit etwas Schwefelsäure und

Bromwasser einzudampfen, dann mit 1—2 Tropfen Salzsäure zu erwärmen und nun erst nach Fresenius (6. Aufl. 1, 391) weiter zu verfahren. Vergl. auch Ref. S. 161. Schotten.

Bestimmung des Kohlenoxydgehaltes einer begrenzten Luftmasse mit Hülfe eines als physiologisches Reagens dienenden Vogels, von N. Gréhant (*Compt. rend.* 116, 235—236). Man bestimmt im Blute des Vogels, nachdem er ½ Stunde in der betr. Luft geathmet hat, das Kohlenoxyd mit Hülfe eines vom Verf. früher beschriebenen Apparates. Auf diese Weise wird noch $^1/_{5000}$ bis $^1/_{10000}$ Kohlenoxyd sicher nachgewiesen. Gabriel.

Ueber eine anderweitige Construction der zur Entnahme von Tiefseeproben dienenden Flaschen, von J. Thoulet (*Compt. rend.* 116, 334—337). Siehe die Beschreibung im Orig. Gabriel.

Bestimmung und Entwässerung des Silberoxydes, von M. Carey Lea (*Americ. Journ. of science* 44, 249). Silberoxyd, welches 40 Stunden bei 100° getrocknet worden war und constantes Gewicht erreicht hatte, verlor beim Glühen 7.51 pCt. (ber. für Ag_2O 6.92 pCt.). Es enthält also noch Wasser, hat aber auch bereits Sauerstoff verloren, denn wird es mit verdünnter Salzsäure befeuchtet, so bildet sich ein dunkel lilafarbiges Chlorid (Photochlorid). Auch bei 135° werden noch geringe Antheile Wasser zurückgehalten. Schertel.

Die quantitative Bestimmung von Rubidium mit Hülfe des Spectroskopes, von F. A. Gooch und J. J. Phinney (*Americ. Journ. of science* [3], 44, 392—400). Das von den Verf. befolgte Verfahren, dessen Einzelheiten in einer früheren Abhandlung (*diese Berichte* 25, Ref. 175) angeführt sind, gestattet nur eine annähernde Schätzung des Gehaltes sehr verdünnter Lösungen. Schertel.

Ueber die Bestimmung der Salpetersäure mittels der Salze des Cinchonamins, von P. Gammarelli (*Gazz. chim.* 22, 2, 635 bis 642). Siehe *diese Berichte* 26, Ref. 103. Foerster.

Bestimmung des Chroms in Producten der Eisenindustrie, von G. Giorgis (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1892, II. Sem. 451—456). Zur Bestimmung des Chroms im Stahl löst man 10 g desselben in einem Gemisch von 3 Vol. Schwefelsäure (spec. G. 1.13) und 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. 1.14) und füllt zum Liter auf. 250 ccm dieser Lösung werden mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction und dann, behufs Ueberführung des vorhandenen Chroms in Chromsäure, in der Wärme mit Permanganat bis zur bleibenden Rothfärbung versetzt. Nach dem Erkalten zerstört man den Ueberschuss an Permanganat durch Wasserstoffsuperoxyd und filtrirt einen aliquoten Theil der Lösung ab. Diesen säuert man mit Schwefelsäure an, reducirt mit schwefliger Säure zu Chromoxyd und dampft auf ein

geringes Volumen ein. In der so hergestellten Lösung bestimmt man das darin vorhandene Chrom nach dem Verfahren von Donath (*diese Berichte* 14, 982), indem man mit der Lösung eine gemessene Menge von Permanganat in der Wärme bis zum Eintritt der rein goldgelben Farbe der Chromsäure titrirt. Die angeführten Beleganalysen zeigen, dass dies Verfahren sehr befriedigende Ergebnisse zu liefern vermag.

Foerster.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, 1. Februar 1893.

Allgemeine Verfahren und Apparate. M. Ritter von Szábel in Wien. Apparat zum Anzeigen des Siedens erhitzter Flüssigkeiten. (D. P. 65675 vom 23. März 1892, Kl. 42.) Die Vorrichtung besteht aus einem Trichter, in dessen Rohr eine Pfeife angebracht ist. Hängt man diesen Trichter verkehrt in die erhitzte Flüssigkeit oder lässt ihn durch Anordnung eines ringförmigen Hohlraumes auf derselben schwimmen, so wird die Pfeife ertönen, sobald sich Dämpfe entwickeln, die, vom Trichter aufgefangen, durch die Pfeife entweichen müssen.

H. Lamprecht in Marienhütte bei Gnarrenburg. Vorrichtung, durch welche Tropfenzähler der durch das Patent 36587 geschützten Art aseptisch gemacht werden. (D. P. 65683 vom 9. Juni 1891, Kl. 30.) Die für den Eintritt der Luft in die Flasche dienende Oeffnung der allgemein eingeführten Tropfflasche ist zu einem Hohlkörper erweitert, welcher mit Watte oder einem anderen, die Luft filtrirenden Stoff ausgefüllt ist.

L. Simonoff in St. Petersburg. Verfahren zur Bestimmung der Leuchtkraft. (D. P. 66208 vom 20. Februar 1892, Kl. 42.) Man druckt schwarze Schriftzeichen, Figuren u. s. w. auf verschiedene Blätter, von denen das erste rein weiss ist, das folgende einen schwachen grauen Aufdruck hat, das hierauf folgende mit einem zweimaligen Aufdruck desselben Farbtones versehen ist u. s. w. Man erhält auf diese Weise Tafeln mit immer dunkler werdendem Unter-

grund, sodass die Schriftzeichen einer derselben bei einer bestimmten Lichtstärke noch gelesen werden können, während die Zeichen der folgenden Tafel vom Auge nicht mehr unterschieden werden können. Nun kann man leicht feststellen, wieviel Normalkerzen für jede Tafel wenigstens nöthig sind, um eine genügende Beleuchtung herbeizuführen und kann alsdann umgekehrt aus dem Umstand, dass die Schriftzeichen einer gewissen Tafel gelesen werden können, die der folgenden aber nicht, ermittelt werden, wieviel Normalkerzen die gerade herrschende Beleuchtung entspricht. Die beschriebenen Tafeln werden zweckmässig zu einem Buch vereint; sie können auch mit farbigen Zeichen zur Ermittelung etwaiger Farbenblindheit versehen sein.

M. Kaehler & Martini in Berlin und F. Fuchs in Wien. Verbrennungsofen für Elementaranalyse. (D. P. 66281 vom 9. April 1892, Kl. 12.) Der äusserlich die Form des Glaser'schen Verbrennungsofens zeigende Apparat weicht insofern von diesem ab, als die das Verbrennungsrohr aufnehmende Rinne aus einzelnen Eisenkernen besteht, die auch im erhitzten Zustande vermittels Handgriffe von der einen Stützschiene abgehoben und nach unten umgelegt werden können, sodass gewünschten Falles das Verbrennungsrohr ausser Berührung mit der auch nach dem Ausdrehen des betreffenden Brenners nachheizenden Rinne gebracht werden kann. Die Seitenwände des Ofens sind nach unten gegen einander gekrümmt und mit durch Glimmer verschlossenen Fenstern versehen, die ein Beobachten der Heizflammen gestatten.

Bergbau. R. Wagner in Oelheim bei Peine. Verfahren zur Erhöhung der Ergiebigkeit von Oel- oder Wasser-Bohrbrunnen. (D. P. 65248 vom 3. Januar 1892, Kl. 1.) Das Verfahren besteht darin, dass von Ueber- und Unter-Tage Pressluft in die unterirdischen Hohlräume, welche die zu gewinnende Flüssigkeit enthalten, eingeführt wird. Durch die Pressluft wird die Flüssigkeit entweder in Rohrbrunnen hochgedrückt oder erst anderen unterirdischen Becken zugeführt. In letzterem Falle wird die Flüssigkeit durch Erzeugung einer Luftverdünnung in den betreffenden Brunnen gewonnen.

Wasser. H. Röske in Philadelphia (V. St. A.). Einrichtung zur Durchleitung elektrischer Ströme durch das Wasser offener Filteranlagen. (D. P. 65846 vom 9. December 1890, Kl. 85.) Zwei Filterbecken sind, durch eine Wand getrennt, neben einander angeordnet. Im Filtermaterial dieser Becken liegen die mit dem einen Pol einer Dynamomaschine verbundenen Elektroden, während die Elektroden des andern Pols rechenartig am Boden eines Maschinenhäuschens befestigt sind. Letzteres rollt auf

Schienen, so dass es nach Belieben mit seinen Elektroden über das eine oder das andere Filterbecken gefahren werden kann. In Folge dieser Anordnung ist es möglich, elektrische Ströme zur Vernichtung von Bacterien durch das zu filtrirende Wasser zu schicken. Besondere Zu- und Ableitungsröhren, soweit Kanäle in der die Filterbecken trennenden Wand gestatten, die Becken bei der Filtration neben- oder hintereinander zu schalten und abgesetzte Verunreinigungen wegzuspülen.

Desinfection und Conservirung. H. Aschenbrandt in Emmendingen (Baden). Kupferkalkpulver. (D. P. 65755 vom 1. December 1891, Kl. 45.) Die Wirksamkeit des gegen Blattfallkrankheiten angewandten Kupferkalkpulvers wird in der Weise erhöht, dass der Kupfervitriol vor der Mischung mit dem gelöschten Kalk über 100° C. erhitzt wird. Die Mischung bleibt dann gleichmässig fein und pulverförmig.

E. Porr in Doboj-Bosna (Bosnien). Vorrichtung zum Imprägniren von Baumstämmen, Balken u. dergl. (D. P. 65661 vom 25. October 1891, Kl. 38.) Auf die Stirnfläche der Baumstämme wird mittels eines Gummiringes eine Verschlussplatte gedichtet, mit deren Hülfe die Imprägnirungsflüssigkeit in die Poren des Holzes eingepresst wird. Zur Befestigung der Verschlussplatte dient hier ein mehrtheiliger Ring, welcher, um den Baumstamm gelegt, durch Schrauben und Hebel derart zusamengezogen werden kann, dass an der Innenseite des Ringes befestigte Stifte oder Messer radial in den Baumstamm eindringen und dadurch eine Verschiebung des Ringes beim Anziehen der denselben mit der Dichtungsplatte verbindenden Schrauben verhindern.

Metalle. R. Köhler in Lipine (Oberschlesien). Rotirender Cylinder-Muffelofen. (D. P. 65484 vom 17. Juli 1891; II. Zusatz zum Patente 57522 [1]) vom 7. Mai 1890, Kl. 40.) Das Hauptpatent ist dahin abgeändert, dass die Erz-Eintrage- und Austrage-Oeffnungen sich nicht am Cylinder selbst befinden, sondern, dass dieses an den beiden feststehenden Stirnwänden vermittelst zweier Rutschen geschieht. Diese Einrichtung hat zur Folge, dass die Stopfbüchsen des Hauptpatentes wegfallen, und die Abdichtung des Ofeninnern gegen aussen durch die beiden feststehenden Stirnwände selbst erfolgt.

A. Blezinger in Duisburg. Vergasungs- und Röstofen. (D. P. 65668 vom 19. Januar 1892, Kl. 40.) Der Ofen besteht aus einem stehenden Cylinder von Chamotte, der innen mit Schrägflächen versehen ist und von einem mit ringförmigen Kanälen ausgestatteten Mantel umgeben ist. Im Innern des Ofens sind auf einer drehbaren Welle schüsselförmige Chamottestücke aufgesetzt, die sich zugleich mit der

[1]) Diese Berichte 25, 3, 135 und 520.

Welle drehen. Das zu röstende Material oder der zu vergasende Brennstoff wird oben eingetragen, fällt auf die oberste Schüssel, wird von dieser gegen die oberste Schrägfläche geschleudert, gleitet von dieser auf die zweite Schüssel und gelangt schliesslich aus dem Ofen. Die heisse Luft erwärmt zunächst von aussen den Ofen, tritt dann unten in denselben ein, vergast oder röstet das eingetragene Material und verlässt oben den Ofen.

E. Taussig in Bahrenfeld [Holstein]. Einrichtung zum Schmelzen und Giessen im luftverdünnten Raume. (D. P. 65592 vom 9. December 1891; II. Zusatz zum Patent 52650 [1]) vom 3. December 1889, Kl. 31.) Im ersten Zusatzpatent 58908 ist die Giessform durch einen luftdichten Kanal mit dem Schmelzofen verbunden, so dass das Ganze vom Schmelzofen aus evacuirt werden kann. Nach der neuen Ausführungsform der durch das Haupt- bezw. Zusatzpatent geschützten Einrichtung ist der Ofen durch dessen Stichloch mit einem nahezu luftdicht abzuschliessenden Raum in Verbindung gebracht. In diesem Raume ist eine von aussen drehbare Drehscheibe zur Aufnahme der Formkästen angeordnet, so dass eine Reihe von Formen ohne Unterbrechung des Betriebes nach Anleitung des ersten Zusatzpatentes gefüllt werden können.

N. Slawianoff in St. Petersburg. Verfahren und Vorrichtung zum Schmelzen mittels Elektricität. (D. P. 65892 vom 11. October 1890, Kl. 31.) Das Verfahren zum Schmelzen von Metallen oder Legirungen mittels des elektrischen Lichtbogens besteht darin, dass die Form oder das darin enthaltene Metall als eine Elektrode wirkt, während die andere durch das schmelzende Metall gebildet wird. Letzteres ist in Stangenform mit einem selbstthätig wirkenden Regulator so verbunden, dass der erforderliche Vorschub von dem Regulator geleistet oder der von Hand bewirkte Vorschub durch denselben regulirt wird.

Th. Sch. Blair jr. in Allegbany (Pennsylvania, V. St. A.). Verfahren zur Erzeugung von Metallschwamm (besonders Eisen) direct aus Erzen. (D. P. 65684 vom 13. August 1891, Kl. 18.) Die oxydischen Erze werden durch Hindurchleiten von heissem unter Druck stehendem cyanhaltigem Gas zu Metallschwamm reducirt, und dieser durch Hindurchleiten eines kalten, indifferenten Gases so weit gekühlt, dass eine nachträgliche Oxydation des Schwammes durch den Sauerstoff der Luft nicht mehr eintreten kann.

J. Marquart in Dresden. Zusatz von Glas zu Einsatzhärtemitteln für Eisen. (D. P. 65708 vom 19. März 1892, Kl. 18.) Der Zusatz von Glas zu Härtemitteln hat den Zweck, die zu härten-

[1]) Diese Berichte 24, 3, 51.

den Gegenstände fest zu umschliessen und ein Entweichen des Härtepulvers zu verhindern.

Frau M. Gallus, geb. Krömer in Glatz und Fräulein H. Reinhold in Breslau. Ballon für Zinkdestillirmuffeln. (D. P. 65656 vom 3. October 1891, Kl. 40.) Vor die Muffel ist ein Ballon gelagert, der aus zwei in einander gesteckten trichterartigen Theilen besteht und eine sehr ergiebige Condensation des Zinkes bewirkt. Die Gase treten seitlich aus dem äusseren Trichter aus und gelangen in einen durch Schieber abschliessbaren Raum.

Frau M. Gallus, geb. Krömer in Glatz und Fräulein H. Reinhold in Breslau. Zinkdestillirverfahren. (D. P. 65657 vom 3. October 1891, Kl. 40.) Um die Ofenhitze besser auszunützen, werden die Destillationsgase gezwungen, auch den unteren Theil der Muffel zu durchstreichen. Zu diesem Zwecke ist an der tiefsten Stelle eine Oeffnung gelassen, durch welche beim Beginn des Destillirens die Gase austreten müssen. Nachher wird diese Oeffnung geschlossen, so dass jetzt die Gase nur aus der oberen Oeffnung austreten können.

Elmore's German & Austro-Hungarian Metal Company Limited in London. Verfahren zur Erleichterung des Ablösens elektrolytisch hergestellter Röhren vom Dorne. (D. P. 65808 vom 12. April 1891, Kl. 48.) Der Dorn wird zunächst in bekannter Weise mit einer Oxydschicht bedeckt, sodann in das Bad gebracht und der elektrische Strom so lange fliessen gelassen, bis sich eine oben zusammenhängende dünne Metallschicht auf dem Dorn gebildet hat. Hierauf wird dieser dünne Metallniederschlag durch eine Pressvorrichtung auf dem grössten Theil seiner Länge aufgeweitet und sodann aufs Neue bis zur gewünschten Stärke Metall niedergeschlagen, wobei das kurze, nicht aufgeweitete Rohrstück die Stromzuführung bewirkt.

J. G. Bauer in Mögeldorf bei Nürnberg. Verfahren zur Erzielung gleichmässiger galvanischer Ueberzüge auf nichtleitenden Gegenständen. (D. P. 65819 vom 6. Februar 1892, Kl. 48.) In die Hohlform werden Metallketten eingelegt, deren Glieder beim Ausgiessen der Form mit Wachs oder Gyps an den tiefgelegenen Stellen des mit einem galvanischen Ueberzug zu versehenden Gusskörpers zu Tage treten und hierdurch Ansatzstellen für den Niederschlag bilden. Bei bereits fertig gegossenen Körpern werden diese an verschiedenen Stellen angebohrt und in die entstandenen Vertiefungen mit Köpfen oder Verbreiterungen versehene Drähte derartig eingesetzt, dass das verbreiterte Ende des Drahtes an den tiefgelegenen Punkten des Körpers zu Tage tritt, während das andere Ende mit der Hauptstromleitung verbunden wird.

G. Wegner in Berlin. **Herstellung galvanischer Ueberzüge auf Aluminium.** (D. P. 65839 vom 17. April 1892, Kl. 49). Damit die Ueberzüge fester haften, wird das Aluminium zunächst durch Eintauchen in ein unter Siedehitze stehendes cyansilber- und cyanquecksilberhaltiges Bad amalgamirt, sodann in einem zweiten, Chlorzink und schwefelsaures Natron enthaltenden Bade galvanisch mit einem Zinküberzug versehen und darauf galvanisch mit einem anderen Metall oder einer Legirung überzogen.

Alkalien. Kranz in Thorn. **Verfahren zur Darstellung von Fluoralkali aus Kieselfluoralkali.** (D. P. 65576 vom 10. Juli 1891, Kl. 75). Durch folgendes Verfahren sollen die bei der Verarbeitung von Fluoralkali auf Aetzalkali mittels Aetzkalk und auf andere werthvolle Producte, wie z. B. auf Soda mittels Kieselsäure und Kohlensäure, entstehenden Nebenproducte: Fluorcalcium und Kieselfluoralkali auf Fluoralkali verwertet werden. Das Kieselfluoralkali wird in einem verbleiten gusseisernen Kessel mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt und das entweichende Gasgemenge, bestehend aus Fluorwasserstoff und Fluorsilicium, durch eine Reihe zur Hälfte mit Wasser gefüllter Flaschen geleitet. Aus den Zersetzungsproducten des Fluorsiliciums mit Wasser ($3SiFl_4 + 2H_2O = SiO_2 + 2H_2SiFl_6$) wird in Folge der Anwesenheit von Fluorwasserstoff wieder Fluorsilicium zurückgebildet ($SiO_2 + 4HFl = SiFl_4 + 2H_2O$). Das schliesslich entweichende ziemlich reine Fluorsilicium wird in Bleikammern über Fluorcalciumpulver geleitet, das gebildete Kieselfluorcalcium in wässriger Lösung mit Alkalichlorid in Kieselfluoralkali umgesetzt und als solches von Neuem in den Process eingeführt, während die isolirte Flusssäurelösung mit dem sauren Alkalisulfat, wie es bei der Zersetzung von Kieselfluoralkali mit Schwefelsäure erhalten wird, zur Herstellung von Alkalifluorid dient ($NaHSO_4 + HFl = NaFl + H_2SO_4$). Aus dem Gemenge von Fluorsilicium und Fluorwasserstoffgas kann letzteres auch durch trockenes Alkalichloridpulver abgeschieden werden ($KCl + HFl = KFl + HCl$), oder direct durch feuchtes saures Alkalisulfat. Im letzteren Falle lässt man das Gasgemisch durch Bleikammern streichen, in denen neben Fluorcalciumpulver Bleitröge untergebracht worden sind, die saures Sulfat und etwas Schwefelsäure enthalten; hierbei nimmt das Sulfat aus dem Gasgemenge hauptsächlich Fluorwasserstoff auf unter Bildung von Fluornatrium und Schwefelsäure, während das Fluorsilicium vom Fluorcalciumpulver absorbirt wird. Der ganze Process kann auch in einem einzigen Apparate ausgeführt werden. Das Kieselfluornatrium wird mit der darüber befindlichen Schwefelsäure (von ca. 1.55 spec. Gew.) erhitzt; das in Form von Blasen aufsteigende Gasgemisch zerlegt sich in Fluorwasserstoffsäure und Kieselsäure. Diese schwimmt oben auf, während die Fluorwasserstoffsäure durch Natriumbisulfat, welches sich in

einem oberen durch Wasser kühl gehaltenen Gefässraum befindet, absorbirt wird.

Kranz in Thorn. Verfahren zur Darstellung von Pottasche, Soda bezw. schwefligsauren Alkalien. (D. P. 65784 vom 24. Februar 1891, Kl. 75). Alkalifluorid wird in einer Reihe gusseiserner Cylinder, die mit Rührvorrichtungen versehen sind, bei Gegenwart von gallertiger Kieselsäure oder fein gepulvertem Feldspath systematisch in möglichst concentrirter Lösung mit Kohlensäure bezw. schwefliger Säure behandelt. Die Carbonate bezw. Sulfite bilden sich dabei nach folgenden Gleichungen:

$$6KFl + SiO_2 + 4CO_2 + 2H_2O = K_2SiFl_6 + 4KHCO_3$$
$$\text{und } 6KFl + SiO_2 + 2SO_2 = K_2SiFl_6 + 2K_2SO_3.$$

Das ausgeschiedene Kieselfluoralkali wird von der die Alkalibicarbonate bezw. Sulfite enthaltenden Lösung getrennt und auf dem Flammenherd eines Sodaofens bis zur Rothgluth niedergeschmolzen. Es verbleibt als Rückstand Fluoralkali, während Fluorsiliciumgas entweicht. Dieses wird in Wasser aufgefangen und dadurch in Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure zerlegt, welch' letztere mittels Alkalichlorid in das Alkalisalz verwandelt und als solches einer neuen Schmelzung unterworfen wird.

E. Hermite und A. Dubosc in Paris. Herstellung von Alkalicarbonat mittels Elektrolyse. (D. P. 66089 vom 23. April 1892, Kl. 75.) Alkalichloridlösung wird in Gegenwart von gelatinöser Thonerde oder Aluminiumchlorid der Elektrolyse unterworfen. Wird ein Strom verwendet, dessen elektromotorische Kraft zur Zersetzung des Alkalichlorids hinreicht, so wird das gebildete Alkalialuminat, dessen Verbindungswärme höher als jene von Alkalichlorid ist, durch den Strom nicht wieder zerlegt werden. Nach Beendigung der Elektrolyse wird das Alkalialuminat durch Kohlensäure zerlegt.

P. Naef in Northwich (England). Verfahren zur Darstellung von Plumbaten der Alkali- und Erdalkalimetalle. (D. P. 66229 vom 27. Juni 1890, Kl. 12.) Blei oder Bleioxyd wird mit Nitraten und einem grossen Ueberschuss von Oxyden der Alkali- oder Erdalkalimetalle zusammengeschmolzen, sodass fast alles Nitrat in Nitrit umgewandelt wird und das Blei völlig in Plumbat übergeht. Das Verfahren kann auch in der Weise abgeändert werden, dass man einen gut vertheilten Luftstrom in geschmolzenes Aetzalkali, das Blei oder Bleioxyd suspendirt enthält, einbläst.

E. und H. Erdmann in Halle a./S. Verfahren zur Darstellung von Jodrubidium. (D. P. 66286 vom 13. Mai 1892, Kl. 12.) Als Ausgangsmaterial dient der Rubidiumalaun, den man in wässriger Lösung mit Aetzkalk und Jodcalcium behandelt:

$$2\,RbAl(SO_4)_2 + 3\,Ca(OH)_2 + CaJ_2 = 2\,RbJ + 4\,CaSO_4 + 2\,Al(OH)_3.$$

An Stelle von Aetzkalk und Jodcalcium lassen sich Aetzbaryt oder -Strontian, bezw. Jodbaryum, -Strontium, -Eisen oder -Ammonium verwenden. Das nach bekannten Methoden rein dargestellte Jodrubidium soll zu medicinischen Zwecken Verwendung finden.

Glas- und Thonwaaren. K. Koch in Hohenlimburg (Elsey.). Verfahren zur Herstellung von Glasplatten mit Metallüberzug. (D. P. 65568 vom 11. Mai 1892, Kl. 32.) Da Glasplatten auf gewöhnliche Weise mit Metalleinlagen (Drahtgitter) versehen infolge der verschiedenen Ausdehnung von Glas und Metall sehr leicht zerspringen, so werden die Metalleinlagen mit einer Oel- oder Harzmasse bestrichen und dann erst auf der Glasplatte befestigt, bezw. mit dieser verbunden.

J. W. Bonta in Wayne (County af Delaware, State of Pennsylvania, V. St. A.). Verfahren und Einrichtung zum Walzen von Tafelglas. (D. P. 65689 vom 3. November 1891, Kl. 32.) Die Glastafel wird zunächst auf der einen Seite gewalzt, dann zwischen zwei Platten gebracht, mit welchen sie gehoben und umgedreht wird. Sodann wird das Ganze gesenkt, die oberste Platte abgehoben und nunmehr auch die andere Seite der Glastafel gewalzt.

J. Bidtel in Coelln-Elbe. Verzieren, Färben oder Emailliren von Glas-, Thon- oder Metallwaaren mittels auf chemischem Wege erzeugter Metallsilicate oder Metallborsilicate. (D. P. 66065 vom 19. Mai 1892, Kl. 80.) Die Herstellung der Metallsilicate bezw. Metallborsilicate geschieht in der Weise, dass neutrale Metallsalzlösungen (z. B. Kobaltsulfatlösung) durch Wasserglaslösungen bezw. durch Borax-Wasserglaslösungen gefällt werden. Der so erzielte Niederschlag wird scharf getrocknet bezw. geglüht und für sich allein oder in Verbindung mit Glasurmaterialien, wie beispielsweise Quarz, Borsäure, Bleioxyd, Zinnoxyd, verwendet.

C. Lucke in Eilenburg (Prov. Sachsen). Verfahren zur Herstellung mehrfarbiger verschieden gemusterter Platten aus Cement, Thon und dergl. (D. P. 65530 vom 3. Mai 1892, Kl. 80.) Auf einer Grundplatte sind mehrere das Muster bildende Oberstücke aufgenietet, so dass zwischen den einzelnen Oberstücken eine schmale Fuge für die Aufnahme von versenkbaren Füllschablonen verbleibt. Diese Füllschablonen sind nämlich unten mit Zapfen versehen, die zwischen den Oberstücken durch die durchbrochene Grundplatte hindurchgehen und unterhalb der letzteren auf einer gemeinsamen Unterplatte angelöthet sind. Die Höhe der Oberstücke, der Füllschablonen und der Zapfen ist so bemessen, dass beim Anliegen

der Unterplatte an der Grundplatte die Schablonen ungefähr um die Dicke der herzustellenden Farbschicht über die Oberstücke hinwegragen und beim Versenken der Schablonen in die schmalen Fugen die Oberkanten der Schablonen und Oberstücke in einer Ebene liegen. Soll eine gemusterte Platte hergestellt werden, so werden zunächst die aus dem Apparat hervorstehenden Schablonen unter Benutzung von Deckblechen mit den verschiedenen Farbpulvern gefüllt. Hierauf wird der Apparat in eine Form (Rahmen) gestellt, diese mit dem eigentlichen Rauhmaterial, aus welchem die Platte bestehen soll, aufgefüllt und dann das Ganze umgewendet, so dass die Unterplatte der Schablonen nach oben kommt. Hebt man jetzt zunächst nur die Unterplatte, so dass die Schablonen aus dem Farbpulver heraustreten, und entfernt schliesslich den ganzen Apparat, so kann in der üblichen Weise mit der Pressung des gesammten Materials begonnen werden.

Gypsbergwerk und Fabrik Hochhausen a/N., Kapferer & Co. in Hochhausen a/N. Giessbank zur Herstellung von Schilfbrettern oder Gypsdielen. (D. P. 65541 vom 29. September 1891, Kl, 80.) Die eigentliche Giessbank setzt sich aus mehreren zerlegbaren, an einer Seite offenen Giessfächern zusammen, die durch Rahmen und Bretter gebildet und durch winkelförmig gebogene Bandeisen zusammengehalten werden. Bei Herstellung von Schilfbrettern, Gypsdielen u. s. w. werden zunächst auf dem unteren, nur zum Theil auf dem Gestell ruhenden Rahmen die einzelnen Giessfächer zusammengebaut, indem zugleich in jedes derselben das zu umgiessende Schilfgeflecht oder dergl. eingelegt wird. Hierauf wird die ganze Form mittels Druckspindel fest zusammengepresst und schliesslich am einen Zapfen in senkrechte Lage gekippt, worauf der Einguss geschieht.

K. Trobach in Pankow und R. Huppertsberg in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Asphaltsteinmasse. (D. P. 65847 vom 31. December 1890, Kl. 80.) Fein zerkleinerter Asphalt oder ähnliche bituminöse Stoffe werden in kaltem Zustande mit einem mineralischen Bindemittel, wie Cement, Gyps, gebranntem Dolomit, Magnesit, Magnesiumoxychlorid oder dergl. und Wasser eventuell unter Zusatz von Sand oder Quarzpulver vermischt. Die durch das Abbinden des Mörtels erzeugte Wärme soll das Bitumen zum Schmelzen bringen und somit die seitherige durch Heizung hervorgebrachte Verschmelzung von steinigen Asphaltmassen, wie sie z. B. bei Legung des geräuschlosen Asphaltpflasters in Anwendung gebracht wird, ersetzen. In manchen Fällen empfiehlt es sich, die feste Steinmasse nachträglich noch zu erhitzen (durch geheizte Walzen, Stempel etc.).

Th. Holste in Osnabrück. Verfahren zur Herstellung von Cement. (D. P. 66071 vom 26. Juli 1891, Kl. 80.) Das Verfahren besteht darin, dass Mineralien, welche die für den Cement er-

forderlichen Bestandtheile enthalten, roh gemischt, in einem Schmelzofen eingeschmolzen und in feuerflüssigem Zustande durch Einleiten in fliessendes Wasser gekörnt werden, worauf dann die so gewonnene gekörnte Masse getrocknet und zuletzt fein gemahlen wird.

Berlin, 15. Februar 1893.

Brenn- und Leuchtstoffe. G. M. St. Wilson in Toronto (Canada). Retortenofen zur Erzeugung von Leuchtgas aus flüssigen Kohlenwasserstoffen (D.P. 65694 vom 15. Januar 1892, Kl. 26.) Sowohl durch eine besondere Anordnung und Beheizung der Retorten, als auch durch Dampf- und Luftzutritt soll das Entweichen von nicht in Gas umgewandeltem Oel möglichst verhütet werden. Zu diesem Zweck ist ein Dampfkessel mit einer Anzahl darunter liegender communicirender Retorten verbunden, von denen die oberen den Rost zu einer Feuerung für sich und den Dampfkessel bilden, dessen Dampf Oel und Luft in die zwei äusseren der oberen Retorten reisst, aus welchen die Gase in die unteren Retorten gelangen, um alsdann die mittlere der oberen Retorten zu durchströmen und schliesslich durch ein inneres Rohr derselben auszutreten.

Organische Verbindungen, verschiedene. Kalle & Co. in Bieberich a./Rh. Verfahren zur Darstellung von halogenwasserstoffsauren Peptonsalzen. (D. P. 65529 vom 10. April 1892; Zusatz zum Patent 54587 [1]) vom 23. Mai 1890, Kl. 53.) Die nach dem Verfahren des Hauptpatentes dargestellten salzsauren Salze sind durch ihre Löslichkeit in Aethylalkohol charakterisirt. Die Löslichkeit der Salze ist jedoch an einen bestimmten Procentgehalt derselben an Chlorwasserstoff gebunden. Enthalten die Salze weniger als etwa 10 pCt. Salzsäure gebunden, so sind sie in Aethylalkohol unlöslich, lösen sich indessen leicht in Methylalkohol und werden aus dieser Lösung durch Aethylalkohol oder Aether gefällt. Dieses Verhalten benutzen nun die Erfinder zur Darstellung der an Salzsäure armen salzsauren Peptonsalze. Sie verfahren dabei in derselben Weise wie bei dem Hauptpatent, nur dass sie statt mit Aethyl- mit Methylalkohol arbeiten.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Phenylindoxazen. (D. P. 65826 vom 6. März 1892, Kl. 22.) Durch Behandlung mit alkoholischem Kali entsteht aus dem Oxim des *o*-Brombenzophenons das Phenylindoxazen: $\begin{matrix} C_6H_5 . C = N \\ C_6H_4 . O \end{matrix}$. Das Amidoderivat dieses Körpers lässt sich diazotiren und mit Phenolen etc. zu Azofarbstoffen com-

---

[1]) Diese Berichte 24, 3, 342.

biniren. Das Phenylindoxazen krystallisirt aus Aether in grossen Prismen und schmilzt bei 83—84°. Die Verbindung ist unlöslich in Alkali und Salzsäure.

C. F. Böhringer und Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Vanillin. (D. P. 65937 vom 18. December 1891, Kl. 12.) Zunächst wird ein aromatischer Alkoholäther des Eugenols (z. B. Eugenolbenzyläther) dargestellt, dieser durch Erhitzen in alkalischer Lösung in Isoeugenoläther (z. B. Isoeugenolbenzyläther) und darauf durch Oxydation vermittels Kaliumbichromat und Schwefelsäure in den entsprechenden Aldehydäther (z. B. Vanillinbenzyläther) übergeführt. Letzterer zerfällt bei der Behandlung mit rauchender Salzsäure in Vanillin und das Chlorid des aromatischen Alkohols (z. B. Benzylchlorid).

Farbstoffe. L. Cassella & Co. in Frankfurt a./M. Verfahren zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen. (D. P. 65733 vom 8. Januar 1891; Zusatz zum Patent 62339 [1]) vom 30. December 1890, Kl. 22.) Blaue Farbstoffe für Wolle werden erhalten, wenn man die Disulfosäuren der im Hauptpatent genannten Diamidodiphenylmethanderivate statt mit Dimethylamin etc. hier mit Diphenylamin, Methyl-(Aethyl-)diphenylamin, Methoxy- und Aethoxydiphenylamin einer gemeinsamen Oxydation mit Bichromat in wässriger Lösung unterwirft. Die Farbstoffe sind durchschnittlich etwas schwerer löslich wie die des Hauptpatentes, zeigen jedoch im Allgemeinen die gleichen Eigenschaften.

J. R. Geigy & Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung blaurother schwefelhaltiger Farbstoffe aus Tetraalkyldiamidodiphenylmethanen. (D. P. 65739 vom 20. Februar 1892, Kl. 22.) Bei der Einwirkung von Schwefelsesquioxyd S_2O_3 auf alkylirte Diamidodiphenylmethanderivate, in concentrirter Schwefelsäure erhält man direct schwefelhaltige fluorescirende, blaurothe Farbstoffe. Dem Farbstoff aus Tetramethyldiamidodiphenylmethan kommt folgende Formel zu: $(CH_3)_2NC_6H_3\begin{matrix}\diagup CH \diagdown \\ \diagdown S \diagup\end{matrix}C_6H_3N(CH_3)_2Cl$. Die Darstellung wird in der Weise ausgeführt, dass man das Methan (2 kg) in eine Auflösung von (2 kg) Schwefelblumen in (20 kg) rauchender Schwefelsäure (von 25 pCt. Anhydridgehalt) einträgt und 2 Stunden bei 30 bis 35° durchrührt. Der fertige Farbstoff wird aus der wässrigen Lösung mit Kochsalz und Chlorzink gefällt. Er färbt Seide in neutralem Bade, ebenso tannirte Baumwolle lebhaft rothviolett ohne Fluorescenz. Einen Wollfarbstoff von gleicher Nuance erhält man aus Diäthyldibenzyldiamidodiphenylmethan.

[1]) Diese Berichte 25, 3, 656.

K. Oehler in Offenbach a./M. Verfahren zur Darstellung eines braunen Azofarbstoffes aus 1 Mol. *m*-Toluylendiaminsulfosäure und 1 Mol. *m*-Phenylendiamin. (D. P. 65863 vom 29. December 1891, Kl. 22.) Während der aus 1 Mol. Toluylendiaminsulfosäure mit 2 Mol. *m*-Phenylendiamin dargestellte Farbstoff des Patents 51662 [1]) geringen technischen Werth besitzt, zeigt das Product aus der Tetrazoverbindung von 1 Mol. Toluylendiaminsulfosäure mit 1 Mol. *m*-Phenylendiamin sehr werthvolle Eigenschaften. Es zeichnet sich durch seine Nüance, sehr leichtes Aufgehen und eine hervorragende Seifenechtheit aus; auch die Wasserechtheit ist eine gute. Behufs Darstellung dieses Farbstoffes werden die Componenten in Gegenwart von Mineralsäuren im molecularen Verhältniss zusammengebracht und das so entstehende Zwischenproduct nach tagelangem Stehen durch Behandeln mit Soda oder Alkalien in den Farbstoff übergeführt.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des Tolyl- und Xylylrosindulins. (D. P. 65894 vom 7. December 1890, Kl. 22.) Bei den durch Verschmelzen von Rosindon mit primären Basen entstehenden Farbstoffen der Rosindulinreihe wird die Nuance durch die substituirenden Gruppen in der Weise verändert, dass *p*-Tolylrosindulin blauer färbt als Phenylrosindulin, *o*-Tolylrosindulin gelber, ebenso *m*-Xylylrosindulin. Durch Sulfuriren mit concentrirter Schwefelsäure entstehen schwerlösliche Sulfosäuren, welche jedoch von den analogen Producten der Patente 62191 und 62192 [2]) sich dadurch unterscheiden, dass sie nur durch Einwirkung von 30 pCt. Anhydrid haltiger Schwefelsäure in wasserlösliche höher sulfurirte Producte übergeführt werden. Die letzteren sind gelbrothe bis blaurothe Farbstoffe von vorzüglichen Färbeeigenschaften und stimmen in ihren Nuancen mit den höher sulfurirten Producten der oben genannten Patente überein.

Lacke und Firnisse. G. Flashoff in Hamburg. Vorrichtung zur Beseitigung der beim Sieden von Lacken und Firnissen gebildeten Dämpfe. (D. P. 65638 vom 20. März 1892, Zusatz zum Patente 52568 [3]) vom 24. November 1889, Kl. 22.) Während im Apparat des Hauptpatentes die Dämpfe durch den Boden des Kühlgefässes geführt werden, erfolgt die Einführung derselben jetzt durch den Mantel des Kühlgefässes, und zwar in der Nähe des oberen Randes desselben. Diese Anordnung gestattet nicht nur, den Bodentheil des Kühlgefässes abnehmbar und als Sammelraum für die Niederschlagsstoffe zu gestalten, sondern auch den Abzug der nicht

[1]) Diese Berichte 23, 3, 444.
[2]) Diese Berichte 25, 3, 655.
[3]) Diese Berichte 23, 3, 715.

condensirbaren Gase nach oben oder unten hin und demgemäss auch die Zufuhr der Kühlluft von unten oder oben stattfinden zu lassen.

Färben, Appretiren. Fr. Zillessen & Sohn in Crefeld. Verfahren zum Ausfärben ganz- und halbseidener Strickwaaren. (D. P. 65785 vom 12. Mai 1891, Kl. 8.) Bei diesem Verfahren werden dadurch verschiedenfarbige Muster erzielt, dass nicht entbastete Grège-Fäden (ungezwirnte Rohseide) mit Metallbeize gebeizt, mit ungebeizten Grège-Fäden verwebt und sodann im Stück gefärbt werden. Man beizt die Grège-Fäden z. B. mit Eisen-, Zinn-, oder Chrom-Beize, tränkt sie mit Fett, verwebt sie und färbt das Gewebe mit Blauholzlösung aus, wobei sich nur die gebeizte Grège schwarz färbt; die übrigen Fäden des Gewebes können nachträglich in anderer Farbe gefärbt werden.

M. Liebert in Crefeld. Verfahren, einfarbige Seiden- und Wollenplüsche sowie Sammet ohne Anwendung von Pression und Verdichtungsmassen in gemusterte mehrfarbige umzuwandeln. (D. P. 65932 vom 19. November 1891, Kl. 8.) An den zu bemusternden Stellen des einfarbigen Plüsches lässt man eine den Farbstoff reducirende Flüssigkeit, z. B. Zinnchlorür oder besser essigsaures Zinnoxydul von den Fasern des Flors aufsaugen, indem man ein mit Filzplättchen belegtes leichtes Holzcliché, welches mit dem Reductionsmittel befeuchtet wird, ohne Druck wenige Stunden auf den vorher etwas angewärmten Plüsch legt, so dass lediglich die Capillarität der Florfaser zur Wirkung kommt, und führt darauf den Plüsch über einen Dämpfer, wobei der Farbstoff zersetzt wird und das Muster sich klar abhebt, z. B. in weisser oder hellgrüner Farbe auf olivenfarbigem Grunde. Die Entfärbung der Florfasern reicht bis zu ihrer Wurzel.

E. Schweich und E. Bucher in Winnington Park (Northwich, Cheshire, England). Verfahren zur Erzeugung von braunen oder von braun sich ableitenden Farbtönen auf Faserstoffen jeder Art. (D. P. 66112 vom 19. November 1891, Kl. 8.) Man benutzt in der in der Färberei allgemein üblichen Weise ein als Farbholz neu entdecktes Holz, das Kernholz des Baumes *Prosopis dulcis*, welcher gewöhnlich Cashaw-tree oder Mesquite genannt wird und allgemein in den tropischen Ländern wächst, besonders in einer Zone, welche sich von Californien nach Westindien und Brasilien erstreckt. Der Farbstoff selbst, das »Prosopin«, gehört zu den indirecten Farbstoffen und erzeugt mit den gewöhnlichen Beizen braune Lacke, und zwar mit Kupfer- und Chrom-Beizen ein rothstichigeres Braun als Eisen- und Aluminium-Beizen und mit Zinnbeizen ein gelbliches Braun; diese Farben eignen sich wegen ihrer ausgesprochenen Säureechtheit besonders für Filz- und Wollfärberei.

Der Prosopin-Extract wird, wie andere Farbholz-Extracte, durch Extraction des zerkleinerten Holzes mit Wasser und Eindampfen unter Luftleere gewonnen. Ein Gemisch von 20 pCt. Prosopin-Extract und 80 pCt. Blauholz-Extract erzeugt mit Chrombeize ein vorzügliches Kohlschwarz.

F. P. Werner in München. Verfahren zur Herstellung von Brokat- bezw. Goldstoffnachahmungen. (D. P. 65938 vom 19. December 1891, Kl. 8.) Den Gewebestoff überzieht man zunächst mit einer spiritushaltigen Gelatinelösung und darauf mit einem mit Ochsengalle versetzten Mehlbreianstrich und belegt ihn darauf in bekannter Weise nach Auftragen von Ledercollodium oder Schellacklösung und Zähfirniss mit Blattmetall. Der farbige Stoff wird statt der gegenwärtig gebräuchlichen vergoldeten und farbig bemalten Lederarten z. B. zu Tapeten, Möbelstoffen und Ball- und Hausschuh-Ueberzügen verwandt.

Seife. C. Kloeble in Frankfurt a/M. Seifestücke mit einer bis zum Aufbrauchen des Stückes bleibenden Bezeichnung. (D. P. 65956 vom 30. April 1892, Kl. 23.) Die Seifestücke zum Handgebrauch bestehen aus zwei Theilen, einem Stück aus beliebiger Fettseife mit einer bis zu seiner halben Dicke gehenden, scharf ausgeprägten Ausparung und einem kleineren in diese Aussparung fest eingepassten Stück aus durchsichtiger (transparanter) Glycerinseife, unter welches beim Einpassen eine bedruckte Einlage aus Papier z. B. eine Reclame oder sonstige Bezeichnung gelegt wird. Der Seifenfabrikant ist bei der neuen Einrichtung nicht mehr wie früher gezwungen, für jeden seiner grösseren Abnehmer, welcher seine Firma auf den Seifestücken angebracht haben will, einen besonderen Prägestempel anzuschaffen.

Leder. J. Goldschmidt in Fürth (Bayern). Verfahren und Vorrichtung zum Färben, Beizen und Imprägniren von Leder und dergl. unter Druck. (D. P. 65928 vom 29. October 1891, Kl. 8.) Das Leder, besonders Handschuhleder, welches letztere bisher nicht mittels des Druckluft-Färbverfahrens gefärbt werden konnte, wird, nachdem es einseitig mit der Farbe bestrichen ist, in einen luftdicht verschlossenen Behälter auf Platten ausgebreitet und ohne Vermittelung einer Flüssigkeit der directen Einwirkung von Druckluft ausgesetzt. Der Behälter ist zu dem Zweck mit einer Vorrichtung zum Zuführen gepresster Luft verbunden, und die Einlageplatten liegen über einander in einem drehbaren Einsatzcylinder. Die Drehbarkeit desselben erleichtert dem Arbeiter die Bedienung des Apparates, besonders das Glattstreichen und Einfärben sehr grosser Leder.

Th. Cowburn in Mödling bei Wien. Verfahren und Vorrichtung zum Gerben von Häuten und Fellen. (D. P. 65945

vom 4. März 1892, Kl. 28.) Die Häute oder Felle werden in einem geschlossenen Kasten mit der Gerbflüssigkeit durch Schaukeln so hin- und hergeschleudert, dass sie dabei abwechsesnd auf die Fleisch- und Narbenseite zu liegen kommen und fortwährend von der Gerbflüssigkeit bespült und bearbeitet werden. Der erwähnte Kasten ruht in in der Mitte auf einer Achse und seitlich auf starken Stützfedern und wird mittels einer Handhabe oder durch Maschinenkraft hin und her bewegt. Im Gegensatz zum Schnellgerben in rotirenden Fässern soll beim neuen Verfahren ein Zusammenziehen oder Runzeln der Narbenseite nicht vorkommen.

Papier. C. Kellner in New Market Lane, Manchester (Grafschaft Lancauster, Grossbritannien). Verfahren und Vorrichtung zum Bleichen von Papierzeug und dergl. mittels gasförmigen Chlors. (D. P. 65670 vom 5. Februar 1892, Kl. 55). Das Papierzeug oder andere breiartige Bleichgut wird nach dem Gegenstromprincip ununterbrochen einem dauernd unterhaltenen Chlorgasstrom entgegengeführt. Zu diesem Zweck wird das Papierzeug ununterbrochen durch einen mit Quetschwalzen versehenen Trichter der obersten Kammer eines aus chlorbeständigem Material hergestellten Thurmes zugeführt. Die durch Zwischenböden getrennten niedrigen Kammern desselben sind durch im Schraubengang zu einander versetzte Bodenschlitze verbunden. Ein in der Thurmachse angeordnetes Streichwerk bestehend aus Welle und Streicharmen führt das Papierzeug den Schlitzen regelmässig zu. Hierbei kommt dasselbe auf seinem spiral- oder zickzackförmigen Wege mit dem am Fusse des Thurmes einströmenden Chlorgase in innige und vielfache Berührung.

E. Lehmann in Arnau (Böhmen). Verfahren zur Herstellung von buntmarmorirtem Papier. (D. P. 65673 vom 10. März 1892, Kl. 55.) Das bunt marmorirte Papier wird ohne Spritzbürsten u. dgl. in der Weise hergestellt, dass man Anilinfarben dem gelatinösen Niederschlag von harzsaurer Thonerde, welcher sich beim Mischen von harzsaurem Natron und schwefelsaurer Thonerde bildet, zusetzt und den so hergestellten Farbstoff aus oberhalb der Stoffzuflussrinnen angeordneten Gefässen direct in den der Papiermaschine zufliessenden Stoff führt.

Milch. Actiengesellschaft der Holler'schen Carlshütte bei Rendsburg und Fr. Fickert in Schwerin i. M. Anordnung von Filterpatronen in der Wand der Schleudertrommeln. (D. P. 65602 vom 16. Januar 1892, Kl. 45.) In die Wandung der Schleudertrommel oder in die Ableitungsröhre für die Magermilch werden Filterpatronen auswechselbar eingesetzt. Die Patronen bestehen aus einem Metallcylinder, dessen Abschlussplatte mit feinen Löchern versehen ist und welcher mit gebranntem Thon oder Kieselguhr gefüllt wird.

Gährungsgewerbe. G. Oche in Bonny (Frankreich). Vorrichtung zur Anwendung des Chamberland-Filters zur Sterilisirung gashaltiger Flüssigkeiten. (D. P. 65782 vom 29. Mai 1892, Kl. 6.) Das Filter besteht aus einer Gruppe von Chamberland-Porzellanhohlfiltern (Kerzenfilter), welche sternförmig und schräg nach oben gerichtet angeordnet und durch dichte Anschlüsse mit einem mittleren gemeinschaftlichen Sammler verbunden sind, der seinerseits unten durch einen Boden und oben durch einen zur Aufnahme des Probirrohres nebst Gummischlauch durchbohrtem Deckel abgeschlossen ist. Die Wirkungsweise des Apparates ist folgende: Die zu filtrirende Flüssigkeit strömt in das Gehäuse ein, bis dieses vollkommen angefüllt wird, alsdann dringt die Flüssigkeit durch die Kerzenfilter in den mittleren Behälter und wird nach ausreichender Befundnahme im Probenehmer durch ein am Boden befindliches Rohr abgelassen.

C. W. Schulz in Hannover. Verfahren und Apparat zum Pasteurisiren und Altmachen alkoholischer Flüssigkeiten. (D. P. 66063 vom 1. Mai 1892, Kl. 6.) Aus dem mit Zinkblech ausgesetzten Holzsammelkasten fliessen die frisch zusammengemischten oder vergohrenen, alkoholischen oder wässerigen Flüssigkeiten durch ein mit Cellulose und Sand gefülltes eigenartiges Filtergefäss in den unteren Theil der in einem cylindrischen Gefäss eingebauten inneren Zinnrohrschlange, treten dann in Folge des durch die nachtretende Flüssigkeit ausgeübten Druckes in den vorderen Theil eines Mischcylinders, werden durch zwei sehr schnell in letzterem rotirende Schaufelräder angesaugt und innig vermengt und durch zwei Siebböden gedrückt. Nach dieser Manipulation werden die Flüssigkeiten mit der ihnen durch das Mischwerk ertheilten Geschwindigkeit durch die äussere Schlange des obengenannten Gefässes nach unten gedrückt und strömen in den nebenstehenden Kühlcylinder über, wo die Abkühlung auf ca. 15° C. erfolgt.

Zucker. H. Sturm in Hohendodeleben bei Magdeburg. Verfahren und Einrichtung zum Reinigen von Zuckersäften. (D. P. 65660 vom 20. October 1891, Kl. 89.) Die schon einmal geschiedenen und saturirten Säfte werden mit nur wenig (höchstens 0.3 pCt.) Kalk versetzt und durch ein System von drei mit einander verbundenen geschlossenen Cylindern geführt, in welchen sie durch directen Dampf unter Druck auf Temperaturen zwischen 101 und 110° C. erhitzt werden, um alle die Krystallisation des Zuckers hindernden Stoffe (Asparagin, Eiweissstoffe, Invertzucker, Farbstoffe u. s. w.) durch den Kalk zu zersetzen und auszuscheiden. Die Cylinder sind mit Abzugsrohren zur Abführung der entwickelten Gase und Dämpfe versehen, aus welchen eventuell das bei der Zersetzung der stickstoffhaltigen organischen Stoffe sich bildende Ammoniak gewonnen

werden kann. Der Dampf wird durch mit kleinen Löchern versehene Dampfschlangen eingeführt.

C. Bögel in Brieg (Reg.-Bez. Breslau). Centrifuge. (D. P. 65922 vom 22. Februar 1891, Kl. 89.) Die aus der Centrifuge abgeschleuderte Flüssigkeit wird durch eine Auffangrinne in einen mit der Centrifuge rotirenden Fangkorb geleitet und von da durch ein Schälrohr in eine Rohrleitung gedrückt, aus deren Abzweigungen sie entweder zur wiederholten Benutzung in die Centrifuge zurück oder in eine andere Centrifuge oder in ein Sammelgefäss geleitet wird. Beim Durchfliessen der Rohrleitung, welche durch einen Heiz- oder Kühlraum emporgeführt ist, wird die Flüssigkeit gleichzeitig je nach Bedarf erwärmt oder gekühlt. Ein besonderer Raum, welcher den Heiz- und Kühlraum umgiebt, soll als Isolirschicht dienen.

C. Kappesser in Karlsruhe (Baden). Verfahren zur Herstellung von zuckerhaltigen Flüssigkeiten und Alkohol aus Torf. (D. P. 66158 vom 15. November 1891, Kl. 89.) Der Torf soll in ähnlicher Weise, wie man versucht hat Cellulose zu verzuckern, nämlich durch längeres Kochen mit Säuren bei gewöhnlichem Druck oder kürzeres Kochen bei höherem Druck verzuckert, werden, worauf man die erhaltene zuckerhaltige Lösung wie Stärkezuckerlösung mit Kreide neutralisirt und weiter behandelt. Zur Herstellung von Alkohol wird die neutralisirte Flüssigkeit sofort der Vergährung unterworfen. Das Rohmaterial für das Verfahren steht bekanntlich sehr niedrig im Preise.

Tabak. J. Wolff, Hamburg. Verfahren zur Herrichtung von Cigarrenstengeln. (D. P. 66133 vom 8. April 1892, Kl. 79.) Um die Cigarrenstengel zum Bündeln von Cigarren verwendbar zu machen, werden dieselben in Wasserglaslösung eingeweicht, zwischen erwärmten Walzen quergewalzt und durch lauwarmes Wasser gezogen. Hierdurch sollen die Stengel zäh und biegsam und zu genanntem Zweck geeignet werden.

Photographie. J. T. Sandell in London. Verfahren zur Herstellung von Negativplatten, welche gegen Ueberexposition unempfindlich sind. (D. P. 66311 vom 29. December 1891, Kl. 57.) Zur Vermeidung der schädlichen Wirkung einer theilweisen Ueberexposition werden die Schichtträger nach einander mit Emulsionsschichten von wachsendem Empfindlichkeitsgrade überzogen.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 6; ausgegeben am 10. April 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Bedingungen, unter denen die Meteoriten wahrscheinlich entstanden sind, von Daubrée (*Compt. rend.* **116**, 345 bis 347). Im Anschluss an die Bemerkungen von Friedel und Moissan (*diese Berichte* **26**, Ref. 181), welche auf die Ungleichartigkeit in der Masse des Meteoreisens von Cañon Diablo hingewiesen haben, sowie im Hinblick auf ältere eigene Beobachtungen und auf synthetische Versuche Meunier's (1883) bemerkt der Verf., dass sich die Meteoriten anscheinend nicht durch einen Schmelzprocess gebildet haben, sondern aus verschiedenen Dämpfen durch plötzliche Abkühlung entstanden sind. Gabriel.

Ueber die Darstellung des Urans bei hoher Temperatur, von Henri Moissan (*Compt. rend.* **116**, 347—349). Urannitrat wird verglüht, mit Kohlenpulver gemischt, in einen Kohlentiegel fest eingedrückt und im elektrischen Ofen durch einen Strom von 450 Amp. und 60 Volt erhitzt. In wenigen Augenblicken ist die Reduction vollzogen. Die Schmelze enthält einen sehr harten Metallregulus, welcher ausser Uran noch 5—13.5 pCt. Kohlenstoff enthält, glänzenden Bruch zeigt, langsam Wasser zersetzt und in feiner Vertheilung an der Luft verglimmt wie pyrophorisches Eisen. Gabriel.

Schnelle Darstellung von Chrom und Mangan bei hoher Temperatur, von H. Moissan (*Compt. rend.* **116**, 349—351). Wird ein Gemisch von Manganoxydul und Kohle im elektrischen Ofen (*diese Berichte* **26**, Ref. 5) mit einem Strom von 300 [100] Amp. und 60 [50] Volt 5—6 [10—15] Minuten erhitzt, so erhält man einen Regulus von Kohlenstoffmangan, dessen Kohlenstoffgehalt bei Abwendung von überschüssigem Metalloxyd auf 4—5 pCt. sinkt. An der Luft ist das kohlenstoffarme Präparat haltbar, während das kohlenstoffreiche Product durch die Luftfeuchtigkeit zersetzt wird und

unter Wasser ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen liefert. — Ebenso, aber schwieriger lässt sich ein Gemisch von Chromoxyd und Kohle durch einen Strom von 350 [30] Amp. und 50 [50] Volt in 8—10 [30—40] Minuten zu einem Regulus von Kohlenstoffchrom reduciren, welches 8.6—11.9 pCt. Kohlenstoff enthält und durch nochmaliges Umschmelzen mit Chromoxyd in kohlenstofffreies Chrom übergeht. — Aus Chromeisenstein, $FeO . Cr_2O_3$, erhält man auf demselben Wege Chromeisen. Letzteres verwandelt sich, wenn man es als grobes Pulver in schmelzendes Kalium- oder Natriumnitrat einträgt, in Eisenoxyd und Alkalichromat. Gabriel.

Zerlegung der Alkalialuminate durch Kohlensäure, von A. Ditte (*Compt. rend.* 116, 386—388). Tröpfelt man Pottaschelösung in Alkalialuminatlösung allmählich ein, so entsteht zunächst ein vorübergehender Niederschlag und dann eine bleibende, wasserhaltige Fällung von $5\ CO_2 . 3K_2O . Al_2O_3$; da nun gleichzeitig Alkali frei wird, letzteres aber das Doppelcarbonat in Kaliumaluminat und Kaliumcarbonat zu zerlegen vermag, so finden also 2 Reactionen statt, die sich gegenseitig begrenzen, und mithin können Kali, Aluminat und Carbonat nebeneinander in einer Flüssigkeit vorhanden sein, ohne dass Fällung eintritt. — Lässt man Kohlensäure auf die Oberfläche einer Lösung, welche Kaliumaluminat und einen geringen Ueberschuss von Alkali enthält, strömen, so entsteht so lange kein Doppelcarbonat, als die Wirkung des gebildeten Kaliumcarbonats von dem noch freien Alkali ausgeglichen wird; strömt nun noch mehr Kohlensäure zu, so wird das freie Alkali in den oberen Schichten allmählich verschwinden und das Aluminat wird nicht mehr bestehen können, obgleich sie noch hinreichend Alkali, um die Bildung des kohlensauren Doppelsalzes zu verhindern, enthalten können; jetzt wird etwas Aluminat durch das Wasser zersetzt und die frei gewordene Thonerde scheidet sich in Krystallen als $Al_2O_3 . 3\ H_2O$ aus, und nun ist das Gleichgewicht gestört, das Aluminat zerfällt mehr oder weniger schnell. — Lässt man die Kohlensäure dagegen nicht auf, sondern in die erwähnte Lösung strömen, so scheidet sich bald ein Gemisch von kohlensaurem Doppelsalz und krystallisirtem Thonerdehydrat aus; wird jetzt der Strom unterbrochen, die Flasche verschlossen, durchgeschüttelt und stehen gelassen, so überziehen sich nach einigen Stunden die Gefässwandungen mit einer Schicht von krystallisirtem Thonerdehydrat, weil das Aluminat allmählich zerfällt, das Kali zunimmt, durch letzteres das Doppelsalz zerlegt wird und nach Vollendung der Umsetzung nur noch krystallisirtes Aluminiumhydrat als ungelöste Substanz verbleibt. — Stellt man den eben beschriebenen Versuch mit einer Aluminatlösung, welche viel Alkali enthält, an, so entsteht kein krystallisirtes Thonerdehydrat; dies geschieht ebensowenig, wenn man eine alkalische Alkalialuminatlösung mit Pottasche

versetzt, bis ein bleibender Niederschlag eben entstehen will, und nun Kohlensäure einleitet, bis eine kleine Fällung eingetreten ist. (Vgl. *diese Berichte* 26, Ref. 139). Gabriel.

Eine technische Gewinnung der Thonerde findet nach A. Ditte (*Compt. rend.* 116, 509—510) in den vorangehend geschilderten Beobachtungen ihre Erklärung: Bauxit wird durch Natronlauge in Aluminat verwandelt und letzteres mit etwas krystallisirtem Thonerdehydrat (sowie man es durch Einwirkung der Kohlensäure auf die kalte Lösung erhält) versetzt; dann schüttelt man das Gemisch, worauf das Thonerdehydrat in einigen Stunden fast völlig ausfällt. Gabriel.

Ueber die Krystallform des Chroms und Iridiums, von W. Prinz (*Compt. rend.* 116, 392—395). Chrom krystallisirt im regulären System; die angeblichen Rhomboëder (Wöhler, Jäger und Krüss) des Metalls sind wahrscheinlich deformirte Octaëder. Iridium, welches im natürlichen Zustande in regulären Würfeloctaëdern auftritt, wird von den meisten Mineralogen nach dem Vorgange von G. Rose als dimorph betrachtet; die Untersuchung, welche Verf. mit einer von Stas herrührenden Probe dieses Metalls angestellt hat, ergab, dass die Krystalle der Probe den pseudohexagonalen Formen des Kupfers im venetianischen Avanturin sehr ähnlich sehen; die Dimorphie des Iridiums ist also noch nicht sicher erwiesen. Gabriel.

Physikalische Eigenschaften des geschmolzenen Rutheniums, von A. Joly (*Compt. rend.* 116, 430—431). Das im elektrischen Flammenbogen geschmolzene, von der Superoxydschicht befreite Metall ist grau, dem Eisen ähnlicher als dem Platin, hart wie Iridium, von krystallinischem Bruch, kaltbrüchig, bei Rothgluth zunächst dehnbar, dann brüchig, spratzt beim Erstarren und hat $d_{4^\circ}^{0^\circ} = 12.63$. Gabriel.

Ueber einige neue Eigenschaften des Diamanten, von Henri Moissan (*Compt. rend.* 116, 460—463). Die Temperatur, bei welcher Diamant ohne Flamme zu verbrennen beginnt, schwankt für die verschiedenen Sorten von 760—875°, und zwar liegt sie im Allgemeinen um so höher, je härter die betr. Probe ist; überschreitet man die betr. Temperatur um 40—50°, so findet die Verbrennung unter Entflammung statt. Bei 1200° wird der Diamant von Chlor, Flusssäure und verschiedenen Salzen nicht angegriffen, dagegen durch Alkalicarbonat in Kohlenoxyd verwandelt. Unter Benutzung der letzterwähnten Reaction konnte Verf. zeigen, dass in den untersuchten Proben weder Wasserstoff noch Kohlenwasserstoffe vorhanden waren. Gabriel.

Dimorphie des Dimethylaminchloroplatinates, von Le Bel (*Compt. rend.* 116, 513—514). Die zweite, mehr röthliche Modification des genannten Salzes, welches von Vincent entdeckt und von

Hjortdahl gemessen worden ist, hat die Dichte 2.12 und lässt sich ohne sonstigen Zusatz lediglich durch andauernde Einwirkung einer unter 0° liegenden Temperatur gewinnen. Das gewöhnliche Salz hat die Dichte 2.27. Gabriel.

Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Ozonbildung, von A. Beill (*Monatsh. f. Chem.* 14, 71—80). Apparate, Versuchsanordnung und Resultate sind aus den dem Original beigefügten Zeichnungen und Curven zu ersehen. Hier sei nur angeführt, dass der Ozongehalt im reinen Sauerstoff mit abnehmender Temperatur ständig, aber sehr langsam wächst; so werden mittels des Ozonisators unter den betr. Versuchsbedingungen in chlorcalciumtrockenem Sauerstoff bei + 20° 5.2, bei 0° 6.8, bei — 20° 7.9 und 7.7, bei — 46° 9.2 und bei — 73° 10.4 Volumprocent Ozon gebildet. Gabriel.

Ueber die Molecularvolumina gelöster Alkalisalze und Säuren und deren Beziehungen zu dem Atomvolumen der Elemente, von J. Traube (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 11—33). Verf. hat die Molecularvolumina von einer Reihe von in Wasser gelösten Salzen des Lithiums, Natriums, Kaliums und Ammoniums, sowie von einer Anzahl von Säuren, ebenfalls in wässriger Lösung, auf Grund des vorhandenen Beobachtungsmaterials berechnet. Die allgemeine Bedeutung der so für die Molecularvolumina ermittelten Werthe und ihre Beziehung zur »Ionisation« der Lösungen hat der Verf. schon in *diesen Berichten* 25, 2524 erörtert, ebenso die Frage nach dem Vorhandensein von Krystallwasser in gelösten Salzen, so dass hier nur die aus den berechneten Molecularvolumen sich ergebenden Atomvolumen der untersuchten Elemente noch zu erwähnen sind. Es zeigte sich, dass Wasserstoff, Lithium und Natrium in ihren Verbindungen gleiches Atomvolumen besitzen, und dass das Atomvolumen von Na zu K zu Rb zu Cs jedesmal um eine Differenz wächst, welche anscheinend nahezu constant ist und im Mittel 10 Einheiten des Molecularvolums beträgt. Das Atomvolumen des Ammoniums ist annähernd gleich demjenigen des Rubidiums. Solche Gesetzmässigkeiten, welche für die aus dem Molecularvolumen der festen Salze sich ergebenden Atomvolumina der Metalle nicht existiren, sollen durch ein eingehendes Studium der Volumenverhältnisse verdünnter wässriger Lösungen noch genauer und weiter erforscht werden. Foerster.

Ueber Calciumoxychlorid, von B. Zahorsky (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 34—43). Das schon wiederholt untersuchte Calciumoxychlorid, welches man durch fortgesetztes Eintragen kleiner Mengen gebrannten Kalkes in eine heisse Chlorcalciumlösung und durch Krystallisirenlassen der dabei entstandenen und filtrirten Lösung darstellt, besitzt, gleichgültig, ob es bei 0° oder bei 40° krystallisirt, die ihm schon von mehreren Forschern zuertheilte Formel $3\,CaO,\ CaCl_2,\ 15\,H_2O$. Es bildet lange, glänzende, an der Luft durch Anziehung

von Kohlensäure undurchsichtig werdende Krystalle, welche durch wasserfreies Glycerin und starke Chlorcalciumlaugen gelöst, durch Wasser zersetzt werden. Von einer 5procentigen Chlorcalciumlösung wird nicht mehr Kalk aufgenommen als durch Wasser; erst für eine 10procentige Chlorcalciumlösung macht sich die Erhöhung der Löslichkeit des Kalkes bemerkbar. Behandelt man starke Chlorcalciumlösungen mit Kalk, so scheidet sich ein Theil des Chlorcalciums in Gestalt von Calciumoxychlorid in Folge der geringen Löslichkeit dieses Salzes aus. Foerster.

Fluorsulfonsäure, von T. E. Thorpe und W. Kirman (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 63—66). Destillirt man wasserfreie Fluorwasserstoffsäure in stark abgekühltes Schwefeltrioxyd, bis gleiche Moleküle von beiden vereinigt sind, und treibt dann bei 25° bis 35° durch einen Strom trockener Kohlensäure etwa überschüssigen Fluorwasserstoff aus, so hinterbleibt Fluorsulfonsäure. Dieselbe ist eine dünne, mit Wasser ausserordentlich energisch reagirende, schwach stechend riechende Flüssigkeit, welche Glas nur langsam angreift und bei 162,6° (corr.) siedet. Bei der Destillation findet eine grössere oder geringere Zersetzung statt, indem im Destillat das Verhältnis $SO_3 : HFl$ gegenüber dem der ursprünglichen Säure entsprechenden zu Gunsten von HFl verschoben ist. Das ist sehr wahrscheinlich auf die Entstehung des noch nicht isolirten Sulfurylfluorids SO_2Fl_2 zurückzuführen. Foerster.

Studium über das Monomagnesiumphosphat, II, von J. Stoklasa (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 67—75). Monomagnesiumphosphat, $MgH_4P_2O_8 + 2H_2O$ (*diese Berichte* 25, Ref. 764), verliert sein Krystallwasser bei 100°—170°. Schon bei 175° beginnt die Abspaltung von Constitutionswasser, und bei 205° ist die Umwandlung in Monomagnesiumpyrophosphat vollendet. Die Austreibung des letzten Moleküls Wasser und die Bildung von Magnesiummetaphosphat ist bei etwa 300° beendigt. Monomagnesiumphosphat wird bei 60° durch Wasser nicht verändert, Alkohol aber führt sowohl das feste Salz als auch das in wässriger Lösung befindliche in das krystallisirte Diphosphat $MgHPO_4 + 3H_2O$ über, welches auch bei der directen Einwirkung von Orthophosphorsäure auf kohlensaure Magnesia entsteht und bei 205°—208° 2 Mol. H_2O verliert. Foerster.

Zur Kenntniss der complexen anorganischen Säuren, IV, [Vorläuf. Mittheil.] von F. Kehrmann (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 76—77). Verf. theilt mit, dass er ebenso wie Friedheim mit der Untersuchung der Phosphormolybdänsäuren beschäftigt ist. Er hat eine gelbrothe Säure gefunden, deren Kali- und Ammonsalze leicht löslich sind und jedenfalls den von Pufahl erhaltenen, gelbrothen Arsenmolybdaten mit $18MoO_3$ entsprechen. Foerster.

Ueber das Verhalten der Kolloïde in organischen Lösungsmitteln (Organosole) bei der kritischen Temperatur des Lösungsmittels, von E. A. Schneider (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 8, 78—79). Die Lösung des kolloïdalen Silbers in Aethylalkohol (vgl. *diese Berichte* 25, 1166) coagulirt bei der kritischen Temperatur des Aethylalkohols. Das Coagulum löst sich beim Erkalten nicht wieder in Alkohol auf, ist aber mit rother, bald schmutzig gelbgrün werdender Farbe leicht in Wasser löslich. Foerster.

Ueber einige Doppelfluoride, von H. von Helmolt (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 115—152). Nach der von Wagner (*diese Berichte* 19, 896) für die Herstellung von Fluorzinkfluorammonium angewandten Methode, nach welcher man das Hydroxyd eines Schwermetalles durch warme Fluorammoniumlösung in das Doppelfluorid dieses Metalles mit Ammonium überführt, konnten auch die bereits bekannten Ammoniumdoppelfluoride von Fe, Cr, Co, Ni, Be und Sb leicht gewonnen werden. Neu dargestellt wurden die krystallisirten Salze $CdFl_2 . NH_4Fl$, $BiFl_3, NH_4Fl$ und $CuFl_2, 2NH_4Fl, 2H_2O$, welche sämmtlich in Wasser schwer löslich sind. Das schon von Berzelius erhaltene Aluminiumammoniumfluorid erwies sich als isomorph und gleich zusammengesetzt mit dem entsprechenden Eisen- und Chromsalz; es hat die Formel $Al_2Fl_6, 6NH_4Fl$ und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Die Angabe von Berzelius, dass es ein dem oben erwähnten Ammoniumkupferdoppelfluorid analog zusammengesetztes Kaliumsalz gäbe, konnte nicht bestätigt werden. Es konnte nur das Salz $CuFl_2, KFl$, sowie ein ganz entsprechendes Rubidiumsalz dargestellt werden, während ein analog zusammengesetztes Ammoniumsalz nicht rein erhalten wurde. Frisch gefälltes Silberoxyd wird reichlich von Fluorammonlösung aufgenommen, ohne dass es gelang, ein Ammoniumsilberfluorid zu erhalten; die Hydroxyde von Blei und Magnesium werden durch Fluorammonlösung in die Fluoride verwandelt, und arsenige Säure krystallisirt daraus unverändert aus. Foerster.

Beiträge zur Kenntniss des Osmiums, von H. Moraht und C. Wischin (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 8, 153—179). Eine wässrige Lösung von osmiumsaurem Kali setzt beim Stehen im Sonnenlicht, wie schon von mehreren Forschern beobachtet wurde, einen schwarzen Niederschlag ab; die Menge desselben vermehrt sich sehr stark, wenn man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei ist ein Zusatz von etwas Alkohol nöthig, um die sonst reichlich erfolgende Bildung von Ueberosmiumsäure zu vermeiden; durch Einleiten von Wasserstoff wird die Flüssigkeit während der Reaction durchgerührt. Ueber die Zusammensetzung des Niederschlages gehen die Angaben auseinander. Die Analysen der Verf. zeigen, dass das Reactionsproduct die freie Osmiumsäure, H_2OsO_4, ist, welche nach der Gleichung

$K_2OsO_4 + 2H_2O = 2KOH + H_2OsO_4$ entstanden ist. In der That nimmt die Lösung beim Entstehen des Niederschlages stark alkalische Reaction an. Die Osmiumsäure vermag Kohlensäure aus ihren Salzen auszutreiben; in trocknem Zustande reagirt sie mit Schwefelwasserstoffgas unter Erglühen, indem der Körper $Os_2S_2O_7 . H_2O$ entsteht. Da hieraus Wasser erst bei höherer Temperatur entweicht, und da bei der Behandlung des Körpers mit Soda und Jodäthyl Mercaptan auftritt, so besitzt er die Constitution $SH . OsO . O . OsO . SH$. Osmiumsäure löst sich in der Wärme langsam in wässrigen Halogenwasserstoffsäuren. Verdunstet man die entstandenen Lösungen im Vacuum, so erhält man die Reactionsproducte in Krystallen. Durch Salzsäure entsteht ein Gemisch aus gleichen Molekülen $OsCl_4$ und $OsCl_3$; ersteres wird durch Chlorkali als K_2OsCl_6 abgetrennt, und aus dem Filtrat scheidet sich das dunkelgrüne Salz $OsCl_3, 3H_2O$ ab. Mit Bromwasserstoffsäure erhält man aus Osmiumsäure ein Gemenge von Bromiden, welches der Formel $Os_2Br_9, 6H_2O$ entsprach und nicht in seine Bestandtheile zerlegt werden konnte. Durch Lösen der Osmiumsäure in Jodwasserstoffsäure entsteht das in violettschwarzen Rhomboëdern krystallisirende, sehr zerfliessliche Jodid OsJ_4. Alle diese Halogenverbindungen werden beim Erwärmen mit Wasser zu dunklen, unlöslichen Oxyhalogenverbindungen zersetzt, das Jodid am leichtesten, die Chloride am schwersten. Erhitzt man Osmiumsäure mit Flusssäure, so erfolgt keine Lösung, es entsteht aber ein schwarzes Oxyfluorid. In Bezug auf eine Reihe interessanter Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden.

Foerster.

Bemerkungen über Silber, von M. Carey Lea (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 180—183). Gut gereinigtes, fein vertheiltes Silber löst sich in nicht ganz unbeträchtlicher Menge in Ammoniak. Bedingung dazu ist Luftzutritt; bei Gegenwart von Ammoniak wird also Silber bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oxydirt, um alsdann vom Ammoniak gelöst zu werden. Schwefelsäure, welche mit 4—5 Vol. Wasser verdünnt ist, löst in geringem Grade in der Kälte jedes fein vertheilte Silber; solches, welches durch Milchzucker und Alkali reducirt wurde, löst sich noch in einer mit 100 Vol. Wasser verdünnten Schwefelsäure. Während Kupfernitrat durch Silber nicht zersetzt wird, setzt sich dieses mit Kupferchlorid unter Bildung von rothem Photochlorid um. Silberoxyd vermag aus einer Eisenoxydullösung sämmtliches Eisen niederzuschlagen, nach H. Rose als $Ag_4O, 2FeO, Fe_2O_3$. Eisenoxydsalze werden durch Silber stark reducirt, doch hört die Reaction auf, lange bevor völlige Reduction erfolgt ist. Foerster.

Bemerkungen über Silberchlorid, von M. Carey Lea (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 184—185). Chlorsilber wird, wenn es von aller Feuchtigkeit befreit ist, vom Lichte und an der Luft nicht verändert. Aus dem Umstande, dass geschmolzenes Chlorsilber in Petro-

leum durch Sonnenlicht dunkel wurde, glaubte Verf. schliessen zu dürfen, dass Sauerstoff zum Dunkeln des Chlorsilbers nicht nöthig sei. Petroleum ist aber als Sauerstoffüberträger bekannt! Foerster.

Ueber die Formel des Chlorkalks, von J. Mijers (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 186—192). Verf. beharrt gegenüber den Ausführungen von Lunge (*diese Berichte* 26, Ref. 148) auf seiner Auffassung, dass der Chlorkalk und Lunge's »bleichende Verbindung« nicht identisch seien; seine Gründe vermochten jedoch die Ansichten Lunge's nicht zu ändern (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 351). Foerster.

Ueber Cäsium- und Kaliumbleihalogenide, von H. L. Wells (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 195—210). Es werden die folgenden, sämmtlich gut krystallisirenden Salze beschrieben:

Cs_4PbCl_6	Cs_4PbBr_6			K_2PbBr_4,H_2O	
$CsPbCl_3$	$CsPbBr_3$	$CsPbJ_3$	$3KPbCl_3,H_2O$	$3KPbBr_3,H_2O$	
$CsPb_2Cl_5$	$CsPb_2Br_5$			$KPbBr_3,H_2O$	$KPbJ_3,2H_2O$
			KPb_2Cl_5	KPb_2Br_5	

Dieselben entstehen durch Lösen der Bleihalogenide in heissen, wässrigen Lösungen der Alkalihalogensalze. Die aus diesen Lösungen auskrystallisirenden Salze sind um so reicher an Alkalihalogenid, in je concentrirterer Lösung letzteres angewandt wird. Ueberschreitet man bei fortschreitender Verdünnung einen gewissen Punkt, so scheidet sich nur Bleihalogenid ab. Von den aufgeführten Salzen sind die Chloride und Bromide im Allgemeinen weiss; $CsPbBr_3$ ist dimorph und existirt in einer orangegelben und einer weissen Modification, von denen letztere durch Erhitzen auf 140° in erstere übergeführt werden kann. Auch $CsPbCl_3$ ist blassgelb gefärbt. Ausser den genannten Salzen existiren sehr wahrscheinlich keine weiteren hierher gehörenden Doppelsalze; es ist damit ein Theil der in der Litteratur sich findenden Angaben über Kaliumbleihalogenide als irrig dargethan. (Vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 150, 566 u. 774.) Foerster.

Ueber die Flüchtigkeit des Mangans bei hohen Temperaturen, von R. Lorenz und Fr. Heusler (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 225—229). Im Strome von Kohlensäure, von Kohlenoxyd, Wasserstoff event. Stickstoff konnte Mangan (technisches Product mit 7 pCt. Kohlenstoffgehalt) bei einer nur wenig über seinem Schmelzpunkt liegenden Temperatur als Metall verflüchtigt werden. Die Verflüchtigung geschah in dem von R. Lorenz angegebenen Glühofen (s. *diese Berichte* 26, Ref. 252). Foerster.

Darstellung und specifisches Gewicht des krystallisirten Urandioxyds, von W. F. Hillebrand (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 243—248). Durch Erhitzen von Uranylchlorid mit überschüssigem Chlornatrium und Salmiak entsteht nach Wöhler's Beobachtung krystallisirtes Urandioxyd. Die Reduction ist bei Ausschluss von Luft

fast quantitativ; im anderen Falle entsteht etwas UO_3. Die Angabe von Uhrlaub, dass bei der Reaction ein stickstoffhaltiger Körper $U_{10}N_4O_{18}$ entstehe, erwies sich als irrthümlich. Das auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum bezogene specifische Gewicht des krystallisirten Urandioxyds ist höher als 10.95, möglicherweise gleich 11.

Foerster.

Ein weiteres Beispiel der Isomorphie von Thorerde und Urandioxyd, von W. F. Hillebrand (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 249—251). Glüht man ein Uranoxyd andauernd stark mit Borax bis zur Verflüchtigung des letzteren und zieht die erkaltete Masse mit Wasser und Salzsäure aus, so erhält man pechschwarze, zum Theil aus deutlichen Oktaëdern bestehende Krystallaggregate von Urandioxyd. Das Aussehen der Krystalle ändert sich in keiner Weise, wenn sich ihnen Thorerde in beliebiger Menge dadurch beimischt, dass man ein Gemenge von dieser und von Uranoxyd mit Borax glüht.

Foerster.

Ueber die Bildung von Sulfosalzen des Vanadins, von G. Krüss (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 264—266). Von den vor einiger Zeit von Krüss und Ohnmais (*diese Berichte* 23, 2547) auf nassem Wege dargestellten Oxysulfovanadaten lassen sich, wie schon früher von Anderen vermuthet wurde, wenigstens die Natriumsalze auch auf trockenem Wege darstellen, während die Kalisalze durch Erhitzen Zersetzung erleiden. Durch Schmelzen von Vanadinsäure und Soda mit überschüssigem Schwefel konnte ein Salz erhalten werden, dessen Reactionen diejenigen der Verbindung Na_3VS_3O waren.

Foerster.

Organische Chemie.

Einige Reactionen des Acetessigesters und des Salicylsäureesters, von P. C. Freer (*Americ. Chem. Journ.* 14, 407—422). In einer Abhandlung »Zur Kenntniss des Acetessigäthers« kommt J. U. Nef (*diese Berichte* 25, Ref. 18) zu dem Schlusse, dass bei der Einwirkung von Halogenen, Säurechloriden und Alkylhaloïden auf Natracetessigester keine directe Ersetzung des Natriums, sondern vorerst eine Addition stattfinde. Verf. untersuchte die Reactionen des Natriumsalicylsäureesters, welcher mit dem Natracetessigester, wenn der letztere mit β-Hydroxycrotonsäureester identisch ist, ähnliche Constitution hat, weil beiden die Gruppe $C(OH)=C(COOC_2H_5)$ gemeinsam ist. Wird Natriumsalicylsäureester in trockenem Chloroform suspendirt und mit trockenem Brom bis zur dauernden Färbung versetzt, so tritt sofort Abscheidung von Bromnatrium ein; im Chloro-

form gelöst sind viel Salicylsäureester und etwas weniger Dibromsalicylsäureester. Das Brom greift also nicht unmittelbar das Natrium an, sondern ersetzt Wasserstoff: $C_6H_4COO . C_2H_5 . ONa + 4 Br = C_6H_2Br_2COO . C_2H_5 . ONa + 2 HBr$; $2 C_6H_4 . COO . C_2H_5 . ONa + 2 HBr = 2 C_6H_4COO . C_2H_5 . OH + 2 NaBr$. Hier ist also der Vorgang Nef's Anschauung entsprechend (durch Einwirkung von Brom auf freien Salicylsäureester entsteht *m*-Monobromsalicylsäureester) und dadurch wird auch die Annahme gestützt, dass Natracetessigester ein Derivat des Oxycrotonsäureesters sei. — Wird trockener Natracetessigester mit Benzoylchlorid überschichtet, so erfolgt in der Kälte sofort Reaction und Ausscheidung von Chlornatrium. Aus dem Reactionsproducte wird durch Aether Benzoylsalicylsäureester ausgezogen, welcher zwischen 79—80° schmilzt und durch alkoholische Kalilösung in Benzoësäure und Salicylsäure zerlegt wird. Das Benzoyl ist in diesem Falle zweifellos durch Sauerstoff verkettet; es kann also die Bildung eines Additionsproductes nicht vorhergegangen sein. Aethyl- und Methyljodid reagiren mit Natracetessigester nur in Gegenwart von Alkohol und unter Anwendung von Wärme. Es entstehen Diäthylsalicylsäureester (Sdp. 252°) und Methylsalicylsäureäthylester. Durch Verseifung erhält man daraus Aethylsalicylsäure und Methylsalicylsäure, welche durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in geschlossenen Röhren hydrolysirt werden und Salicylsäure liefern. Auch hier wurden also Aethyl und Methyl an Sauerstoff gebunden, und keine Addition war vorhergegangen. Die Leichtigkeit, mit welcher das Natriumderivat des Acetessigesters mit Alkylhaloïden und Säurechloriden in der Kälte sich umsetzt, und die Schwierigkeit, mit welcher das Kupfer- und Bleiderivat selbst bei 130° diese Umsetzung vollziehen, waren für Nef ein Beweggrund, für den erstgenannten Fall die Bildung von Additionsproducten vor der Abscheidung von Chlornatrium anzunehmen. Verf. zeigt, dass Kupfersalicylsäureester selbst beim Kochen mit Methyljodid und Alkohol keine Einwirkung erfährt, dass also die Metallderivate des Salicylsäureesters sich genau wie diejenigen des Acetessigesters verhalten, und somit ein zwingender Grund für die Annahme intermediärer Additionsproducte bei den Reactionen des Acetessigesters nicht vorliegt. — Salicylsäureester reagirt im Gegensatze zu Acetessigester mit Acetylchlorid. Der Acetylsalicylsäureester bildet ein dickes Oel, welches bei 272° siedet. — Durch Einwirkung von Phenylhydrazinhydrochlorid auf Acetessigester entsteht neben Phenylmethylpyrazolon und etwas Mesityloxyd ein öliger Körper, welcher unter 40 mm Druck bei 220° siedet und in Kältemischungen erstarrt. Derselbe war vom Verf. (*diese Berichte* 25, Ref. 508) als ein Isomeres des Phenylmethylpyrazolon beschrieben worden. Die Analyse der reinen, weissen, körnig-krystallinischen, bei 36° schmelzenden Substanz ergab aber die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}N_2O$ (für welche

nur der Stickstoffgehalt zu hoch gefunden wurde). Sie bildet mit Salzsäure ein krystallisirtes Salz, und wird weder durch alkoholisches Kali, noch durch concentrirte Schwefelsäure verändert. Mit Jodmethyl in geschlossenem Rohre erhitzt, bildet es ein in Wasser lösliches Product; sonach scheint wenigstens eines der im Phenylhydrazin an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome noch unter gleichen Verhältnissen in dem bei 36° schmelzenden Körper zu bestehen. Die Wiederholung von Nef's Versuchen zeigte, dass aus der Reaction zwischen β-Hydrazocrotonsäureester und Acetylchlorid nicht ein Diacetylproduct, $C_{13}H_{16}N_2O_2$, sondern Phenylmethylpyrazolon und der bei 36° schmelzende Körper hervorgeht. — Dennoch hält der Verf. dafür, dass die Phenylhydrazinverbindung des Acetessigesters ein Hydrazin sei, weil das durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzophenon erhaltene Product, welches unzweifelhaft ein Hydrazon sein muss, an der Luft und gegen Benzoylchlorid sehr beständig ist. Schertel.

Ueber die Constitution des Natriumacetessigesters, von A. Michael (*Americ. Chem. Journ.* 14, 481—545, s. *diese Berichte* 25, 792). Die Arbeit ist veranlasst durch die Abhandlung von J. U. Nef (*diese Berichte* 25, Ref. 18), welche sich mit den Untersuchungen anderer Chemiker und auch des Verf. (*diese Berichte* 21, Ref. 530) im Widerspruch befindet. Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumacetessigester. Das Product der Einwirkung ist, wie Analyse und Dampfdichte ergab, Carbäthoxylacetessigester, $CH_3 . C<^{OCOOC_2H_5}_{CH . COOC_2H_5}$, neben etwas sogenanntem Acetmalonsäureester. Carbäthoxylacetessigester siedet unter 20 mm Druck bei 136° und zerlegt sich mit Natriumäthylat in Natriumcarbonat, Acetessigester und etwas Kohlensäureester. Mit Phenylhydrazinacetat liefert derselbe Pyrazolon und eine in weissen Nadeln krystallisirende, bei 81° schmelzende Verbindung $C_6H_5.NH.NH.COOC_2H_5$. Das von Nef behauptete Ausscheiden von Wasser findet dabei nicht statt. Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriummalonsäureester (vgl. Lange, *diese Ber.* 20, 1325). Als Reactionsproducte treten auf Acetmalonsäureester, $CH_3.CO.CH(COOC_2H_5)_2$, welcher unter 17 mm Druck bei 120° siedet, unter Atmosphärendruck aber leichte Zersetzung erleidet und Diacetmalonsäureester, $(CH_3CO)_2:C:(COOC_2H_5)_2$, welcher unter 17 mm Druck bei 156° übergeht. Der Acetmalonsäureester löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, wird aber in solcher Lösung langsam zersetzt. Er bildet ein Natriumderivat (weisse prismatische Tafeln von $CH_3.CONa.C(COOC_2H_5)_2$ und ein Hydrazon $CH_3.C(N_2HC_6H_5).CH(COOC_2H_5)_2$, welches ebenfalls in weissen prismatischen Tafeln krystallisirt und bei 119—121° schmilzt. Der Diacetmalonsäureester reagirt leicht mit freiem Phenylhydrazin und liefert dabei das von Fischer beschriebene β-Acetylphenylhydrazid,

$C_6H_5 . NH . NH . CO . CH_3$. — Chlorkohlensäureäther und Natriummalonsäureester. Der Methintricarbonsäureester ist nach Conrad und Guthzeit (*Lieb. Ann.* 214, 31) ein neutraler Körper. Verf. dagegen beobachtete, dass derselbe in wässrigen, ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht löslich ist und durch Säuren aus der Lösung unverändert abgeschieden wird. Er bildet ein krystallisches Natriumderivat. — Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumäthylmalonsäureester entsteht hauptsächlich Acetäthylmalonsäureester, ein farbloses Oel, $CH_3 . CO . C(C_2H_5) . (COOC_2H_5)_2$, welches unter 20 mm Druck bei 137—137.5° siedet und gegen Alkalien sich neutral verhält. Wird die ätherische Lösung mit Kalilauge geschüttelt, so nimmt diese Kaliumacetat und Aethylmalonat auf, während die ätherische Schicht Aethylmalonsäureester enthält. Freies Phenylhydrazin wirkt auf den Aether unter Bildung von Aethylmalonsäureester und der oben erwähnten Verbindung $C_6H_5N_2H_2 . COCH_3$. Dass aber das Acetyl im Acetäthylmalonsäureester an Kohlenstoff gebunden ist, wird bewiesen dadurch, dass der Ester mit Phenylhydrazinacetat ein Hydrazon, $CH_3 . C(N_2HC_6H_5) . C(C_2H_5) . (COOC_2H_5)_2$, bildet. Dasselbe tritt in langen, schwach gelben Prismen auf, die bei 44—45° schmelzen. — Aus der Reaction von Chlorkohlensäureäther auf Natriumäthylacetessigester (nach dem Verfahren von Conrad und Limpach dargestellt), erhält man Carbäthoxyläthylacetessigester, $CH_3 . C . OCOOC_2H_5 . C . C_2H_5 . COOC_2H_5$, ein farbloses Oel, welches unter 20 mm Druck bei 146° siedet. Gegen Alkalien verhält es sich neutral, wird aber von denselben langsam zersetzt. Von dem isomeren Acetäthylmalonsäureester unterscheidet er sich durch sein Verhalten gegen Natriumäthylat, durch welches er zu Aethylacetessigester, Kohlensäure und Kohlensäureäther zerlegt wird, sowie durch die Reaction mit Phenylhydrazinacetat, bei welcher das schon erwähnte, bei 81° schmelzende Hydrazon, $C_6H_5N_2H_2COOC_2H_5$, entsteht. Acetmethylmalonsäureester und Carbäthoxylmethylacetessigester verhalten sich wie die vorher behandelten Aethylderivate. — Einwirkung von Phenylhydrazin auf Natriumacetbernsteinsäureester. Obgleich in den Natriumderivaten kein Ketoncarbonyl anzunehmen ist, so erscheint doch die Bildung eines Hydrazons durch Angliederung von Hydrazin an den ungesättigten Kohlenstoff unter Ausscheidung von Natriumhydroxyd nicht unmöglich. Lässt man auf Natriumacetbernsteinsäureäther in Aether Phenylhydrazin einwirken, so erhält man statt des erwarteten Hydrazons, $C_{12}H_{16}N_2O_2$ die Natriumverbindung eines neuen, in grossen, weissen Prismen krystallisirenden Körpers $C_{12}H_{12}N_2O_3$, welcher nach vorhergehendem Erweichen bei 175 bis 177° schmilzt. Diese Natriumverbindung entsteht aus 1 Mol. Acetbernsteinsäureester und 1 Mol. Phenylhydrazin unter Austritt von 2 Mol. Alkohol:

$CH_3 . CONa . C < \begin{matrix} CH_2 . COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + C_6H_5NH . NH_2 = CH_3 . CONa$

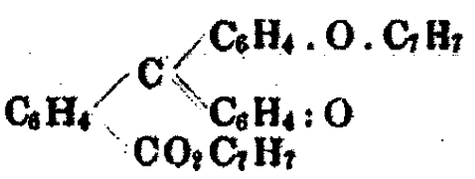
$. C < \begin{matrix} CH_2CO \\ CO \end{matrix} > N . NHC_6H_5 + 2\,C_2H_6O$. Durch Essigsäure wird der Verbindung das Natrium entzogen. Verf. behält sich das weitere Studium der Reaction vor. — Ein neues Verfahren, Acetessigester und seine Derivate in Pyrazolon umzuwandeln. Giebt man zu einer Mischung von Acetessigester und Phenylhydrazinchlorhydrat wenige Tropfen starker Salzsäure und erwärmt das Gefäss kurze Zeit im Wasserbade, so löst sich das Salz klar auf, und Alkohol und Wasser entweichen. Aus der Lösung scheidet sich nach sorgfältiger Neutralisation Pyrazolon als Oel in fast theoretischer Menge aus. Die Bildung geht selbst in wässriger Lösung bei Gegenwart freier Säure vor sich. Methyl- und Aethylacetessigester sowie Acetbernsteinsäureester verhalten sich wie Acetessigester. Der Bildung des Pyrazolons geht diejenige des Hydrazons voraus, welches aber in saurer Lösung sofort quantitativ in Pyrazolon übergeführt wird. — In längerer Ausführung wendet sich der Verf. gegen die Anschauungen und Beobachtungen von J. U. Nef in dessen oben angeführter Abhandlung. Unter Anderem wird Nef's Behauptung, dass Methyl- und Aethylacetessigester in ätherischer Lösung ohne Reduction in die Natriumverbindung übergeführt werden können, während Diacetylacetessigester theilweise reducirt werden, durch Versuche widerlegt. In Aether, welcher über Natrium destillirt war, wurde granulirtes Natrium gegeben und trockener Aethylacetessigester in berechneter Menge zutropfen gelassen. In drei Versuchen konnten nur 68—72 pCt. der theoretisch erforderlichen Menge Wasserstoff gesammelt werden. Aus dem Reactionsproducte konnte eine Säure extrahirt werden, welche Brom aufzunehmen vermochte, ohne Bildung von Bromwasserstoff. Es entsteht vermuthlich der Aether einer Hydroxysäure, welche beim Erwärmen sich in eine ungesättigte Säure umwandelt. — Auf die weiteren theoretischen Betrachtungen des Verf. über die Constitution des Natracetessigäthers und analoger Verbindungen kann nur hingedeutet werden. Schertel.

Ueber benzoësaures und *m*-nitrobenzoësaures Diazoamidobenzol und *p*-toluol, von A. Haller und A. Guyot (*Compt. rend.* 116, 353—355). Wird eine alkoholische Lösung von Anilin (*p*-Toluidin) und Benzoësäure resp. *m*-Nitrobenzoësäure mit Amylnitrit behandelt, so erhält man statt des erwarteten benzoësauren (nitrobenzoësauren) Diazobenzols und -toluols die in der Ueberschrift genannten Salze, nämlich Diazoamidobenzolbenzoat, $C_6H_5CO_2H_2N(C_6H_5)N_2C_6H_5$ (aus Aether in gelben Nadeln vom Schmp. 91°), die entsprechende *m*-Nitroverbindung $NO_2.C_6H_4.CO_2H_2N(C_6H_5)N_2C_6H_5$

(gelbe Nadeln, Schmp. 90°), sowie Diazoamido-*p*-toluolbenzoat und das entsprechende *m*-Nitrobenzoat, gleichfalls in Form gelber Nadeln. Gabriel.

Ueber Aldehyde aus Terpenen, von A. Etard (*Compt. rend.* 116, 434—436). Camphen vom Sdp. 156° und Schmp. 45° liefert in Schwefelkohlenstofflösung mit Chlorchromsäure einen braunen Niederschlag von $C_{10}H_{16}2CrO_2Cl_2$, den man absaugt und mit 3—4 Theilen Wasser zersetzt. Alsdann zieht man das Gemisch mit Aether oder Schwefelkohlenstoff aus und reinigt das nach dem Verdunsten dieser Lösungsmittel verbliebene Product durch Behandlung mit Natriumbisulfit, wobei ein krystallisirter Körper entsteht. Letzterer giebt durch Zerlegung mit Wasserdampf Camphenaldehyd, $C_{10}H_{14}O$, welcher dem Campher ähnlich sieht, auf Wasser in rotirende Bewegung geräth, einen Silberspiegel erzeugt, optisch inactiv ist, etwa bei 67° schmilzt und annähernd bei 220° siedet. An der Luft geht er zunächst in ein flüssiges Gemisch von Camphenaldehyd und Camphensäure, nach einigen Tagen völlig in Camphensäure, $C_{10}H_{14}O_2$, über, welche mit Wasserdampf sich verflüchtigt, bei 65° schmilzt, bei 263—264° siedet und sich in warmem Wasser löst. Durch Destillation mit Kalk giebt die Säure Gase der Olefinreihe, Wasserstoff und flüchtige Kohlenwasserstoffe (Sdp. 80—230°), ist also kein Derivat der Benzoësäure, sondern besitzt die Formel $CH_3 . C_6H_4 . CH(CH_3)CO_2H$ und steht in ihren Eigenschaften der *p*-Methylhydratropasäure von Miller und Rhode (*diese Berichte* 28, 1070) nahe. Aus Rechts-Terebenten wurde in ähnlicher Weise Terebentenaldehyd (C = 79.5, H = 9.7 pCt.) als angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 205—207° erhalten, welche rechts dreht, einen Silberspiegel erzeugt, mit Phenylhydrazin reagirt und Fuchsinschwefligsäure violett färbt. Gabriel.

Neue Abkömmlinge des Phenolphtaleïns und Fluoresceïns, von A. Haller und A. Guyot (*Compt. rend.* 116, 479—482). Aus Phenylcyanat und Phenolphtaleïn resp. Fluoresceïn bei 130° erhält man Phenolphtaleïn-Diphenylbicarbamat, $C_8H_4O_2(C_6H_4OCONHC_6H_5)_2$ (aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 135°) resp. Fluoresceïn-Diphenylbicarbamat, $C_8H_4O_2:C_{12}H_6O:(OCONHC_6H_5)_2$, in Krystallkörnern vom Schmp. 195°. Die Bildung dieser Körper bestätigt die Annahme, dass die nicht in Alkali gelösten Phtaleïne 2 Phenolhydroxyle enthalten (vergl. Friedländer, *diese Berichte* 26, 172; Bernthsen, *Chem. Ztg.* 1892, 1956). — Dibenzylphenylphtaleïn, aus Phenolphtaleïn und Natriumalkoholat (oder alkoholischem Kali) und Benzylchlorid bereitet, bildet perlmutterglänzende, blaue Blättchen vom Schmp. 150°; da es mit Hydroxylamin kein Oxim bildet, hat von den beiden Formeln

und


die zweite, welche den Ansichten von Bernthsen-Friedländer entspricht, wenig Wahrscheinlichkeit. Gabriel.

Ueber die Isomerie der Amidobenzoësäuren, von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* **116**, 510—512). Verf. hat die Löslichkeit der 3 Amidobenzoësäuren in Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, ferner in Salpeter-, Schwefel- und Essigsäure, sowie in Ammoniak, Kalk- und Barytwasser bestimmt. Gabriel.

Ueber Inulin und zwei neue Pflanzenstoffe: Pseudoinulin und Inulenin, C. Tanret (*Compt. rend.* **116**, 514—517). Inulin ist, nach den abweichenden Angaben verschiedener Autoren über seine Löslichkeit und Rotation zu schliessen, noch nicht rein erhalten worden. Man isolirt es und seine beiden, in der Ueberschrift genannten Begleiter wie folgt: Der kochende Saft von Topinambur (Helianthus tuberosus) wird mit Bleiessig gefällt, filtrirt, mit Schwefelsäure entbleit, dann mit concentrirtem Barytwasser (solange als eine Fällung entsteht) und schliesslich mit Alkohol versetzt. Die Fällung wird mit Barytwasser ausgewaschen, mit Kohlensäure zerlegt und die Lösung mit viel Barytwasser versetzt: dabei entsteht eine inulinreiche Fällung (A), während die beiden anderen Stoffe hauptsächlich in der Mutterlauge (B) verbleiben. Nach wiederholter Reinigung wird aus A das Inulin freigemacht und durch Alkohol gefällt. B wird verdunstet, in Barytwasser gelöst und durch mehr Barytwasser vom Pseudoinulin befreit, während Inulenin in Lösung bleibt neben wenig Pseudoinulin. — Inulin zeigt $[\alpha]_D = -38^0 8$; sein Barytsalz ist $C_{36}H_{62}O_{31}\,3BaO$. — Pseudoinulin $C_{96}H_{162}O_{81}$ bildet Körner, löst sich leicht in Alkohol und verdünntem Alkohol, hat $[\alpha]_D = -32^0 2$, doch steigt die Drehung durch verdünnte Säuren auf $-85^0 6$; in wässriger Lösung fällt $16(C_6H_{10}O_5)H_2O.6BaO$, durch Alkohol wird $16(C_6H_{10}O_5)H_2O.8BaO$ (resp. $8CaO$) gefällt; mit Bleiessig und Ammoniak fällt $16(C_6H_{10}O_5)H_2O.19PbO$. — Inulenin $C_{60}H_{104}O_{52}$ bildet mikroskopische Nadeln, löst sich in Wasser unter Bildung eines krystallisirten Hydrates und in Alkohol, und hat die Drehung $[\alpha_D] = -29^0 6$, nach der Inversion $= -83^0 6$. Gabriel.

Ueber das Diresorcin und die Einwirkung von Schwefelsäure auf dasselbe, von E. Selch (*Monatsh. f. Chem.* **14**, 1—7). Das von Barth und Schreder (*diese Berichte* **12**, 503) aus Resorcin durch Natronschmelze erhältliche Diresorcin soll die 4 Hydroxyle in den 4 Metastellungen (von der Bindestelle der beiden Phenylkerne aus gerechnet) enthalten. Dem Verf. ist es nicht gelungen, durch Oxydation der Verbindung, sowie ihres Tetraäthyläthers

einen Beweis für jene Annahme zu erbringen. — Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Diresorcin führt zu verschiedenen Producten, je nachdem man die Säure bei gewöhnlicher oder bei erhöhter Temperatur reagiren lässt. Trägt man Diresorcin in 6—7 Th. Schwefelsäure bei 150—160° ein, so erstarrt die Lösung beim Abkühlen zu einem Brei von Nadeln, die aus dem Sulfon des Diresorcins $C_{12}H_4SO_2(OH)_4$ bestehen, welches sich nicht in kaltem Wasser und Aether, leicht in Alkohol, Eisessig und Kali löst, über 300° ohne vorangehende Schmelzung verkohlt und ein Tetracetat (Nadeln vom Schmp. 256°) liefert. — Wird Diresorcin in 4 Th. kalter conc. Schwefelsäure gelöst, so erstarrt die Lösung nach einigen Stunden zu einem eigelben, körnigen Krystallbrei der Disulfosäure des Diresorcins, deren Bleisalz $C_{12}H_4(OH)_4(SO_3)_2Pb + 4H_2O$ in Prismen anschiesst. Gabriel.

Ueber das Bergapten (II), von C. Pomeranz (*Monatsh. f. Chem.* 14, 28—32). Bei der Fortsetzung seiner Versuche (vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 898) hat Verf. durch Eintragen von 2 g Bergapten, welches mit Eisessig verrieben war, in 50 ccm gekühlte Salpetersäure (d = 1.41) Nitrobergapten $C_{12}H_7(NO_2)O_4$ erhalten, welches aus Eisessig in hellgelben Nadeln anschiesst, bei 230° sich bräunt und bei 256° unter Zerfall schmilzt. Wird der Nitrokörper, mit Eisessig verrieben, in die 20fache Menge Salpetersäure (d = 1.48) eingetragen und nach einstündigem Stehen in 10 Th. Wasser gegossen, so fällt ein gelber Niederschlag aus, der bei der fractionirten Krystallisation ergiebt: 1. Nitrobergapten, 2. Nitromethoxycumaroncarbonsäure $<\!\!\underset{O}{CH:CH}\!\!>C_6^{VI}(OH)(OCH_3)(NO_2)CO_2H$ (hellgelbe Nädelchen, Schmp. 200° unter Zerfall) 3. den der vorangehenden Säure entsprechenden Aldehyd $C_{10}H_7(NO_2)O_4$ in gelbrothen Kryställchen, die gegen 200° dunkelbraun werden und bei höherer Temperatur sich zersetzen. Gabriel.

Ueber die Oxydation der Säurehydrazide durch Fehling'sche Lösung, von H. Strache und S. Iritzer (*Monatsh. f. Chem.* 14, 33—38). Nach den Untersuchungen von Tafel, Gattermann, Johnson, Hölzle und Bölsing (*diese Berichte* 25, 413, 1075, 1551) werden die Säurehydrazide durch Oxydation mit Kupferacetat oder ammoniakalischer Kupferlösung in die entsprechenden Säurederivate des Diphenylhydrazins verwandelt. Wendet man dagegen siedende Fehling'sche Lösung als Oxydationsmittel an, so wird, wie der Verf. zeigt, der Stickstoff aus den Säurehydraziden quantitativ abgespalten. Zu dieser Umsetzung benutzte Verf. den früher (*diese Berichte* 25, Ref. 580) beschriebenen Apparat. Gabriel.

Studien über Quercetin und seine Derivate, von J. Herzig. **VIII. Abhandlung. Zur Constitution des Fisetols**, von J. Herzig

und Th. v. Smoluchowski (*Monatsh. f. Chem.* 14, 39—52). Das Fisetin zerfällt in seinen Alkylderivaten durch alkoholisches Kali in Protocatechusäure und Fisetol $C_8H_8O_4$ (*diese Berichte* 24 Ref. 825). Letzteres enthält 3 Hydroxylgruppen und das 4te Sauerstoffatom in einer Carbonyl- oder Formylgruppe, da die Alkylfisetole mit Phenylhydrazin reagiren. Da Fisetin nun ferner ein Resorcinderivat ist, wird es eine der folgenden Formeln besitzen:

I. $(OH)_2C_6H_3 . CO . CH_2OH$ II. $(OH)_2C_6H_3 . CH(OH)COH$

III. $(OH)_2C_6H_2(CH_2OH)COH$

Verf. haben sich mit der Entscheidung dieser Frage beschäftigt. Methylfisetol giebt mit Phenylhydrazin eine Verbindung $C_{16}H_{18}N_2O_3$ (aus Alkohol in gelblichen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 55—57°). — Aethylfisetol verbindet sich mit Hydroxylamin zu einem Körper $C_{12}H_{17}NO_4$ (aus Aether in Nadeln vom Schmp. 105—107°). — Aethylfisetol wird in alkalischer Lösung durch Chamäleon zu Monoäthylresorcylglyoxylsäure $C_{10}H_{10}O_5$ (Blättchen vom Schmp. 65—68°) und Monoäthylresorcylsäure $C_7H_5O_3(OC_2H_5)$ (Nadeln vom Schmp. 152—154°) oxydirt. Erstere ist in Wasser und Benzol leichter löslich als die zweite Säure, enthält nur noch eines der beiden im Aethylfisetol vorhandenen Aethoxyle, nimmt bei der Behandlung mit Kali und Jodäthyl noch eine Aethylgruppe auf, indem eine Säure $C_8H_4O_3(OC_2H_5)_2$ (aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 128—130°) entsteht, reagirt mit Hydroxylamin und besitzt demnach — gleichgültig, ob das Fisetol nach I oder II formulirt wird, — die Constitution $(OH)_2C_6H_3 . CO . CO_2H$. (Ertheilt man dem Fisetol dagegen die Formel III, so müsste die Säure die Constitution $(OH)_2C_6H_2(CO_2H)COH$ haben, also die Alkoholgruppe zu Carboxyl oxydirt sein, während die präformirte Formylgruppe intact blieb, was wohl unwahrscheinlich ist.) — Da sich von den beiden im Aethylfisetol vorhandenen Aethoxylen nur eines in den beiden genannten Oxydationsproducten vorfindet, so ist es wahrscheinlich, dass das zweite, wegoxydirte, in der Seitenkette sass, und somit das freie Hydroxyl am Kern haftet: demnach ergeben sich für Aethylfisetol die Formeln

I. $C_6H_3 \begin{cases} OC_2H_5 \\ OH \\ CO . CH_2 . OC_2H_5 \end{cases}$ II. $C_6H_3 \begin{cases} OC_2H_5 \\ OH \\ CH(OC_2H_5)COH \end{cases}$;

letztere ist jedoch unwahrscheinlich, da die einem solchen Aldehyd (II) entsprechende Carbonsäure unter den Oxydationsproducten nicht beobachtet worden ist.

IX. Abhandlung: Ueber die Formel des Quercitrins, von J. Herzig und Th. v. Smoluchowski (*Monatsh. f. Chem.* 14, 53—55).

Die Verf. haben bei ihren Analysen des Quercitrins Zahlen erhalten, welche mit den von Liebermann und Hamburger (*diese Berichte* 12, 1178) gefundenen gut übereinstimmen, und aus denen sich die Formel $C_{21}H_{22}O_{12}$ ableiten lässt. Die Zersetzung des Quercitrins in Quercetin und Rhamnose verläuft demnach im Sinne der Gleichung:

$$C_{21}H_{22}O_{12} + H_2O = C_{15}H_{10}O_7 + C_6H_{14}O_6;$$

sie erfordert 64.80 pCt. Quercetin, gefunden wurden 63.85 (s. Herzig, *diese Berichte* 19, Ref. 27). Gabriel.

Notiz über Methylbrasilin, von J. Herzig (*Monatsh. f. Chem.* 14, 56—58). Das Methylbrasilin vom Schmp. 137—138° ist entgegen den Angaben von Schall und Dralle (*diese Berichte* 21, 3009) nicht eine Tetra-, sondern eine Trimethylverbindung $C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_3$, (s. C. Schall, *diese Berichte* 25, 3670). Gabriel.

Ueber Isocarbostyril, von A. Fernau (*Monatsh. f. Chem.* 14, 59—70). Wenn man Kalium (in Fäden) mit Isochinolin 4—5 Stunden auf dem Wasserbade und darauf 1 Stunde auf 170—180° erwärmt, dann 12—15 Stunden in einer flachen Schaale an der Luft stehen lässt, das gelbrothe Oel in Alkohol löst, den Alkohol verjagt, den Rückstand in Wasser vertheilt und mit Aether auszieht, so bleibt beim Verdunsten desselben ein Oel zurück, aus dem sich Krystalle (a) abscheiden, während der flüssige Antheil bei der Destillation ein Oel (b) vom Sdp. 225—240° und gegen 400° noch weitere Mengen von (a) liefert. Der Körper (a) bildet monokline Nadeln vom Schmp. 209°, hat die Formel C_9H_7NO, liefert ein Platinsalz $(C_9H_7NO)_2H_2PtCl_6$ (gelbe Nadeln), giebt mit Kali eine durch Wasser zerlegbare Kaliumverbindung, wird durch Zinkstaubdestillation in Isochinolin zurückverwandelt und ist mit Bamberger's Isocarbostyril, $C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH\\CO.NH\end{matrix}$ identisch. (Ausbeute: 22—25 pCt.) Es wird durch Kali und Jodmethyl in den Pseudomethyläther, $C_9H_6ON.CH_3$ (Schmp. 54°) verwandelt, aus welchem durch Jodwasserstoff kein Methyljodid abgespalten wird, während das Silbersalz des Isocarbostyrils mit Jodmethyl den wahren Methyläther, $C_9H_6NO.CH_3$, als Oel vom Sdp. ca. 240° ergiebt, aus dem das Methyl durch Jodwasserstoff leicht abgespalten wird. — Aus dem Product (b) wurde durch Ausfrierenlassen zunächst das Isochinolin theilweise entfernt und dann durch Fractioniren ein Antheil vom Sdp. 233—235° gewonnen, welches der Analyse nach entweder ein Gemisch von Isochinolin mit Tetrahydroisochinolin oder Dihydroisochinolin darstellt. — Somit unterscheidet sich Isochinolin im Verhalten gegen Alkalimetall und Sauerstoff wesentlich vom Chinolin, welches bekanntlich in Dichinolyl (vergl. *diese Berichte* 19, Ref. 757) übergeht. Gabriel.

Ueber den Abbau der fetten Säuren zu kohlenstoffärmeren Alkoholen [II. Mittheilung], von Angelo Simonini (*Monatsh. f. Chem.* 14, 81—92). Wie durch Einwirkung von Jod auf Silberacetat bezw. Silbercapronat bei wenig über 100° Methylacetat bezw. Amylcapronat entsteht (siehe *diese Berichte* **25**, Ref. 581), so hat Verf. bei Fortführung seiner Versuche aus Silberbutyrat bezw. Silberpalmitinat nach derselben Methode Propylbutyrat bezw. Pentadecylpalmitinat erhalten. Bei der Durchführung dieser Versuche zeigte sich, dass die Reaction nicht in einer Phase verläuft, sondern dass schon bei gewöhnlicher Temperatur Jodsilber sich abscheidet, während zur Bildung jener Ester eine Temperatur von ca. 100° erforderlich ist. Die Reaction wurde daher schon bei 50° unterbrochen, und das Gemenge untersucht. Beim capronsauren Silber gelang es, das Zwischenproduct zu fassen: mit Petroläther konnte dem bei 50° erhaltenen Reactionsproduct ein eigenthümlicher, aus Silber, Jod und Säurerest bestehender Körper entzogen und zur Krystallisation gebracht werden; er zerfällt durch Wasser in $2AgJ$, $1AgJO_3$ und $6RCO_2H$ ($R = C_5H_{11}$), verhält sich also wie die nur in Lösung bekannten unterjodigsauren Salze; die durch Wasser in 2 Mol. Jodid und 1 Mol. Jodat zerfallen. Das Zwischenproduct wird daher $J\begin{cases}OCOR\\COR\\OAg\end{cases}$ formulirt; es zerfällt beim Erhitzen in RCOOR $+ CO_2 + AgJ$ und wird durch gewöhnlichen Phosphor zu $AgJ + RCO.O.CO.R$ (Säureanhydrid) reducirt. Gabriel.

Ueberführung von Pentenderivaten in Indenderivate, von Th. Zincke und H. Günther (*Lieb. Ann.* 272, 243—270). Wenn man Hexachloroxy-*R*-pentencarbonsäure (*diese Berichte* 21, 2723) oder die isomere Säure (*ebend.* 28, 812) mit Wasser erhitzt, so bildet sich nach der Gleichung $2C_6Cl_6H_2O_3 + H_2O = 6HCl + 3CO_2 + C_9Cl_6O$ Perchlor- oder Hexachlorketoinden, $C_6Cl_4\begin{cases}CO\\CCl\end{cases}CCl$, welches aus Alkohol oder Essigsäure in goldglänzenden Blättchen vom Schmp. 148—149° anschiesst und eine Reihe von Umsetzungen zeigt, die denen des Dichlorketoindens (*diese Berichte* 20, 1265 und 2053) analog sind. So wird das Hexachlorketoinden durch Anilin resp. *p*-Toluidin in Perchlor-α-anilido-α-ketoinden, $C_6Cl_4\begin{cases}CO\\CNHC_6H_5\end{cases}CCl$ (dunkelrothe Nadeln vom Schmp. 236—237°), bezw. Perchlor-α-toluido-α-ketoinden, $C_8Cl_5O.NHC_7H_7$ (ähnlich dem Vorigen, Schmp. 243°), verwandelt. Aus der Anilidoverbindung wird durch mehrstündiges Erwärmen mit Schwefelsäure und darauf folgendes Eingiessen in Wasser

Perchlor-α-oxy-α-ketoinden, $C_6Cl_4\begin{matrix}CO\\C(OH)\end{matrix}>CCl$ (orangefarbenes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 177°), erhalten, welches ein Acetylproduct (goldglänzende Blättchen vom Schmp. 178 bis 179°) liefert und im frischgefällten Zustande, mit Wasser erwärmt, ein Hydrat, $C_6Cl_4\begin{matrix}C(OH)_2\\C(OH)\end{matrix}>CCl$, giebt. Letzteres lässt sich leichter direct aus dem Perchlorketoinden bereiten, indem man dieses mit Alkohol und Natronlauge löst, und das entstandene Natriumsalz (rothe Nadeln) mit Salzsäure versetzt; das Hydrat ist lachsfarben, färbt sich von etwa 110° an orange, schmilzt bei 174—177° und liefert ein Anilinsalz, $C_{15}Cl_5H_8NO_2$ (rothe Blätter vom Schmp. 205°), und ein Methylat, $C_9Cl_5H_2O_3CH_3$ (rothgelbe Nadeln). Das Perchloroxyketoinden wird (in Eisessig) durch Chlor zu Perchlor-α-diketohydrinden, $C_6Cl_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CCl_2$ (aus verdünnter Essigsäure in Prismen vom Schmp. 155—156°), welches durch Kali in Hexachloracetophenoncarbonsäure, $C_6Cl_4<\begin{matrix}CO\,.\,CHCl_2\\CO_2H\end{matrix}$ (aus Benzin-Benzol in Nadeln vom Schmp. 192—193°), übergeht; diese verwandelt sich (in Sodalösung) durch Chlor in Perchloracetophenoncarbonsäure, $CO_2H\,.\,C_6Cl_4\,.\,CO\,.\,CCl_3$ (aus Eisessig in Krystallkörnern vom Schmp. 240—241°), welche durch verdünnte Natronlauge sich in Tetrachlorphtalsäure und Chloroform spaltet. Perchlorketohydrinden, $C_6Cl_4<\begin{matrix}CO\\CCl_2\end{matrix}>CCl_2$ (aus Benzin in Krystallwarzen vom Schmp. 112—113°), erhält man aus Perchlorketoinden und Chlor, während unter Anwendung von Brom statt Chlor Hexachlordibrom-α-ketohydrinden, $C_6Cl_4<\begin{matrix}CO\\OClBr\end{matrix}>CClBr$ (Krystallkörner vom Schmp. 148—149°), entstehen. Perchlorketohydrinden und Natronlauge geben Perchlor-o-vinylbenzoësäure, $CO_2H\,.\,C_6Cl_4\,.\,CCl:CCl_2$, welche aus verdünnter Essigsäure in Nadeln vom Schmp. 158—159° anschiesst und deren Methylester bei 77—78° schmilzt. Perchlorinden, C_9Cl_8, wird aus Perchlorketoinden und Phosphorpentachlorid bei 190—200° erhalten und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 85°. Gabriel.

Ueber Additionsproducte und Verbindungen des Hexamethylenamins, von H. Moschatos und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 272, 271—288). Die in *diesen Berichten* 24, 695 bereits angekündigte Untersuchung behandelt: 1. *Salze des Hexamethylenamins*: a) Dinitrat (vgl. Wohl, *ebend.* 19, 1842); b) Phosphat, $C_6H_{12}N_4\,.\,H_3PO_4$ (Nadeln); c) Tartrat, $C_6H_{12}N_4\,.\,C_4H_6O_4$ (krystallinisch). 2. *Verhalten des Hexamethylenamins gegen Metallsalze:* Quecksilberoxynitrat

bezw. Goldchlorid geben Fällungen von $(C_6H_{12}N_4)_4(HgNO_3OH)_3 + 10H_2O$ bezw. $C_6H_{12}N_4 . AuCl_3$, Kupfervitriol giebt $8 CuO : 2SO_3 + 7 H_2O$ und Bleinitrat $PbNO_3OH$. 3. *Verhalten des Hexamethylenamins gegen Phenole:* Die Base verbindet sich: mit Phenol zu Nadeln von $C_6H_{12}N_4 . 3 C_6H_6O$, zwischen 115—124° zerfallend; mit Brenzcatechin zu $C_6H_{12}N_4 . 2 C_6H_4(OH)_2$ (Nadeln, bei 140° braun, bei ca. 156° theerartig werdend); mit Resorcin zu Nadeln von $C_6H_{12}N_4 . C_6H_4(OH)_2$, welche sich zwischen 190—200° zersetzen; mit Hydrochinon zu Prismen von $C_6H_{12}N_4 . C_6H_4(OH)_2$; mit Pyrogallol zu $C_6H_{12}N_4 . 2 C_6H_3(OH)_3$ (Blättchen, zersetzen sich bei 160—170°); mit Phloroglucin zu $C_6H_{12}N_4 . C_6H_3(OH)_3$, Nadeln von inconstantem Schmelzpunkt; mit Eugenol zu $C_6H_{12}N_4 . C_{10}H_{12}O_2$ (krystallinisch, Schmp. 80—85°). — 4. Die *Molecargrösse des Hexamethylenamins* ergab sich auf kryoskopischem Wege zu 121—127° (statt 140° für $C_6H_{12}N_4$). Gabriel.

Notizen über Oxycellulose und über Bornesit, von E. R. Flint und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 272, 288—290). Die Analysen der Oxycellulose (*diese Berichte* 25, Ref. 323) ergaben Werthe, welche auf eine Formel $C_{18}H_{30}O_{16.5}$ passen. Sie enthält kein Methoxyl, reducirt siedende Fehling'sche Lösung und färbt Fuchsinschweflig-säure violett. — Verf. haben Girard's Bornesit (Methylinosit) $C_6H_{11}(CH_3)O_6$ aus dem Waschwasser einer Kautschukfabrik untersucht und dabei den Schmp. 199—203° und $[\alpha]_D = +31°.16$ gefunden; das Methyl liess sich nach Zeisel's Verfahren quantitativ abspalten. Gabriel.

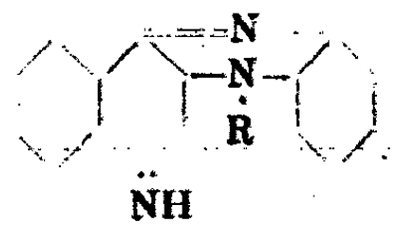
Ueber den Furfur- oder Furalkohol und einige Derivate desselben, von L. von Wissell und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 272, 291—306.) Zur Darstellung von Furalkohol (vgl. auch Schiff, *diese Berichte* 24, Ref. 277) schütteln Verf. eine Lösung von 35 g Natriumhydrat in 70 g Wasser mit 30 ccm Furfurol tüchtig durch, leiten dann, nachdem die heftige Reaction vorüber und völlige Abkühlung eingetreten ist, Kohlensäure durch das mit Wasser verdünnte Gemisch, erhitzen es im Oelbade auf ca. 140° und leiten dabei Wasserdampf hindurch; der Furalkohol geht über und wird mit Pottasche ausgesalzen. Er ist farblos bis strohgelb, siedet bei 168—170°, hat $d_{20°} = 1.1354$, verharzt leicht durch Mineralsäuren, und besitzt, wenn er mit Natriumbisulfit von Furfurol völlig befreit ist, nicht mehr die Eigenschaft, Anilinacetat zu röthen. Aus dem Furalkohol, Kali und Halogenalkyl werden folgende Aether bereitet: Furfuryl-methyläther, $C_5H_5O_2CH_3$, Sdp. 134—136°, $d_{20°} = 1.0315$; Furfuryläthyläther, Sdp. 148—150°, $d_{20°} = 0.9884$; Furfuryl-*n*-propyläther, Sdp. 164—166°, $d_{20°} = 0.9722$; Furfurylamyläther, Sdp. 196—198°. Furfurylbenzoylester, $C_5H_5O_2 . COC_6H_5$ siedet bei 275—285° (?) und hat $d_{20°} =$ ca. 1.1766; Furfurylacetylester hat

Sdp. 175—177° und $d_{20°}$ = 1.1175. — Bezüglich der Zersetzung des Furfurols mit Kali und Natron wird bemerkt, dass, wenn man nach Schiff (l. c.) zu 10 ccm Furfurol eine Lösung von 5 g Kali in 5 ccm Wasser (nicht 10 ccm, wie l. c. irrthümlich angegeben) fügt, keine »fast ungefärbte« sondern eine dunkelgelbe Krystallmasse entsteht.

Gabriel.

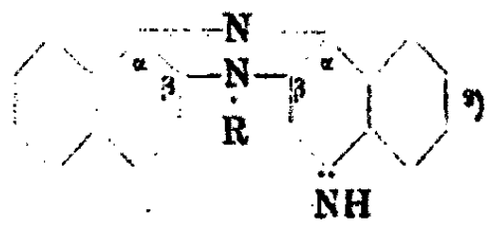
Studien in der Indulingruppe, IV., von O. Fischer und Ed. Hepp (*Lieb. Ann.* **272**, 306—354). [Abhandl. III, siehe *diese Berichte* **25**, Ref. 28.] *Zur Systematik und Nomenclatur der Induline.* Verf. unterscheiden:

I. Benzolinduline.



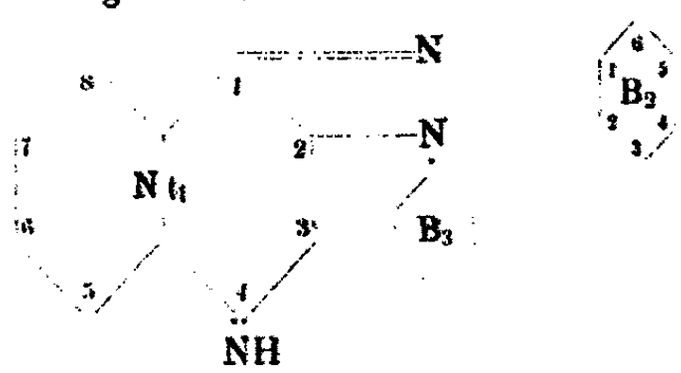
II. Rosinduline.

III. Isorosinduline (αβ).



Naphtinduline (sym. αβ).

Zur Vermeidung von Irrungen wird nunmehr das sogen. Iso-*p*-tolylrosindulin (*diese Berichte* **23**, Ref. 392) als *p*-Methylphenylrosindulin, und das sogen. Isonaphtylrosindulin (ebenda) als sym. αβ-Phenylrosindulin, ferner das Anilidoisonaphtylrosindulin (ebenda **24**, Ref. 310) als sym. αβ-Anilidophenylnaphtindulin bezeichnet. Zur Angabe der Stellung der Substituenten in den Indulinen werden die Benzolkerne mit B_1, B_2, B_3 etc., der Stickstoffkern mit N_r, die Naphtalinkerne mit Nt_1, Nt_2 etc., und Orte der einzelnen Ringe durch Zahlen im Sinne folgenden Schemas bezeichnet:



[1]) Theoretisch ist noch ein β,β-Isorosindulintypus denkbar, in welchem die 2 verknüpfenden Stickstoffatome an 2 benachbarten β-Stellen des Naphtalins haften.

[2]) Theoretisch ist ausser dem durch die Formel gegebenen symmetrischen α,β-Naphtindulintypus, je nach der Stellung der zwei verknüpfenden Stickstoffatome, noch ein asymmetrischer αβ- und ein αβ-ββ-Naphtindulintypus denkbar.

I. Benzolinduline. Das Indulin, $C_{18}H_{13}N_3$, schmilzt bei 215°, (nicht 135°, *diese Berichte* 28, 839), löst sich in säurefreiem Aether und Benzol mit braungelber Farbe; es entsteht in kleinen Mengen, wenn man salzsaures Amidoazobenzol mit Anilinchlorhydrat in wässriger neutraler Lösung kocht, wobei neben anderen Körpern *p*-Phenylendiamin und Di-*p*-diamidodiphenylamin (Schmp. 158°) auftreten. — Casella's Indazin aus Nitrosodimethylanilin und Diphenyl-*m*-phenylendiamin ist $B_2$4-Dimethylamidophenylindulin. — Aus Diphenylphenylendiamin, Nitrosoanilin (in Alkohol) und Salzsäure entsteht beim Erwärmen $B_2$4-Anilidoindulin, $C_{24}H_{18}N_4$, in bronzeglänzenden Krystallen vom Schmp. 246°; als Nebenproduct tritt ein Farbstoff $C_{30}H_{23}N_5HCl$ auf.

II. Rosinduline. *Amidophenylrosinduline.* Aus Phenylrosindulin wird durch Einwirkung von *p*-Phenylendiam B_4-*p*-Amidophenylrosindulin vom Schmp. 247° (*diese Berichte* 28, 840) erhalten; analog wird aus Phenylrosindulin und *o*-Toluidin das B_4-*o*-Methylphenylrosindulin, $C_{29}H_{21}N_3$ (bronzeglänzende Prismen vom Schmp. 197°), gewonnen. Nt-3-Anilidophenylrosindulin ist durch Oxydation des Tetranilidonaphtalins erhältlich (*diese Berichte* 28, Ref. 393). B_2-Amidophenylrosindulin wird aus Nitroso-β-naphtylamin, salzsaurem *p*-Phenylendiamin und Anilin bei 150° in bronzeglänzenden Blättchen vom Schmp. 147° (unter Zersetzung) erhalten; es wird durch Eisessig und Salzsäure bei 190—200° in Nt_2-Oxyisorosindulin, $C_{22}H_{16}N_3O$ (grünliche Prismen, bei ca. 270° unter Zerfall schmelzend), und durch weiteres Erhitzen mit denselben Agentien in Oxyrosindon, $C_{22}H_{14}N_2O_2$ (rothbraune Spiesse), verwandelt.

III. Isorosinduline bereitet man am zweckmässigsten aus Nitrosobasen. So entsteht B_1-Dimethylisorosindulinchlorhydrat, ein bronzeglänzendes Pulver, aus Nitrosodimethylanilin, Anilin und salzsaurem α-Naphtylamin; die freie Base tritt als $(C_{24}H_{20}O_3)_2O$ (fast schwarze Blättchen) auf; ihr Nitrat ist $C_{24}H_{20}N_2 . NO_3 + HNO_3$. Aus dem 2.7-Diphenylnaphtylendiamin $C_{10}H_6(NHC_6H_5)_2$ wurden folgende Isorosinduline dargestellt: 1) mit Nitrosoanilin das Anilido-$\alpha\beta$-isorosindulin, $C_{28}H_{20}N_4$, (bronzeglänzend), welches die Salze $C_{28}H_{20}N_4 . 2HCl$ und $C_{28}H_{20}N_4 . H_2PtCl_6$ liefert; 2) mit *p*-Nitrosodiphenylamin das Anilidophenyl-$\alpha\beta$-isorosindulin (Salze: $C_{34}H_{23}N_4 . HCl$ und $(C_{34}H_{23}N_4)_2H_2PtCl_6$), welches durch Salzsäure und Eisessig bei 180° in Anilin und Nt_2-7-Oxyisorosindon, $C_{22}H_{14}N_2O_2$, ein braunes krystallinisches Pulver zerlegt wir d mi Nitrosodimethylanilin die Ammoniumbase eines Indulins, $C_{30}H_{24}N_4O$, in blauen Flocken, deren Chlorhydrat die Formel $C_{30}H_{25}N_4Cl_2$ besitzt.

IV. Naphtinduline. In diese Klasse gehören das sym. $\alpha\beta$-Phenylnaphtindulin (früheres Isonaphtylrosindulin) ferner sym. $\alpha\beta$-Phenyl-Nt_2-4-Anilidonaphtindulin = Naphtylblau (früheres Anilidoisonaphtylrosindulin). Aus salzsaurem Benzolazo-α-naphtylamin, salzsaurem α-Naphtylamin und Anilin entsteht beim Schmelzen u. A. neben den beiden genannten Naphtindulinen das sym. $\alpha\beta$-Nt_2-4-Anilidonaphtindulin (= Naphtylviolett). Verringert man in obiger Schmelze das salzsaure α-Naphtylamin, so wird neben obigen Farbstoffen auch sym. $\alpha\beta$-Naphtindulin (schwarze Spiesse vom Schmp. 248—250°) gebildet, aus welchem durch Salzsäure und Eisessig bei 200° Naphtindon (früheres Naphtorosindon) vom Schmp. 295° entsteht. Wird ein Gemisch von Nitroso-β-naphtylamin, α-Naphtylamin und Anilin direct auf 100° erhitzt, so erhält man Naphtylblau und wenig Naphtylviolett; beide liefern bei der Spaltung mit Säuren Nt_2-4-Oxynaphtindon, $C_{26}H_{16}N_2O_2$ (Blättchen, gegen 300° sich zersetzend). Das Naphtylblau bildet sich auch, wenn man salzsaures Benzolazophenyl-α-naphtylamin condensirt (durch Erhitzen mit Phenol auf 120—130°). — Durch partielle Spaltung des Naphtylblaus mit 50procentiger Essigsäure bei 250° wird neben Anilin Anilido-$\alpha\beta$-naphtindon, $C_{32}H_{21}N_3O$ (bläulich-schwarze Blättchen), erhalten. — Derivate des Oxy-$\alpha\beta$-naphtindons: Acetylverbindung $C_{28}H_{18}N_2O_3$ (rothe Nadeln vom Schmp. 290—295°); Benzoylderivat, $C_{33}H_{22}N_2O_3$, in rothbraunen Spiessen; Aethyläther in rothen Krystallen, Schmp. über 340°; Methyläther in Blättchen, Schmp. über 300°; Bromproduct, $C_{26}H_{13}N_2O_2Br_3$, in röthlichen, metallglänzenden Blättern. — Als Nebenproducte der Naphtylblauschmelze wurden Phenylrosindulin und das Anilidonaphtochinondianil aufgefunden; letzteres schmilzt, aus Benzol-Ligroïn umkrystallisirt, bei 159°, während es aus Alkohol mit $\frac{1}{2}C_2H_6O$ anschiesst und so bei 142—143° schmilzt. — Während unter den weiter vorher beschriebenen Bedingungen aus Nitroso-β-naphtylamin, salzsaurem α-Naphtylamin und Anilin viel Naphtylblau neben wenig Naphtylviolett entsteht, erhält man bei langsamer Einwirkung des Nitrosokörpers auf überschüssiges α-Naphtylamin in Anilinlösung wenig Violett, kein Blau und ausserdem Anilido-naphtazin, $C_{26}H_{17}N_3$, in gelbbraunen Nadeln vom Schmp. 280°, aus welchem durch Salzsäure und Eisessig bei 200° Oxynaphtazin, $C_{20}H_{12}N_2O$ (dunkelrothe Nädelchen), hervorgeht, das durch Zinkstaubdestillation sym. $\alpha\beta$-Naphtazin vom Schmp. 243° ergiebt. — Dagegen erhält man asym. $\alpha\beta$-Naphtazin (Schmp. 283°), wenn Nitroso-β-naphtylamin und salzsaures α-Naphtylamin mit α-Naphtylamin (nicht Anilin) erhitzt wird, und zwar zweckmässig in alkoholischer Lösung. — Auch aus α-Nitroso-β-naphtol entsteht beim Zusammenschmelzen mit salzsaurem α-Naphtylamin in Anilinlösung Naphtylviolett und Naphtylblau, während dieselben Com-

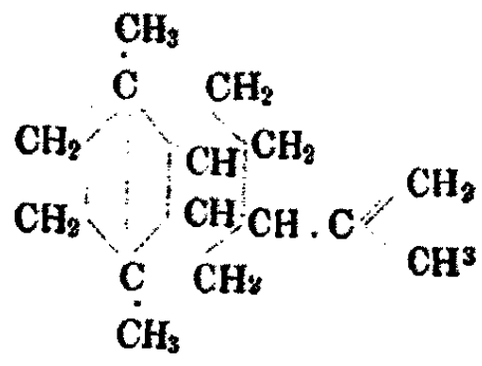
ponenten in kochender, alkoholischer Lösung fast gar keine Naphtinduline ergeben; vielmehr wurde unter diesen Umständen **Naphtalido-naphtochinonnaphtalid**, $C_{30}H_{20}N_2O$, (dunkelbraune Krystalle vom Schmp. 237°) erhalten.

Gabriel.

Ueber Cytisin und Ulexin, von A. Partheil (*Arch. d. Pharm.* **230**, 448—498). Die Abhandlung enthält eine Zusammenstellung der bei der Untersuchung des Cytisins gewonnenen Resultate, von welchen ein Theil in *diesen Berichten* **24**, 634 u. **23**, 3201 bereits veröffentlicht worden ist. Die in der letzten Publication in Aussicht gestellte nähere Erforschung der Einwirkung von Jodmethyl auf Cytisin hat zu dem Ergebniss geführt, dass das gebildete Product als jodwasserstoffsaures Methylcytisin, $C_{11}H_{13}N_2O.CH_3.HJ + 2H_2O$, aufzufassen ist. Das mit Alkali daraus abgeschiedene Methylcytisin, $C_{11}H_{13}N_2O.CH_3$, ist krystallisirt und schmilzt bei 134°. Das Platindoppelsalz bildet Krystalle von der Formel $C_{12}H_{16}N_2O.H_2PtC_6 + 2^1/_2 H_2O$; die Goldverbindung, $C_{12}H_{16}N_2O.HAuCl_4$, schmilzt bei 196°. Die entsprechenden Aethylderivate haben folgende Zusammensetzung: $C_{11}H_{13}N_2O.C_2H_5.HJ$, $C_{13}H_{18}N_2O.H_2PtCl_6 + H_2O$, $C_{13}H_{18}N_2O.HAuCl_4$. Das Methylcytisin vereinigt sich mit Jodmethyl nochmals zum Methylcytisinmethyljodid, $C_{11}H_{12}N_2O(CH_3)_2.HJ$ (jodwasserstoffsaures Dimethylcytisin). Letzteres liefert beim Kochen mit Kalilauge das Dimethylcytisin, dessen Platinsalz $C_{11}H_{12}(CH_3)_2N_2O.H_2PtCl_6 + 2^1/_2 H_2O$, und Goldsalz, $C_{11}H_{12}(CH_3)_2N_2O.HAuCl_4$, analysirt wurde. Das Dimethylcytisin verbindet sich nochmals mit Jodmethyl zum Dimethylcytisinmethyljodid, welches sich mit Kalilauge in Trimethylamin und eine basische Verbindung, $C_{10}H_{13}NO_2$, zerlegt; ob nebenbei Formaldehyd entsteht, konnte bisher nicht festgestellt werden. Von der erwähnten Base gelangte das Platinsalz, $(C_{10}H_{13}NO_2)_2H_2PtCl_6$, zur Analyse. Schliesslich führt Verf. noch den Nachweis, dass bei der Acetylirung des Cytisins der Imidwasserstoff substituirt wird. — Im Anschluss hieran werden einige Constitutionsformeln discutirt, welche für das Cytisin in Frage kommen könnten.

Freund.

Ueber das Santonin I, von J. Klein (*Arch. d. Pharm.* **230**, 499—513). Verf. weist darauf hin, dass für den dem Santonin zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff die Structur



angenommen werden könne, wonach das Santonin in nähere Beziehung zu den Terpenen gebracht würde. Indem er diesen Kohlenwasserstoff, $C_{15}H_{24}$, mit dem Namen »Santogenen« belegt, gelangt er für die Santoninsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, zur Bezeichnung »Ketooxysantogenensäure« oder »Oxohydroxysantogenensäure«, während das Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$, als Ketosantogenenlacton oder Oxosantogenenlacton erscheint. Durch Reduction des Santonins mit Natrium in alkoholischer Lösung entsteht die Dioxysantogenensäure, $C_{15}H_{22}O_4$, Schmp. 162—164°; bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wurde Oxysantogenensäure, $C_{15}H_{22}O_3$, erhalten, welche bei 174° schmelzende Krystalle bildet. Die Reduction des Santonins mit Zinkstaub und Essigsäure führte zur Bildung des α-Santogendilacton, $(C_{15}H_{18}O_2)_2$, welches aus gelben Nadeln vom Schmp. 163—164° besteht; durch Auflösen in alkoholischer Kalilauge und Fällen mit Säuren verwandelt sich das α-Lacton in das isomere β-Santogendilacton vom Schmp. 260—261°. Freund.

Ueber das Santonin II, von J. Klein (*Arch. d. Pharm.* 230, 675—683). Siehe *diese Berichte* 25, 3317. Freund.

Beiträge zur Kenntniss der Geoffroyarinden, von O. Hiller-Bombien (*Arch. d. Pharm.* 230, 513—548). Verf. hat aus der Rinde die Verbindung $C_{10}H_{13}NO_3$ isolirt, welche gleichzeitig basischen und sauren Charakter besitzt. Dieselbe bildet Nadeln vom Schmp. 257°, welche in Wasser und Alkohol schwer, in den meisten anderen Mitteln fast unlöslich sind. Der Körper liefert ein Chlorhydrat, $C_{10}H_{13}NO_3 . HCl$, und ein violettes, krystallisirtes Kupfersalz, $(C_{10}H_{12}NO_3)_2Cu$. Mit Brom entsteht die Verbindung $C_{10}H_{11}Br_2NO_3$. — Der erhaltene Körper zeigt grosse Aehnlichkeit in seinem Verhalten mit dem Tyrosin und ist als Methyltyrosin, $C_9H_{10}(CH_3)NO_3$, zu betrachten. Ein solcher ist bereits von E. Ruge in einem amerikanischen Ratanhiaextract aufgefunden und »Ratanhin« benannt worden. Ferner hat Gintl aus Ferreia spectabilis eine Verbindung, das »Angelin«, isolirt, welches er mit dem Ratanhin für identisch hielt. Verf. hat nun dies Angelin nochmals bereitet und es mit dem von ihm aus der Geoffroyarinde isolirten Körper identisch befunden. Da es ihm ausserdem gelungen ist, ebendieselbe Verbindung in der Rinde von Andira anthelmintica nachzuweisen, so schlägt er vor, die Bezeichnungen Geoffroyin (identisch mit Surinamin), Ratanhin, Angelin fallen zu lassen und den Namen »Andirin« dafür einzuführen. Freund.

Ueber die Theeröl-Seifenlösungen in ihrer Anwendung zur Desinfection, insbesondere über das Lysol, von C. Engler und E. Dieckhoff (*Arch. d. Pharm.* 230, 561—589). Die Abhandlung zerfällt in drei gesonderte Theile, in deren erstem die Geschichte der verschiedenen Theerölseifenpräparate enthalten ist, welche als Lysol,

Creolin, Solveol etc. im Handel vorkommen. Der zweite Theil handelt über die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe des Petroleums in wässrigen Lösungen fettsaurer Salze, während im dritten Kapitel die Versuche beschrieben werden, welche die Löslichkeit der Phenole, der Benzolkohlenwasserstoffe und des Terpentinöls in Seifen zum Gegenstand haben.

Freund.

Studium über die Guttapercha, von O. Osterle (*Arch. d. Pharm.* 230, 641—670). Die Ergebnisse der chemischen Untersuchung der Guttapercha werden von dem Verf. in folgenden Sätzen zusammengestellt: Die Guttapercha besteht aus den wohlcharakterisirten Körpern Gutta, Alban und Fluavil, daneben enthält sie Guttan, einen sehr unbeständigen, in seinen physikalischen Eigenschaften der Gutta ähnlichen Körper. Ferner enthält die Rohguttapercha des Handels Gerbstoffe, Salze und zuckerähnliche Substanzen. Flüchtiges Oel und Pflanzensäuren konnten nicht nachgewiesen werden. — Die Gutta ist ein rein weisser, amorpher Kohlenwasserstoff von der Formel $(C_{10}H_{16})_n$ und jedenfalls hohem Moleculargewicht. Sie ist nicht so unbeständig wie das Guttan, schmilzt bei 53° und bindet Brom unter Bromwasserstoffentwicklung. Durch Luft und Licht wird die reine Gutta nach einiger Zeit verändert, indem sie gelb, zerreiblich, teilweise löslich in Alkohol und Kalilauge und zum Theil in Benzol löslich wird. Bei Abschluss von Licht und Luft hält sich die reine Gutta monatelang unverändert. Bezüglich des Albans ist festgestellt, dass ihm die Formel $C_{40}H_{64}O_2$ zukommt und der Schmelzpunkt bei 195° liegt. Mit alkoholischem Kali auf 150° erhitzt, gelangt man vom Alban zu einem Kohlenwasserstoff, dem Alben. — Das Fluavil ist gelb, amorph, besitzt die Formel $(C_{10}H_{16}O)_n$ und schmilzt zwischen 82—85°. Gutta, Alban und Fluavil, aus der von Payena Leerii gesammelten Guttapercha dargestellt, unterscheiden sich in keiner Weise von den aus der Handelswaare dargestellten Körpern. Der Verf. stellt ferner Betrachtungen über den Wert der einzelnen Bestandtheile der Guttapercha für die Handelswaare an.

Freund.

Ein Beitrag zur Kenntniss der Chebulinsäure, von W. Adolphi (*Arch. d. Pharm.* 230, 684—705). Verf. hat nach den Angaben von Fridolin Chebulinsäure dargestellt und bestätigt die von letzterem aufgestellte Formel $C_{28}H_{24}O_{19} + H_2O$. Die Säure ist optisch activ und zwar nimmt die Drehung beim Stehen der Lösung zu; am siebenten Tage betrug sie $\alpha_D = 66.94$. Durch die Analyse der amorphen Salze wurde die Monobasicität der Säure dargethan. Mittels Benzoylchlorid und Natronlauge gewann Verf. ein Tetrabenzoylderivat $C_{28}H_{20}(C_7H_5O)_4O_{19}$; ferner wurde eine amorphe Phenylhydrazinverbindung erhalten.

Freund.

Ueber einige Säuren der Pyrazolreihe, von L. Balbiano u. O. Severini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1893, I. Sem. 3—8).

Von den beiden aus Phenyldimethylpyrazol entstehenden Phenylmethylpyrazolcarbonsäuren (*diese Berichte* 25, Ref. 943) geht diejenige vom Schmp. 191.5—192.5° beim Erhitzen auf 230—250° in das von Claisen und Roosen (*diese Berichte* 24, 1888) dargestellte 1-Phenyl-3-methylpyrazol (Schmp. 37°, Sdp. 254—255°) über. Da das zu Grunde liegende Phenyldimethylpyrazol seiner Entstehung nach beide Methylgruppen in benachbarter Stellung enthält, so ist die oben genannte Säure die 1-Phenyl-3-methyl-4-pyrazolcarbonsäure, und die bei 133.5°—134.5° schmelzende Säure enthält Methyl- und Carboxylgruppe in umgekehrter Anordnung. Da die durch Oxydation des 1-Phenyl-3, 4-dimethylpyrazols entstehende Dicarbonsäure vom Schmp. 200.5° die beiden Carboxylgruppen in 3, 4-Stellung enthalten muss, folgt für die aus Phenyl-methyläthylpyrazol entstehende Dicarbonsäure vom Schmp. 231.5°, dass in ihr die beiden Carboxylgruppen in der 4, 5-Stellung sich befinden. Damit sind, mit der schon länger bekannten 1-Phenyl-3, 5-pyrazoldicarbonsäure, die drei möglichen Phenylpyrazoldicarbonsäuren, welche die Carboxylgruppen im Pyrazolkern enthalten, ihrer Constitution nach bekannt. Wird 1-Phenyl-4, 5-pyrazoldicarbonsäure mit Brom behandelt, so erfolgt, wie bereits mitgetheilt (a. a O.) keine Reaction; lässt man aber einen Ueberschuss von Brom bei Gegenwart von Alkali auf die Säure einwirken, so entsteht eine dibromirte Säure, welche in kleinen, gelblichen Nadeln krystallisirt und bei 197—199° unter Zersetzung schmilzt. Beim Erhitzen auf 240 bis 250° geht die Säure in ein bei 74° schmelzendes Dibromphenylpyrazol über, welches wahrscheinlich ein Bromatom an Stelle des 3-Wasserstoffes im Pyrazolkern enthält. Foerster.

Ueber die Hydrirung der substituirten 1-Phenylpyrazole, von G. Marchetti (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1893, I. Sem. 44 bis 48). Bei der Hydrirung mittels Natrium und Alkohol verhält sich das 1-Phenyl-3, 4-dimethylpyrazol sowohl ähnlich dem 1-Phenyl-4-methyl-5-äthylpyrazol (*diese Berichte* 25, Ref. 163), indem ausser dem Pyrazolin Dimethyltrimethylenphenyldiamin entsteht, als auch ähnlich dem 1-Phenyl-3, 5-Dimethylpyrazol, indem ein Tetrahydrophenyldimethylpyrazol gebildet wird und gleichzeitig eine Spaltung in Dimethylpyrazol und Benzol erfolgt (*diese Berichte* 25, Ref. 430). Die Reactionen wurden nur soweit verfolgt, dass das Vorhandensein der genannten Reactionsproducte erwiesen wurde, ohne dass dieselben isolirt wurden. Bei der Hydrirung von 1-Phenylpyrazol entsteht Trimethylenphenylendiamin; eine Spaltung in Pyrazol und Benzol konnte nicht beobachtet werden. Triphenylpyrazol giebt bei der Hydrirung nur das entsprechende Pyrazolin (vergl. Knorr, *diese Berichte* 21, 1209). Foerster.

Physiologische Chemie.

Einfluss des Pilocarpins und Phloridzins auf die Bildung des Zuckers in der Milch, von Cornevin (*Compt. rend.* 116, 263 bis 264). Bei Milchkühen wurde nach Injection von Pilocarpinchlorhydrat (0.25 g pro Tag) eine Vermehrung des Zuckers in der Milch (um 0.65—1 g nach einmaliger, bis zu 4.6—5.5 g pro Liter Milch nach 4 maliger Injection) beobachtet, ohne dass Zucker im Harn auftrat. Dagegen wird durch Phloridzin neben einer sehr starken Steigerung des Zuckergehaltes in der Milch Glucosurie verursacht.

Gabriel.

Ammoniakgährung des Erdbodens, von A. Müntz und H. Coudon (*Compt. rend.* 116, 395—398). Die Wirkung des Ammoniaks im Erdboden wird meist sowohl chemischen Wirkungen als auch dem Einfluss von Mikroben zugeschrieben. Nach den Versuchen, welche Verf. mit sterilisirten Bodenarten angestellt haben, wird die Ammoniakbildung nur durch Mikroorganismen (und zwar sehr zahlreiche Arten) verursacht.

Gabriel.

Ueber die Zusammensetzung der zum Würzen benutzten Salze der Anwohner des Oubangui, von J. Dybowski und Demoussy (*Compt. rend.* 116, 398—400). Das durch Veraschen gewisser Gramineen, Polygonaceen und Aroïdeen gewonnene Salz, welches die Bonjos (Menschenfresser) benutzen, enthielt 67.98 KCl, 28.73 K_2SO_4, 1.17 K_2CO_3 und 1.65 Unlösliches; andere, ebenso aus Farrenkräutern und Aroïdeen hergestellte Salze enthielten: 64.26 [53.96] KCl, 29.28 [36.87] K_2SO_4, 4.26 [7.35] K_2CO_3 und 0.75 [1.25] Unlösliches. Das von den Muselmännern in Wadaï benutzte Kochsalz enthielt neben Chlornatrium 3.85 pCt. Na_2SO_4 u. 34.56 pCt. Unlösliches (Thon, eisenschüssigen Sand).

Gabriel.

Oxyhämatin, reducirtes Hämatin und Hämochromogen, von H. Bertin-Sans und J. Moitessier (*Compt. rend.* 116, 401—403). Wenn man Oxyhämatin bei Anwesenheit von Ammoniak oder Eiweissstoffen reducirt, so erhält man Hämochromogen, welches das »Spectrum des reducirten Hämatins« (Stookes) zeigt. Wird aber, wie Verf. finden, die Reduction des Oxyhämatins in alkalischer (nicht ammoniakalischer) Lösung vorgenommen, so entsteht kein Hämochromogen, sondern eine Verbindung, welche ein besonderes Spectrum zeigt, von den Verf. reducirtes Hämatin genannt wird und durch Ammoniak, Amine oder Eiweissstoffe in Hämochromogen übergeführt wird.

Gabriel.

Die genaue Bestimmung des Pepto-saccharificirungs-Vermögens der Organe wird von R. Lépine und Metroz (*Compt. rend.* 116, 419—421) durch Vergährung des entstandenen Zuckers

und Messung der dabei gebildeten Kohlensäure vorgenommen. (Vgl. diesen Band S. 98.) Gabriel.

Ueber die Basen des Leberthrans, ihren Ursprung und ihre therapeutische Wirkung, von J. Bouillot (*Compt. rend.* 116, 439—441). Der mikroskopischen Untersuchung zufolge finden sich die Basen des Leberthrans (Dihydrotoluidin, Asellin, Morrhuin etc.) in der Leber des Dorsches fertig gebildet vor. Das Pangaduin (wie der Verf. die Gesammtheit der im Leberthran vorhandenen Basen bezeichnet), wird empfohlen als Mittel bei allen Krankheiten, die auf verlangsamter Ernährung beruhen, wie Gicht, Rheumatismus etc. Gabriel.

Absorptionswirkung der Baumwolle auf verdünnte Sublimatlösungen, von Léo Vignon (*Compt. rend.* 116, 517—519). Gebleichte Baumwolle entzieht verdünnten Sublimat-Lösungen Quecksilber, während der Chlorgehalt der Lösung unverändert bleibt; die Faser scheint also das Sublimat in HgO und 2HCl zu dissociiren und das Oxyd auf sich zu fixiren; hiermit harmoniren ältere Beobachtungen des Verf. (1890, 1891), denen zufolge Baumwolle (und zwar besonders gebleichte Baumwolle wegen ihres Gehaltes an Oxycellulose) schwach sauren Charakter zeigt. Gabriel.

Ueber den Alkaloïdgehalt der Rinde von Strychnos Nux vomica und der Samen von Strychnos potatorum L. fil, von H. Beckurts (*Arch. d. Pharm.* 230, 549—552). In der Rinde von Strychnos Nux vomica wurde der Alkaloïdgehalt zu 1.6 pCt. ermittelt, wovon auf Strychnin nur eine geringe Menge entfällt, während die Hauptquantität aus Brucin besteht. In den Samen von Strychnos potatorum konnte Verf. weder Strychnin noch Brucin nachweisen. Freund.

Ueber den Sitz der Alkaloïde in Strychnossamen, von J. E. Gerock und J. J. Skippari (*Arch. d. Pharm.* 230, 555—560). Dünne Schnitte der Versuchsobjecte wurden mit einer Lösung von Quecksilberkaliumjodid macerirt, dann ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt, worauf die Alkaloïdsubstanz schwarz gefärbt wird. Auf diese Weise liess sich feststellen, dass die Alkaloïde ausschliesslich im Inhalt der Endospermzellen, nicht aber in deren Wänden gelagert sind. Ein Theil der Alkaloïde ist in dem Fett der Samen gelöst und kann mit Aether ausgezogen werden, während sich die grössere Menge in einer in Aether unlöslichen Form vorfindet. Freund.

Beiträge zur chemischen und pharmakognostischen Kenntniss der Cacaobohnen, von H. Beckurts und C. Hartwich (*Arch. d. Pharm.* 230, 589—608). Freund.

Ueber das spectroskopische Verhalten des Blutes nach Aufnahme von schädlichen Gasen und eine Methode, diese Ver-

änderungen für gerichtliche Zwecke objectiv zur Darstellung zu bringen, von G. Bider (*Arch. d. Pharm.* 230, 609—640). Verf. empfiehlt die Photographie als wesentliches Hülfsmittel, um die Veränderungen, welche das Spectrum des Blutes zeigt, wenn letzteres schädliche Gase aufgenommen hat, unter Ausschluss optischer Täuschungen zur Anschauung zu bringen. Untersucht wurden nach dieser Richtung folgende Gase: Leuchtgas, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Tellurwasserstoff, Arsenwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Stickoxyd, Stickoxydul, schweflige Säure, Cyan, Cyanwasserstoff, Amylnitrit und Kakodyloxyd.

Freund.

Analytische Chemie.

Einige Bemerkungen über die Untersuchung der seltenen Gadoliniterden, im Besonderen über die Aequivalentbestimmung dieser Erden durch Ueberführung von Oxyd in Sulfat, von G. Krüss (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 8, 44—55). Beim Studium der seltenen Erden ist neben der spectroskopischen Untersuchung die Aequivalentbestimmung das wichtigste Hülfsmittel, wenn man sich über den Werth einer Trennungsmethode oder über die Homogenität eines Präparates vergewissern will. Um das Aequivalent einer Erde zu ermitteln, ist es zweckmässiger, dieselbe, nachdem sie in der im Original genau angegebenen Weise sorgfältig gereinigt ist, in Sulfat zu verwandeln, als umgekehrt die Erde aus dem Sulfate darzustellen. Entgegen den Erfahrungen von Bailey (*diese Berichte* 21, Ref. 38) hat sich gezeigt, dass man stärker- wie schwächer-basische Erden vollkommen quantitativ in neutrale Sulfate verwandeln kann, wenn man das Abrauchen der überschüssig vorhandenen Schwefelsäure vorsichtigt in der Art ausführt, dass man die Temperatur der Porcellantiegel, in welchen die zu untersuchende Erde mit Schwefelsäure behandelt wurde, zunächst auf 200—220° erhält und dann allmählich über 290° hinaus bis auf etwa 350° erhitzt. Auf welche Weise es gelingt, die genannten Temperaturgrenzen richtig innezuhalten, wird genau beschrieben. Die erhaltenen Erdsulfate sind neutral, sie sind sowohl frei von ungebundener Schwefelsäure wie von basischen Sulfaten. Erst über dem Schmelzpunkt des Antimons tritt allmählich Zersetzung der neutralen Sulfate ein. Anhangsweise enthält die Arbeit noch eine sehr übersichtliche Zusammenstellung der bisher bei der Trennung der seltenen Erden zumeist angewandten Methoden.

Foerster.

Elektrolyse von Lösungen seltener Erden. I., von G. Krüss (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 60—62). Wird die möglichst neutrale

Lösung des Chlorids einer Erde der Elektrolyse unterworfen, so entweichen die Spaltungsproducte der Salzsäure, während gleichzeitig die Erde sich ausscheidet. Da hierbei die schwächer basischen Erden eher ausfallen müssen, als die stärker basischen, so schien es möglich, auf diese Weise ein Gemisch von Erden in seine nach der Basicität geordneten Bestandteile zu zerlegen. Dies gelang auch in der That. Zur Ausführung des Versuches verfährt man in der Weise, dass man sich eines Cylinders aus Kupferdrahtnetz als Kathode und der Kohle eines Bunsenelementes als Anode bediente; dabei setzte sich das durch den Strom abgeschiedene Hydroxyd als dichter, schwerer Niederschlag ab. Die Wirkungsweise dieses Verfahrens wurde an dem Verhalten eines Yttererdepräparates bei fractionirter Elektrolyse erprobt.

Foerster.

Einwirkung von Kohle auf Salzlösungen seltener Erden, von K. Hofmann und G. Krüss (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 89—91). Da poröse Kohle aus Salzlösungen schwach basischer Oxyde einen Theil derselben als Hydroxyde auf sich niederschlägt, während freie Säure abgespalten wird, kann sie zur Abscheidung der am schwächsten basischen Oxyde aus einem Gemisch von gelösten Salzen seltener Erden verwendet werden. Man verfährt in der Weise, dass man die von Salzsäure möglichst befreite Lösung des Erdchlorids mit Ammoniak versetzt, bis beim Erwärmen ein geringer, bleibender Niederschlag entsteht, welcher abfiltrirt wird. Zur Lösung fügt man nun auf 1 g Erde etwa 4 g aschefreie Zuckerkohle und erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade. Da die Menge des gefällten Hydroxydes stets nur gering ist, so eignet sich diese Methode besonders gut dazu, kleine Mengen schwächer basischer Oxyde aus einer Erde abzuscheiden oder eine anscheinend homogene Erdfraction auf ihre Einheitlichkeit zu prüfen.

Foerster.

Verhalten der Gadoliniterden gegen Kaliumchromat, von G. Krüss und A. Loose (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 92—107). Setzt man zu der neutralen, salpetersauren Lösung eines Yttererdepräparates, welches etwa gleichmässig sowohl die schwächer basischen Erbinerden, als auch die stärker basischen Didymoxyde enthält, in der Kälte neutrale Kaliumchromatlösung, so entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag, welcher im Wesentlichen aus den Chromaten der Didymerden besteht. Filtrirt man darauf ab und erwärmt die Lösung, so nimmt sie die Farbe derjenigen des sauren chromsauren Kalis an, und es scheiden sich basische Erbiumverbindungen aus, denen erheblich grössere Mengen von Yttererde beigemengt sind, als den in der Kälte gefällten Didymchromaten. Das Kaliumchromat ist also ein ganz eigenartig wirkendes Fällungsmittel für seltene Erden, da es durch seine Anwendung gelingt, wenn man abwechselnd in der Kälte und in der Wärme fractionirt fällt, auf der einen Seite die

stärkeren, auf der anderen die schwächeren Basen eines Oxydgemisches abzusondern und so dasselbe gleichzeitig von zwei Seiten anzugreifen. Zur Herstellung des Didymoxyds aus einer Erdnitratlösung eignet sich Kaliumchromat sehr gut; ist nicht zu wenig von dem Oxyd vorhanden, so erhält man schon bei der ersten Fällung in der Kälte ein verhältnissmässig recht reines Didymoxyd; sind die ursprünglich vorhandenen Didymmengen geringer, so muss die Fällung mehrfach wiederholt werden. Foerster.

Verhalten der Gadoliniterden gegen Anilin und gegen salzsaures Anilin, von K. Krüss (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 108 bis 114). Die fractionirte Ausfällung der schwächer basischen Erden aus neutraler, verdünnt alkoholischer Lösung der Erdchloride mit Hülfe von alkoholischem Anilin (vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 700) geschieht vortheilhafter nicht in der Kälte, sondern bei etwa 90°; alsdann fallen die abgeschiedenen Hydroxyde in leicht filtrirbaren Flocken aus. Man wählt die Menge an Anilin stets so, dass sie mehr als hinreichend ist, alle Salzsäure zu binden; auch durch einen grossen Ueberschuss an Anilin konnte niemals mehr als ein Drittel der vorhandenen Oxyde gefällt werden. Die ganze Einwirkung des Anilins ist die, dass zwischen dem Hydroxyd und salzsaurem Anilin einerseits und Anilin und Erdchlorid anderseits sich ein Gleichgewichtszustand herstellt; die Menge und Art der ausgeschiedenen Hydroxyde hängt demnach nicht nur von ihrer Basicität, sondern auch von der Menge ab, welche von ihnen ursprünglich vorhanden ist. Da die Reaction des Anilins auf das Zustandekommen des genannten Gleichgewichtszustandes zurückzuführen ist, kann man auch frisch gefällte Hydroxyde von Erden theilweise in salzsaurem Anilin lösen, und darin hat man ein in mancher Hinsicht der auf der Anwendung freien Anilins beruhenden Methode vorzuziehendes Verfahren zur Trennung der seltenen Erden. Man arbeitet zweckmässig in der Weise, dass man in der Erdchloridlösung freie Salzsäure belässt und nun etwa die gleiche Gewichtsmenge an Anilin zur Lösung hinzusetzt, als in dieser sich Gramme der Erden befinden; hat sich das Anilin gelöst, so kann man durch entsprechenden Ammoniakzusatz die gewünschte Menge an Erdhydroxyden ausfällen; nach $1\frac{1}{2}$stündigem Erhitzen des Ganzen auf 80° filtrirt man die erhaltene Fraction ab. Durch Hinzufügen von Ammoniak fällt man zunächst die am schwächsten basischen Oxyde aus; setzt man nun zum Filtrat verhältnissmässig viel Ammoniak hinzu, so enthält der kleinere in Lösung noch verbleibende Antheil der Erden die am stärksten basischen Bestandtheile des ursprünglichen Gemisches. Eine nach diesem Verfahren durchgeführte Fractionirung hat sich den bisher zur Trennung und Isolirung der seltenen Erden angewandten Methoden überlegen gezeigt. Foerster.

Ueber die Anwendung des Natriumsuperoxydes zur Analyse von W. Hempel (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 8, 193—194). Das seit einiger Zeit in grosser Reinheit in den Handel kommende Natriumsuperoxyd ist in der Analyse vielfach zumal in der Glühhitze sehr vortheilhaft anwendbar. Es oxydirt Chrom- und Manganoxyd oder Wolfram fast augenblicklich zu den betreffenden Säuren, gestattet, Titaneisen rasch aufzuschliessen, und ermöglicht, mit der Hälfte seines Gewichtes an Soda gemengt, in wenigen Minuten die Oxydation schwefelhaltiger Mineralien. Foerster.

Bemerkungen zu den Abhandlungen des Hrn. F. Rüdorff, quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse betreffend, von A. Classen (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 211—219). Ohne im Einzelnen die Rüdorff'schen Vorschriften zur Elektrolyse (*diese Berichte* 25, Ref. 595), näher zu besprechen, beschränkt sich Verf. darauf, zu betonen, dass es bei Ausführung elektrolytischer Operationen unerlässlich sei, dass man sich genau über Stärke, Spannung und Dichte des anzuwendenden Stromes vergewissert. Auch ist die Anwendung von Akkumulatoren derjenigen der Meidinger'schen Elemente nach den Erfahrungen des Verf. vorzuziehen. Antwort auf Hrn. Classen's Bemerkungen von Rüdorff (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 370). Foerster.

Ueber einen neuen Glühofen für sehr hohe Temperaturen, von R. Lorenz (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 220—224). Der im Original in zwei Abbildungen vorgeführte Glühofen ist nach Art des Glaser'schen Verbrennungsofens gebaut und gestattet, in sehr kurzer Zeit Porcellanrohre auf Weissgluth zu erhitzen. Dabei ist die Temperatur in der verschiedensten und feinsten Weise regulirbar. In Bezug auf Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Foerster.

Bestimmung des Eisens im Brunnenwasser auf colorimetrischem Wege und Verwendung der Gerbsäure zu diesem Zweck, von F. Gerhard (*Arch. d. Pharm.* 230, 705—710). Inbetreff der Einzelheiten der empfohlenen Methode sei auf das Original verwiesen. Freund.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, 1. März 1893.

Instrumente. Fr. Frh. von Lupin in München. Flüssigkeits-Thermometer. (D. P. 66445 vom 18. Februar 1892, Kl. 42.) An mit Alkohol gefüllten Minimumthermometern macht sich häufig der Uebelstand bemerkbar, dass vom Fadenende Flüssigkeit abdunstet und sich am Rohrende condensirt, sodass die Angaben des Thermometers unrichtig werden. Dies lässt sich vermeiden, wenn man Schwefelsäure von 36—40 pCt. Monohydratgehalt oder Chlorcalciumlösung mit ca. 15 pCt. Gehalt zur Füllung benutzt. Diese Flüssigkeiten lassen bei den in Betracht kommenden Temperaturen kein Wasser abdunsten und gefrieren erst unter 80° C.

Metalle. C. Höpfner in Giessen. Zugutemachung kupferhaltiger Laugen, (D. P. 66096 vom 2. Juli 1890, Kl. 40.) Die Lauge wird, falls das Kupfer als Sulfat darin enthalten ist, mit einer äquivalenten Menge Alkalichlorid oder falls sie überschüssiges Alkalichlorid enthält, mit einer dem letzteren äquivalenten Menge Kupfersulfat versetzt und sodann metallisches Kupfer, Kupferoxydul oder Kupferoxydulcarbonat zugefügt, wodurch etwa vorhandenes Silber als Metall, das Kupfer dagegen als Chlorür niedergeschlagen wird. Die hinterbleibende Lösung kann sodann auf das in ihr enthaltene Alkalisulfat weiter verarbeitet werden.

A. Pertsch in Frankfurt a/M. Elektrolytische Gewinnung von Zink, Eisen, Blei, Kupfer unter Zusatz von Oxalat. (D. P. 66185 vom 20. März 1892, Kl. 40.) Die die Haloïdverbindungen der genannten Metalle enthaltende Lösung, welche der Elektrolyse unterworfen werden soll, wird mit dem oxalsauren Salz des auszuscheidenden Metalles versetzt.

W. L. Brockway in New-York, City (V. St. A.). Verfahren zum Entzinnen von Weissblech. (D. P. 66350 vom 13. Mai 1891, Kl. 40.) Die zu entzinnenden Eisen- und Stahlgegenstände werden in einer Heizkammer unter Luftabschluss bis zur Rothgluth erhitzt, wodurch die Adhäsion zwischen dem Zinn und dem Grundmetall aufgehoben und eine vollkommene Trennung ohne Anwendung mechanischer Mittel erreicht wird.

J. B. Hasenclever & Söhne in Remscheid. Darstellung von Metallen und Metalloïden, insbesondere der Metalle der Alkalien, alkalischen Erden und Erden. (D. P. 65921 vom 11. Januar 1891, Kl. 40.) Das Erz, welches das Metall oder Metalloïd enthält, wird in Gegenwart eines Reductionsmittels (Kohle, Zink u. s. w.), welches die mit dem Metall bezw. Metalloïd verbundenen Stoffe aufnehmen oder entfernen soll, in einem geeigneten Raum der Einwirkung von Wärme und von Reibungselektricität (erzeugt durch Influenzmaschine, Reibungsmaschine u. dergl.) oder Inductionselektricität (erzeugt durch einen Ruhmkorff'schen Funkeninductor oder dergl.) ausgesetzt. Um beim Entstehen eines Vacuums in dem Reductionsraum ein Eindringen von atmosphärischer Luft zu verhindern, steht der Ofen mit einem Cylinder in Verbindung, welcher mit glühendem Koks angefüllt ist.

E. Placet und J. Bonnet in Paris. Elektrolytische Gewinnung von Chrom. (D. P. 66099 vom 5. December 1890, Kl. 40.) Man löst ein Chromsalz in soviel Wasser auf, dass dieses etwa zum fünften Theil gesättigt ist, fügt sodann das abzuscheidende Metall chemisch nicht beeinflussende Stoffe, z. B. Alkali- oder Erdalkalisulfate oder Chloride, allein oder in Verbindung mit organischen Stoffen, z. B. Gummi oder Dextrin, bis zur Sättigung hinzu und elektrolysirt dieses Gemisch in kaltem oder warmen Zustande. Dabei muss der Chromsalzgehalt des Bades möglichst constant gehalten werden.

M. Krieg in Magdeburg. Verfahren zur Gewinnung von metallisch reinem Wolfram unter theilweiser Benutzung des durch Patent 40354[1]) geschützten Verfahrens. (D. P. 66177 vom 27. Septbr. 1891, Kl. 40.) Das Verfahren besteht darin, Chlorverbindungen des Wolframs herzustellen, diese zu zerlegen, in Wolframsäure überzuführen und diese letztere sodann in geeigneter Weise zu metallischem Wolfram zu reduciren. Aus Wolframmineralien und Retortenkoks werden nach dem Verfahren des Patentes 40354 Bogenlichtelektroden hergestellt, und durch dieselben unter gleichzeitiger Einwirkung von Chlorgas ein starker elektrischer Strom geführt. Hierdurch werden salzsaure Wolframverbindungen gewonnen, die sodann mit kochender conc. Salzsäure behandelt werden. Hierbei erhält man schliesslich in Salzsäure unlösliches Wolframsäureanhydrid, welches durch Auswaschen gereinigt, sodann getrocknet und wiederum mit Kohlenpulver zu Elektroden geformt wird. Diese werden in einem luftdicht verschlossenen Gefässe mit hochgespannter Elektricität behandelt, wobei metallisches Wolfram erhalten wird.

---

[1]) Diese Berichte 21. 3. 106.

Soda. A. Kind in Mailand. Verfahren zur Darstellung von Krystallsoda in kleinen Krystallen. (D. P. 66327 vom 12. Mai 1891, Kl. 75.) Man mischt 100 Th. Ammoniaksoda in Form eines feinen Pulvers allmählich und unter fortwährendem Rühren mit ca. 70 Th. Wasser von 80—90° C. und bearbeitet mechanisch die erhaltene teigige Masse so lange, bis alles Wasser gebunden ist. Ein schäumendes Waschpräparat erhält man, indem man dem Wasser vor dem Mischen eine beliebige Menge Seife zusetzt.

Plastische Massen u. dergl. H. Koller in Wien. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse als Ersatzmittel für Celluloïd. (D. P. 66055 vom 29. März 1892, Kl. 39.) Möglichst dickflüssiges stark concentrirtes Collodium, welches man durch Eintragen von Nitrocellulose in Aetheralkohol, Methyläther, Essigäther, Aceton oder Mischungen dieser Stoffe bis zur vollständigen Sättigung des Lösungsmittels erzeugt, mischt man in einem Autoclaven mit einer breiartigen Masse aus nitrirter Wolle oder nitrirtem Papier, welches mit Terpentinöl getränkt ist, in welchem Schwefel, Ricinusöl und Harz oder Terpentinharz, Schellack, Colophonium, Mastix, Canadabalsam, Copalharz gelöst sind. Die erhaltene Mischung erhitzt man im Autoclaven vorsichtig auf 100—150° C., wobei gleichzeitig durch eine Druckpumpe die Spannung auf 12 Atmosphären gebracht wird. Das hierbei sich bildende völlig durchsichtige gallertförmige Gemisch formt man, z. B. zu dünnen Platten, welche als Träger der lichtempfindlichen Emulsionsschicht für photographische Zwecke verwendet werden, oder durch Pressen durch faconirte Querschnitte zu Schläuchen oder Riemen.

G. Hagemann in Ludwigshafen a. Rh. Korkähnliche Masse und Verfahren zu ihrer Herstellung. (D. P. 66240 vom 2. Februar 1892, Kl. 39.) Zerkleinerter Kork wird mit einer Lösung von nitrirter Cellulose (Schiessbaumwolle) in Aether und Alkohol getränkt und in den zur Formgebung benutzten Formen unter Druck so lange gelassen, bis ein grosser Theil des Lösungsmittels verdunstet ist und beim Oeffnen der Form die Masse ihre Form behält, bei kleineren Gegenständen 4—6 Tage. Die Formen sind, um die Verdunstung zu erleichtern, durchlocht und mit Drahtgewebe ausgekleidet. Das Product, der »Suberit« dient als Ersatz für Kork, z. B. zu Flaschenstopfen und zu Platten für Isolirungszwecke.

E. de Soye in Paris. Verfahren, Gelatine oder andere plastische Stoffe mit Metallüberzügen zu versehen. (D. P. 66299 vom 2. Februar 1892, Kl. 39.) Man überzieht eine Platte von Glas oder Marmor, welche auch mit vertieften oder erhabenen Mustern versehen sein kann, auf bekannte Weise mit einem Metallüberzug, übergiesst diesen mit Gelatine und trennt nach vollständiger Austrock-

nung letztere von der Unterlage los, wobei das Metall auf der Gelatine haften bleibt. Mit Gold theilweise oder ganz überzogene Gelatineblätter sollen in der Photographie, in der Bilder- und Luxuspapierfabrikation verwandt werden.

M. von Kalkstein in Heidelberg. Verfahren zur Herstellung von Masse für Tintenlöscher, sowie für Schreib- und Tintenlösch-Unterlagen. (D. P. 65533 vom 13. Mai 1892, Kl. 70.) Zur Herstellung dieses Tintenlöschapparates bezw. der Schreiblösch-Unterlage dient eine gussfähige poröse Mineralmasse, welche wie folgt erhalten wird: 1 Gewichtstheil Kieselsäure, 1 Gewichtstheil kohlensaure Magnesia, 1 Gewichtstheil schwefelsaurer Kalk werden zusammen zu einem feinen Pulver gemahlen und gehen durch ein Sieb von 5000 Maschen auf das Quadratcentimeter. Das so gewonnene staubfreie Pulver wird mit $1^1/_4$ Gewichtstheil Wasser zu einer Paste angerührt und durchgeknetet und dann während mehrerer Stunden auf ungefähr 140° erhitzt. Alsdann wird es in heissem Zustande wiederum gemahlen und entweder so belassen oder mir irgend einem passenden Theerfarbstoff bezw. einer Erd- oder Metallfarbe gefärbt. Drei Gewichtstheile des auf diese Weise erhaltenen Pulvers werden zur Herstellung der Löschwiege mit $1^1/_6$ Gewichtstheil 25° warmen Wassers angerührt und in Metallformen gegossen. Das Gussstück wird nach der Erhärtung aus der Form genommen, mit einem in Wasser getauchten Schwamm gewaschen und in einen Ofen gebracht, in welchem ein Luftstrom von ungefähr 80° etwa 4 Stunden über dasselbe hinweggeleitet wird, in welcher Zeit die Trocknung vollzogen ist.

Farben, Lacke, Klebmittel. J. Castañeda in Mexico. Trennung der Druckerschwärze von der zum Abwischen gravirter Platten benutzten Gaze, zum Zweck der Wiederverwendung beider. (D. P. 66214 vom 23. März 1892, Kl. 15.) Die Gaze wird wiederholt mit Naphta ausgezogen, die erhaltene Fettlösung von der sich zu Boden setzenden Druckerschwärze getrennt und letztere durch Ersatz des Oeles, welches ihr bei der Extraction entzogen ist, wieder gebrauchsfähig gemacht, während die Naphta aus der Fettlösung durch Destillation zurückgewonnen wird.

B. B. Goldsmith in New-York (V. St. A.). Verfahren zum Lackiren von Holzgegenständen. (D. P. 66199 vom 11. November 1891, Kl. 22.) Ein äusserst feiner Glanz unter Erhaltung der natürlichen Farbe und des Kornes des Holzes wird dadurch erzielt, dass die Holzfläche mit einer Schicht von Pyroxylin oder einer Mischung von Pyroxylin mit Harz oder Harzen überzogen wird, ehe die gewöhnliche Harzlackschicht, welche den Glanz hervorbringen soll, aufgetragen wird. Auf die Harzlackschicht kann dann noch eine

Pyroxylinlackschicht kommen, um die erstere vor den zersetzenden Einflüssen der Luft zu schützen.

E. Rauppach und L. Bergel in Lauchtel (Mähren). Verfahren zum Leimen mittels Caseïnleims. (D. P. 66202 vom 12. Januar 1892, Kl. 22.) Die zu leimenden Flächen werden mit ammoniakalischem Caseïnleim (erhalten durch Vermischen von reinem Caseïn mit Ammoniak und Erwärmen des Gemisches) bestrichen und getrocknet, hierauf mit Kalkmilch überstrichen, und sodann aneinander gepresst. In der Fuge verbindet sich das Calciumoxyd der Kalkmilch mit dem Caseïn unter gleichzeitigem Freiwerden des Ammoniaks. Das entstandene Calciumcaseat bindet die Flächen ungemein schnell und fest aneinander.

Medicamente. W. Kirchmann in Ottensen. Verfahren zur Herstellung von Pastillen aus stark reizenden Medicamenten. (D. P. 66244 vom 13. Februar 1892, Kl. 30.) Die Medicamente werden warm mit Gelatine zu einer Milch (Emulsion) verrieben, die erkaltete, steif gewordene Gelatine-Emulsion mit einem Pastillen- (Plätzchen-) stecher dosirt und dann mit elastischer Gelatine überzogen, die von Arzneistoffen frei ist. Eine solche Pastille ist geruchlos und zerfliesst im Magen, ohne die Wände desselben zu reizen, langsam als Milch.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Insekten-Vertilgungsmittel. (D. P. 66180 vom 9. Februar 1892, Kl. 45.) Als sehr geeignetes Mittel zur Vertilgung der Nonnenraupe und anderer Insekten haben sich die wasserlöslichen Salze des Dinitro-*o*-kresols erwiesen. Dieselben sind für die Pflanzen absolut unschädlich, während Raupen und sonstiges Ungeziefer schon durch eine wässerige Lösung von 1:300 innerhalb 24 Stunden getödtet werden. Bei der Anwendung wird die wässerige Lösung in der oben angegebenen Verdünnung auf die von den Insekten angegriffenen Bäume und Sträucher gespritzt.

Farbstoffe. Dahl & Comp. in Barmen. Verfahren zur Darstellung eines blauschwarzen substantiven Trisazofarbstoffs aus Amidobenzolazo-naphtylamin und Naphtylendiaminsulfosäure. (D. P. 65834 vom 27. März 1892, Kl. 22.) Aus der α-Naphtylamindisulfosäure II des Patentes 41957 [1]) lässt sich eine Naphtylendiaminsulfosäure ($\alpha_1 : \beta_3 : \alpha_2$) darstellen, welche mit gewissen Tetrazoverbindungen werthvolle Farbstoffe liefert. Als besonders hervorragend hat sich die Combination erwiesen, welche durch Einwirkung der Tetrazoverbindung des *p*-Amidobenzolazo-α-naphtylamins auf obige Naphtylendiaminsulfosäure entsteht. Dieser Farbstoff färbt Baumwolle tief blauschwarz an; durch Weiterdiazotiren

[1]) Diese Berichte 21, 3, 119.

auf der Faser und darauffolgende Combination mit *m*-Phenylendiamin erhält man ein tiefes Reinschwarz.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Isochinolin. (D. P. 65947 vom 18. März 1892, Kl. 22.) Das Lacton der Phenylglycerincarbonsäure (diese Berichte 15, S. 1493) verwandelt sich beim Erhitzen für sich auf 200—220° oder mit concentrirter Schwefelsäure in das Lacton der *o*-Phenyl-*a*-oxyacrylsäure. Wird diese Verbindung mit 10 Theilen Ammoniak (25 pCt.) auf 100—150° erhitzt, so scheidet sich nach dem Erkalten das Ammonsalz der Isocarbostyrilcarbonsäure ab. Dieselbe liefert beim Destilliren mit der 20- bis 30fachen Menge Zinkstaub unter Abspaltung von Kohlensäure Isochinolin.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Aethern der *m*-Oxy-*p*-dialkylamidobenzophenone. (D. P. 65952 vom 29. März 1892, Kl. 22.) Die aus den metasubstituirten Benzaldehyden erhältlichen Triphenylmethanfarbstoffe lassen sich auch in der Weise darstellen, dass man von metasubstituirten Benzophenonen ausgeht. Man stellt zu diesem Zweck zunächst das Anilid der Methoxyl- oder Benzyl-*m*-oxybenzoësäure dar, verwandelt dieselben durch Behandeln mit Phosphoroxychlorid und einer tertiären Base in farbstoffartige Condensationsproducte, welche durch Erhitzen mit verdünnten Säuren sich in Anilin und die betreffenden Benzophenone spalten. Es sind auf diese Weise dargestellt worden: *m*-Methoxy-*p*-dimethylamidobenzophenon; Schmp. 67°; *m*-Methoxy-*p*-diäthylamidobenzophenon; Schmp. 121°; *m*-Aethoxy-*p*-dimethylamidobenzophenon; Schmp. 90°; *m*-Aethoxy-*p*-diäthylamidobenzophenon; Schmp. 104°; *m*-Benzyloxy-*p*-dimethylamidobenzophenon; Schmp. 86°.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines gelben basischen Farbstoffes der Acridinreihe. (D. P. 65985 vom 2. April 1892, Kl. 22.) Bei der Einwirkung von *m*-Nitranilin auf salzsaures *p*-Toluidin bei Gegenwart von Eisenchlorid entsteht ein gelber basischer Farbstoff, der das erste Homologe des Phosphins in der Gruppe des Diamidophenylacridins darstellt. Die freie Base ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Benzol, Alkohol und Aether mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Schmp. 230°. Das salpetersaure Salz ist in Wasser leicht löslich und färbt Wolle, Seide und tannirte Baumwolle röthlichgelb. Zur Darstellung des Farbstoffes werden 100 Theile salzsaures *p*-Toluidin, 30 Theile *p*-Toluidin und 10 Theile Eisenchlorür auf 190—200° erhitzt, worauf man 30 Theile *m*-Nitranilin einträgt. Die Schmelze wird wiederholt mit Salzsäure ausgekocht und mit Kochsalz und Chlorzink der Farbstoff gefällt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung blauvioletter, blaugrüner bis schwarzer, secundärer Disazofarbstoffe aus 1. 8-Dioxynaphtalinsulfosäuren. (D. P. 66021 vom 25. März 1891; II. Zusatz zum Patente 61707 [1]) vom 8. Oktober 1889, Kl. 22.) Ausser den in der Patentschrift 61707 genannten Amidosulfosäuren lassen sich in diesem Verfahren auch noch folgende Verbindungen in vorzüglicher Weise zur Darstellung von beizenfärbenden secundären Disazofarbstoffen benutzen: Xylidinmonosulfosäure, die α-Naphtylaminsulfosäuren der Patente 56563 [2]), 27346 [3]), 45776 [4]), die γ-Amidonaphtolmonosulfosäure und 1. 8-Amidonaphtol-3. 6-disulfosäure. Die Darstellung der Farbstoffe geschieht in der Weise, dass man diese Verbindungen mit α-Naphtylamin kuppelt, die entstandenen Amidoazoproducte weiter diazotirt und mit den 1. 8-Dioxynaphtalinsulfosäuren vereinigt. Die Farbstoffe erzeugen auf Wolle im sauren Bad, sowie auf chromgebeizter Wolle grünstichige, blaue bis schwarze Nuancen.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung einer β-Naphtylamin- und β-Naphtoldisulfosäure (C). (D. P. 65997 vom 13. Dezember 1890, Kl. 22.) Bei der Behandlung von 1. 5-Naphtalindisulfosäure mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure von 40° B. bei ca. 0° entsteht neben der α-Nitronaphtalindisulfosäure (1 . 4 . 8) eine β-Nitroverbindung, deren Natronsalz im Gegensatz zu dem der ersteren in Wasser schwer löslich ist und welche die Constitution ($NO_2 : SO_3H : SO_3H = 2:4:8$) besitzt. Durch Reduction entsteht daraus die entsprechende Amidodisulfosäure, welche durch die Schwerlöslichkeit ihrer Diazoverbindung, sowie durch die Unfähigkeit, sich mit Diazoverbindungen zu vereinigen, charakterisirt ist. Beim Erhitzen mit Wasser entsteht aus der Diazodisulfosäure glatt die β-Naphtoldisulfosäure (2:4:8), welche mit Diazosalzen besonders reine und echte Farbstoffe liefert.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Triphenyl- bezw. Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen. (D. P. 66072 vom 14. August 1891, III. Zusatz zum Patente 58483 [5]) vom 22. August 1890, Kl. 22). Das Verfahren des Hauptpatentes wird in der Weise abgeändert, dass man an Stelle von 1 Mol. alkylsubstituirter Amidobenzhydrole 2 Mol. auf je 1 Mol. einer aromatischen Sulfo- oder Carbonsäure einwirken lässt. Die Darstellung der Leukokörper geschieht in der Weise, dass man die nach dem Verfahren des Hauptpatents hergestellten Leuko-

[1]) Diese Berichte 25, 3, 488 und 702. [2]) Diese Berichte 24, 3, 682.
[3]) Diese Berichte 17, 3, 266. [4]) Diese Berichte 21, 3, 917.
[5]) Diese Berichte 52, 3, 356 und 24, 3, 873 und 926.

verbindungen in concentrirter Schwefelsäure bei 60—70° mit einem zweiten Molekül Hydrol zusammenbringt. Weniger vortheilhaft ist es, das Gemenge von 2 Mol. Hydrol und 1 Mol. der betr. Componenten in concentrirter Schwefelsäure auf 60—70° zu erwärmen. Bei der Oxydation zu den Farbstoffen werden hier 2 Mol. Bleisuperoxyd angewendet. Die Farbstoffe zeigen stark basische Eigenschaften und eignen sich vor allem zum Baumwolldruck, wobei schwarzblaue Nuancen erzeugt werden.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Rosanilinreihe. (D. P. 66125 vom 25. Februar 1892, Kl. 22.) Nach den Angaben der Patentschrift 30357[1]) kann man durch gemeinsame Oxydation von Methylanilin mit primären aromatischen Basen Rosanilinfarbstoffe erhalten. Bessere Resultate erhält man bei Anwendung von Chlormethyl und Anilin bezw. Toluidin. Man erhitzt zu diesem Zweck z. B. ein Gemisch von salzsaurem *o*-Toluidin, Toluidin, Chlormethyl, *o*-Nitrotoluol und Eisenchlorür in einem geschlossenen Gefäss auf 150°. Nach Beendigung der Reaction wird der Farbstoff nach dem Abblasen der unangegriffenen Oele mit Kochsalz gefällt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Alizarinbordeaux. (D. P. 66153 vom 21. Februar 1891; IV. Zusatz zum Patente 62018[2]) vom 12. Juni 1890, Kl. 22.) Bei der Oxydation von Alizarinbordeaux mit Braunstein und Schwefelsäure entstehen im Wesentlichen drei verschiedene Endproducte: das Alizarinpentacyanin, das Alizarinhexacyanin und das Alizarinhexaoxyanthrochinon. Ersteres bildet sich ausschliesslich, wenn die Oxydation bei nicht zu hoher Temperatur (bei ca. 25°) und mit einer nicht zu grossen Menge Braunstein ausgeführt wird. Bei weiterer Oxydation oder bei höherer Temperatur entstehen daraus zwei isomere Hexaoxyanthrachinone, das Alizarinhexacyanin und das Hexaoxyanthrachinon des Patents 64418[3]). Dieselben können mittels ihrer Hexaacetylverbindungen leicht getrennt werden, da diejenige des Hexacyanins in Aceton leicht löslich ist, die isomere Verbindung dagegen sich in diesem Mittel als fast unlöslich erweist. Die beiden Cyanine sind scharf durch die Absorptionsspectren ihrer Lösungen in concentrirter Schwefelsäure unterschieden. Bei der Oxydation des Alizarinbordeaux treten die sogen. Zwischenproducte auf, welche als Anthradichinone bezeichnet werden, da sie ausser der Doppelketongruppe des Anthrachinons noch eine wahre Chinongruppe enthalten. Diese Anthradichinone entstehen meist, wenn die Oxydation bei relativ niedriger Temperatur ausgeführt

[1]) Diese Berichte 18, 3, 8.
[2]) Diese Berichte 25, 3, 611 u. 612. [3]) Diese Berichte 25, 3, 886.

wird; sie zeigen alle Eigenschaften der wahren Chinone, vor allem die leichte Reducirbarkeit mittels schwefliger Säure, wobei die entsprechenden Hydrochinone, die Cyanine, entstehen. Das Chinon des Pentacyanins färbt Chrombeizen rothstichiger als das Chinon des Hexacyanins.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Ueberführung tetraalkylirter Rhodamine in höher alkylirte Farbstoffe. (D. P. 66238 vom 12. December 1891, Kl. 22.) Die als Rhodamine bezeichneten *m*-Amidophenolphtaleïne vermögen als Farbbasen durch die Einwirkung von Halogenalkylen in neue Farbstoffe überzugehen, welche als Anisoline bezeichnet werden. Dieselben besitzen einen blaueren Farbenton, stärker basischen Charakter und grössere Affinität zur Faser als die Ausgangsproducte. Sie können entweder als Ammoniumverbindungen oder als Ester der betreffenden Phtaleïne aufgefasst werden. Die Darstellung geschieht in der gebräuchlichen Weise, indem man die Rhodaminbasen in alkoholischer Lösung mit Methyl-, Aethyl-, Isoamyl-, Benzyl-, Methylen- und Aethylenchlorid bezw. den entsprechenden Brom- oder Jodverbindungen unter Druck auf eine Temperatur von über 100° erhitzt. Die Anisoline färben Bromwolle auch ohne Hülfe von Beizen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von *m*-Amidobenzaldehyd in wässriger saurer Lösung. (D. P. 66241 vom 5. Februar 1892, Kl. 22.) *m*-Nitrobenzaldehyd lässt sich in der Form seiner Bisulfitverbindung durch Behandeln mit Eisenvitriol und Schlemmkreide quantitativ zu *m*-Amidobenzaldehyd reduciren. Die Reactionsflüssigkeit wird in der in der Patentschrift 62950[1]) angegebenen Weise weiter verarbeitet und liefert dann beim Uebersättigen mit Alkali den als Anhydro-*m*-amidobenzaldehyd bezeichneten Körper.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfosäuren. (D. P. 66351 vom 7. Juni 1891; Zusatz zum Patente 65651[2]) vom 28. Februar 1891, Kl. 22.) Die aus 1 Molekül *p*-Nitranilin mit Amidonaphtoldisulfosäure H dargestellten Azofarbstoffe vermögen mit 1 Molekül der Tetrazoverbindungen der *p*-Diamine sogen. Zwischenproducte zu bilden, welche dann mit einem weiteren Molekül eines Phenols oder Amins bezw. deren Sulfo- und Carbonsäure werthvolle Farbstoffe liefern. Dieselben färben Wolle im sauren Bad, ungebeizte Baumwolle im salzhaltigen, neutralen oder schwach alkalischen Bad grün bis blauschwarz.

---

[1]) Diese Berichte 25, 3, 830. [2]) Diese Berichte 26, 3, 167.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe mit einem α-Naphtylaminrest in Mittelstellung aus Dioxynaphtalindisulfosäure. (D. P. 66371 vom 21. Mai 1889, Kl. 22.) Violett bis blauschwarz färbende Azofarbstoffe für Wolle bilden sich, wenn man die Diazoverbindungen, welche durch Paarung von Diazosulfosäuren mit α-Naphtylamin und nachfolgender Diazotirung entstehen, auf diejenige Dioxynaphtalindisulfosäure einwirken lässt, welche durch Verschmelzen der β-Naphtoltrisulfosäure des Patentes 22038[1]) mit Alkali erhalten wird. Die Combination mit α-Naphtylamin findet in salzsaurer, die zweite mit der Dioxynaphtalindisulfosäure in essigsaurer oder alkalischer Lösung statt. Die Nuancen der zahlreichen, auf diese Weise dargestellten Farbstoffe bewegen sich zwischen rothviolett und rein blau.

Organische Verbindungen, verschiedene. Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Piperazin. (D. P. 66461 vom 15. Juli 1892, Kl. 12.) Aethylenoxamid, $C_2H_4(NH)_2 . C_2O_2$, wird durch Einwirkung von Reductionsmitteln, wie Zinkstaub und Natronlauge oder metallischem Natrium, in Piperazin übergeführt. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2 . NH . OC \\ CH_2 . NH . OC \end{matrix} + H_8 = \begin{matrix} CH_2 . NH . H_2C \\ CH_2 . NH . H_2C \end{matrix} + 2H_2O.$$

Anilinöl-Fabrik A. Wülfing in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von o-Nitranilin. (D. P. 66060 vom 7. April 1892, Zusatz vom Patente 65212[2]) vom 30. Oktober 1891, Kl. 22.) Die Darstellung von o-Nitranilin aus der im Hauptpatent beschriebenen Dinitrooxaniliddisulfosäure kann auch in der Weise ausgeführt werden, dass man an Stelle von Salzsäure unter Druck verdünnte Schwefelsäure bei 120—150° anwendet. Die Ausbeute beträgt dabei ca. 75 pCt. der Theorie.

[1]) Diese Berichte 16, 1, 981. [2]) Diese Berichte 26, 3, 115.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S. Stallschreiberstr 45/46.

Referate

(zu No. 7: ausgegeben am 24. April 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Neue Untersuchungen über das Moleculargewicht der Gadoliniterde, von A. E. Nordenskiöld (*Journ. f. prakt. Chem.* **47**, 1—27). Verf. hält gegen Rammelsberg (*diese Berichte* **21**, Ref. 776) seine früher (*diese Berichte* **20**, Ref. 5) gemachte Angabe aufrecht, wonach das Moleculargewicht der Gadoliniterde ein ziemlich constantes ist und nur um ±5.4 pCt. von der Mittelzahl 262 abweicht. Verf. bestätigt die Angabe Blomstrand's, dass die Gadoliniterde durch überschüssige Oxalsäure aus ammoniakfreier, ziemlich saurer schwefelsaurer Lösung vollständig niedergeschlagen wird. In dieser Weise krystallinisch gefällt oder nach einiger Zeit krystallisirt geworden, lässt sich das Oxalat schnell und vollständig auswaschen. Beinahe ebenso vollständig, wie aus schwefelsaurer Lösung, fällt das Oxalat aus ammoniakfreier salzsaurer und salpetersaurer Lösung. Das Gadoliniumsulfat lässt sich ohne Gewichtsverlust lange Zeit auf eine der Rothgluth nahe liegende Temperatur erhitzen. Die Angaben bezüglich der Löslichkeit der Gadoliniterde in Ammoniumcarbonat und in Alkalicarbonaten und Alkalilaugen vergl. im Original. Schotten.

Einige Phenylhydrazinverbindungen mit Metallsalzen der Magnesiumgruppe, von H. Schjerning (*Journ. f. prakt. Chem.* **47**, 80—88). Die hier beschriebenen Salze sind sämmtlich nach der Formel $M^{II}(R^{II})_2A^{II} + H_2O$ zusammengesetzt. Sie lassen sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, sie sind unlöslich in Weingeist und in Aether; beim Aufbewahren zersetzen sie sich allmählich. Zinkphenylhydrazinsulfat, $Zn(C_6H_5N_2H_3)_2SO_4 + H_2O$, löslich in 185 Th. Wasser von 19°, bei 105° das Krystallwasser verlierend, bis gegen 170° beständig; Cadmiumphenylhydrazinsulfat, löslich in 312 Th. Wasser von 17°; Nickelphenylhydrazinsulfat, löslich in 862 Th. Wasser von 17°; Cobaltphenylhydrazinsulfat, löslich in 270 Th. Wasser von 17°; Manganphenylhydrazinsulfat, lös-

lich in 55 Th. Wasser von 16°; Ferrophenylhydrazinsulfat, löslich in 240 Th. Wasser von 18°, zersetzt sich schon beim Erwärmen auf 70°. Die Kohlenstoffbestimmungen wurden nach dem Verfahren von Kjeldahl unter Anwendung einer mit dem halben Volumen Wasser verdünnten Schwefelsäure ausgeführt. Bei den Stickstoffbestimmungen wurden weder nach der Methode von Kjeldahl, noch nach der von Gunning (*diese Berichte* 22, Ref. 458) übereinstimmende Resultate erhalten. Schotten.

Ueber die Darstellung von Magnesiumstickstoff, von S. Paschkowezky (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 89—94). Die Abhandlung macht genauere Angaben über die in *diesen Berichten* 24, 3940 schon behandelte Bildung von Magnesiumstickstoff beim Erhitzen von Magnesiumpulver in einem Strom von Ammoniak und über die Analyse des Productes. Bezüglich der ebenfalls loc. cit. besprochenen Bildung des Magnesiumstickstoffs aus Magnesium und Stickstoff wird bemerkt, dass sich das Magnesium merkwürdiger Weise weit einheitlicher azotirt, wenn der Stickstoff nicht durch das Verbrennungsrohr strömt, sondern in das einseitig zugeschmolzene Rohr geleitet wird. Derart bereiteter Magnesiumstickstoff bildet eine lichtgelbliche, schwach graugrünstichige Substanz mit stellenweiser Orangefärbung an der Oberfläche und event. auch den Bruchflächen der sich in Stengeln von dem Rohr ablösenden Masse. Während der Magnesiumstickstoff sich mit Wasser lebhaft umsetzt, verhält er sich u. A. gegen Phenol, Triphenylphosphat, Benzylchlorid, Benzoësäureanhydrid wenig activ. Die Darstellung reiner Derivate dieser Stoffe in einigermaassen leidlicher Ausbeute ist bisher nicht gelungen. Schotten.

Untersuchungen über Alloisomerie, von A. Michael (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 197—199). Als Nachtrag zu den in *diesen Berichten* 25, Ref. 855 u. 26, Ref. 190 mitgetheilten Untersuchungen bespricht der Verf. an der Hand von Abbildungen einige von ihm bei der Destillation im Vacuum als zweckmässig befundene Maassnahmen. Sie betreffen die Anwendung einer kurzen Hempel'schen Säule (*Americ. Chem. Journ.* 9, 122; *Ann. Chem.* 249, 56), ihre Anordnung im Destillirkolben, die Einfügung des Luftregulirungsrohrs und die Gestaltung der Recipientenkammer. Des weiteren empfiehlt der Verf., dass man sich über einen normalen Druck bei Siedepunktsbestimmungen im luftverdünnten Raum einigen möge, und schlägt als solchen 20 mm vor. Endlich werden Apparate zur Bestimmung des Schmelzpunktes und zum Heiss-Filtriren kleiner Mengen Flüssigkeit empfohlen. Schotten.

Ueber die Doppelhalogenverbindungen des Goldes, von G. Krüss und F. W. Schmidt (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 301—302). Die Verf. sind, entgegen der Auffassung von Thomsen und Petersen (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 849), der Ansicht, dass die analytische

Untersuchung der directen Einwirkungsproducte von Chlor und Brom auf Gold nicht gestattet, die Existenz besonderer Doppelhalogenverbindungen des Goldes anzunehmen. Die Wiederholung früherer Versuche ergab wieder, dass die Aufnahme von Chlor durch Gold bei zwei Atomen Chlor nicht stehen bleibt, und dass das Endproduct der Einwirkung von Brom auf Gold Goldtribromid, $AuBr_3$, ist. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Hypochlorite, von Johannes Thiele (*Lieb. Ann.* 278, 160—163). Die Einwirkung des Ammoniaks auf Hypochlorite hat man als eine einfache Oxydation zu Stickstoff und Wasser aufgefasst (Lunge und Schoch, *diese Berichte* 20, 1474; Kolb, Jahresb. 1868, 982; Schönbein, *Journ. f. prakt. Chem.* 84, 385), ohne auf etwaige Zwischenproducte Rücksicht zu nehmen. Einige Beobachtungen des Verf. deuten darauf hin, dass ein solches Zwischenproduct auftritt, doch ist die Isolirung desselben nicht gelungen. Versetzt man nämlich eine Alkalihypochloritlösung mit Ammoniak, so tritt bei einer gewissen Verdünnung in der Kälte keine Gasentwicklung ein und die Flüssigkeit zeigt jetzt sehr energisch reducirende Eigenschaften, obwohl sie noch Hypochlorit enthält: so scheidet sie aus ammoniakalischer Silberlösung Silbermetall, aus Kupferlösung Kupferoxydul und aus Chamäleonlösung Manganoxydul ab. Liegt vielleicht Hydrazin oder Hydroxylamin vor? Gabriel.

Photographische Eigenschaften der Ceriumsalze, von A. und L. Lumière (*Compt. rend.* 116, 574—575). Geleimtes oder mit Gelatine überzogenes Papier färbt sich, mit einer Lösung von Ceroxydnitrat oder -sulfat getränkt, intensiv gelb. Wird es nun im Dunkeln getrocknet und dann unter einem Positiv belichtet, so entfärben sich die vom Licht getroffenen Stellen, indem daselbst Reduction zu Ceroxydulsalz stattfindet. Zur Fixirung behandelt man das entstandene Bild mit einer der folgenden Substanzen, welche mit dem Ceroxydsalz einen unlöslichen Farbstoff giebt, und entfernt alsdann den Ueberschuss des Reagens und das Ceroxydulsalz durch Auswaschen. Man erhält in saurer Lösung mit Phenol Grau, mit Anilin und *o*-Toluidin Grün, mit *α*-Naphtylamin Blau, mit Amidobenzoësäure Braun, mit *p*-Sulfanilsäure Roth und kann überdies durch Ammoniak einen Farbenumschlag, z. B. von Grün in Violet, resp. von Blau in Roth erzielen. Gabriel.

Ueber metallisches Osmium, von A. Joly und M. Vèzes (*Compt. rend.* 116, 577—579). Osmium wurde mittels des elektrischen Ofens geschmolzen und zwar wurde die Operation wegen der Oxydirbarkeit des Metalls, wegen seiner giftigen Dämpfe und um Verluste durch Verflüchtigung der sehr kostbaren Substanz zu vermeiden, in einem besonderen, verschlossenen, von Kohlensäure durchströmten Apparat und im Kohletiegel vorgenommen. Das geschmol-

zene Metall zeigt eine stark glänzende Oberfläche, bläulich graue Farbe, krystallinischen Bruch, ist härter als Iridium und Ruthenium, ritzt Glas und Quarz, wird vom Topas, aber nicht von den härtesten Feilen geritzt und oxydirt sich in diesem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr an der Luft. Es steht dem Ruthenium nahe:

$Ru = 101.4$; $d = 12.06$; At.-Vol. 8.40
$Os = 190.3$; $d = 22.48$; At.-Vol. 8.46.

Beide sind schwerer schmelzbar als die anderen Platinmetalle und leichter oxydirbar, indem sie bei Rothgluth im Sauerstoff zu RuO_4 resp. OsO_4 oxydirt werden. Gabriel.

Untersuchungen über Thallium; Neue Bestimmung des Atomgewichts, von Ch. Lepierre; (*Compt. rend.* 116, 580—581). Zur Atomgewichtsbestimmung hat Verf. 1) die elektrolytisch aus Thalliumsulfat abgeschiedene Thalliummenge 2) die in Tl_2O_3 enthaltene Thalliummenge nach Umwandlung in Tl_2SO_3 und durch darauf folgende Elektrolyse, 3) die aus Thalliumoxydulsalzen durch Kalischmelze erhältliche Menge Thalliumoxyd, 4) das Verhältniss zwischen Thallium und Sauerstoff durch Reduction von Tl_2O_3 im Wasserstoffstrom bestimmt und der Reihe nach 1) 203.52—203.69, 2) 203.53—203.73, 3) 203.44—203.79, 4) 203.54—203.60 d. h. im Mittel 203.62 statt der in letzter Zeit üblichen Zahl 203.7 gefunden.

Zur Darstellung des Thalliumoxydes wird zweckmässig Thalliumoxydulnitrat oder -sulfat (nicht -chromat; vergl. *diese Berichte* 21, Ref. 698) mit reinem Kali verschmolzen. Gabriel.

Fluorzink und Fluorcadmium, von C. Poulenc; (*Compt. rend.* 116, 581—584). ZnF_2, welches nach Marignac durch Entwässern des Hydrates amorph hinterbleibt, wird in Krystallen erhalten, wenn man Flussäure entweder auf Zink oberhalb Rothgluth, oder auf Chlorzink bei 800—900°, oder auf Zinkoxyd (resp. Fluorzinkhydrat) oberhalb Rothgluth einwirken lässt; ZnF_2 bildet Nadeln, hat $d_{15^\circ} = 4.84$ und ist wenig in kaltem Wasser, nicht in Alkohol löslich. — CdF_2 wird auf denselben Wegen wie ZnF_2 erhalten, ist aber nicht flüchtig und stellt eine farblose, durchsichtige, rissige Masse dar; sie hat $d = 6.64$ und löst sich in Wasser, nicht in Alkohol. Gabriel.

Ermittelung der chemischen Zusammensetzung des Hydrargyrum thymolo-aceticum, von E. Merck (*Jahresbericht der Merckschen Fabrik 1893*). Nach den Analysenergebnissen muss man sich das Hydrargyrum thymolo-aceticum aus zwei Molekülen Quecksilberacetat bestehend denken, worin eine Acetylgruppe durch den Rest des Thymols ersetzt ist, $\begin{matrix}CH_3CO\,O\\CH_3CO\,O\end{matrix}\!\!>Hg + \begin{matrix}CH_3CO\,O\\C_{10}H_{13}O\end{matrix}\!\!>Hg.$ Freund.

Beitrag zur Kenntniss der Phosphate von Florida, von H. J. Buisman und A. R. van Linge (*Rec. trav. chim.* 11, 286—290).

Die Abhandlung enthält die Zusammenstellung der Resultate, welche bei der Analyse verschiedener Phosphatproben erhalten wurden.

Freund.

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumpermanganat, von F. A. Gooch und E. W. Danner (*Americ. Journ. of science* [3] 44, 301—310). Francis Jones (1878) und B. Brauner (Volumetrische Bestimmung des Tellurs, *diese Berichte* 28, Ref. 165 und 473) haben beobachtet, dass aus Permanganat unter dem Einflusse auch verdünnter Säuren Sauerstoff frei werde. Die Versuche der Verf. haben ergeben, dass $\frac{n}{10}$ Lösungen von Permanganat, wenn sie mit mehr als 20 pCt. mit gleichen Gewichtsmengen Wasser verdünnter Schwefelsäure versetzt werden, bereits unmittelbar nach der Verdünnung eine bemerkbare Zersetzung erleiden. Die Zersetzung nimmt zu mit der Menge der Säure und der Dauer der Einwirkung, sowie unter dem Einflusse höherer Temperatur. Bei längerem Stehen der Mischung wird unter Umständen ein höheres Oxyd ausgeschieden.

Schertel.

Ueber Silberhemisulfat von M. Carey Lea. (*Americ. Journ. of science* [3] 44, 322—329). Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf Silbersalze bei Gegenwart von Schwefelsäure. Zur Darstellung werden 40 g Silbernitrat mit einem Ueberschusse von chlorfreiem Alkalicarbonat gefällt und ausgewaschen. 100 g Natriumhypophosphit, in 650 ccm Wasser gelöst, werden zur Fällung des Chlors mit etwas Silbernitrat versetzt, nach dem Absetzen filtrirt, mit 4 ccm Schwefelsäure vermischt und die Lösung über das Silbercarbonat gegossen. Nach einigen Minuten werden noch 6 ccm Schwefelsäure, welche mit etwas Wasser verdünnt sind, zugegeben, worauf das Silbersalz eine charakteristische rothbraune Farbe annimmt. Man giesst die Flüssigkeit möglichst vollständig ab, übergiesst den rückständigen Brei mit dem doppelten Volumen Salpetersäure (aus 1 Vol. Säure von 1,42 spec. Gew. und 3 Vol. Wasser), lässt sie drei bis vier Stunden über dem Niederschlage stehen, giesst dann ab und wäscht aus. Diese Behandlung mit Säure wird drei Mal vorgenommen; das erste Mal wird ziemlich viel Silber gelöst, das dritte Mal nur noch eine Spur. Zuletzt wird das Product mit einer grossen Menge kochenden Wassers übergossen; diese Behandlung wird vier oder fünf Mal wiederholt und jedesmal (das erste Mal ausgenommen) das Gefäss mehrere Stunden in ein auf 100° erwärmtes Wasserbad gestellt. Das Präparat wird an der Luft oder bei 100° getrocknet. Es ist von glänzendbrauner Farbe, welche bei längerem Erhitzen auf 160° in Violet umschlägt. Bei Berührung des Salzes mit Wasser entsteht ein zischendes Geräusch. Zur Darstellung des Salzes kann man auch das Nitrat oder Phosphat des Silbers verwenden. Bei ersterem ver-

läuft die Einwirkung zu rapid, bei letzterem beansprucht sie mindestens 24 Stunden. Alle Präparate enthalten etwa 2 pCt. Phosphorsäure, welche sich nicht entfernen lässt. Wird das Silberphosphat als blosse Verunreinigung abgerechnet, so entspricht die Zusammensetzung des neuen Salzes der Formel $Ag_4SO_4 . Ag_2SO_4 . H_2O$, einer Verbindung von Hemisulfat mit dem normalen Sulfate. Dasselbe ist ausserordentlich beständig; es wird weder von verdünnter Salpetersäure oxydirt, noch von Ferrosulfat reducirt; concentrirte Schwefelsäure bleibt auch bei längerem Erhitzen auf 100° ohne Einwirkung. In niedriger Rothgluth verändert sich das Salz nicht. Die Widerstandsfähigkeit des mit dem normalen Sulfate verbundenen Sulfates des Suboxydes stimmt überein mit dem Verhalten des Photochlorides (*diese Berichte* 20, Ref. 499). Durch eine Lösung von wässerigem Alkali wird das Hemisulfat langsam zersetzt; das ausgeschiedene dunkle Oxyd verlor beim Glühen 4.39 pCt. an Gewicht ($Ag_4O . Ag_2O$ enthält 4.68 pCt. O). Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure führen das Hemisulfat sofort in schwarzes, aber unbeständiges Hemichlorid oder Hemibromid über.

Schertel.

Studie über die Bildung von Zinn-Eisenlegirungen mit Beschreibung einiger neuer Legirungen, von W. P. Headden (*Americ. Journ. of science* [3] 44, 464—468). Folgende Reihe von Eisenstanniden wurde hergestellt: $FeSn_2$, Fe_2Sn_3, Fe_3Sn_4, Fe_4Sn_5, Fe_5Sn_6 und FeSn. Ein Theil derselben ist zwar bereits beschrieben, doch werden die Eigenschaften derselben vom Verf. abweichend angegeben. Er fand sie alle ganz oder bis auf einen kleinen Rest in Salzsäure löslich, den Rückstand aber auch in Königswasser unveränderlich. Die Verbindungen Fe_2Sn_3, Fe_3Sn_4 und Fe_4Sn_5 treten bisweilen magnetisch, bisweilen auch nicht so auf. Alle sind sehr spröde und leicht zerreiblich. Nur für $FeSn_2$ konnte die Krystallform, rhombische Prismen, mit Sicherheit festgestellt werden. Die Schmelztemperatur liegt für alle sehr hoch; sie können meist ohne merkliche Veränderungen umgeschmolzen und längere Zeit geschmolzen erhalten werden.

Schertel.

Die Bildung von Stickoxydulgas und ein neues Verfahren zur Darstellung desselben, von W. Smith (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 11 (1892) 867—869). Nach einer Aufzählung der bisher bekannten Entstehungsweisen des Stickoxydulgases wird gegenüber den von einander abweichenden Angaben über Schmelzpunkt und Zersetzungstemperatur des Ammoniumnitrates festgestellt, dass dieses Salz bei 145° zu erweichen beginnt und bei 160° schmilzt. Zersetzung mit leichter Gasentbindung begann bei 170°, aber erst bei 215° war die Zersetzung etwas lebhaft. Bei 240° wurde sie stürmisch und durch kräftige exothermische Reaction stieg die Temperatur rasch auf 300°. — Durch Erhitzen einer Mischung gleicher Aequivalente

von trockenem, gepulvertem Natriumnitrat und Ammoniumsulfat kann man eine gute Ausbeute von sehr reinem Stickoxydulgas erhalten. Die Entwicklung geht ruhig vor sich und bietet auch in höheren Temperaturen gegen Ende der Reaction keine Gefahr. Die Gasentwicklung beginnt bei 230° und geht lebhafteren Schrittes vor sich bei 240°, wo die Masse erst halb geschmolzen erscheint, Ammoniumnitrat aber bereits stürmisch zersetzt wird. — Ammoniumsulfat schmilzt nicht schon bei 140°, wie in Gmelin angegeben, sondern erweicht anfänglich und schmilzt erst nach theilweiser Zersetzung bei etwa 330°. Auch durch Erhitzen von Bleinitrat und Ammoniumnitrat wird Stickoxydulgas erhalten. Schertel.

Ueber die Verflüssigung der Gase mittels Elektricität, von H. N. Warren (*Chem. News* 66, 235). In einer rechtwinklig gebogenen, an beiden Enden geschlossenen Glasröhre wird aus einer geeigneten Lösung mit Hülfe des Stromes ein Gas oder Gasgemisch entbunden, welches in dem anderen Schenkel durch eine Kältemischung condensirt wird. Schertel.

Ueber ein basisches Nitrat des Calciums, von A. Werner (*Ann. Chem. Phys.* [6] 27, 570—574). Zu einer kalt gesättigten Lösung von Calciumnitrat giebt man so lange in wenig Wasser vertheilten gelöschten Kalk, bis nichts mehr davon gelöst wird. Man schüttelt die Lösung in verschlossener Flasche; nach einigen Minuten verwandelt sich der Inhalt zu einer halbfesten Masse langer Nadeln. Man lässt einige Tage bei wechselnder Temperatur stehen, saugt dann die Flüssigkeit von den Krystallen ab und trocknet dieselben auf poröser Unterlage unter einer Glocke, welche kohlensäurefreie Luft enthält. Ihre Zusammensetzung ist $Ca(NO_3)_2 + Ca(OH)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Das Krystallwasser entweicht bei 160°. — Grössere Mengen Wassers zerlegen das basische Salz. Schertel.

Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Alkalien auf Jodalkylate des Pyridins und ähnlicher Basen, von H. Decker (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 28—44). Die vorliegende Abhandlung bildet eine Fortsetzung der in *diesen Berichten* 25, 443, Ref. 421 u. 3326 mitgetheilten. Trägt man eine nicht zu concentrirte Lösung von Pyridinjodmethylat in eine, genau die zur Oxydation nothwendige Menge Ferricyankalium haltende Natronlauge ein, fügt dann festes Natronhydrat hinzu und schüttelt mit Aether oder Benzol aus, so erhält man das bei 250°

siedende, schon aus *a*-Oxypyridin dargestellte *n*-Methyl-*α*-pyridon. In analoger Weise wurde das ebenfalls bereits bekannte *n*-Aethyl-*α*-Pyridon, Sdp. 250°, dargestellt. *γ*-Pyridone wurden neben den *α*-Verbindungen nicht beobachtet. Trägt man eine Lösung von Chinolinjodmethylat in eine alkalische Ferricyankaliumlösung ein, so fällt die Beendigung der Bildung des *n*-Methyl-*α*-chinolons mit dem Verschwinden der gelben Farbe zusammen. Auch die Bildung des *n*-Aethyl-*α*-chinolons und des *n*-Methyl-*α*-isochinolons, Sdp. 318—320°, Schmp. 38—40°, lässt sich titrimetrisch verfolgen. Das nur in concentrirt salzsaurer Flüssigkeit und in trockner Luft beständige Chloroplatinat des *n*-Methyl-*α*-isochinolons krystallisirt mit 2 Mol. aq. In der angegebenen, glatten Weise verläuft auch die Bildung des *n*-Methylnitroisochinolons, welches gegen 120° schmilzt. Schotten.

Ueber Abkömmlinge des Diphenyltrichloräthans und ihre Umwandlung in Stilbene, von K. Elbs (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 44—79). Die schon *diese Berichte* 22, Ref. 335 erwähnte, in alkoholischer Lösung unter der Einwirkung von Zinkstaub und Ammoniak vor sich gehende Umlagerung findet bei allen Trichloräthanen statt, in denen mit dem Methin die Reste eines aromatischen Kohlenwasserstoffs, eines Phenols oder eines Phenetols verbunden sind. In der angegebenen Weise wurden dargestellt: aus *p*-Ditolyltrichloräthan *p*-Dimethylstilben, Schmp. 177°, Sdp. 305°; aus *m*-Dixylyltrichloräthan *m*-Tetramethylstilben, Schmp. 105°; aus Di-*p*-xylyltrichloräthan *p*-Tetramethylstilben, Schmp. 157°; aus Dipseudocumyltrichloräthan, Schmp. 143°, das Hexamethylstilben, Schmp. 161°, neben *a*-Dipseudocumyläthan. Alkoholisches Kali führt das Dipseudocumyltrichloräthan beim Kochen in Dipseudocumyldichloräthylen über, Schmp. 118°, welches unter der Einwirkung rauchender Schwefelsäure in seine Disulfosäure umgewandelt wird. Wenn Brom in Schwefelkohlenstofflösung auf Hexamethylstilben wirkt, so entsteht neben Hexamethylstilbenbromid scheinbar ω-Brom-σ-dipseudocumyläthan und Bromhexamethylstilbenbromid. Aus Di-*α*-naphtyltrichloräthan wurde *α*-Dinaphtostilben, $C_{22}H_{16}$, Schmp. 161°, dargestellt; neben ihm entsteht *a*-*α*-Dinaphtyläthan, $C_{22}H_{18}$, Schmp. 136°. Das *α*-Dinaphtostilbenbromid, Schmp. 211°, wird von alkoholischem Kali nicht in *α*-Dinaphtolan, sondern zurück in *α*-Dinaphtostilben verwandelt. Dinaphtyläthan liefert ein bei 215° schmelzendes Dibromdinaphtyläthan. Bezüglich des Diphenoltrichloräthans, des *p*-Dioxystilbens und ihrer Derivate vergl. *diese Berichte* 22, Ref. 488. Die loc. cit. gegebene Vorschrift zur Reduction des *p*-Dinitrostilbens wird berichtigt. — Die Naphtole liefern bei der Condensation mit Chloralhydrat und Schwefelsäure nicht die Dinaphtoltrichloräthane, sondern die Dinaphtylenoxydtrichloräthane, es wird also

noch ein weiteres Molekül Wasser weggenommen. Di-β-naphtylenoxydtrichloräthan, Schmp. 241°, wird in alkoholischer Lösung von Zinkstaub zu Aethyliden-di-β-naphtylenoxyd reducirt; Di-α-naphtylenoxydtrichloräthan wurde nicht näher untersucht. Nach dem angegebenen Reductionsverfahren wurden ferner dargestellt: Di-p-methoxystilben aus Dianisyltrichloräthan und Di-α-äthoxynaphtostilben, welches in zwei Modificationen auftritt und gegen 185° schmilzt, aus Di-α-äthoxynaphtyltrichloräthan, Schmp. 198°. In welcher Weise die Reduction des gegen 206° schmelzenden Di-β-äthoxynaphtyltrichloräthans verläuft, ist noch nicht festgestellt worden. Am Schluss der Abhandlung sind die Angaben über die Löslichkeit der beschriebenen Körper in kaltem und heifsem Alkohol in einer Tabelle zusammengestellt. Schotten.

Zur Kenntniss einiger der Reihe der Sulfonverbindungen angehörenden Abkömmlinge des Naphtalins, von R. Otto, A. Rössing und J. Tröger (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 94—104). Die α-Naphtalinsulfinsäure, Schmp. 84°, und die β-Naphtalinsulfinsäure, Schmp. 105°, wurden durch Behandlung der Naphtalinsulfonsäurechloride mit Alkohol und Zinkstaub hergestellt. Zink und Salzsäure reducirt die Sulfinsäuren leicht zu den Mercaptanen; heisses Wasser zerlegt sie unter Bildung von α- u. β-Naphtylsulfonsäure und α- und β- Naphtyldisulfoxyd $C_{10}H_7SO_2 . S . C_{10}H_7$, Schmp. 104°, bezw. 106° — 107°. Brom und Jod verwandeln die Sulfinsäuren (entgegen der Angabe von Gessner, *diese Berichte* 9, 1500) in Sulfonsäurebromide, bezw. Jodide. Wässrige Kalilauge führt die Jodide wieder in sulfinsaure Salze über unter gleichzeitiger Bildung von Kaliumjodat. In Benzinlösung mit molecularem Silber behandelt, verhalten sich die Jodide, wie die entsprechenden Verbindungen der Benzolreihe; es entsteht Sulfonsäureanhydrid und Disulfoxyd. Bei der Behandlung mit Jodmethyl liefern die Natriumsalze der Sulfinsäuren α- und β-Naphtylmethylsulfon, Schmp. 102°, bezw. 142°; bei der Behandlung mit Jodäthyl die bei 88°, bezw. 42° schmelzenden α- und β-Naphtyläthylsulfone. Schotten.

Ueber die Elektrolyse der Trichloressigsäure [vorl. Mitth.], von K. Elbs (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 104). Der bei der Elektrolyse der Trichloressigsäure auftretende Körper scheint der kürzlich von Anschütz und Emery (*diese Berichte* 26, Ref. 47) beschriebene Trichloressigsäuretrichlormethylester, $CCl_3 . CO_2 . CCl_3$, zu sein. Schotten.

Chemisches Verhalten einiger dimolecularen Nitrile, von P. S. Burns (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 105—134). Benzoylchlorid wirkt auf Dipropionitril in ätherischer Lösung unter Bildung von Benzoyldipropionitril, welches nach der Formel $CH_3 . CN . C . C(C_2H_5) : N . C(OH)C_6H_5$ constituirt gedacht wird. Es ist eine bei

199° schmelzende Base, die mit Säuren krystallisirte Salze bildet. Mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin vereinigt sie sich nicht zu einem Oxim, bzw. Hydrazon; von Chlorphosphor wird sie in das bei 97° schmelzende Chlorid übergeführt, letzteres von alkoholischer Kalilauge in das Aethoxyd, Schmp. 55°, beides Basen. Auf Natriumdipropionitril wirkt Benzoylchlorid in ätherischer Lösung unter Bildung des öligen Isobenzoyldipropionitrils, $CH_3 . CN . C_7H_5O . C . C (C_2H_5) NH$. Aus Acetylchlorid und Dipropionitril entsteht das ölige Acetyldipropionitril. Phtalsäureanhydrid wirkt in der Wärme auf Dipropionitril unter Bildung von α-Cyandiäthylketon und Phtalimid. Mit Benzoacetonitril setzt sich Benzoylchlorid in ätherischer Lösung unter Bildung von Benzoylbenzoacetonitril, Schmp. 250°, um, welches, obwohl ohne basische Eigenschaften, wahrscheinlich analog dem Benzoyldipropionitril constituirt ist. Diacetonitril vereinigt sich in ätherischer Lösung mit 2 Molekülen Benzoylchlorid unter Bildung von Dibenzoyldiacetonitril, Schmp. 158°, indem ein Methylenwasserstoff und der Imidwasserstoff durch Benzoyl ersetzt wird. Dieses Nitril wird von Schwefelsäure von 50 pCt. unter Bildung von Acetophenon, Benzoësäure, Kohlensäure und Ammoniak gespalten; von alkoholischer Kalilauge unter Bildung von Ammoniak, Benzoësäure und α-Cyanbenzoylaceton, Schmp. 74°. Das letztere hat die Eigenschaften einer Säure; von Wasser wird es bei 150° in Benzoylaceton, von alkoholischem Ammoniak in das bei 148° schmelzende α-Cyanimidobenzoylaceton, von Phenylhydrazin in das bei 189° schmelzende Methyldiphenylcyanpyrazol übergeführt. Die letzteren beiden Körper entstehen auch bei derselben Behandlung des Dibenzoyldiacetonitrils. Das dem eben erwähnten α-Cyanimidobenzoylaceton isomere Benzoyldiacetonitril, Schmp. 82°, entsteht, wenn Benzoësäureäthylester mit Natriumäthylat und Diacetonitril in ätherischer Lösung zusammengebracht werden und der Niederschlag durch Eiswasser und etwas Essigsäure zersetzt wird. Von warmer Salzsäure wird es in Cyanaceton, Ammoniak und Benzoësäure gespalten. Diacetonitril liefert bei der Behandlung mit salzsaurem Hydroxylamin ein wahres Oxim, das Cyanacetoxim, Schmp. 96°, welches mit Wasser erwärmt in das isomere Methylisoxazolonimid, Schmp. 84°, übergeführt wird. Dipropionitril und Benzoacetodinitril liefern bei der Behandlung mit Hydroxylaminchlorhydrat sofort die Isoxazolonimide, das bereits *diese Berichte* 22, Ref. 323 und 325 erwähnte, bei 42° schmelzende und das bei 111° schmelzende Phenylisoxazolonimid. Die Gründe, welche für die hier gegebenen und gegen die von Hanriot (*diese Berichte* 24, Ref. 567) angenommenen Constitutionsformeln sprechen, vergl. im Original. Unter der Einwirkung des Phenylhydrazins geht das Diacetonitril in das bei 97° schmelzende Cyanacetonhydrazon, das Benzoacetodinitril in das bei 121° schmelzende Cyanacetophenonhydrazon über. Schotten.

Constitution des Thioharnstoffs und des Phenylthiobiurets, Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 135—138). Verf. wendet sich mit Bezugnahme auf eine Abhandlung von Fromm (*diese Berichte* 25, 1277) gegen die Annahme der tautomeren Formen des Thioharnstoffs und seiner Derivate. Nach seiner Auffassung sind die Umsetzungen, welche der Thioharnstoff erleidet, sämmtlich unter Festhaltung an der Diamidformel zu erklären. Speciell die von Fromm beobachtete Umsetzung des Phenylthiobiurets mit Aceton wird als eine Wasserbildung aus den Wasserstoffatomen der Amidgruppe und dem Acetonsauerstoff erklärt. Aus dem zwei Thiocarbonylgruppen enthaltenden Phenyldithiobiuret würde die Dibenzylverbindung durch Anlagerung je eines Moleküls Benzylchlorid an je ein Schwefelatom, Umlagerung unter Bildung der Gruppen Cl . C . S . C_7H_7 und Abspaltung von Chlorwasserstoff entstehen. Schotten.

Zur Theorie der Oxime, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 139—151). Die Abhandlung wendet sich gegen einige von denen des Verf. abweichende Auffassungen in den Mittheilungen von Minunni (*diese Berichte* 26, Ref. 51—56). Schotten.

Neue Beiträge zur Kenntniss der Sulfinsäureester, von R. Otto und A. Rössing (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 152—172). Die Abhandlung bildet eine Ergänzung zu der vorläufigen Mittheilung in *diesen Berichten* 25, 230—233. Der S. 233 als Naphtylsulfonameisensäureäther angesprochene Körper hat sich als β-Naphtyldisulfoxyd, Schmp. 107°, ausgewiesen; die bei der Oxydation des β-Naphtylsulfinsäureesters mit Permanganat entstehende Säure als die von damals vermuthete β-Naphtalinsulfonsäure (*diese Berichte* 25, 2255). Aus α-Naphtalinsulfinsäuresalz und Chlorkohlensäuremethyläther entsteht ebenfalls unter Abspaltung von Kohlensäure der ölige α-Naphtalinsulfinsäuremethyläther neben wenig α-Naphtyldisulfoxyd, Schmp. 104—106°. Der Aether liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat den bei 78° schmelzenden α-Naphtalinsulfonsäuremethyläther. Aus dem Natriumsalz der β-Naphtalinsulfinsäure und Chlorkohlensäureäthyläther wurde der ölige β-Naphtalinsulfinsäureäthyläther hergestellt und zu dem Sulfonsäureäther oxydirt. Die weiter dargestellten Aether: Benzol-, *p*-Toluol- und *p*-Brombenzolsulfinsäuremethyläther sind ölige Körper. In Benzollösung mit Zink und Magnesium versetzt und dann mit Chlorwasserstoff behandelt, wird der Benzolsulfinsäureäthyläther zu Alkohol und Phenyldisulfid reducirt. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Pyrotraubensäure, von J. M. Lovén (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 173—182). Der durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in verdünnte wässrige Pyrotraubensäurelösung, Fällung mit rauchender Salzsäure und Umkrystallisiren aus Chloroform gewonnene Körper ist, wie schon früher

vermuthet wurde (*Journ. f. prakt. Chem.* 29, 366), Trithiodilactylsäure, $C_3H_5O_2 . S_3 . C_3H_5O_2$. Die bei 95° schmelzende Säure wird in wässriger Lösung von Brom zu α-Sulfopropionsäure oxydirt, deren Bariumsalz nicht, wie Kurbatow angiebt, mit 2, sondern mit 1.5 Mol. Wasser krystallisirt. Schotten.

Zur Kenntniss der Piazinabkömmlinge, von P. W. Abenius (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 183—190). Das Di-*o*-tolyl-α-γ-diacidichlorpiazin (*diese Berichte* 21, Ref. 831 und 23, 244) wird, mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure am Rückflusskühler gekocht, zu Di-*o*-tolyl-α-γ-diacipiazin, $C_7H_7N . (CH . CO)_2 . NC_7H_7$, Schmp. 232° reducirt. Das Ditolyldiacidihydropiazin wird in essigsaurer Lösung von Chromsäure zu Di-*o*-tolyltetracipiazin, $C_7H_7N . (CO)_4NC_7H_7$, Schmp. 274°, und zu Di-*o*-tolylparabansäure oxydirt. Warme Alkalilauge spaltet das Tetracipiazin unter Bildung von Di-*o*-tolyloxamid, Oxalsäure und Oxal-*o*-toluidsäure. Das Diphenyl-α-γ-diacidichlorpiazin (*diese Berichte* 23, Ref. 245) wird von Phosphor und Jodwasserstoffsäure zu Diphenyl-α-γ-diacipiazin reducirt, einem in verdünnten Säuren und Alkalien und in Alkohol sehr schwer löslichen, aus Aceton in glänzenden Schuppen krystallisirenden Körper, der von Chromsäure zu Diphenyltetracipiazin oxydirt wird. Schotten.

Ueber die Werthigkeit des rechten Terpens aus dem russischen Terpentinöl, von A. Stschukareff (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 191—196). Während nach Wallach die Pinene nur zwei Atome Brom addiren können, findet der Verf., dass, wenn Brom nur bis zur Färbung zu einer Chloroformlösung von Rechtsterpen gefügt wird, allerdings nur ein Molekül Brom addirt wird, dass aber das Pinen, wenn es mit überschüssigem Brom im Dunkeln stehen gelassen wird, zwei Moleküle Brom aufnimmt. Bromwasserstoff bildet sich in diesem, wie in jenem Fall, indess viel weniger, als die einem Molekül HBr entsprechende Menge. Daraus wird geschlossen, dass das Rechts-Terpen aus dem russischen Terpentinöl ein vierwerthiger Kohlenwasserstoff ist, dass aber das Tetrabromid ein sehr unbeständiger Körper ist, der, wie die Camphenbromide, leicht einen Theil des Broms als Bromwasserstoff abspaltet. Ein Pinentetrabromid hat auch Tilden (*Journ. chem. Soc.* 1888, 882, siehe *diese Berichte* 22, Ref. 135) beobachtet; die von ihm angewendete Methode der Bromirung mit unterbromigsaurem Natron und Salzsäure gestattete indess nicht, die Menge des bei der Reaction auftretenden Bromwasserstoffs zu bestimmen. Schotten.

Ueber Phenyluracil und analoge Verbindungen, von E. Warmington (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 201—221). Die hier beschriebenen Versuche haben es wahrscheinlich gemacht, dass das Phenyluracil und seine Analogen Abkömmlinge des Miazins (Pyrimidins) sind. Durch Zusammenschmelzen von Benzoylessigester und Harnstoff bei einer Temperatur von 170° erhält man das Phenyluracil oder

Phenyldioxymiazin, $C_{10}H_8N_2O_2$, Schmp. 262—263°, fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem Wasser und noch leichter in warmem Alkohol und Eisessig; löslich in ätzenden, nicht aber in kohlensauren Alkalien. Von conc. Salzsäure wird es selbst bei 200° nicht verändert; von Chlorphosphor wird es in Phenyldichlormiazin, Schmp. 86.5°, übergeführt; das letztere durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 240° in salzsaures Phenyldiamidomiazin, $C_{10}H_{10}N_4 . 2HCl$, Schmp. 147°. Phenylthiouracil, $C_{10}H_8N_2SO$, Schmp. 253°, erhält man durch Zusammenschmelzen von Benzoylessigester mit Thioharnstoff. In Eisessig gelöst, wird es von rauchender Salpetersäure in Phenyluracyl verwandelt. Alkoholisches Ammoniak führt das Phenylthiouracil bei 150° in eine bei 293° schmelzende Base $C_{10}H_9N_3O$ über. Dieselbe Base entsteht neben einer isomeren, bei 272° schmelzenden, beim Erwärmen von Benzoylessigester mit Guanidin in alkoholischer Lösung. Die höher schmelzende Base wird durch Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf etwa 180° in die niedriger schmelzende übergeführt. Beide Basen liefern dieselbe, bei 248° schmelzende Acetylverbindung, aus welcher durch Kalilauge die höher schmelzende Base abgespalten wird. Beide Basen werden, mit Salzsäure auf 200° erhitzt, in Phenyluracil übergeführt; desgleichen bei der Behandlung mit salpetriger Säure in Eisessiglösung. Wird Benzoylessigester mit Sulfocarbanilid bei 180° zusammengeschmolzen, so bildet sich das Benzoylessigsäureanilid, welches von siedender Kalilauge in Benzophenon, Anilin, Diphenylharnstoff und Kohlensäure zerlegt wird. Auf Diphenylharnstoff wirkt Benzoylessigester in ätherischer Lösung im Rohr bei 160° nicht ein. Beim Zusammenschmelzen mit Monophenylharnstoff resultirt nur Diphenylharnstoff; Benzoylessigester tritt also auch hier nicht in Action.

Schotten.

Zur Geschichte der sogen. Chinoliniumbasen, von H. Decker (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 222—235). Eine Besprechung der Abhandlungen von Roser (*diese Berichte* 26, Ref. 45) und Claus (*diese Berichte* 25, Ref. 778 u. 789).

Schotten.

Nitroderivate des Isochinolins, von Ad. Claus und K. Hoffmann (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 252—266). Beim Nitriren des Isochinolins bei niedriger Temperatur entsteht immer nur ein und dasselbe Mononitroisochinolin, bei höherer Temperatur Dinitroisochinolin. *B*-*α*-Nitroisochinolin, Schmp. 110°, ist eine starke Base, deren übrigens gut krystallisirende Salze gegen Wasser vollkommen beständig sind. Das Jodmethylat und das Chlormethylat des *α*-Nitroisochinolins verhalten sich Alkalien und Silberoxyd gegenüber nicht wie Abkömmlinge des Isochinolins, sondern wie solche des Chinolins; denn schon ganz verdünntes Ammoniak zerlegt die Methylate, und Alkalien, Ammoniak und Silberoxyd erzeugen eine und dieselbe, in

Aether leicht lösliche Base, deren salzsaures Salz mit dem Chlormethylat, Schmp. 225—227°, identisch ist. Dieses Verhalten spricht für die schon früher von dem einen der Verf. vertretene Auffassung, dass allein durch die α- oder β-Stellung des Stickstoffatoms das abweichende Verhalten der Chinolin- und Isochinolinverbindungen nicht erklärt wird, sondern dass bestimmte Functionen des Stickstoffatoms von der Art, wie die inneren Bindungen auf die beiden Ringsysteme vertheilt sind, abhängig sein müssen, welche Bindungen im vorliegenden Fall durch den Eintritt der Nitrogruppe eine Aenderung erfahren. Das B-α-Amidoisochinolin, Schmp. 128°, wird über das Diazobromid in ein bei 80.5° schmelzendes B-α-Bromisochinolin umgewandelt, welches bei der Nitrirung ein bei 140° schmelzendes Nitro-α-bromisochinolin liefert. Das B-α-Bromisochinolin-Jodmethylat, Schmp. 274°, verhält sich zu Alkalien und Silberoxyd, wie ein Isochinolinderivat, also entgegengesetzt, wie die Nitroverbindung; es liefert bei der Behandlung mit Silberoxyd eine in Aether unlösliche Ammoniumbase, mit Alkalien eine in Aether lösliche Base, deren Chlorhydrat mit dem Chlormethylat des Bromisochinolins nicht identisch ist. Das Dinitroisochinolin, Schmp. 238°, ist eine schwache Base; es liefert ein krystallisirtes, wasserfreies Platinsalz, mit Jodmethyl erst bei höherer Temperatur ein Jodmethylat, welches sich zu Basen verhält, wie das Jodmethylat des Mononitroisochinolins.

Schotten.

Die Isomerie asymmetrischer Hydrazone, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 267—273). Die Abhandlung polemisirt gegen die in *diesen Berichten* 26, 9—17 niedergelegten Anschauungen von Hantzsch und V. Meyer.

Schotten.

Ueber die Ester der Methylbernsteinsäure (Brenzweinsäure), von R. Braunschweig (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 274—300). Brenzweinsäuredimethylester, durch Behandlung der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff, Schwefelsäure oder Chlorzink hergestellt, Sdp. 197°, löst sich leicht in Wasser und wird dadurch allmählich verseift; ist aber gegen gesättigte Salzlösung beständig. Brenzweinsäure-*o*-monomethylester, Sdp. 153° unter 20 mm Druck, bildet sich beim Kochen des bei 240° siedenden Brenzweinsäureanhydrids mit Methylalkohol und beim Behandeln des Anhydrids mit Alkohol und Natrium. Dieser Ester ist ebenfalls in Wasser leicht löslich und wird von ihm bald verseift. Brenzweinsäure-*o*-äthylester siedet unter 20 mm Druck bei 158—159°. Ob sich bei der partiellen Verseifung der Neutralester die den eben beschriebenen Orthoestern isomeren Alloester bilden, hat nicht festgestellt werden können, da weder physikalische, noch chemische Verschiedenheiten zwischen den auf verschiedenen Wegen gewonnenen Estersäuren nachweisbar waren. Von gemischten Neutralestern konnte

nur der Brenzweinsäureäthylmethylester, Sdp. 200° unter 754 mm Druck, aus dem sauren *o*-Aethylester hergestellt werden; indess glaubt der Verf. auf Grund seiner bei den Versuchen zur Darstellung eines Isomeren gemachten Erfahrungen den experimentellen Nachweis der Asymmetrie der beiden Carboxylgruppen der Brenzweinsäure als erreichbar bezeichnen zu können. Von allen den untersuchten Estern hat der Verf. die Brechungsindices festgestellt, und er spricht sich dahin aus, dass die spectroskopische Untersuchung der Körper dasselbe leistet, wie die Elementaranalyse, und als bequemes analytisches Hülfsmittel zur Feststellung der empirischen Zusammensetzung, wie der Moleculargrösse, dienen kann. Schotten.

Ueber Abkömmlinge des Dichlorchinazolins [vorl. Mitth.] von A. Kötz (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 303). Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Dichlorchinazolin entsteht ein bei 248—250° schmelzender Körper von der Zusammensetzung eines Diamidochinazolins; bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat ein Dithiochinazolin. Auch bei der Behandlung des Dichlorchinazolins mit Methylamin und mit Anilin sind krystallisirte Producte erhalten worden. Schotten.

Ueber Tribromacetonitril, [vorl. Mitth.] von C. Broche (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 304). Tribromacetonitril, durch Destillation von Tribromacetamid mit Phosphorpentoxyd dargestellt, Sdp. 170°, wird, mit trocknem Salzsäuregas übersättigt, im Verlauf von Tagen allmählich vollkommen polymerisirt. Das polymere Tribromacetonitril, $(CBr_3.CN)_3$ krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, Schmp. 129—130°. Schotten.

I. Ueber Nitrosoguanidin, von Johannes Thiele (*Lieb. Ann.* 278, 133—144). Wenn man 30 g Nitroguanidin (*diese Berichte* 25, Ref. 734) mit 1.5 L Wasser und 100 g Zinkstaub verrührt, dann ein Gemisch von 10 ccm Vitriolöl und ca. 50 ccm Wasser hinzugiebt und alsdann die Temperatur nicht über 40—50° steigen lässt, so sind nach 5—10 Minuten die feinen Nädelchen des Nitrokörpers verschwunden, und an ihre Stelle ist ein graugelber Niederschlag getreten. Man saugt die gelbe Lösung ab, zieht das Filter wiederholt mit kleinen Mengen (im Ganzen etwa 1—1.5 L) heissen (nicht kochenden) Wassers aus. Aus den Filtraten scheidet sich dann bei 0° in einigen Stunden Nitrosoguanidin, CH_4N_4O [$= NH_2(NH):C.NH.NO$], in gelben Flocken ab, die aus Nädelchen bestehen. Der Nitrosokörper verpufft bei 160—165° oder wenn man ihn mit einem glühenden Draht berührt, ist wenig in kaltem, besser in heissem Wasser mit gelber Farbe, nicht in Alkohol und Aether löslich, und wird aus seiner (gelben) Lösung in Aetzalkalien durch Kohlensäure gefällt. Im Gegensatz zum Nitroguanidin wird er auch von verdünnten Mineral-

säuren gelöst und dabei in Salpetrigsäure und Guanidin gespalten. Er zeigt die Liebermann'sche Reaction, giebt mit Eisenoxydsalzen in alkalischer Lösung Purpurfärbung, wird durch Kochen mit Wasser in $CN.NH_2 + H_2O + N_2$ zerlegt und liefert die Salze: $CH_4N_4O.HCl$ (unbeständig), CH_3N_4AgO (weisse Flocken, durch Reibung oder Hitze verpuffend), $(CH_3N_4O)_2Cu$ (rothbraun), $(CH_3N_4O)_2Ni$ (ziegelroth). Das Nitrosoguanidin wird durch Chamäleon in saurer Lösung wesentlich zu Nitroguanidin oxydirt. 2 Mol. des Nitrosokörpers werden durch 2 Mol. Hydrazin in Wasser bei 40—45° nach der Gleichung $(NH_2)(NH):C.NH.NO + N_2H_4 = H_2O + N_2 + (NH_2)(NH):C.NH.NH_2$ (Amidoguanidin) umgesetzt, dagegen durch 1 Mol. Hydrazin (und ebenso durch Amidoguanidin) in Hydrazodicarbonamidin, $[(NH_2)(NH):C.NH.]_2$, (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 736) verwandelt.

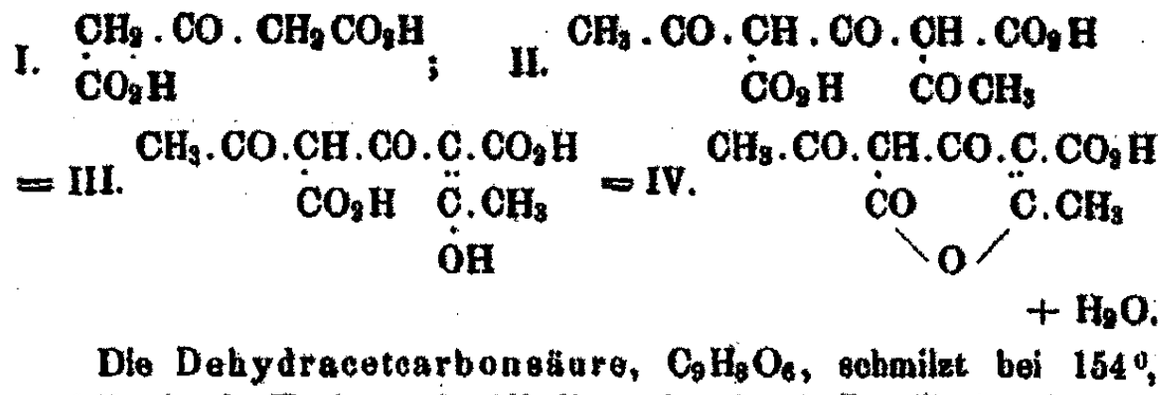
II. Tetrazolderivate und Diazotetrazotsäure, von Johannes Thiele und J. T. Marais (*Lieb. Ann.* 273, 144—160). Wird Amidotetrazotsäure, $NH_2.C<\begin{matrix}N=N\\NH.N\end{matrix}$ (*diese Berichte* 25, Ref. 736), in stark verdünnter (etwa 2 pCt.) Lösung diazotirt, so explodirt die so erhaltene Lösung von Diazotetrazotsäure nicht mehr; kocht man diese Flüssigkeit, so zerfällt der grösste Theil (94.9 pCt.) der Diazosäure in Cyan und Stickstoff, während der Rest in eine saure, in Aceton lösliche Substanz (Oxytetrazol?) verwandelt wird. Diazotetrazotsaures Natrium, $NaO.N:N.CN_4Na$, wird erhalten, wenn man 20.6 g Amidotetrazotsäure, in wenig warmem Wasser gelöst, allmählich in Wasser und viel Eis einträgt und gleichzeitig eine Chloroformlösung, welche die nöthige Menge Stickstofftrioxyd enthält, eintröpfelt, bis eine Probe Jodkaliumstärke bläut; dann wird die Lösung (1.5 bis 2 L) vom Chloroform getrennt und mit 16 g Aetznatron (kohlensäurefrei) versetzt und im Vacuum unter 80° bis auf ca. 100 ccm eingeengt, worauf sich beim Erkalten meist ein gelbes Salz (a) abscheidet; das Filtrat giebt, mit absolutem Alkohol versetzt, eine Fällung des gewünschten Natriumsalzes, welches aus alkoholhaltigem Wasser in meist schwachgelben Nädelchen anschiesst, beim Erhitzen schwach verpufft und mit Vitriolöl sich unter Feuererscheinung zersetzt. — Das Salz (a), welches man zweckmässiger durch Einleiten von Kohlensäure in die siedende Lösung des Diazotetrazolnatriums gewinnt, bildet gelbe Blättchen von der Formel $C_2N_{10}ONa_2 + 5H_2O$, explodirt heftig beim Erhitzen, aber nicht durch Schlag oder Reibung; vielleicht liegt ein Oxyazotetrazolnatrium, $Na.(N_4)^{IV}:C.N:N.(N_4)^{IV}:C.ONa$, vor; das Baryumsalz, $C_2H_{10}OBa + 4H_2O$, ist dem Natriumsalz ähnlich. — Wird eine wässrige Lösung von 25.8 g Amidotetrazotsäure, 13.6 g Soda und 17.65 Natriumnitrit in ein Gemisch

von Eis und überschüssiger Salzsäure getröpfelt und nun die ganze, etwa 1 L betragende Flüssigkeit in eine mit Eis versetzte Lösung von 150 g Zinnchlorür in 200 g rauchender Salzsäure gegossen, so erhält man Tetrazylhydrazin, welches durch Zusatz von Benzaldehyd als Benzaltetrazylhydrazin, $C_6H_5CH:N.NH.CN_4H$, (aus viel Alkohol in Nadeln vom Schmp. 235°) abgeschieden wird. Letzteres liefert die Salze $C_8H_7N_6Na + 3\,aq$, $(C_8H_7N_6)_2Ca + 6\,aq$, $(C_8H_7N_6)_2Ca + 6\,aq$ und wird durch Kochen mit Salzsäure langsam in Benzaldehyd und salzsaures Tetrazylhydrazin, $CH_4N_6.2HCl$, (Nadeln vom Schmp. 176°) gespalten; die aus dem Chlorhydrat durch Natriumacetat abgeschiedene freie Base, CH_4N_6, bildet kugelige Krystallaggregate vom Schmp. 199° (unter Zerfall), löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, nicht in Benzol, Alkohol und Aether, ist sehr leicht oxydirbar und wird durch kochenden Acetessigester in Methyltetrazylpyrazolon, $\begin{matrix} CH.CO \\ \| \\ CH_3C-NH \end{matrix} \begin{matrix} N.C \\ \\ \end{matrix} \begin{matrix} N-N \\ \\ NH.N \end{matrix}$, (aus heissem Wasser in Nädelchen vom Schmp. 215° [unter Zerf.]) verwandelt. Gabriel.

Ueber Spaltungsproducte der α-Oxysäuren, von H. v. Pechmann [5. Abhandl.] **Ueber die Cumalinsäure** [2. Theil] (*Lieb. Ann.* 273, 164—185.) Im 1. Theil dieser Untersuchung (*diese Berichte* 24, Ref. 748) hatte Verf. angenommen, dass die Cumalinsäure als δ-Lactonsäure, $\begin{matrix} CH:CH.C.CO_2H \\ CO.O-CH \end{matrix}$ durch hydrolytische Aufspaltung des Ringes in die zweibasische Oxymethylenglutaconsäure, $\begin{matrix} CH:CH.C.CO_2H \\ CO_2H \quad CH.OH \end{matrix}$ übergehen und letztere im freien Zustande die tautomere Form einer Formylglutaconsäure $\begin{matrix} CH:CH.CH.CO_2H \\ CO_2H \quad COH \end{matrix}$ besitzen würde. Seitdem ist es in der That gelungen, aus der Cumalinsäure (oder deren Methylester) durch Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure den Trimethylester der Oxymethylenglutaconsäure, $\begin{matrix} CH:CH.C.CO_2CH_3 \\ CO_2CH_3 \quad CH.OCH_3 \end{matrix}$ (= 2-Penten-4-methenyloldisäure) zu erhalten. Ueber die Bedingungen der Darstellung des Methylesters vgl. d. Orig. Der neue Ester $C_9H_{12}O_5$ bildet Blättchen vom Schmp. 62°, löst sich nicht in Wasser und Ligroïn, leicht in den anderen Lösungsmitteln, siedet in kleiner Menge unzersetzt gegen 280° und wird nach einigen Tagen klebrig. Der Ester wird 1. durch concentrirte Bromwasserstoffsäure in Cumalinsäure zurückverwandelt, 2. durch Brom in Bromcumalinsäureester (*diese Berichte* 17, 3397) übergeführt, und 3. durch Natronlauge bei 30—40° in das

Natriumsalz des Oxymethylenglutacondimethylesters $\begin{matrix} CH:CH.C.CO_2CH_3 \\ CO_2CH_3 \quad CHOH \end{matrix}$ verwandelt, welcher in Nädelchen vom Schmp. 88—89° anschiesst. Dieser Oxymethylenglutacondimethylester lagert sich entgegen der früheren Vermuthung (s. oben) nicht in die tautomere Aldehydverbindung um. Er giebt im Gegensatz zum Trimethylester eine violette Eisenchloridreaction, wird durch heisse rauchende Bromwasserstoffsäure in Cumalinsäure, durch Kochen für sich theilweise in Cumalinsäuremethylester und, durch Benzoylchlorid und Natronlauge in das Benzoat $CH_3.CO_2.CH:CH.C(CO_2CH_3):CH.OC_7H_5O$ (Nadeln vom Schmp. 90°) verwandelt. Aus Ammoniak und dem Trimethylester erhält man Aminomethylenglutaconsäuremethylester $CH_3.CO_2.CH:CH.C(CO_2CH_3):CH.NH_2$ (flache Nadeln, bei 135° erweichend, bei 140—141° schmelzend); die entsprechende Methylaminoverbindung bildet Nadeln, sintert gegen 140° und schmilzt bei 143—144°. Anilinomethylenglutaconsäuredimethylester, $CH_3.CO_2.CH:CH.C(CO_2CH_3):CH.NHC_6H_5$, ist dimorph (fast farblose Nadelbüschel, sintern und werden gelb bei 107—108°, schmelzen bei 117—118°; in der alkoholischen Mutterlauge verwandeln sie sich in gelbe Prismen vom Schmp. 119—120°); dieses Anilinderivat entsteht aus dem Di- und dem Trimethylester der Oxymethylenglutaconsäure, sowie aus dem Benzoat des ersteren durch Anilin, ferner aus der oben genannten Aminoverbindung durch Erhitzen mit Anilinchlorhydrat, endlich durch Esterificirung ihres Monomethylesters (s. unten): Durch diese Bildungsweisen ist die Constitution der beschriebenen Körper festgestellt. Anilinomethylenglutaconsäure, $CO_2H.CH:CH.C(CO_2H):CH.NHC_6H_5$, liegt vermuthlich in der gelben, körnigen Substanz vom Schmp. 120—121° vor, welche auf Zusatz von Anilin zu einer heissen Lösung von Cumalinsäure in Alkohol sich abscheidet. Anilinomethylenglutaconmonomethylester, $CO_2H.CH:CH.C(CO_2CH_3):CHNHC_6H_5$, d. i. die früher (*diese Berichte* 17, 2393) Cumalanilidsäuremonomethylester genannte, aus Cumalinsäuremethylester und Anilin erhältliche Substanz schmilzt bei 140°, die entsprechende *p*-Toluidoverbindung bei 147—148°.

6. Abhandlung: Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetondicarbonsäure, von H. v. Pechmann und F. Neger (*Lieb. Ann.* 273, 186—214). Zur Vervollständigung der vorläufigen Mittheilung v. Pechmann's über den vorliegenden Gegenstand (in *diesen Berichten* 24, 3600 und 4098) sei Folgendes nachgetragen. Der Verlauf der Einwirkung von Essigsäureanhydrid (oder -chlorid) auf Acetondicarbonsäure I. erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, dass letztere zunächst in eine Diacetylverbindung II. übergeht, welche sich umlagert in III. und dann unter Wasserabspaltung Dehydracetcarbonsäure IV. giebt:

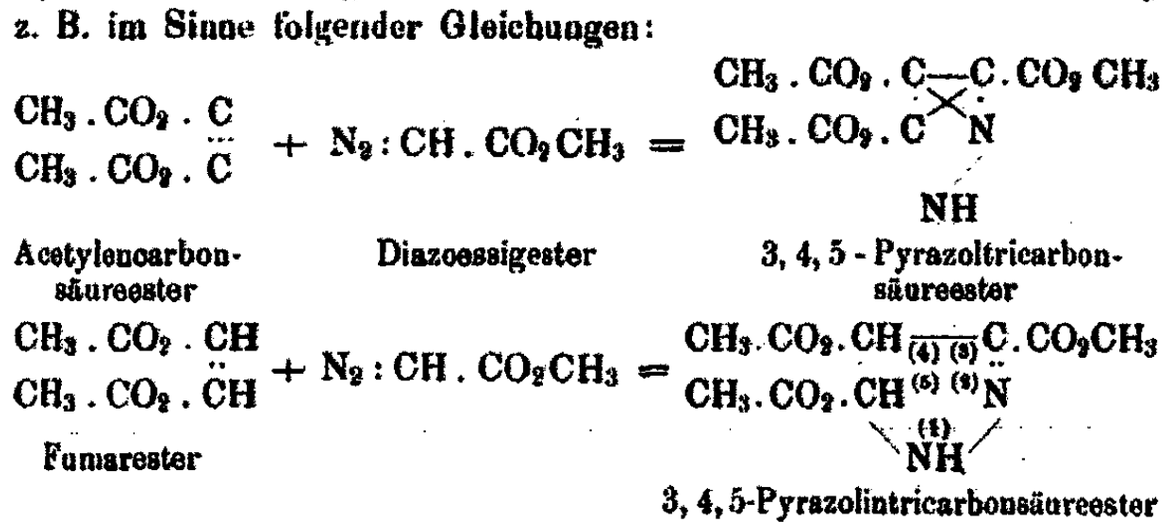


Die Dehydracetcarbonsäure, $C_9H_8O_6$, schmilzt bei 154°, zerfällt durch Kochen mit Alkalien oder durch Destillation in CO_2 und Dehydracetsäure und liefert die Salze $C_9H_7KO_6 + 2aq$ und $C_9H_6K_2O_6$ in Nadeln und einen Methylester, $C_{10}H_{10}O_6$ in Blättchen vom Schmp. 65°. Analog wird aus Acetondicarbonsäure und Propionsäureanhydrid Dehydropropionylessigcarbonsäure, $C_2H_5 . CO . CH . CO . C . CO_2H$ / $CO — O — C . C_2H_5$ (aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 114—115°) gewonnen, welche durch Eindampfen der wässrigen Lösung ihres Monokaliumsalzes in CO_2 und Dehydropropionylessigsäure, $C_{10}H_{12}O_4$ (aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 72°) zerfällt. Dehydracetcarbonsäure wird durch Brom hauptsächlich in Pentabromacetylaceton ($CH_2Br . CO . CBr_2 . CO . CHBr_2$?), welches aus verdünntem Alkohol in Nädelchen vom Schmp. 79° anschiesst, und zum kleineren Theil in Bromdehydracetsäure vom Schmp. 134° verwandelt. Dehydracetcarbonsäureanilid, $C_8H_7O_4 . CO . NHC_6H_5$ (Nadeln vom Schmp. 185°) entsteht aus der Säure, Anilin und wenig Eisessig bei 100° und geht bei der Destillation im Vacuum theilweise in Phenylmethylacetylpyridonon, $CH . CO . CH . COCH_3$ / $CH_3 . C . NC_6H_5 . CO$ (Blättchen vom Schmp. 217—218° über; kocht man Dehydracetsäure mit Anilin, so bildet sich schliesslich das Anil des Dehydracetcarbonsäureanilids, $C_{21}H_{18}N_2O_4$, in hellgelben Nädelchen vom Schmp. 156—157°. Das Phenylhydrazid der Dehydracetcarbonsäure, $C_{15}H_{14}N_2O_5$, (in Eisessiglösung bereitet) ist ein citronengelbes Pulver vom Schmp. 190—191°. — In einem Schlusswort über die Constitution des Acetondicarbonesters vertheidigt Verf. die Ketonformel des Esters gegen Nef (*diese Ber.* 25, Ref. 778) und Perkin (ebend. 26, Ref. 138].

Gabriel.

Ueber das Pyrazol. I. Allgemeines über Synthesen von Pyrazolderivaten mittels Diazoessigester, von Ed. Buchner (*Lieb. Ann.* 273, 214—231). Ungesättigte Säureester vereinigen sich mit Diazoessigester nach gleichen Molekülen zu wohlcharakterisirten Additionsproducten; diese Körper sind in den ersten Mittheilungen (*diese Ber.* 21, 2637, 22, 842, 23, 701)

mit dem empirischen, aus den Componenten zusammengezogenen Namen (z. B. Fumardiazoessigester) bezeichnet worden; durch die weitere, vorliegende Untersuchung haben sie sich als Pyrazol- bezw. Pyrazolinabkömmlinge erwiesen, und zwar vollzieht sich ihre Bildung z. B. im Sinne folgender Gleichungen:



Auch die Ester halogensubstituirter ungesättigter Säuren reagiren mit Diazoessigester unter Bildung brombaltiger Pyrazolinderivate, die aber unter Austritt von Halogenwasserstoff entweder (z. B. Brommaleïnester) schon bei der Reaction oder (z. B. α-Bromzimmtester) bei allen Verseifungsversuchen in die entsprechenden Pyrazolderivate übergehen. Ferner reagiren auch die Ester halogenisirter gesättigter Säuren (z. B. β-Jodpropionsäure, $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure) mit Diazoessigester unter Bildung von Pyrazolin- resp. Pyrazolderivaten, indem offenbar zuvor 1 resp. 2 Mol. Halogenwasserstoff austreten. — Die Pyrazolincarbonsäuren werden 1. in Form ihrer Silbersalze durch Erhitzen in Silber, Kohlensäure und Pyrazol, 2. durch Oxydation (mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit Ferricyankalium und Alkali) in Pyrazolcarbonsäuren übergeführt, und die Pyrazolincarbonester werden durch Brom glatt zu Pyrazolcarbonestern oxydirt. Andererseits lässt sich Wasserstoff (mittels Natriumamalgam) anlagern z. B. Phenylpyrazolindicarbonsäure zum Pyrazolidinderivat reduciren. (Vgl. auch *diese Ber.* 26, 256 ff.)

II. **Synthese der Pyrazolin-3, 5-dicarbonsäure**, von Ed. Buchner und A. Papendieck (*Lieb. Ann.* 273, 232—238). Den Trimethylester dieser Säure erhält man durch Anlagerung von Diazoessigmethylester an Acrylsäuremethylester bei etwa 50° (vgl. *diese Ber.* 28, 701); der neue Ester, $C_7H_{10}N_2O_4$, krystallisirt aus heissem Wasser, schmilzt bei 94°, wird durch Brom (in Chloroform) zu Pyrazolin-3,5-dicarbonsäureester (aus Wasser in Schuppen vom Schmp. 151,5°) oxydirt, liefert mit Silbernitrat und Ammoniak eine Silberverbindung, $C_7H_9N_2O_4Ag$ (gelbliche Masse) und wird durch methylalkoholisches Kali zu Pyrazolin-3, 5-dicarbonsäure, $C_5H_6N_2O_4$, verseift, welche Prismen darstellt, bei 240° sich bräunt, bei 242° unter Zerfall schmilzt und durch Destillation ihres Silber-

salzes in Pyrazol (Schmp. 70°) übergeht. Ein Pyrazolindicarbonsäureäthylester, $C_9H_{14}N_2O_4$, Prismen vom Schmp. 99° wird durch 25stündiges Erhitzen auf 100—110° aus β-Jodpropionsäureester und Diazoessigester erhalten.

III. Synthese der Pyrazolin-3, 4, 5-tricarbonsäure, von Ed. Buchner und H. Witter; (*Lieb. Ann.* 273, 239—245). Der Trimethylester dieser Säure wird aus Fumarester (bezw. Maleïnester) und Diazoessigester (vergl. *diese Berichte* 21, 2639) erhalten, schiesst aus Aether in Krystallen vom Schmp. 61° an, wird durch kochende, verdünnte Mineralsäuren unter Bildung von Hydrazin aufgespalten, liefert mit Ammoniak das Triamid, welches bei 160° erweicht und bei 230° sich völlig zersetzt. Die freie Tricarbonsäure $C_6H_6N_2O_6$ (Nadeln aus Alkohol-Aether) erweicht bei 84°, bräunt sich bei 180° und schmilzt unter Zerfall bei 220°. Pyrazolintricarbonsäuredimethylestermonamid, $C_8H_{11}N_3O_5$, wird in Krystallen vom Schmp. ca. 108° aus Diazoacetamid und Fumarester bei 70° gewonnen. Salze der Tricarbonsäure: $(C_6H_3N_2O_6)_2Ba_3$ ist schwer löslich (nicht leicht löslich, *diese Berichte* 21, 2640); $C_6H_3N_2O_6Ag_3$ ist farblos und giebt beim Erhitzen Pyrazol.

IV. Synthese der Pyrazol-3, 5-dicarbonsäure, von Ed. Buchner und A. Papendieck; (*Lieb. Ann.* 273, 246—251). αβ-Dibrompropionmethylester und Diazoessigmethylester reagiren durch 30stündiges Erhitzen auf 80—90° nach der Gleichung: $C_2H_3Br_2CO_2CH_3 + 3\,CH\,N_2\,CO_2\,CH_3 = 2\,N_2 + 2\,CH_2\,Br\,CO_2\,CH_3$ (Bromessigester) $+ C_3H_2N_2(CO_2CH_3)_2$ (Pyrazoldicarbonester). Letzterer krystallisirt aus Aether in Blättchen vom Schmp. 151,5° und giebt die freie Säure $C_5H_4N_2O_4 + H_2O$, welche aus Wasser in Nadeln anschiesst, bei 287—290° unter Gasentwicklung schmilzt, die Salze ($C_5H_3N_2O_4Na + C_5H_4N_2O_4 + 11$ aq, $C_5H_2N_2O_4Ca + 5$ aq, $C_5H_2N_2O_4Ca + 4$aq und $C_5H_2N_2O_4Ag_2$) liefert.

V. Synthese der Pyrazol-3, 4, 5,-tricarbonsäure, von Ed. Buchner und M. Fritsch (*Lieb. Ann.* 273, 252—256). Der Ester dieser früher Acetylendicarbondiazoessigsäure genannten Substanz wird erhalten, wenn man Diazoessigester entweder mit Acetylendicarbonester (*diese Berichte* 22, 842) oder mit Brommaleïnester zusammenbringt, und entsteht auch anscheinend bei Anwendung von Dibrombernsteinsäure. Beim schnellen Destilliren der Tricarbonsäure bildet sich neben Pyrazol die Pyrazol-4-monocarbonsäure, $C_4H_4N_2O_2$, welche aus kochendem Wasser in gelblichen Prismen anschiesst und bei 275° unter Gasentwicklung schmilzt.

VI. Darstellung und Derivate des freien Pyrazols, von Ed. Buchner und M. Fritsch (*Lieb. Ann.* 273, 256—266). Zur Ergänzung der älteren Angaben über diese Base (*diese Berichte* 22, 846

und 2165; vergl. auch Balbiano, ebend. 28, 1105) diene Folgendes. Salze $C_3H_4N_2 . HCl$, hygroskopische Nadeln vom Schmp. 94—104°; $C_3H_4N_2 . HNO_3$, Nädelchen vom Schmp. 148°; $(C_3H_4N_2)_2H_2SO_4$, Krystalle vom Schmp. 134°; $C_3H_4N_2 . C_2H_2O_4$, Nädelchen, Schmp. 192° [unter Zerfall]; $C_3H_4N_2 . HAuCl_4$ mikrokrystallinisch; $C_3H_4N_2 . HgCl$ weiss; *n*-Methylpyrazol, $C_3H_3N_2CH_3$, aus Pyrazolsilber und Jodmethyl in Aether bei 120°, wurde als $(C_4H_6N_2)_2H_2PtCl_6$ (Prismen vom Schmp. 196—198° u. Zerf.) und $C_4H_6N_2 . CH_3J$ (Prismen vom Schmp. 190°) analysirt. Brompyrazol $C_3H_3N_2Br$ schmilzt bei 96—97° (nicht 87—88°; *diese Berichte* 22, 2166); sein Brombydrat schmilzt bei 222,5°, sein Nitrat bei 184—185° (unter Zerf.), sein Silbersalz, $C_3H_2N_2BrAg$, ist weiss. Jodpyrazol, $C_3H_3N_2J$, aus dem Pyrazolsilber, bildet Nädelchen vom Schmp. 108.°5, und Nitropyrazol $C_3H_3N_3O_2$ in Nadeln vom Schmp. 162°. Gabriel.

Studien über Imidazole, von Eug. Bamberger (*Lieb. Ann.* 273, 267—379).

I. Die Constitution, der Bildungsmodus und die Imidgruppe der Benzimidazole, von E. Bamberger und Jul. Lorenzen (*Lieb. Ann.* 273, 269—302).

II. Die α-ständige Methylgruppe der Benzimidazole und das Verhalten der letzteren bei der Oxydation, von E. Bamberger und B. Berlé (*Lieb. Ann.* 273, 303—342).

III. Aufspaltung des Imidazolrings, von E. Bamberger und B. Berlé (*Lieb. Ann.* 273, 342—363).

IV. Producte der Addition von Chloral an Chinolinbasen und Benzimidazole, von E. Bamberger und B. Berlé (*Lieb. Ann.* 273, 364—373). Den wesentlichen Inhalt dieser Abhandlungen haben die Verf. bereits in *diesen Berichten* 25, 269—281 und 3653 bis 54 mitgetheilt.

V. Zur Constitution fünfgliedriger Ringsysteme, von E. Bamberger (*Lieb. Ann.* 273, 373—379). Auseinandersetzung mit Ciamician (*diese Berichte* 24, 2122). Gabriel.

Ueber die Isomerie der Amidobenzoësäuren, von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* 116, 588—591). Verf. hat nunmehr auch die Löslichkeit der 3 Säuren in Ligroïn, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigester und Wasser bestimmt. Sie sind unlöslich in Ligroïn; von Wasser (10 ccm) werden gelöst bei + 12°6 resp. 13°5 0.034 resp. 0,0349 g Orthosäure, bei 16°63 resp. 14°6 0.0568 resp. 0.05847 g Metasäure und bei 12°58 0.0336 g Parasäure. Nach sämmtlichen Bestimmungen (vergl. auch *diese Berichte* 26, Ref. 233) ist die Metasäure am löslichsten. Gabriel.

Krystallisirtes Veratrin, von E. Merck (*Jahresbericht der Merckschen Fabrik 1893*). Das von dem Verf. als »Veratrin cryst.« be-

zeichnete Alkaloïd ist identisch mit dem »Cevadin« und besitzt demnach die Zusammensetzung $C_{32}H_{49}NO_9$. Krystallwasserfrei schmilzt die Substanz bei 202°. Freund.

Hydrastininbitartrat, von E. Merck (*Jahresbericht der Merck-schen Fabrik 1893*). Das Hydrastininbitartrat, $C_{21}H_{21}NO_6 . C_4H_6O_6 + 4 H_2O$, bildet weisse Nadeln und unterscheidet sich hierin von den anderen Salzen des Alkaloids, welche bisher nur amorph erhalten werden konnten. Freund.

Ueber die Beziehungen zwischen Atropin, Apoatropin und Belladonnin, von E. Merck (*Jahresbericht der Merck'schen Fabrik 1893*). Im Anschluss an seine letzte Mittheilung (*diese Berichte* 25, 573) bringt der Verf. weitere Beweise, dass das von Pesci aufgefundene Apoatropin, $C_{17}H_{21}NO_2$, identisch ist mit Hesse's Atropamin. Der letzte Zweifel hieran wird beseitigt durch den Nachweis, dass auch das Apoatropin ebenso wie das Atropamin beim öfteren Eindampfen mit Salzsäure in Belladonnin übergeht. Letzteres wurde als Platindoppelsalz isolirt, welches den Schmelzpunkt 236—237° und die Zusammensetzung $(C_{17}H_{21}NO_2 . HCl)_2PtCl_4 + 3 H_2O$ zeigte. Das Atropin geht also unter Wasserabspaltung in Apoatropin über und letzteres lagert sich unter dem Einfluss von Säuren zu Belladonnin um. Freund.

Beiträge zur Kenntniss des Hyoscyamins, von E. Merck (*Jahresbericht der Merck'schen Fabrik 1893*). Verf. hat beobachtet, dass Hyoscyamin durch längeres Kochen mit Wasser unter Spaltung sich auflöst. Das dabei gewonnene Tropin erwies sich inactiv, während die erhaltene Tropasäure links drehte. Doch war das Drehungsvermögen sehr viel schwächer wie bei der durch Cinchoninspaltung von Ladenburg und Hundt erhaltenen Linkstropasäure. Auch ist letztere amorph, während die vorliegende Säure krystallisirte. Freund.

Ueber Pseudohyoscyamin, ein neues Alkaloïd aus Duboisia myoporoïdes, von E. Merck (*Jahresbericht der Merck'schen Fabrik 1893*). Das durch wiederholte Krystallisation und dann durch Ueberführen in das Goldsalz und Zerlegen des letzteren gereinigte Alkaloïd scheidet sich aus Chloroformlösung durch Aetherzusatz in kleinen, gelblichen Nadeln ab, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser und Aether, Schmp. 133—134°. Es besitzt wie Atropin und Hyoscyamin die Formel $C_{17}H_{23}NO_3$, $[\alpha]_D = -21.15°$. Das Goldsalz, $C_{17}H_{23}NO_3 . HCl . AuCl_3$, schmilzt bei 176° und bildet Blättchen, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Die Platinverbindung $(C_{17}H_{23}NO_3 . HCl)_2PtCl_4 + 2 H_2O$ bildet federartig vereinigte Nadeln, mässig löslich in heissem Wasser; sie fangen bei 116° zu sintern an und sind bei 150° zersetzt. Das Pikrat schmilzt bei 220°. Bei der Spaltung des neuen Alkaloïds durch Kochen seiner alkoho-

lisch-wässrigen Lösung mit Barythydrat wurde eine Base erhalten, deren Platindoppelsalz die Zusammensetzung $(C_8H_{15}NO . HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ hat. Dasselbe fängt bei 210° an, sich zu färben und schwärzt sich bei höherem Erhitzen, ohne einen bestimmten Zersetzungspunkt zu zeigen. Hieraus geht hervor, dass die erhaltene Base mit Tropin und Pseudotropin isomer ist. Die bei der Spaltung gewonnene Säure ist Tropasäure. Freund.

Ueber Champacol, ein neuer Campher aus Champacaholz, von E. Merck (*Jahresbericht der Merck'schen Fabrik 1893*). Bei der Destillation des Holzes mit Dampf geht ein Oel über, welches allmählich erstarrt und, aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt, den Schmp. 86—88° zeigt. Die reinen Krystalle sind geruchlos und besitzen die Zusammensetzung $C_{17}H_{30}O$. Freund.

Alkaloïde aus der Corydalis cava, von E. Merck. (*Jahresbericht der Merck'schen Fabrik 1893.*) Verf. hat unabhängig von Dobbie und Lauder einerseits, von Freund und Josephi andrerseits die Wurzelknollen der Corydalis cava untersucht und darin folgende Alkaloïde aufgefunden. 1) Corydalin, Prismen vom Schmp. 135°. 2) Base vom Schmp. 218°, vielleicht identisch mit dem Corycavin von Freund und Josephi, schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Dasselbe wurde in kleinen, verfilzten Nädelchen erhalten. 3) Bulbocapnin, Krystalle, vom Schmp. 199°, löslich in Alkali. Dasselbe ist in relativ grösster Menge in der Droge vorhanden. 4) Corydin, amorph, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Freund.

Untersuchungen über die Dinitrosacyle, von A. F. Holleman. (*Rec. trav. chim.* 11, 258—274). Vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 683, und 21, 2835). Verf. giebt für die Darstellung des Diphenyldinitrosacyl eine verbesserte Methode an. Durch Einwirkung von Anilin verwandelt es sich in Benzanilid und einen in braunen Nadeln krystallisirenden Körper. Letzterer geht beim Erhitzen wahrscheinlich durch Umlagerung in eine gelbliche Verbindung vom Schmp. 205° über, welche die Zusammensetzung $C_{15}H_{11}N_3O_2$ hat. Vermittelst Paratoluidin erhält man aus Diphenyldinitrosacyl ganz analog den Körper $C_{16}H_{13}N_3O_2$ vom Schmp. 210°; alkoholisches Ammoniak führt dasselbe in weisse Nadeln vom Schmp. 135° über, welche die Formel $C_9H_7N_3O_2$ haben. Dianisyldinitrosacyl und Anilin liefern Anisanilid und die Verbindung $C_{16}H_{13}N_3O_3$, Schmp. 185°. Die Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen kann also durch die Gleichung: »$R_2 . C_{16}H_8N_2O_4 + 2\ NH_2R^1 = R . R^1C_9H_5N_3O_2 + R . C_6H_4 . CO . NHR^1 + H_2O$« repräsentirt werden. Der oben erwähnten Verbindung $C_{15}H_{11}N_3O_2$, Schmp. 205°, kommt wahrscheinlich die Formel $C_6H_5CO . \underset{\underset{CH:N.O}{|}}{C} : N . \underset{\underset{|}{}}{N} . C_6H_5$ zu; beim Kochen mit

Anilin liefert sie nämlich wieder Benzanilid. Ausserdem entsteht dabei Diphenylharnstoff. Durch Einwirkung von Ammoniak bei 120—140° liess sich etwas Guanidin gewinnen. Da ähnliche Producte auch aus Knallquecksilber erhalten werden können, so folgerte Verf. hieraus die Möglichkeit einer analogen Constitution des letzteren, welcher durch die Formel $Hg<\begin{matrix}C:N.O\\C:N.O\end{matrix}$ Ausdruck geliehen wird.

Freund.

Ein Product, erhalten durch die Einwirkung von Phtalylchlorid auf Trinitranilin, von H. A. Rouffaer (*Rec. trav. chim.* 11, 275—277). Es entsteht bei dieser Reaction die Verbindung $C_6H_5(CO_2)N.C_6H_2(NO_2)_3$. Aus Eisessig krystallisirt, schmilzt dieselbe bei 251°.

Freund.

Daturinsäure, eine neue Fettsäure, gewonnen aus dem Oele von Datura stramonium, von E. Gerard (*Ann. Chim. Phys.* [6] 27, 549—566). Das aus dem Samen von Datura stramonium ausgezogene Oel enthält eine Fettsäure, welche die Zusammensetzung der Magarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$ besitzt, aber in ihren Eigenschaften von den durch Synthese erhaltenen isomeren Säuren verschieden ist und deshalb mit dem besonderen Namen Daturinsäure bezeichnet worden ist. Zur Darstellung wurde das Oel mit alkoholischer Natronlauge verseift und die Lösung der Seife mit Bleiessig gefällt. Der Bleiniederschlag wurde im Vacuum getrocknet, gepulvert, mit gewaschenem Sande vermischt und mit wasserfreiem Aether erschöpft. Der ungelöste, von den Bleisalzen der Oelsäure und Leinölsäure befreite Rückstand lieferte durch Behandlung mit kochender, verdünnter Salzsäure ein öliges Product, welches zu einer leicht schmelzenden, weissen Masse erstarrte. Dieselbe, in 85grädigem, kochendem Alkohol gelöst, gab einen Brei farbloser Nadeln, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 56° schmelzen; aus den Mutterlaugen erhält man bei 58.5° schmelzende Krystalle. Aus beiden Gemischen wurden die Fettsäuren durch fractionirte Fällung mit Bariumacetat rein dargestellt. Die ersten, die kohlenstoffreicheren Verbindungen enthaltenden Fällungen gaben eine Säure vom Schmp. 55°, die letzten Fällungen lieferten reine Palmitinsäure vom Schmp. 62°. Die bei 55° schmelzende Säure zeigte die oben angeführte Zusammensetzung, welche sich auch aus der Analyse des Barytsalzes ergab. Sie bildet weisse, nadelförmige, bisweilen zu Bündeln vereinigte, geruchlose Krystalle, welche bei 55° schmelzen und bei 53° in krystallischen Schuppen erstarren. Sie sind in kaltem, 90grädigem Alkohol schwer, in kochendem sehr leicht löslich, ebenso in Aether, Benzol und Chloroform, weniger in Petroläther, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung röthet Lakmus stark und zerlegt die Carbonate

der Alkalien. — Neutrales daturinsaures Kalium $C_{17}H_{33}KO_2$, durch Auflösen von Daturinsäure in heisser Kalilösung dargestellt, scheidet sich in der Kälte als Gallerte aus, in welcher sich nach langem Stehen durchsichtige krystallische Körner bilden. Durch Zusatz einer sehr grossen Menge Wassers wird das saure Kaliumsalz $C_{17}H_{33}KO_2 . C_{17}H_{34}O_2$ als gallertiger Niederschlag gefällt, der in längerer Ruhe sich in farblose, sehr leichte Blättchen verwandelt. Das Natriumsalz $C_{17}H_{33}NaO_2$ bildet kleine, warzige Krystalle, welche beim Trocknen zu weissem Pulver zerfallen. Durch Wasser in grossem Ueberschusse wird ihm Alkali entzogen. Das saure Salz kann aus Alkohol in farblosen, mikroskopischen Nadeln erhalten werden. — Das Bariumsalz $(C_{17}H_{33}O_2)_2Ba$ erscheint als leichtes Pulver, welches aus feinen, verschiedenartig gruppirten Nadeln besteht. Das Zinksalz ist ebenfalls wasserfrei und bildet sehr dünne Nadeln. Das Magnesiumsalz besteht aus mikroskopischen, sternförmig gruppirten Nadeln. Das Kupfersalz krystallisirt aus alkoholischer Lösung in sehr feinen Nadeln und erscheint nach dem Trocknen als ein leichtes, körniges Pulver von blaugrüner Farbe. Das neutrale Bleisalz ist ein amorphes Pulver, welches bei 104—105° schmilzt. Das Silbersalz fällt aus wässeriger Lösung als voluminöser Niederschlag, welcher feucht am Lichte sehr veränderlich ist. Aus Alkohol krystallisirt es in feinen, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln, die nach dem Trocknen im Vacuum als perlmutterglänzende, lichtbeständige Schüppchen erscheinen. — Daturinsäureäthylester $C_{17}H_{32}O . OC_2H_5$ krystallisirt in langen, glänzenden, sehr zerbrechlichen Nadeln, die beim Trocknen im Vacuum zu grossen, durchsichtigen Blättern werden, welche bei 27° schmelzen und bei 25° wieder erstarren. Die durch Verseifung daraus gewonnene Säure zeigte wieder den Schmp. 55°. Der Methylester schmilzt bei 30° und erstarrt bei 28°. — Daturon $C_{16}H_{33}CO.C_{16}H_{33}$ durch Destillation der Säure mit dem vierten Teile ihres Gewichtes Aetzkalk erhalten, bildet schöne, perlmutterglänzende, geruchlose Blättchen, welche bei 95° schmelzen. — Monobromdaturinsäure wird erhalten, wenn man gleiche Moleküle Daturinsäure und Brom etwa 18 Stunden lang mit Wasser auf 130°—140° erhitzt. Sie bildet eine butterartige, nicht krystallisirende Masse, welche bei 35°—36° schmilzt. Schertel.

Einwirkung von Phosphin auf Selendioxyd, von C. A. Cameron (*Chem. News* 66, 271). Leitet man trockenes Phosphingas in eine Lösung von seleniger Säure in absolutem Alkohol, so findet vollständige Absorption statt, und ein gelber Niederschlag fällt in reichlicher Menge aus. Die Zusammensetzung desselben konnte nicht festgestellt werden, weil er sich unter Abscheidung von Selen rasch zersetzt. Dabei tritt Selenäthyl $(C_2H_5)_2Se$ auf. Schertel.

Ueber die Condensation der Aldehyde der Fettreihe mittels Cyanessigsäure, von Fiquet (*Bull. soc. chem.* [3] 7, 767—771). Cyancrotonsäure. Aldehyd und Cyanessigsäure verbinden sich bei 90—95°, indem Wasser und Aethylidencyanessigsäure gebildet werden: $CH_3 . CHO + CH_2 < {CN \atop COOH} = CH_3 . CH : C < {CN \atop COOH} + H_2O$. Die Reaction ist schwierig zu leiten, weil durch zu langes Erhitzen oder zu hohe Temperatur Verbindungen sehr complexer Art entstehen. Die Säure zersetzt sich bei etwa 95° zu Kohlensäure und Nitril der Crotonsäure; auch bildet sich durch Kondensation zweier Moleküle Aldehyd Crotonaldehyd, welcher wieder auf Cyanessigsäure einwirkt. Nach Beendigung der Reaction wird der überschüssige Aldehyd abdestillirt, und der Rückstand krystallisirt. Man erhält weisse, geruchlose, zerfliessliche Nadeln vom Schmp. 92°, die in Alkohol, Benzol, besonders aber in Wasser löslich sind. Die Säure, deren Formel durch Analyse und die Bestimmung der Moleculargrösse nach Raoult's Methode bestätigt worden ist, bildet mit Alkalien gut krystallisirende Salze. Wird sie mit Kalilauge erhitzt, so entsteht Malonsäure, durch Erhitzen mit Salpetersäure Oxalsäure. — Destillirt man das Rohproduct der Einwirkung von Cyanessigsäure auf Aldehyd und rectificirt man das zwischen 100° und 150° Uebergegangene noch einmal, so erhält man aus dem bei 120° siedenden Antheile Crotonitril. — Als eine Mischung von Cyanessigsäure mit Chloral und Eisessig in einer mit Rückflusskühler versehenen Flasche 48 Stunden lang erhitzt wurde, entstand Trichlorcyancrotonsäure. — Hexylcyanacrylsäure, $C_6H_{13} . CH . C < {CN \atop COOH}$, wird durch Einwirkung von Oenanthol auf Cyanessigsäure erhalten. Sie bildet weisse, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 116—118°, die in Alkohol sehr löslich sind. — Cyanessigsäure und Glyoxylsäure vereinigen sich bei 180° zu einer nach dem Erkalten festen Masse, welche aus einer zähflüssigen Substanz und einem krystallischen Körper vom Schmp. 210° besteht. Weitere Untersuchung soll entscheiden, ob man in demselben Cyanfumarsäure oder Cyanomalsäure vor sich habe. Schertel.

Ueber die Darstellung des Perjodäthylens (Tetrajodäthen), von L. Maquenne (*Bull. soc. chem.* [3] 7, 777). Fügt man zu einer wässerigen Lösung von Acetylen einen Ueberschuss von Kali und trägt dann Jod in kleinen Portionen ein, so entsteht rasch ein Niederschlag krystallischer Flocken von Perjodäthylen. Dasselbe wird auch erhalten, wenn man in einer Flasche mit flachem Boden von etwa 250 ccm Inhalt 30 g rohes Kohlenstoffbarium (*siehe diese Berichte* 25, Ref. 268 und 850) und 30 g Jod mit 75—100 ccm reinem Benzol übergiesst und langsam Wasser zuträufelt, so dass nur eine schwache Gasentwickelung und eine geringe Temperaturerhöhung entstehen. Sobald

durch weiteren Zusatz von Wasser kein Gas mehr entbunden wird, ist die Reaction beendet. Dann wird die Benzollösung von der teigigen Masse von Magnesia und Jodbarium abgegossen, der Rückstand mit heissem Benzol erschöpft, die vereinigten Flüssigkeiten bis auf ein kleines Volum abdestillirt, und der Rückstand in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft. Der zurückbleibende Jodkohlenstoff wird mit kleinen Mengen Alkohol gewaschen und aus Benzol krystallisirt. Man erhält etwa 6 g Perjodäthylen vom Schmp. 192° (corr.). Dasselbe ist trotz des verschiedenen Schmelzpunktes vermuthlich identisch mit dem von Homolka und Stolz (*diese Berichte* 18, 2282) erhaltenen Körper. Schertel.

Einwirkung des Ammoniaks und der Amine der Fettreihe auf Acetylaceton (Pentanedion 2.4), von A. und C. Combes (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 778—788). Wird das Additionsproduct von Ammoniak und Acetylaceton (*diese Berichte* 21, Ref. 82) in Gegenwart von überschüssigem Ammoniakgas gelinde erwärmt, so bildet sich unter Austritt von Wasser Acetylacetonamin, $CH_3.CO.CH.CNH_2.CH_3$, eine bei 43° schmelzende und bei 209° unzersetzt siedende Substanz. Dieselbe löst sich mit neutraler Reaction in kaltem Wasser, beim Erwärmen und in Gegenwart von Säuren bildet sie unter Wasseraufnahme wieder Acetylaceton. Das Amin vereinigt sich nicht mit trockenem Chlorwasserstoffgas, bildet aber mit Kupfer die gut krystallisirende Verbindung $(C_5H_8NO)_2Cu$. — Gegen Aethylamin verhält sich Acetylaceton wie gegen Ammoniak; es entsteht eine bei 210—215° siedende Verbindung $C_5H_7ONHC_2H_5$. — Acetylaceton und Diäthylamin mischen sich unter Wärmeentbindung; erhitzt man dieselben in geschlossener Röhre im Wasserbade, so findet Wasseraustritt statt. Die neue Verbindung siedet bei 155° unter 24 mm Druck und besitzt die Zusammensetzung $C_5H_7ON(C_2H_5)_2$. Die Bildung dieses Körpers beweist, dass ein Atom des in Verbindung mit Sauerstoff austretenden Wasserstoffes an Stickstoff, das andere an Kohlenstoff gebunden sein musste, und dass seine Constitution nur durch die Formel $CH_3.CO.CH:C.N(C_2H_5)_2.CH_3$ ausgedrückt werden kann. Tertiäre Amine wirken nicht auf Acetylaceton. — Methylacetylaceton (Methyl-3-pentanedion 2.4) vereinigt sich wie Acetylaceton mit Ammoniakgas; man erhält schliesslich die bei 105° schmelzende Verbindung $CH_3.CO.C.CH_3:C(NH_2).CH_3$; auf Dimethylacetylaceton, $CH_3.CO.C(CH_3)_2.CO.CH_3$, wirkt dagegen Ammoniakgas nicht. Man darf daraus schliessen, dass ein Diketon β, um mit Ammoniak in Verbindung zu treten, mindestens ein bewegliches, durch ein Metall vertretbares Wasserstoffatom besitzen müsse. (Zur Darstellung des Dimethylacetylacetons wird Methylacetylaceton mittels Natriumäthylat in die Natriumverbindung verwandelt und diese sodann mit Jodmethyl behandelt; die Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 175—177° siedet.) Secundäre Amine,

welche eine aromatische Gruppe enthalten, wie z. B. Methylanilin, wirken nicht mehr auf Acetylaceton. — Erhitzt man eine Mischung von Jodmethyl und Acetylacetonamin in geschlossener Röhre, so erhält man Ammoniumjodid und Methylacetylaceton. Ausserdem erhält man die Jodide methylirter Hydropyridinbasen, welche noch nicht genügend gekennzeichnet sind. Wird Acetylacetonamin längere Zeit auf 220° erhitzt, so schwärzt sich die Masse und bildet zwei Schichten. Die untere besteht aus Wasser und Ammoniak, die obere enthält verschiedene basische Körper, die noch nicht genau untersucht sind.

Schertel.

Einwirkung der Diamine auf Acetylaceton (Pentanedion 2.4), von A. und C. Combes (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 788—793). 1 Mol. Aethylendiamin vereinigt zwei Mol. Acetylaceton zur Verbindung $C_{12}H_{20}N_2O_2$ (vergl. *diese Berichte* 22, Ref. 573). — Harnstoff und Acetylaceton (vergl. Evans, *diese Berichte* 25, Ref. 857) — Guanidin und Acetylaceton wirken in der Weise aufeinander, dass beide Carbonyle des Acetylacetons mit den beiden Amidgruppen eines Moleküles Guanidin gleichzeitig in Reaction treten, unter Bildung von Amino-2-dimethyl-4.6-pyrimidin $C_6H_9N_3$. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Schertel.

Nachweis des Radicals Benzoyl in organischen Verbindungen, von E. Leger (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 796). Ferreira da Silva weist bei toxicologischen Untersuchungen Cocaïn dadurch nach, dass er einige Milligramme der Substanz mit rauchender Salpetersäure (1.4) behandelt, auf dem Wasserbade zur Trockene dampft und den Rückstand mit einigen Tropfen concentrirter alkoholischer Kalilauge übergiesst. Es entwickelt sich dann ein Geruch nach Benzoësäureester. Diese Reaction ist aber eine allgemeine für alle Körper, welche eine Benzoylverbindung enthalten wie Aconitin, Benzonaphtol, Populin u. A. Bei einigen Substanzen ist der Geruch anfänglich durch einen anderen verdeckt, so bei Benzanilid durch Bittermandelgeruch, bei Benzoylharnstoff durch Ammoniak; doch dringt nach kurzer Zeit der Geruch nach Benzoësäureester hindurch.

Schertel.

Ueber ein neues Fluorderivat des Kohlenstoffs, von F. Swarts (*Acad. Roy. de Belgique* [3] 24, 309—320). Versetzt man eine wässerige Lösung von Antimontrifluorid mit Brom im Verhältniss gleicher Moleküle, so wird das Brom absorbirt und die Lösung bleibt farblos. Trockenes Antimontrifluorid absorbirt Brom weit langsamer. Die Producte dieser Reactionen sind noch nicht vollständig untersucht. — Mischt man in einer Glasflasche trockenes, reines Antimontrifluorid (1 Mol.) mit 1 Mol. Brom und fügt sodann einen Ueberschuss von Tetrachlorkohlenstoff hinzu, so tritt bei 45°—50° eine lebhafte Gasentwickelung auf. Wird das Gas über Natronlauge aufgefangen, so wird es von mitgeführtem Brom befreit und teilweise

verflüssigt, wenn die Temperatur unter 25° bleibt. Lässt man das Gas, nachdem es getrocknet worden, durch U—Röhren streichen, welche in Kältemischungen stehen, so verdichtet es sich zu einer sehr beweglichen, äusserst flüchtigen Flüssigkeit. Durch fractionirte Destillation wurde aus derselben, sowie aus dem unter Natronlauge verflüssigten Anteile eine farblose Flüssigkeit gewonnen, deren Geruch gleichzeitig an das Chorobromid des Kohlenstoffes CCl_3Br und an Heliotrop erinnert. Sie ist unlöslich in Wasser und sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Schwefelsäure, rauchende Salpetersäure oder wässerige Kalilösung sind ohne Einwirkung; alkoholische Kalilauge zerstört sie langsam bei gewöhnlicher, rasch bei höherer Temperatur unter Bildung von Kaliumchlorid, -fluorid und -carbonat. Glas wird erst bei dunkler Rothglut von der Verbindung angegriffen. Dieselbe hat bei 17,2° das spec. Gew. 1,4944, ihr Refractionsindex ist 1,3865 bei 18,5°. Unter Atmosphärendruck siedet sie bei 24,9°; bei —73° verliert sie an Beweglichkeit, ohne zu erstarren. Die Analyse ergiebt die Zusammensetzung CCl_3F, die Dampfdichte wurde der für diese Formel berechneten (4.74) gleich gefunden. — Durch gleichzeitigen Angriff von Antimontrifluorid und Antimonpentachlorid auf Perchlormethan entsteht die beschriebene Verbindung gleichfalls; Antimontrifluorid allein ist aber ohne Wirkung. Daraus ist zu schliessen, dass die Antimonverbindung, welche durch die Reaction von Brom auf Trifluorid entsteht, $SbBr_2F_3$ oder vielleicht SbF_3F_2 sei, weil das mit der vierten und fünften Valenz des Antimons verbundene Fluor besonders beweglich ist. Schertel.

Physiologische Chemie.

Pankreas und Nervencentren als Regulatoren der Blutzuckermenge, von A. Chauveau und M. Kaufmann (*Compt. rend.* 116, 463—469).

Pankreas und Nervencentren als Regulatoren der Blutzuckermenge; Versuche, den Einfluss eines jeden dieser Factoren auf die Zuckerbildung in der Leber zu bestimmen, von A. Chauveau und M. Kaufmann (*Compt. rend.* 116, 551—557). Gabriel.

Wirkung des Kohlenoxyds auf reducirtes Hämatin und Hämochromogen, von H. Bertin-Sans und J. Moitessier (*Compt. rend.* 116, 591—592). Wird durch eine frisch bereitete Lösung von reducirtem Hämatin (vergl. dieselben Autoren, *diese Berichte* 26, Ref.

247) Kohlenoxyd geleitet, so treten an Stelle des einzigen, mitten auf der D-Linie liegenden Streifens zwei Streifen, die ihrer Lage nach an diejenigen des Carboxyhämoglobins erinnern, sich aber von letzterem dadurch unterscheiden, dass sie sehr schnell beim Einleiten von Sauerstoff verschwinden, um dem ursprünglichen Spectrum des reducirten Hämatins Platz zu machen. Giebt man überschüssiges Ammoniak zur erwähnten Lösung des Carboxyhämatins, so treten statt der beiden Streifen (bei etwa $\lambda = 569$ und 531) 2 andere bei etwa $\lambda = 590$ und 546 auf, welche Popoff beobachtete, als er Kohlenoxyd in Hämochromogen (durch Reduction einer ammoniakalischen Oxyhämatinlösung bereitet) einleitete. Durch Zusatz von Albumin wird das Carboxyhämatinspectrum nicht wesentlich verändert, dagegen viel beständiger gegen die Wirkung der Luft und unempfindlich gegen Ammoniak; genau dasselbe Verhalten zeigt die Verbindung, welche aus Kohlenoxyd und dem bei Anwesenheit von Albumin bereiteten Hämochromogen hergestellt wird (= Carboxyhämatinspectrum von Jaederholm und Hoppe-Seyler). Verf. wollen hiernach nicht behaupten, dass der aus reducirtem Hämatin erhaltene Körper von der aus Hämochromogen bereiteten Kohlenoxydverbindung sich absolut unterscheidet, glauben aber, dass er grössere Gewähr der Reinheit bietet, da er erst durch fremde Körper (Ammoniak, Albumin) in die aus Hämochromogen erhältlichen Verbindungen übergeht.

Gabriel.

Das Tetanusgift wird erzeugt durch die Wirkung, welche ein von Nicolaier's Bacillus gebildetes lösliches Ferment auf den Organismus ausübt, von J. Courmont und H. Doyon (*Compt. rend.* 116, 593—595). Verf. schliessen aus ihren Beobachtungen, dass Nicolaier's Bacillus durch Vermittlung eines von ihm gebildeten löslichen Fermentes Tetanus erzeugt, welches, selber ungiftig, erst aus gewissen Geweben des Organismus das Tetanusgift bildet; letzteres wirkt ähnlich dem Strychnin, ist reichlich in tetanisirten Muskeln, auch im Blut und zuweilen im Harn enthalten, wird durch längeres Kochen nicht zerstört (während die Producte der Bacillen bei $+65^0$ unwirksam werden) und bedarf zu seiner Entwicklung günstiger Temperaturbedingungen (daher ist ein Frosch im Winter immun gegen jenes Ferment). Natürliche und künstliche Immunität sind Ursachen zuzuschreiben, durch welche die Wirkung jenes Fermentes gehindert, verlangsamt oder aufgehoben wird.

Gabriel.

Analytische Chemie.

Ueber einen elektrischen Ofen, von H. Moissan und J. Violle (*Compt. rend.* 116, 549—551). Siehe die dem Original beigefügten Zeichnungen. Gabriel.

Bestimmung des Quecksilbers in verdünnten Sublimatlösungen, von Léo Vignon (*Compt. rend.* 116, 584—586). Der Sublimatgehalt wird colorimetrisch bestimmt aus der Intensität der Braunfärbung, welche auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser eintritt. Auf diesem Wege lässt sich das Metall noch in Lösungen von 1 : 300.000 nachweisen und bis zu einem gewissen Grade bestimmen. Gabriel.

Apparat zur Extraction der im Wasser gelösten Gase, von G. J. W. Bremer (*Rec. trav. chim.* 11, 278—283). Veranlasst durch eine denselben Gegenstand betreffende Publication von Hoppe-Seyler, beschreibt Verf. einen Apparat, dessen er sich schon längere Zeit bedient hat. Freund.

Eine Flasche, welche dazu dient, auf einfache Weise in einer bestimmten Tiefe Wasser zu schöpfen, von G. J. W. Bremer (*Rec. trav. chim.* 11, 284). Die Flasche ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, welcher einem bis auf den Boden reichenden und einem kurz abgeschnittenen Glasrohr Durchgang gewährt. Die äusseren Enden der beiden Röhren haben einen einfachen Schlauchverschluss, der mittels eines Bindfadens beseitigt werden kann. Freund.

Ueber das Gunning-Kjeldahl'sche Verfahren und eine Modification desselben bei Gegenwart von Nitraten, von A. L. Winton jun. (*Chem. News* 66, 227). 0.5—1 g der Probe wird in einem 600 ccm fassenden Kolben mit 80 ccm von Scovell's Mischung aus Schwefelsäure und Salicylsäure 2 Stunden lang unter Umschütteln digerirt, dann unter fortwährendem Umschütteln allmählich 2 g Zinkstaub eingetragen und die Flasche langsam zum Sieden erhitzt, bis keine dichten Dämpfe mehr entstehen. Hierauf giebt man 12 g Kaliumsulfat hinzu und verlängert das Kochen noch kurze Frist über den Zeitpunkt hinaus, bei welchem die Flüssigkeit farblos oder in Gegenwart von Eisen strohgelb geworden ist. Schertel.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 15. März 1893.

Metalle. N. Lébédeff in St. Petersburg. Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Metallen aus ihren Oxyden. (D. P. 66692 vom 21. November 1891; Zusatz zum Patente 57768 [1]) vom 30. November 1890, Kl. 40.) Das Hauptpatent ist dahin erweitert, dass statt der aus Graphit oder gleichwirkendem Material bestehenden Wandungen feste oder bewegliche Schalen, Glocken etc. aus Graphit auf die Oberfläche des Bades aufgesetzt werden, wobei das in den Feuergasen enthaltene Kohlenoxyd durch dieselben diffundirt und auf die Metalloxyde unter Bildung von Kohlensäure reducirend wirkt.

R. Koepp & Co. in Oestrich i. Rheingau. Gewinnung von Antimon. (D. P. 66517 vom 12. April 1892, Kl. 40.) Schwefelantimonhaltige Stoffe werden mit Eisenoxydsalzen allein oder in Gegenwart von Halogensalzen, z. B. Kochsalz, behandelt, wobei unter Reduction des Eisenoxydsalzes zu Eisenoxydulsalz und Abscheidung von Schwefel Antimonoxyd in Lösung geht:

$$3\,Fe_2Cl_3 + Sb_2S_3 = 6\,FeCl_2 + Sb_2Cl_6 + 3\,S.$$

Die erhaltene Lösung wird elektrolysirt, wobei an der Kathode das Antimon metallisch abgeschieden, während an der Anode das Eisenoxydulsalz wieder zu Eisenoxydsalz regenerirt und von Neuem zur Auflösung von Antimon benutzt wird.

W. Stahl in Niederfischbach bei Kirchen a. d. Sieg. Verarbeitung der nach Patent 58417 [2]) gewonnenen Kobaltlauge. (D. P. 66265 vom 28. October 1890, Kl. 40.) Die nach dem Patente 58417 gewonnene Kobaltlauge wird mit Schwefelwasserstoff versetzt, wodurch sämmtliches Kupfer als Schwefelkupfer gefällt wird. In der abfiltrirten Lauge wird sodann durch Zusatz von Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsulfid ein Niederschlag erhalten, der vorwiegend aus Schwefelkobalt besteht, daneben aber auch etwas Eisen und Mangan enthält. Dieser Niederschlag wird mit einem Gemisch von Essigsäure und schwefliger Säure versetzt, wodurch sich alles Schwefel-Eisen und -Mangan löst.

[1]) Diese Berichte 25, 3, 180. [2]) Diese Berichte 25, 3, 225.

Alkalien. P. Römer in Nienburg a. d. S. Herstellung von Kaliumcarbonat aus Kaliumsulfat. (D. P. 66533 vom 15. Januar 1892, Kl. 75.) Ein Gemisch von Kaliumsulfat und Kaliumbichromat wird in wässriger Lösung durch Kalkhydrat (oder Baryum- oder Strontiumhydrat) in Kaliumchromat umgesetzt;

$$K_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 + Ca(OH)_2 = 2K_2CrO_4 + CaSO_4 + H_2O.$$

Die Lösung wird vom ausgeschiedenen Gyps (bezw. Baryum- oder Strontiumsulfat) befreit und nach dem Eindampfen und Erkalten mit Kohlensäure gesättigt, wodurch sich Kaliumbicarbonat und schwer lösliches Kaliumbichromat bilden:

$$2K_2CrO_4 + 2CO_2 + H_2O = 2KHCO_3 + K_2Cr_2O_7.$$

Die von dem Bichromat abfiltrirte Lösung wird weiter und zwar, falls die Gewinnung der sich entwickelnden Kohlensäure beabsichtigt ist, in geschlossenen Apparaten auf 45—50° B. abgedampft; es scheidet sich zunächst noch gelöst gebliebenes Bichromat als Chromat und schliesslich beim weiteren Eindampfen dieser »Endlauge« ein chromathaltiges Carbonat aus. Die Reinigung dieses geschieht entweder in der Weise, dass man dessen kalte und gesättigte wässerige Lösung bezw. die genannte Endlauge mit Kohlensäure sättigt, wobei sich Kaliumbicarbonat ausscheidet, während das Chromat in Form von Bichromat in Lösung bleibt, und dann das Bicarbonat durch Erhitzen in das Carbonat überführt, oder dass man aus der Endlauge das Chromat durch alkalische Reductionsmittel (z. B. Schwefelkalium) als Chromoxyd entfernt.

P. A. Mallet und A. Pagniez in Paris. Zerlegungscolonne für Dampf- und Gasgemische. (D. P. 66288 vom 21. April 1891, Kl. 75.) Die auf einem colonnenartigen Destillirapparat aufgesetzte Zerlegungscolonne besteht aus zwei Abtheilungen oder Kammern, welche durch zwei concentrische Reihen von auf einander gesetzten Rohrstutzen gebildet sind und mit einander in keinerlei Verbindung stehen, so dass man das Ganze als eine doppelte Colonne betrachten kann. Die Rohrstutzen der inneren Colonne sind im Innern mit Schalen zur Aufnahme und Vertheilung des durch die Ueberlaufrohre von einem Stutzen zum anderen herabgeführten Condensats, sowie mit um die Ueberlaufrohre concentrisch angeordneten Rohren für den Aufstieg des in dem Destillirapparat entwickelten Dampf- und Gasgemischen versehen, wobei nach aufwärts gerichtete Ränder in Verbindung mit entsprechenden, nach abwärts gerichteten Rändern Wasserverschlüsse für den Durchgang bezw. die Dephlegmirung des Dampf- und Gasgemisches bilden. Die Stutzen der äusseren Colonne sind ebenfalls mit Flüssigkeitsbehältern, Ueberlaufrohren und Wasserverschlüssen für den Durchtritt des Dampf- und Gasgemisches versehen, so dass die oben eintretende und in der äusseren Colonne

herabfliessende, der Destillation zu unterwerfende Flüssigkeit durch das in der inneren Colonne aufsteigende Dampf- und Gasgemisch sowohl erwärmt und theilweise zersetzt wird, als auch die Abkühlung bezw. Dephlegmirung dieses Gemisches bewirkt. Die Flüssigkeit verlässt die äussere Colonne am unteren Ende und wird in die Destillationscolonne geleitet. Die äussere Colonne kann auch weggelassen werden, in welchem Falle die umgebende Luft das Kühlmittel für die in der inneren Colonne aufsteigenden Gase und Dämpfe bildet.

A. Mylius in Berlin. Apparat zur Gewinnung des Ammoniaks und anderer flüchtiger stickstoffhaltiger Basen aus Abwässern u. dergl. (D. P. 66465 vom 19. Juli 1891, Kl. 75.) Das mit Kalkmilch in bekannter Weise geklärte Abwasser und verdünnte Schwefelsäure werden gesondert einer Reihe parallel geschalteter, im oberen Theil eines evacuirten Kastens angebrachter, rinnenartiger Behälter zugeführt, aus denen sie an Tüchern aus capillarem Stoff (z. B. Asbest), welche mit ihren kurzen Enden in die rinnenartigen Behälter und mit ihren langen Enden bis nahe zum Boden des Kastens reichen, herabrieseln. Infolge der Luftleere im Kasten verdunsten sehr rasch die flüchtigen stickstoffhaltigen Basen und verbinden sich mit der Schwefelsäure, die in besondere, unter den Tüchern angeordnete Rinnen abfliesst, während das Abwasser sich am Boden des Kastens ansammelt und von hier abgeführt wird. Am besten arbeitet man so, dass man mehrere Kasten hinter einander schaltet; im ersten Kasten wird dann das frische Abwasser mit bereits zum Theil gesättigter Schwefelsäure, im letzten dagegen das von Ammonik u. s. w. fast befreite Abwasser mit frischer Säure behandelt.

Glas. C. Fr. E. Grosse in Berlin. Verfahren zur Herstellung von marmorirten Gläsern. (D. P. 66196 vom 29. October 1891, Kl. 32.) Nachdem der Bläser die letzte Glaspost an die Pfeife gebracht und die Glasmasse gewolpert hat, werden mittels eines Gebläses oder einer Siebvorrichtung pulverisirte farbige Glasflüsse oder leicht schmelzbare farbige Materialien so auf die flüssige oder erweichte Glasmasse aufgebracht und angeschmolzen, dass durch das Glasblasen Gläser entstehen, welche polirten natürlichen Marmor- und Gesteinarten gleichen.

C. G. Haebler am Teiche in Gross-Schönau bei Zittau (Sachsen). Verfahren zur Auftragung einer feinkörnigen Krystallmasse (cristal ciselé) auf Glasgegenstände. (D. P. 66213 vom 19. März 1892, Kl. 32.) Die zu verzierenden Stellen werden zunächst mattirt und lackirt; auf dieselben wird sodann eine feinkörnige Krystallmasse, das sogenannte cristal ciselé, gestreut und im Muffelfeuer eingebrannt.

Thonwaaren u. dergl. A. Nieske, Chemische Fabrik und Chromwerke in Altherzberg a. d. Elster und in Dresden. Verfahren zur Herstellung wasserdichter bezw. feuerfester Cemente. (D. P. 66524 vom 6. März 1892, Kl. 80.) Wasserdichter Cement wird erhalten, wenn man gewöhnlichen Cement mit etwa 10 pCt. von essig- oder palmitinsaurer Thonerde vermischt. Soll der Cement mit der Eigenschaft der Undurchlässigkeit gegen Wasser auch noch die der Feuerbeständigkeit vereinen, so erhält er ausserdem noch einen Zusatz eines Chromoxydmagnesiagemisches, das am besten eine Zusammensetzung von 32 bis 42 Theilen Chromoxyd, 18 bis 22 Theilen Thonerde und 18 bis 20 Theilen Magnesia hat. Dieser Chromcement ist besonders gut zu verwenden zur Herstellung isolirender Wände auf Panzerschiffen, bei Festungsbauten, ferner zur Auskleidung eiserner Geldschränke und Kassen und zu vielen ähnlichen Zwecken. Diese Cemente können auch als wasserdichte bezw. wasserdichte und feuerfeste Anstriche in entsprechender Verdünnung benutzt werden.

W. Heller in Berlin. Tränkung entwässerter Gypsgegenstände. (D. P. 66556 vom 17. September 1891, Kl. 80.) In Erweiterung des durch das Patent 57763 [1]) geschützten Verfahrens werden die Gypsgegenstände in Wärmeöfen auf 125—130°, hierauf in einer Lösung, welche 15—30 pCt. gleicher Theile Kalihydrat und Kaliumchlorid enthält, auf etwa 130° erhitzt und nach Abspülung und abermaliger Erhitzung in Wärmeöfen mit solchen Salzlösungen behandelt, die ein Gemisch von einem Doppelvitriol, d. h. eine Verbindung von Kaliumsulfat mit den Sulfaten der Zink-Magnesiumgruppe (z. B. Schönit, Kainit, Carnallit), oder eines Alauns (z. B. Chromalaun) und von Kaliumphosphat, Kaliumfluorid, Kaliumsiliciumfluorid oder Kaliumbiborat (ev. unter Zusatz von Fluorwasserstoffsäure oder Borsäure) enthalten und dadurch die Bildung von möglichst wasserfreien chemischen Verbindungen verursachen. Nach geschehener Härtung werden die Stücke abermals erhitzt und nach dem Erkalten in einer 5 procentigen alkoholischen Lösung von Borsäure in Glycerin getränkt, um die Wetterbeständigkeit der Fabrikate zu erhöhen.

Organische Verbindungen. Chr. Heinzerling in Frankfurt a. M. Verfahren zur Gewinnung von Benzol und dessen Homologen aus den bei der Steinkohlen- und Brandschiefer-Destillation resultirenden Gasen. (D. P. 66644 vom 21. October 1891, Kl. 121.) Die genannten Gase werden comprimirt und in stark abgekühlte Lösungen von Kochsalz, Chlorcalcium oder ähnlichen Salzen geleitet, wobei sich das Benzol als schmalzartiger Körper auf der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet. Die sich wieder ausdehnenden Gase werden zur Kühlung der genannten Salzlösungen

[1]) Diese Berichte 25, 3, 138.

und zur Arbeitsleistung bei der Compression der Gase benutzt. Eine Abänderung des Verfahrens besteht darin, dass man, ohne mit Salzlösungen zu arbeiten, die comprimirten abgekühlten Gase sich ausdehnen lässt, wobei sich das Benzol ausscheidet, während durch diese Expansion neue Gasmengen abgekühlt werden.

J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Di-*p*-phenetylguanidin, sowie seines Benzoylderivates. (D. P. 66550 vom 14. Mai 1892, Kl. 12.) Diphenetylthioharnstoff (aus *p*-Amidophenetol und Schwefelkohlenstoff) wird in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Ammoniak mittels frisch gefällten Bleihydroxydes oder Quecksilberhydroxydes entschwefelt:

$$CS\begin{matrix}<NHC_6H_4OC_2H_5\\ NHC_6H_4OC_2H_5\end{matrix} + NH_3 + PbO$$

$$= C\begin{matrix}NHC_6H_4OC_2H_5\\ =NH\\ NHC_6H_4OC_2H_5\end{matrix} + PbS + H_2O.$$

Das Di-*p*-phenetylguanidin schmilzt bei 122.5° und löst sich in ca. 1000 Theilen heissen Wassers und in 2 Theilen Alkohol. Das Sulfat schmilzt bei 203°, das Golddoppelsalz bei 144 bis 144.5° und das Platindoppelsalz bei 209 bis 210°. Durch Acetylirung erhält man das Monoacetyldi-*p*-phenetylguanidin (Schmp. 165°) und durch Benzoylirung das entsprechende Benzoylproduct (Schmp. 184°). Das Di-*p*-phenetylguanidin sowie sein Benzoylderivat sind für medicinische Anwendung bestimmt.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Oxäthylmethylphenylpyrazolon. (D. P. 66610 vom 29. Januar 1892, Kl. 12.) Das Oxäthylmethylphenylpyrazolon wird durch Wechselwirkung zwischen Aethylenchlorhydrin und dem Natriumsalz des Methylphenylpyrazolons erhalten (gemäss Anspruch 2 des Patentes 26429[1]). Es krystallisirt aus Wasser in Nadeln von der Formel $C_{12}H_{14}N_2O_2 + H_2O$ und dem Schmelzpunkt 62 bis 63°; es ist unlöslich in Natronlauge, leicht löslich in Säuren, und soll zu medicinischen Zwecken Verwendung finden. Das Salicylat schmilzt bei 55 bis 56° und das Chloroplatinat bei 182 bis 183°.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Dihydrodimethylphenylpyrazolon. (D. P. 66612 vom 30. Januar 1892, Kl. 12.) Dihydromethylphenylpyrazolon des Patentes 62006[2]) (aus Crotonsäure und Phenylhydrazin) wird mit Jodmethyl und etwas Methylalkohol im Autoclaven längere Zeit bei höherer Temperatur behandelt. Der neue Körper schmilzt bei 107—108° und ist nach

[1]) Diese Berichte 17, 3, 149. [2]) Diese Berichte 24, 3, 526.

der Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ zusammengesetzt; er soll ähnlich dem Antipyrin zu medicinischen Zwecken Verwendung finden.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines chlorhältigen Antipyrinabkömmlings. (D. P. 66705 vom 11. Februar 1892, Kl. 12.) Eine auf unter 0° abgekühlte Lösung von Antipyrin in salzsäurehaltigem Wasser wird mit einer Clorkalklösung versetzt; es entsteht ein weisser Niederschlag, der, aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt, einen bei 228° schmelzenden Körper von der Formel $C_{11}H_{12}N_2O_3Cl_2$ liefert. Der Körper geht durch die verschiedensten Reactionen, z. B. beim Schmelzen im Chlorstrom, beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure oder mit Alkohol auf 150° u. s w., in Dichlormethylphenylpyrazolon über und soll zu medicinischen Zwecken Verwendung finden.

Farbstoffe und Farben. Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung einer Monosulfosäure des α_1 α_2-Amidoacetnaphtalids. (D. P. 66354 vom 19. Februar 1891, Kl. 22.) Das durch Reduction von α_1 α_2-Nitroacetnaphtalid dargestellte *p*-Amidoacetnaphtalid lässt sich durch Behandeln mit der 3—4fachen Menge 20proc. rauchender Schwefelsäure bei 25—30° in eine Monosulfosäure überführen, welche in freiem, reinen Zustand ein in Wasser sehr schwer lösliches weisses Krystallpulver bildet. Ihre Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich. Blei- und Kupfersalze geben schwerlösliche Niederschläge; Eisenchlorid oder Chromsäurelösung färben die kalte Lösung der Amidoacetnaphtalidsulfosäure sofort prachtvoll blau. Die Diazoverbindung der Sulfosäure ist in Wasser ziemlich leicht löslich und bildet mit Phenolen, Naphtolen, Aminen und deren Sulfosäuren werthvolle Farbstoffe. Durch Verseifen erhält man aus der Acetverbindung die α_1 α_2-Naphtylendiaminsulfosäure, welche dadurch charakterisirt ist, dass sie als *p*-Diamidosäure mit Orthodiketonen keine Chinoxaline liefert.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines am Azinstickstoff alkylirten Indulins und von Sulfosäuren desselben. (D. P. 66361 vom 12. März 1892, Kl. 22.) Eine neue Gruppe von Indulinfarbstoffen erhält man aus den Eurhodinen und Eurhodolen, indem man diese Verbindungen mit Anilin und salzsaurem Anilin zunächst in Phenyleurhodin überführt und das so dargestellte Product durch Einführung einer Alkylgruppe in Farbstoff umwandelt. Die Herstellung des Phenyleurhodins erfolgt in der Weise, dass man Eurhodin bezw. Eurhodol mit dem gleichen Gewicht Anilin und 2 Teilen Anilinchlorhydrat ca. 2 Stunden auf 150—160° erhitzt. Das Phenyleurhodin zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Phenolalkohol den Schmelzp. 230°.

Durch Behandeln dieser Verbindung mit Jodmethyl und Holzgeist bei 160—170° findet die Umwandlung in den Indulinfarbstoff statt. Dieses Indulin unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung wesentlich dadurch von den andern Repräsentanten dieser Gruppe, dass es an Stelle der Phenylgruppe am Azinstickstoff eine Alkylgruppe enthält. Es besitzt die Zusammensetzung $C_{24}H_{19}N_3$ und zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol, in welchem sich die Base mit rein rother Farbe löst, den Schmelzp. 208—209°. Beim Anrühren mit 5proc. Salzsäure entsteht ein Brei des in Wasser leicht löslichen Chlorhydrats; dasselbe färbt tannirte Baumwolle wie Seide roth. Durch Sulfuriren mit 23proc. rauchender Schwefelsäure erhält man eine in Wasser leicht lösliche Sulfosäure, welche Wolle im sauren Bad lebhaft roth färbt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Azofarbstoffe. (D. P. 66434 vom 15. August 1891, Zusatz-Patent zu Nr. 60373 [1]) vom 26. Mai 1891, Kl. 22.) Aus den Diazoverbindungen der nach dem Verfahren des Patentes 46737 [2]) dargestellten Amidobenzolazoverbindungen können durch Kochen mit Wasser bezw. Säuren die entsprechenden Oxybenzolazooxycarbonsäuren erhalten werden, welche als gelbe Beizenfarbenstoffe technischen Werth besitzen. Dieselben zeigen im Allgemeinen noch werthvollere Nüancen, wie die Producte des Hauptpatents und unterscheiden sich von einander im Wesentlichen durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser; am leichtesten löst sich die Combination mit *p*-Kresotinsäure, etwas schwieriger die der Salicylsäure, während der *o*-Kresotinsäurefarbstoff selbst in heissem Wasser nur äusserst schwer löslich ist.

K. Heumann in Zürich. Verfahren zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen mit Hülfe von Tetrachlorkohlenstoff. (D. P. 66511 vom 28. Januar 1892, Kl. 22.) Während die Synthese von Triphenylmethanfarbstoffen mittels Kohlenstofftetrachlorids bisher keine technisch brauchbaren Resultate geliefert hat, hat sich gezeigt, dass bei Anwendung von Condensationsmitteln, wie Aluminiumchlorid, die Bildung dieser Farbstoffe mittels Kohlenstofftetrachlorids quantitativ erfolgt. Man erhält so aus 150 kg Methyldiphenylamin 75 kg Al_2Cl_6 und 70 kg Kohlenstofftetrachlorid beim 8stündigen Erwärmen auf 70—100° 150 kg des bekannten Methyldiphenylaminblaus. 180 kg Diäthylanilin, 25 kg Al_2Cl_6 und 32 kg Tetrachlorkohlenstoff liefern beim Erhitzen auf 70°—100° das sogen. Aethylviolet. Ebenso erfolgt die Darstellung des Krystallviolets aus Dimethylanilin.

---

[1]) Diese Berichte 25, 3, 304.
[2]) Diese Berichte 22, 3, 179.

Ch. Henry in Paris. Verfahren zur Darstellung von phosphorescirendem Schwefelzink. (D. P. 66605 vom 5. Juli 1891 Kl. 22.) Ein amorphes phosphorescirendes Schwefelzink wird erhalten, wenn chemisch reines Zinksalz mit chemisch reinem Ammoniak behandelt, der Niederschlag von Zinkoxydhydrat, ohne ihn von der Flüssigkeit zu trennen, in überschüssigem Ammoniak wieder aufgelöst, die erhaltene Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und die gewonnene Schwefelverbindung in einem Porzellantiegel bei Weissgluth gebrannt wird.

Leder. Th. Clarke in Stockport. Apparat zum Imprägniren von Leder für Webstuhlschlagriemen. (D. P. 66172 vom 1. Juni 1892, Kl. 28.) In einen als Wasserbad dienenden Kasten sind nebeneinander eine grosse Anzahl sehr flacher quadratischer Gefässe, »Imprägnirtaschen«, eingesetzt, welche je eine Lederhaut und das zum Tränken des Leders dienende Fettgemenge (Talg und Thran) aufnehmen. Das Wasserbad wird durch eine eingelegte durchlöcherte Dampfschlange geheizt.

B. J. Gibney in Nottingham und A. Cheverton & Co., Limited in London. Verfahren zum Zurichten von Häuten für die Lederfabrikation. (D. P. 66295 vom 30. December 1891 Kl. 28.) Die gegerbten und getrockneten Häute werden durch Aufkleben einer Gewebe- oder Faserschicht so verstärkt bezw. versteift, dass bei der Weiterbearbeitung ein Platzen oder Knicken verhindert wird. Als Gewebeschicht verwendet man besonders Mousselin, Baumwollgaze oder Canevas, als Klebmittel einen wasserdichten Klebstoff.

Gespinnstfasern. Hagemann, Dittler & Comp. in Ludwigshafen a. Rhein. Herstellung von Zellstoff bezw. Gespinnstfaser. (D. P. 66664 vom 13. August 1891, Kl. 55.) Eine reine und für die Papierfabrikation geeignete Pflanzenfaser wird durch Einwirkung von Aetzalkalilauge auf Pfahlrohr (Arundo Donax) bei gewöhnlicher Temperatur dadurch erhalten, dass das zerkleinerte Pfahlrohr in eine verdünnte Aetzkalilauge gelegt und ausgelaugt wird. Sobald nach 4 bis 6 Tagen die Incrustationen zum grossen Theil gelöst sind, wird die so aufgeschlossene Fasermasse, nach dem sie gewaschen, durch Quetschwalzen geführt und gestampft ist, durch Waschen im Holländer von den noch nicht gelösten schwammigen Incrustationen befreit, worauf, um die Reinigung zu vollenden, der so erhaltene Stoff in bekannter Weise gebleicht und im Holländer ausgewaschen wird.

Nahrungsmittel. G. H. Neuhauss, J. Fr. H. Gronwald und E. H. C. Oehlmann in Berlin. Verfahren zum Füllen von Flaschen und anderen Gefässen mit sterilen Flüssigkeiten. (D. P. 66107 vom 29. October 1891, Kl. 53.) Das zu füllende Gefäss

wird mit dem die sterile Flüssigkeit enthaltenden Gefäss durch eine Leitung, die entweder ganz oder nur an ihrem Anschluss an die Flaschenmündung elastisch ist, verbunden, worauf Mündung und Flasche unter Austreibung der in ihnen enthaltenen Luft sterilisirt werden. Dann wird die sterile Flüssigkeit in die Flasche eingelassen und die Flasche dadurch geschlossen, dass man über den elastischen, die Flaschenmündung überdeckenden Theil der Leitung oder des abgebundenen Schlauchstücks einen Verschluss legt und festzieht oder in die Flaschenmündung eintreibt.

C. Stähle in Stuttgart. Verfahren zum Aufschliessen bezw. Löslichmachen von Cacao. (D. P. 66606 vom 7. August 1891, Kl. 53.) Die enthülsten und von Schale und Staub gereinigten rohen Cacaobohnen werden zum Zweck der Aufschliessung vor dem Rösten der Einwirkung eines Dampfstromes von unter 100° C. unterworfen, der mit Ammoniakgas mehr oder weniger geschwängert ist. Dadurch, dass der Aufschliessungsprocess der rohen gereinigten Cacaokerne dem Röstungsprocess vorausgeht, ist ein Verlust von Aroma ausgeschlossen, da sich dieses erst beim Rösten entwickelt. Weil ferner die Aufschliessungsmittel (Wasser, Ammoniakgas) flüchtig sind, werden dieselben bei der Röstung bereits bei 100° wieder entfernt, es steht somit der freien und vollen Entwickelung des Cacaoaromas bei der Röstung (120—125° C.) nichts im Wege.

Zucker. C. Pieper in Berlin. Verfahren zur Entfernung der Rübeneiweissstoffe aus dem Rohsaft. (D. P. 66320 vom 11. Mai 1892, Kl. 89.) Man erhitzt den Rohsaft vor der Saturation bis über die Coagulirungstemperatur der Eiweissstoffe (60° R.) und leitet ihn darauf unter etwa 600 mm Druckhöhe durch mechanische Filter, deren Tücher mit pelzartig aufgerauhten Oberflächen versehen sind, um ein Verstopfen der Poren der Filtertücher durch das geronnene Eiweiss zu verhüten.

Th. Grünwald in Szerencz (Ungarn). Diffusions-Verfahren. (D. P. 66363 vom 5. April 1892, Kl. 89.) Die Schnitzel werden in den drei oder vier letzten Gefässen der Diffusionsbatterie zunächst mittels des saturirten Saftes von der ersten Saturation ausgelaugt. Hierdurch wird dieser Saft unter Filtration mittels der frischen Schnitzel an Zucker angereichert, während die Schnitzel selbst vorgewärmt und dadurch für die nachfolgende systematische Auslaugung zweckmässig vorbereitet werden. Der gewonnene angereicherte Saft geht direct zur zweiten Saturation.

Th. Grünwald in Szerencz (Ungarn). Saturateur. (D. P. 66675 vom 8. März 1892, Kl. 89.) In dem Saturateur ist ein rotirendes Mischwerk angeordnet, welches die Kohlensäure im Safte gleichmässig vertheilt und gleichzeitig die Heizrohre rein erhält. An

einer Welle ist horizontal ein durch mehrere Arme gehaltenes Sieb angebracht, welches die aus den siebartig durchlochten Einströmungsrohren aufsteigende Kohlensäure vorübergehend im Safte zurückhält und fein vertheilt in innige Berührung mit dem Safte bringt. Eine Stahlbürste unterhalb dieses Siebes reinigt beim Rotiren die Oberseite der sehr flach gestalteten Heizrohre von Niederschlägen, während eine andere Stahlbürste die Unterseite der Heizrohre reinigt. In länglich gestalteten Saturateuren werden zwei derartige Mischwerke neben einander angeordnet, deren Siebe zum Theil über einander greifen.

Zündwaaren. P. Demuth in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Blitzlichtstreichhölzern, Zündbändern u. der gl. (D. P. 66613 vom 13. Februar 1892, Kl. 78.) Passende Papier- oder Pappstreifen werden an dem einen Ende durchlocht und einseitig mit Seidenpapier verklebt. Es entsteht hierdurch eine kleine Höhlung, die mit einem passenden Zündgemisch, z. B. 50 Theilen Magnesiumpulver, 40 Theilen chlorsaurem Kali, 1 Theil amorphem Phosphor gefüllt wird, worauf man die Oeffnung durch Ueberkleben mit Seidenpapier verschliesst. Bringt man nun aussen auf das Seidenpapier eine geeignete Zündmasse, so lassen sich die so hergestellten Streifen als Blitzlichtstreichhölzer, sowie zur Herstellung von Knallbonbons, zum Signalgeben u. s. w. benutzen.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstrasse 45-46.

Referate

(zu No. 8; ausgegeben am 15. Mai 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Darstellung einer Varietät des aufschwellbaren Graphits, von Henri Moissan (*Compt. rend.* 116, 608—611). Eine Varietät des Graphits, welcher nach Behandlung mit Salpetersäure beim Glühen sich aufbläht (vergl. Luzi, *diese Berichte* 24, 4085 und 25, 214) wird erhalten, wenn man geschmolzenes Gusseisen mit Wasser abschreckt; die Oberfläche der Schmelze enthält alsdann gewöhnlichen Graphit, während in geringer Tiefe erhebliche Mengen aufschwellbaren Graphits enthalten sind. Zur Darstellung des letzteren empfiehlt es sich übrigens, Platin statt des Eisens als Lösungsmittel zu verwenden. Zu dem Ende schmilzt man etwa 200 g Platin mittels des elektrischen Ofens im Kohletiegel etwa 5 Minuten lang und löst alsdann das Metall in Königswasser, wobei ein Rückstand (1.45 pCt.) verbleibt. Letzterer ist schiefergrau, besteht aus einzelnen oder meist übereinander gethürmten, sechseckigen Blättern, hat die Dichte 2.06 bis 2.08, und verbrennt im Sauerstoff bei 575°. Er schwillt oberhalb 400° wie Rhodanquecksilber auf und liefert dabei lockeren Graphit, welcher durch Behandlung mit Kaliumchlorat und Salpetersäure ein schön grünes Graphitoxyd liefert, das nach einer zweiten Behandlung gelb wird. Der mittels Platin bereitete, aufschwellbare Graphit ist frei von Wasserstoff und hinterlässt etwa 1 pCt. Asche, welche Platin enthält. Die Erscheinung des Aufblähens ist vielleicht auf eingeschlossenen, amorphen Kohlenstoff oder auf Graphitoxyd, welches aus beigemischtem, amorphem Graphit durch Salpetersäure entstanden sein könnte, zurückzuführen. Gabriel.

Elektrischer Schmelzofen mit richtendem Magneten, von E. Ducretet und L. Lejeune (*Compt. rend.* 116, 639—640). Der Flammenbogen bildet sich unmittelbar über dem Tiegel, und wird durch einen unten seitlich angebrachten Magneten auf die im Tiegel befindliche Substanz abgelenkt. Die weitere Einrichtung ist aus der dem Original beigefügten Zeichnung leicht zu ersehen. Gabriel.

Ueber die Dissociation des Kochsalzes durch eine poröse Wand, von de Sanderval (*Compt. rend.* 116, 641). Wenn man ein Rohr aus porösem Material aussen mit Kochsalzdampf umgiebt, so sammelt sich im Innern Chlorgas an. Gabriel.

Untersuchungen über Samarium, von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 116, 611—613, 674—677). Spectroskopische Beobachtungen im Anschluss an *diese Berichte* 25, Ref. 363. Gabriel.

Bemerkungen über das natürliche Eisen von Ovifak und über das Bitumen in den krystallinischen Gesteinen Schwedens, von Nordenskiöld (*Compt. rend.* 116, 677—678). Im Hinblick auf die Untersuchungen französischer Forscher über das diamantführende Meteoreisen von Cañon Diablo (*diese Berichte* 26, Ref. 181), vermuthet Verf., dass das natürliche Eisen von Ovifak (Grönland), da es sich weder schneiden noch sägen liess, ebenfalls von schwarzen Diamanten durchsetzt ist. — Er erwähnt sodann, dass sich in schwedischen Eisengruben (besonders bei Norberg und Dannemora), Bitumen in krystallinischen Gesteinen vorfindet, und zwar beobachtet man zwei Arten: die eine liefert viel Destillat und wenig Asche, die andere, anthracitähnliche, giebt wenig Destillat und viel Asche. Die Asche des anthracitähnlichen Bitumens enthielt mehrere Procent an Oxyden des Nickels und Urans (über 3 pCt.), Cerit- und Gadolinit-erden. Diese vermeintlich so seltenen Erden sind somit auch in der Asche eines Kohlenstoffs enthalten, der in den ältesten Sedimentgesteinen (Alaunschiefer) Schwedens, wie im Grahamit Nordamerikas grosse Knollen bildet. Das Uran, welches bislang auf nur wenigen, durch besondere geologische Formationen charakterisirten Fundstätten vorkam, ist also viel weiter, sogar im Sedimentärgestein, verbreitet. Berthelot (S. 678) erinnert anlässlich der eingangs erwähnten Beobachtung Nordenskiöld's an eine Erzählung Avicenna's, der zufolge im 11. Jahrhundert ein Meteorstein in Mittelasien gefallen ist, welcher sich nicht bearbeiten liess: erat infrangibile et infabricabile. Gabriel.

Einwirkung der Wärme auf das Drehungsvermögen der Flüssigkeiten, von A. Aignan (*Compt. rend.* 116, 725—727). Aus der Beobachtung, dass das Drehungsvermögen des *i*-Amylbutyläthers bei -30^0 das Vorzeichen wechselt, glaubt Colson (*diese Berichte* 26, Ref. 182) schliessen zu sollen, »dass die chemische Constitution anscheinend einen überwiegenden Einfluss auf Stärke oder Richtung des Drehungsvermögens nicht ausübt.« Verf. erklärt diesen Wechsel der Drehung dagegen durch die Annahme, dass die Molekeln des genannten Aethers sich in flüssigem Zustande polymerisiren, so dass für das Molekül des Aethers die Drehungsrichtung charakteristisch wäre, die er bei erhöhter Temperatur zeigt. Gabriel.

Ueber Constitution und Eigenschaften des Manganborats, von W. N. Hartley und H. Ramage (*Journ. chem. Soc.* 1893, 129 bis 137). Das durch Fällen von Mangansulfatlösung mit Boraxlösung erhältliche Salz verliert bei 100° etwa 12 pCt. Wasser und hat dann die Zusammensetzung $MnH_4(BO_3)_2$, während beim Trocknen im Vacuum eine Verbindung $MnH_4(BO_3)_2 . H_2O$ übrig bleibt. Das bei 100° gewonnene Salz giebt bis auf 170° erhitzt ein weiteres Molekül Wasser und bei beginnender Rothgluth und unter theilweisem Schmelzen noch ein weiteres ab, sodass Salze von der Zusammensetzung $MnH_2B_2O_5$ und MnB_2O_4 entstehen. Aus der oben genannten Mischung fällt das Manganborat in reichlicherer Menge, wenn Borax, als wenn Mangansulfat im Ueberschuss ist. Dasselbe Salz fällt auch und zwar viel reichlicher, wenn der Mischung noch Natronlauge hinzugefügt ist. Die Angaben über die Löslichkeit des Manganborats in Salzlösungen bei verschiedenen Temperaturen siehe im Original.

Schotten.

Die Löslichkeit des Quecksilberjodids in Jodmethylen, von J. W. Retgers (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 8, 252—253). 100 Gewichtstheile Jodmethylen lösen bei 15° bezw. 100° bezw. 180° von Quecksilberjodid 2.5 bezw. 16.6 bezw. 58 Theile auf. Beim Erkalten der warmen, gesättigten Lösung krystallisirt bei höherer Temperatur das Quecksilberjodid in der gelben, bei niederer Temperatur in der rothen Modification aus.

Foerster.

Die Löslichkeit einiger Metalljodide und Metalloïde in Jodmethylen, von J. W. Retgers (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 8, 343—350). Im Folgenden ist die Löslichkeit L einiger Metalljodide in 100 Gewichtstheilen Jodmethylen für eine bestimmte Temperatur, sowie das spec. Gew. der bei derselben gesättigten Lösung angegeben.

SnJ_4	t = 10°	L = 22.9,	spec. Gew.	3.481.
AsJ_3	t = 12	L = 17.4,	»	3.449.
SbJ_3	t = 12	L = 11.3,	»	3.453.
BiJ_3	t = 12	L = 0.15,	»	3.340.

Bei höherer Temperatur sind diese Jodide sehr viel reichlicher löslich; beim Erkalten der Lösung krystallisiren sie sehr schön wieder aus. Löst man gleichzeitig Zinn- und Arsenjodid in Jodmethylen, so erhält man eine Flüssigkeit vom spec. Gew. 3.610 bei 12°. PbJ_2, CdJ_2, FeJ_2, TlJ und AgJ erwiesen sich als unlöslich in Jodmethylen. Schwefel löst sich darin bei 10° zu 10 Theilen, also weniger wie in Schwefelkohlenstoff; geschmolzener Schwefel ist mit Jodmethylen in allen Verhältnissen mischbar. 100 Theile Jodmethylen lösen bei 12° 1.3 Theile Selen; in der Hitze ist dasselbe leichter löslich; aus dieser Lösung krystallisiren blutrothe Blätter neben kleinen Mengen schwarzen

(metallischen) Selens. Tellur löst sich sehr wenig in Jodmethylen auf. Sättigt man diese Flüssigkeit mit Jod, so entsteht eine Lösung vom spec. Gew. 3.548 bei 23°, während in der Hitze noch sehr viel mehr Jod aufgenommen wird. Gelber Phosphor löst sich reichlich in Jodmethylen zu einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit; rother Phosphor, Arsen und Antimon werden jedoch von diesem Lösungsmittel nicht aufgenommen. Foerster.

Zur Geschichte der condensirten (complexen) anorganischen Säuren, von C. Friedheim (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 8, 254—263).

Anknüpfend an eine Bemerkung Kehrmanns (*diese Berichte* 26, Ref. 223) giebt der Verf. einen Ueberblick über die Entwicklung der neueren Ansichten über die Natur der complexen Säuren. Hierauf erwidert F. Kehrmann: **Zur Geschichte der complexen anorganischen Säuren** (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 8, 377—379).

Foerster.

Ueber die Erbinerde, von G. Krueß (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 8, 353—369). Aus erbinreichen Fractionen seltener Erden wurde durch fractionirtes Zersetzen der Nitrate in der Hitze, sowie durch die Einwirkung von alkoholischem oder von salzsaurem Anilin (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 251) die Erbinerde dargestellt, indem die schwächer und stärker basischen Erden durch sorgfältige und langwierige Fractionirung abgeschieden wurden. Schliesslich erhielt man mehrere Fractionen, welche die von Cleve der Erbinerde zuertheilten Eigenschaften besitzen, und auch ein annähernd constantes Aequivalentgewicht R^{III} etwa = 167 aufweisen, sodass man in der That in ihnen ein einheitliches Oxyd hätte vermuthen können. Wurde aber dieses Material noch wiederholt mit Hülfe von salzsaurem Anilin fractionirt, so zeigte sich, dass es nicht einheitlich, sondern zusammengesetzt war, indem nunmehr die aufeinander folgenden Fractionen abwechselnd ab- und aufsteigende Werthe für das Aequivalentgewicht ergaben. Man ist also nicht berechtigt, die Erbinerde als ein besonderes Oxyd Er_2O_3 zu betrachten. Zu dem gleichen Ergebnisse gelangt man, wenn man Erbinerde lediglich dadurch darstellt, dass man durch Zersetzen der Nitrate erbinhaltiger Yttererde in der Hitze dieselben in sehr zahlreiche Fractionen zerlegt. Auch die so gewonnene Erbinerde, welche von Nilson dem Verf. überlassen war, konnte durch die Einwirkung von salzsaurem Anilin in Fractionen von verschiedenen Aequivalenten geschieden werden. Foerster.

Ueber die Entwässerung des Kupferhydroxydes und seiner basischen Salze, B. Kosmann (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 8, 371—376). Es wird eine auf thermochemische Betrachtungen gestützte Erklärung der Thatsachen gegeben, welche Spring und Lucion (*diese Berichte* 26, Ref. 145) in Bezug auf die Entwässerung des Kupferhydroxydes aufgefunden haben. Foerster.

Darstellung von Chlor mittels Braunstein und Salpetersäure. G. Lunge und C. Pret (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 99—106). Das von Schloesing im Jahre 1862 vorgeschlagene Verfahren, durch welches man das sämmtliche Chlor der Salzsäure mittels Braunstein und Salpetersäure gewinnen kann, giebt in der That 98—99 pCt. der berechneten Menge von Chlor, wenn man die nach der Gleichung $MnO_2 + 2HCl + 2HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + 2H_2O + Cl_2$ nöthigen Mengen von Braunstein und Salzsäure (spec. Gew. 1.184), sowie von Salpetersäure (spec. Gew. 1,4245) einen Ueberschuss von 75 pCt. über die berechnete Menge in Anwendung bringt. Als zweckmässig erwies es sich, zu dem Säuregemenge $^1/_7$ Volumen Wasser hinzuzusetzen, sowie die Reactionstemperatur auf 135° zu steigern. Das rückständige Mangannitrat lässt sich durch Erhitzen vollständig in Magandioxyd und niedere Stickstoffoxyde überführen. Diese Zersetzung beginnt, und zwar plötzlich und heftig, erst bei 180—190° und ist bei 250° in verhältnissmässig kurzer Zeit beendet. Die entweichenden Stickstoffoxyde kann man durch Vermischen mit Luft und Einleiten in Wasser wieder in Salpetersäure überführen. Diese Regenerirung ist aber niemals vollständig; sie verläuft am besten bei der gewöhnlichen oder einer etwas niedrigeren Temperatur. Da ferner auch schon bei der Chlorentwicklung Salpetersäure verloren geht, — in welcher Form ist zweifelhaft, jedenfalls zum geringsten Theil in Gestalt von Nitrosylchlorid, — so hat man bei dem Schloesing'schen Chlorverfahren auf einen nicht unerheblichen Verlust von Salpetersäure zu rechnen, welcher sich auf mindestens 10 pCt., vielleicht bis auf 16 Proc. der von dieser Säure angewandten Menge belaufen wird. (Vergl. auch *diese Berichte* 23, Ref. 513 und 24, Ref. 424.) Foerster.

Ueber die Zusammensetzung des durch Schwefelwasserstoff in einer Lösung von Kaliumiridiumchlorid erzeugten Niederschlages. U. Antony (*Gazz. chim.* 23, 1, 184—190). Schwefelwasserstoff erzeugt in einer Lösung von Kaliumiridiumchlorid alsbald, ohne dass anfangs Reduction zu Kaliumiridiumsesquichlorid erfolgt, einen braunen Niederschlag. Derselbe enthält keinen freien Schwefel und besteht je nach der Temperatur, bei welcher die Fällung geschieht, aus wechselnden Mengen von JrS_2 und Jr_2S_3; bei 0° bildet sich fast nur JrS_2, bei 90° bis 100° hat der Niederschlag etwa die Zusammensetzung $2JrS_2 + Jr_2S_3$; als Oxydationsproduct tritt dabei ausschliesslich Schwefelsäure auf. In Bezug auf die Reinigung des Iridiums, welche der Verf. so vornahm, dass er das ruthenium-haltige Metall mit Kali schmolz und das Reactionsproduct mit Natriumhypochloritlösung auszog, muss bemerkt werden, dass nach den Erfahrungen von Stas und St. Claire-Deville ein solches Verfahren ein ganz ruthenium-freies Iridium nicht zu geben vermag.

Foerster.

Darstellung des Iridiumbisulfids und des Lithiumiridiumchlorids. U. Antony (*Gazz. chim.* **23**, 1, 190—193). Mischt man gut getrocknetes Lithiumchlorid mit metallischem Iridium, indem man dabei Sorge trägt, dass das Lithiumchlorid nicht feucht wird, und erhitzt die Mischung im Chlorstrom auf 300°, so erhält man Lithiumiridiumchlorid, welches in etwas zerfliesslichen Nadeln krystallisirt. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas bei + 4°—7° auf dieses Salz entsteht reines Iridiumbisulfid, welches man durch Waschen mit Alkohol vom Chlorlithium befreit und bei 19° trocknet (vergl. *diese Berichte* **24**, Ref. 351). Dasselbe ist ein braunes Pulver, unlöslich in Salzsäure, Salpetersäure und in Schwefelammonium, löslich in rauchender Salpetersäure und in Königswasser; Kalium- oder Natriumpolysulfide lösen das Sulfid langsam zu einer dunklen Flüssigkeit. Beim Erhitzen an der Luft zersetzt sich Iridiumbisulfid unter Hinterlassung von metallischem Iridium; bei Luftabschluss entsteht, wie schon Berzelius fand, blaues Iridiummonosulfid JrS. Foerster.

Organische Chemie.

Zur Umlagerung der Oximidoverbindungen, III. Abhdlg., Umlagerung der Benziloxime, von E. Beckmann und A. Köster, (*Lieb. Ann.* **274**, 1—36). (II. Abhdlg., vgl. *diese Berichte* **22**, Ref. 592.)

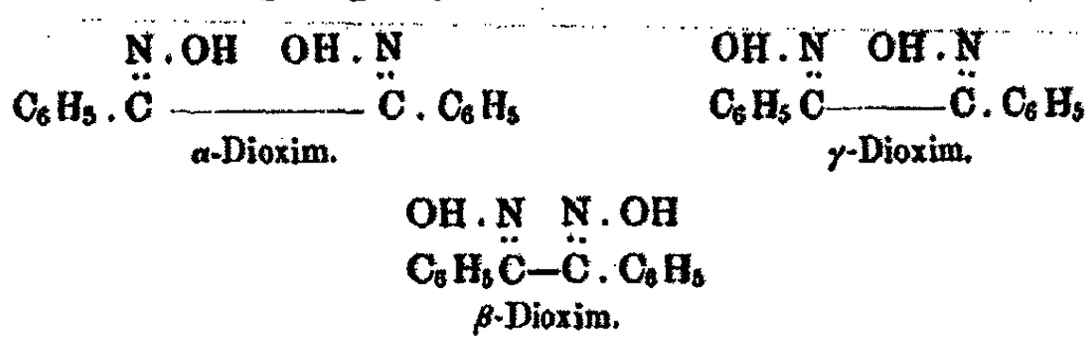
A. Benzilmonoxim kann nach der Theorie von Hantzsch und Werner in 2 Formen nämlich

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} N.OH \\ \vdots \\ C_6H_5.C.CO.C_6H_5 \end{matrix} \quad \text{resp. II.} \quad \begin{matrix} HO.N \\ \vdots \\ C_6H_5.C.CO.C_6H_5 \end{matrix}$$

existiren. Die Verf. zeigen, dass das α-Benziloxim (Schmp. 134°) die Constitution I besitzt, da es 1) bei der Umlagerung und darauf folgender hydrolytischer Spaltung Ammoniak und Benzoësäure giebt, 2) mit Phosphorpentachlorid ein Oel (gewiss $C_6H_5CCl:NO.COC_6H_5$) liefert, welches mit Hydroxylamin Dibenzenylazoxim giebt, 3) durch Erhitzen in Benzonitril und Benzoësäure zerfällt. Das γ-Benziloxim (Schmp. 113°) entspricht dagegen der Formel II, da es durch Phosphorpentachlorid und darauf folgende Behandlung mit Sodalösung in Benzoylameisensäureanilid $\begin{matrix} C_6H_5.HN \\ \vdots \\ O:C.COC_6H_5 \end{matrix}$ (goldgelbe Nadeln vom Schmp. 63°) verwandelt wird; als Producte der Spaltung weiterer

Einwirkung von Wasser oder Schwefelsäure sind beobachtet worden: Phenylcarbylamin, Benzoylchlorid, Benzoësäure und Sulfanilsäure. In der Hitze verhält sich das γ-Monoxim ganz wie die α-Verbindung: Die Untersuchung hat gelehrt, dass der Zersetzung der α-Verbindung durch Hitze eine Umlagerung in die γ-Verbindung vorausgeht. (Von Hantzsch und Werner [*diese Berichte* 23, 25] und Claus [*diese Berichte* 25, Ref. 123] wird umgekehrt dem α-Oxim Formel II, dem γ-Oxim die Formel I zugeschrieben.) Das vorher erwähnte Benzoylameisensäureanilid liefert mit Hydroxylamin eine Oximidoverbindung, $C_6H_5.NH.CO.C(NOH)C_6H_5$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 205—206°), welche durch Phosphorchlorid in Oxanilid umgelagert wird.

B. Benzildioxim kann theoretisch in 3 Formen existiren; in der That sind 3 Dioxime bekannt; dieselben besitzen nach den Resultaten der Umlagerung folgende Formeln:



α-Dioxim. γ-Dioxim. β-Dioxim.

Ersteres hat nach Beckmann und Günther (*diese Berichte* 22, Ref. 592) Anhydride, nämlich Dibenzenylazoxim und Isodibenzenylazoxim, geliefert, in welchen die Phenylkerne noch an Kohlenstoff haften. Das β-Dioxim, welches nach denselben Autoren durch Pentachlorphosphor sich in Oxanilid umlagert, wird durch Schwefelsäure in die *p*-Sulfosäure des Oxanilids verwandelt. Das γ-Dioxim wird durch Umlagerung mit Phosphorpenta- oder -oxychlorid sowie mit Schwefelsäure in Dibenzenylazoxim, Benzoylphenylharnstoff oder deren Spaltungsproducte bezw. Derivate übergeführt. γ-Dioxim lagert sich unter gewissen Bedingungen in α-, unter anderen Bedingungen in β-Dioxim um. α- sowie γ-Dioxim bilden leichter β-Dioxim als normales Anhydrid vom Schmp. 94°. Während die Verseifung der Acetylverbindung nur bei γ-Dioxim zu einem Anhydrid führt, zeigt sich bei der Einwirkung von umlagernden Agentien insbesondere α-Dioxim zur Bildung von (umgelagertem) Anhydrid geneigt. Gabriel.

IV. Abhandlung: Ein basisches Nebenproduct, welches bei der Benzylirung des Acetoxims entsteht, hat sich nach E. Beckmann und A. Köster (*Lieb. Ann.* 274, 37—41) als $\beta\beta$-Dibenzylhydroxylamin erwiesen; seine Bildung ist vielleicht auf ein Freiwerden geringer Mengen Hydroxylamin und einer selbstständigen Benzylirung desselben zurückzuführen. Gabriel.

Ueber Isonitrosocampher und dessen Umwandlungsproducte, von L. Claisen und O. Manasse (*Lieb. Ann.* 274, 71—94). Zur bequemeren und besseren Darstellung des Isonitrosocamphers, $C_8H_4<\begin{matrix}C:NOH\\CO\end{matrix}$ (*diese Berichte* 22, 530), fügt man zu einer ätherischen Lösung des Camphers Natriumdraht und dann unter Kühlung allmählich Amylnitrit. Das entstandene Natriumsalz der Nitrosoverbindung wird in Wasser gelöst, mit Essigsäure zerlegt und die Fällung wiederholt aus Ligroïn unter Zusatz von etwas Benzol oder verdünntem Holzgeist oder aus verdünntem Holzgeist unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure umkrystallisirt. Das Product schiesst in rhombischen Prismen vom Schmp. 153—154° an, liefert ein Phenylhydrazon, $C_{16}H_{21}N_3O$, in gelben Nädelchen vom Schmp. 130°, wird durch heisse concentrirte Salzsäure zunächst in Campheraminsäure, $CO_2H.C_8H_{14}.CONH_2$ (aus siedendem Wasser in Blättchen oder Täfelchen vom Schmp. 174—176°), und nach längerer Zeit in Camphersäure und deren Imid verwandelt und geht durch Salpetrigsäure oder Natriumbisulfit in Campherorthochinon, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\ (\alpha)\\CO\ (\beta)\end{matrix}$ (vergl. loc. cit.), über. Letzteres liefert ein Monophenylhydrazon, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\ (\alpha)\\C:N_2HC_6H_5\ (\beta)\end{matrix}$, in gelben Prismen vom Schmp. 170 bis 171°, welches identisch ist mit der Verbindung, die Claisen und Bishop (*Sitzungsber. d. kgl. Bayer. Akad.* 1890, 460, 478) aus Oxymethylencampher, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\ (\alpha)\\C:CH.OH\ (\beta)\end{matrix}$, und Diazobenzolchlorid erhalten haben. Der Isonitrosocampher wird durch Zinkstaub und Essigsäure zu Amidocampher reducirt, welcher eine paraffinähnliche Masse darstellt, Fehling'sche und ammoniakalische Silberlösung stark reducirt, bei 243—245° siedet und die Salze $C_{10}H_{15}ONH_2.HCl$ (Nadeln vom Schmp. 223—225°), $(C_{10}H_{17}NO)_2H_2PtCl_6$ (krystallinisches Pulver) und $C_{10}H_{17}NO.HNO_2$ (krystallinisch), sowie die Derivate $C_{10}H_{16}ON.COH$ (Schmp. 76—77°), $C_{10}H_{16}ON.C_2H_3O$ (Blättchen vom Schmp. 108°) und $C_{10}H_{16}ON.COC_6H_5$ (Schmp. 140°) liefert. Dieser Amidocampher scheint mit der von Schiff aus Nitrocampher erhaltenen Verbindung (*diese Berichte* 13, 1404; vergl. auch Kachler und Spitzer, *diese Berichte* 16, 2524) identisch zu sein.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf die Isonitrosoketone, von L. Claisen und O. Manasse (*Lieb. Ann.* 274, 95—98). Zur Ueberführung in die Isonitrosoketone bringt man die Ketone mit Amylnitrit und entweder Natriumäthylat oder geringen Mengen Salzsäure zusammen (vergl. *diese Berichte* 22, 526): überschüssige

Salzsäure dagegen führt zur Bildung von gechlorten Isonitrosoketonen; so wurde aus Acetophenon das Chlorisonitrosoacetophenon, $C_6H_5CO.CCl:NOH$ (Schmp. 131—132°) erhalten, welches man bequemer durch Chloriren von fertigem Isonitrosoacetophenon gewinnen kann. Auf analogem Wege wurde durch Chloriren Chlorisonitrosoaceton, $CH_3.CO.CCl:NOH$, vom Schmp. 109° bereitet, welches von Glutz (*Zeitschr. f. Chem.* 1870, 529) und Barbaglia (*diese Berichte* 6, 321) aus Chloraceton erhalten worden ist (vergl. auch Sandmeyer, *diese Berichte* 20, 639). Gabriel.

Ueber die Natur der Gemische von Angelicasäuredibromür und Tiglinsäuredibromür und die Ermittlung ihrer Zusammensetzung; eine Antwort an Rudolf Fittig, von Joh. Wislicenus (*Lieb. Ann.* 274, 99—119). Verf. weist die Einwendungen Fittig's (*diese Berichte* 26, Ref. 50) zurück. Gabriel.

Wirkung der Baumwolle auf das aus verdünnten Lösungen absorbirte Sublimat, von Léo Vignon (*Compt. rend.* 116, 645 bis 647). Das von Baumwolle aus verdünnten Sublimatlösungen absorbirte Quecksilber (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 248) ist theils in Wasser, theils in kalter verdünnter Salzsäure, theils in heisser Kochsalzlösung löslich. Verf. schliesst aus seinen Versuchen Folgendes: 1) die Baumwolle vermag mehr Quecksilberoxyd, als der aufgenommenen Salzsäure entspricht, zu fixiren (unter Umständen mehr als $3HgO$ auf $1HCl$). 2) Die getrocknete Baumwolle giebt das nach mehrtägigem Verweilen in Sublimatlösung aufgenommene Sublimat nur theilweise als $HgCl_2$ und HCl ab und hält den Rest als HgO und Hg_2Cl_2 zurück; letzteres ist offenbar nach der Gleichung $HgCl_2 + HgO = Hg_2Cl_2 + O$ entstanden, wobei der frei gewordene Sauerstoff aus der Baumwolle Oxycellulose bildet. 3) Durch mehrstündige Andauer einer Wärme von 60° nehmen $HgCl_2$ und HgO ab, während Hg_2Cl_2 zunimmt; dieselbe Wandlung vollzieht sich langsamer bei gewöhnlicher Temperatur. Gabriel.

Ueber die Bildung des Gallanilids, sein Tribenzoyl- und Triacetylderivat, von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 116, 698—700). Wenn man Gallusgerbsäure, $CO_2H(OH)_2C_6H_2.O.COC_6H_2(OH)_3$, mit Anilin eine Stunde lang auf ca. 150° erhitzt, so entsteht neben gallussaurem Anilin das Gallanilid, $(OH)_3C_6H_2CONHC_6H_5$, welches aus verdünntem Alkohol in Blättchen (mit 2 Mol. Wasser) krystallisirt, gegen 205° schmilzt, sich leicht in siedendem Wasser löst, mit Eisenchlorid Blaufärbung giebt und durch Essigsäureanhydrid bezw. Benzoylchlorid in Triacetylgallanilid (aus Alkohol in Nädelchen vom Schmp. 160—161°) bezw. Tribenzoylgallanilid (aus Toluol in Nädelchen vom Schmp. 181°) verwandelt wird (vergl. H. Schiff, *diese Berichte* 15, 2592). Gabriel.

Ueber Benzolazocyanessigester und analoge Verbindungen, von A. Haller und E. Brancovici (*Compt. rend.* 116, 714—718). Bei der Fortführung früherer Versuche (*diese Berichte* 21, Ref. 354) haben die Verf. ebenso wie Krückeberg (*diese Berichte* 26, Ref. 192) die Beobachtung gemacht, dass Benzolazocyanessigäthylester in 2 Modificationen existirt; sie schmelzen bei 85—85.5° resp. 124 bis 125° (nicht bei 82° resp. 106—108°, wie Krückeberg angiebt). Die α-Verbindung (85—85.5°) wird durch Lösen in Kali auf Zusatz von Schwefelsäure in die β-Verbindung verwandelt. Aus dem Azokörper wurde das Benzoylderivat (Schmp. 158°, Nadeln), das Methylderivat (hellgelbe Prismen, Schmp. 57°) und die Natriumverbindung, $C_{11}H_{10}N_3O_2Na.2H_2O$ (gelbes krystallinisches Pulver), bereitet. — Benzolazocyanessigsäuremethylester tritt gleichfalls in 2 Formen auf, nämlich α: Krystallkörner vom Schmp. 141°, β: gelbe Blätter oder Nadeln vom Schmp. 115°; sein Methylderivat schmilzt bei 121°, sein Benzoylproduct bei 147°. Ob diese Isomeren Azoverbindungen oder Hydrazone sind und letzterenfalls in die Reihe der von Hantzsch und seinen Schülern (*diese Berichte* 24, 3511; 26, 9, 28) beobachteten Stereoisomeren gehören, bleibt zu untersuchen. Gabriel.

Versuche, Acetylcyanessigester mit Phenolen zu condensiren, von A. Held (*Compt. rend.* 116, 720—723). Wird ein Gemisch von 15.5 g Acetylcyanacetessigäthylester und 9.40 g Phenol unter Kühlung allmählich mit 50 g Vitriolöl versetzt und nach 24stündigem Stehen auf Eis gegossen, so scheiden sich Flocken aus, welche aus Eisessig in Prismen vom Schmp. 110° anschiessen und aus dem Amid, $CH_3.CO.CH(CONH_2)CO_2C_2H_5$, bestehen. Das Phenol hat also an der Reaction nicht Theil genommen. Wendet man aber statt des Phenols Resorcin an, so bildet sich unter analogen Bedingungen neben Ammoniak, Kohlensäure und Alkohol das β-Methylumbelliferon, $(OH)C_6H_3<\begin{matrix}C(CH_3):CH\\ O \text{ ------ } CO\end{matrix}$, vom Schmp. 185°, d. h. dieselbe Verbindung, welche von Pechmann und Duisberg (*diese Berichte* 16, 2119) aus Acetessigester und Resorcin bereitet haben.

Acetylcyanessigmethylester reagirt unter analogen Bedingungen mit Phenol garnicht und giebt mit Resorcin höchstens Spuren von β-Methylumbelliferon. Gabriel.

Synthese des Erythrits, von G. Griner (*Compt. rend.* 116, 723—725). Divinyl (1.3-Butadiën), $CH_2:CH.CH:CH_2$, welches man aus dem Erythrit durch Reduction mit Ameisensäure oder aus den flüssigen Antheilen des comprimirten Leuchtgases als eine bei + 1° siedende Flüssigkeit gewinnt, vereinigt sich in Chloroformlösung bei — 21° mit Brom zu einem Dibromid, $C_4H_6Br_2$, welches bei

74—76° unter 26 mm Druck siedet. Letzteres verwandelt sich schnell bei 100°, langsam bei gewöhnlicher Temperatur in ein Isomeres vom Sdp. 92—93° [15 mm] und vom Schmp. 53—54°, welches leicht sublimirt, die Augen angreift und durch 8 stündiges Erhitzen mit Silberacetat und Essigsäureanhydrid auf 125—130° das ungesättigte Diacetin, $C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$, vom Schmp. ca. 110° [20 mm] liefert. Aus diesem bildet Brom ein Dibromdiacetin, $C_4H_6Br_2(C_2H_3O_2)_2$, vom Schmp. 87°, welches durch Silberacetat ein Tetracetin, $C_4H_6(C_2H_3O_2)_4$, vom Schmp. 85° liefert. Letzteres erwies sich identisch mit dem Tetracetylerythrit aus Erythrit und konnte in der That durch 4 stündiges Erwärmen mit Barytwasser auf 100° in Erythrit vom Schmp. 118° verwandelt werden. — Da das Divinyl nach Berthelot synthetisirt werden kann, liegt also eine völlige Synthese des Erythrits vor. Gabriel.

Studien über die Terpene und verwandte Verbindungen. Die Bildung von Ketonen unter der Einwirkung von Agentien, wie Schwefelsäure und Chlorzink, auf Campher, von Henry Armstrong und St. Kipping (*Journ. chem. Soc.* 1893, 75—99). Durch etwa einstündiges Erhitzen von Campher mit dem vierfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf 105—110°, Destilliren mit Wasserdampf, Fractioniren, Ueberführen in das Hydrazon, Zerlegung des letzteren mit concentrirter Salzsäure und Destillation mit Wasserdampf wurde das schon von Claus (*diese Berichte* 23, Ref. 640) beschriebene *o*-Xylyl-*p*-methylketon gewonnen. Es siedet bei 246—247°. Bei der Oxydation mit Permanganat liefert es neben *p*-Xylylsäure auch Methylphtalsäure, wahrscheinlich identisch mit der sogenannten *β*-Xylidinsäure. Bezüglich eines bei der in Rede stehenden Reaction neben dem *o*-Xylyl-*p*-methylketon entstehenden Productes konnte nur festgestellt werden, dass es bei der Oxydation mit Permanganat *α*-Methylglutarsäure liefert. Vergl. auch *diese Berichte* 25, 260. Von Derivaten des *o*-Xylyl-*p*-methylketons wurden ausser einigen, schon von Claus beschriebenen, noch Brom-*o*-xylyl-*p*-methylketon, Schmp. 63—64° und Brom-*o*-xylyl-*p*-methylketoxim, Schmp. 109°, dargestellt. Verf. nennen das *o*-Xylyl-*p*-methylketon übrigens durchweg Acetyl-*o*-xylol. Schotten.

Methoxyamidodimethylbenzol ($OCH_3 : NH_2 : CH_3 : CH_3 = 1:2:4:6$) **und einige seiner Derivate,** von W. R. Hodgkinson und L. Limpach (*Journ. chem. Soc.* 1893, 104—110). Metaxylenol, durch Diazotiren von aus käuflichem Xylidin isolirten Metaxylidin hergestellt, siedet bei 211—212° und schmilzt bei 25—26°. In Eisessiglösung nitrirt, geht es in fast der berechneten Menge in Nitrometaxylenol, Schmp. 72°, über, dessen bei 269.5° siedender, bei 27° schmelzender Methyläther von Zinn und Salzsäure oder von Eisen und Essigsäure zu Methoxyamidodimethylbenzol,

Sdp. 239.5°, reducirt wird. Der aus letzterem mittels salpetriger Säure hergestellte Xylocatechinmonomethyläther, Sdp. 227°, wird von heisser Salzsäure in Xylocatechin (OH : OH : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 5) Schmp. 73—74° übergeführt. Aus dem Methoxyamidodimethylbenzol und Acetessigester wurde nach der (in *diesen Berichten* 20, 944) beschriebenen Methode *o*-Methoxy-*m*-anadimethyl-*y*-hydroxychinaldin, $C_{13}H_{15}O_2N + 2H_2O$, hergestellt. Es bildet glänzende, rhombische Krystalle und vereinigt sich mit Basen und Säuren zu krystallisirten Salzen. — Aus dem Metaxylidin wurden ferner dargestellt: Acetylxylenol (Ac : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4) Sdp. 315°; Xylenolsulfonsäure; Xylenolacetat, Sdp. 226°; Monobromxylenol, Sdp. 227—230°. Schotten.

Ueber die Reductionsproducte des 2,6-Diacetylheptans, von St. Kipping (*Journ. chem. Soc.* 1893, 111—121). 2,6-Diacetylheptan (*diese Berichte* 24, Ref. 857) liefert bei der Reduction mit Natrium und wasserhaltigem Aether das mit Wasserdämpfen flüchtige Tetramethyldihydroxyheptamethylen, $CH_2(CH_2 . CHCH_3 . C . CH_3 . OH)_2$, Sdp. 180° unter 60 mm Druck und das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige 3,7-Dimethyl-2,8-dihydroxynonan, $CH_3 . CHOH . CHCH_3 . (CH_2)_3 . CHCH_3 . CHOH . CH_3$, Sdp. 196° unter 60 mm Druck. Das Dimethyldiacetoxynonan siedet unter 70 mm Druck bei 202—204°. Schotten.

Ueber die Bildung von Orcin und anderen Condensationsproducten aus Dehydracetsäure, von N. Collie und W. S. Myers (*Journ. chem. Soc.* 1893, 122—128). Bei der Behandlung von Dimethylpyron mit Barythydrat entsteht neben Diacetylaceton nur wenig Orcin; erhebliche Mengen entstehen aber beim Erhitzen von Dehydracetsäure mit syrupdicker Natronlauge auf 150°. Daneben entsteht eine Säure, wahrscheinlich Dihydroxyphenylessigsäure. Neben Orcin entsteht übrigens bei der Behandlung von Diacetylaceton mit Baryt ein bei 180° schmelzender Körper, $C_{14}H_{14}O_3$, wahrscheinlich ein Naphtalinderivat. Wird starre Dehydracetsäure mit ganz concentrirtem Ammoniak oder mit Ammoniumacetat behandelt, so bildet sich eine bei 196° schmelzende Verbindung $C_8H_9NO_3$, die sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt. Von Säuren und Alkalien wird sie wieder in Dehydracetsäure und Ammoniak zerlegt. Schotten.

Identität von Caffeïn und Theïn und die Einwirkung von Goldchlorid auf Caffeïn, von W. Dunstan und W. F. J. Shepheard (*Journ. chem. Soc.* 1893, 195—206). Obwohl Lauder Brunton und Cash (*Journ. of Physiol.* 9, 112) die Angaben von May (7, 458) über die Verschiedenheit der Wirkung von Caffeïn und Theïn nicht bestätigen konnten, so fanden doch auch sie die Wirkungen der beiden Basen nicht identisch und veranlassten die vorliegende Untersuchung. Sie erstreckte

sich auf die freien Basen, die Goldsalze und die Quecksilbersalze, $C_8H_{10}N_4O_2HgCl_2$, und ergab die vollkommene Identität der aus dem Kaffee und aus dem Thee gewonnenen Basen. Die beobachtete Verschiedenheit der physiologischen Wirkung ist also entweder auf Verunreinigungen oder auf eine verschiedene Empfänglichkeit der Versuchsthiere zurückzuführen. — Das Caffeïnaurochlorid, $C_8H_{10}N_4O_2HClAuCl_3$, geht beim Erwärmen mit Wasser in das amorphe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Aurochlorcaffeïn, $C_8H_9(AuCl_2)N_4O_2$, über. Das dunkelrothe Krystalle bildende Caffeïn-Kaliumaurochlorid, $C_8H_{10}N_4O_2 . KCl . AuCl_3$, Schmp. 208°, ist in trocknem Zustand beständig, löst sich aber in Wasser und Alkohol in der Wärme unter Abscheidung von Aurochlorcaffeïn.

Schotten.

Die Spaltung der Methoxybernsteinsäure in ihre optisch activen Componenten, von T. Purdie und W. Marshall (*Journ. chem. Soc.* 1893, 217—229). Durch Umkrystallisiren des Cinchoninsalzes wird die inactive Methoxybernsteinsäure in eine in dem krystallisirten Antheil enthaltene Dextromethoxybernsteinsäure und eine in dem syrupösen Antheil enthaltene Lävomethoxybernsteinsäure zerlegt. Das Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ ist ± 33.04 (32.94). Die activen Säuren haben einen niedrigeren Schmelzpunkt (89°) als die inactive Säure (108°); die Salze zeichnen sich durch grössere Löslichkeit aus. Das saure und das normale Kalium- und Ammoniumsalz drehen in derselben Richtung wie die freien Säuren, aber schwächer; die Kaliumsalze schwächer als die Ammoniumsalze, die normalen Salze erheblich schwächer als die sauren. Mit der Concentration der Lösung ändert sich das Drehungsvermögen der Säuren und der genannten Salze nur unerheblich. Calcium- und Baryumsalz drehen in entgegengesetzter Richtung zu der der freien Säuren; das Drehungsvermögen nimmt mit fallender Concentration der Lösung rasch ab und scheint bei sehr starker Verdünnung umzuschlagen. Schotten.

Die optisch activen Aethoxybernsteinsäuren, von T. Purdie und W. Walker (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 229—242). Wird die inactive Aethoxybernsteinsäure als saures Ammoniumsalz in verdünnter, wässriger Lösung und in Gegenwart von etwas Kaliumphosphat, Magnesiumphosphat und Calciumchlorid der Einwirkung von Penicillium glaucum ausgesetzt, so wird die linksdrehende Säure allmählich aufgezehrt, und wenn man nach Verlauf von etwa 2 Monaten eindampft, so krystallisirt das saure Ammoniumsalz der Dextroäthoxybernsteinsäure, $C_6H_{13}O_5N . H_2O$, in Prismen von beträchtlicher Stärke. Das Drehungsvermögen dieses Salzes $[\alpha]_D$ ist in verdünnter Lösung + 28.65°. Durch Ueberführen dieses Salzes in das gleichfalls, aber schwächer, rechtsdrehende Calciumsalz, Zerlegen des letzteren durch Schwefelsäure und Extraction mit Aether wird die Dextroäthoxy-

bernsteinsäure, $C_6H_{10}O_5$, gewonnen: durchsichtige Prismen, Schmp. 76—80°, $[\alpha]_D = +28.72°$ für fünf- bis zehnprocentige Lösungen. Das saure Kalium- und das normale Ammoniumsalz sind ebenfalls rechtsdrehend; das in verdünnter Lösung rechtsdrehende Baryumsalz wird mit zunehmender Concentration der Lösung linksdrehend. — Die Zerlegung der inactiven Aethoxybernsteinsäure in Dextro- und Lävoäthoxybernsteinsäure gelingt durch Umkrystallisiren des Cinchonidinsalzes; die rechtsdrehende Säure ist in dem krystallisirenden Antheil. Mit Hülfe des Cinchoninsalzes gelingt die Zerlegung nur sehr unvollkommen. Bezüglich der theoretischen Betrachtungen über den Einfluss der einzelnen Atomgruppen auf das Drehungsvermögen der activen Methoxy- und Aethoxybernsteinsäuren wird auf das Original verwiesen. Schotten.

Bildung und Nitrirung von Phenyldiazoimid, von W. Tilden und J. H. Millar (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 256—258). Phenyldiazoimid entsteht beim Einleiten von Nitrosylchlorid in eine Eisessiglösung von Phenylhydrazin. Wird es in gelinde erwärmte Salpetersäure (1.4) allmählich eingetragen und die tiefrothe Lösung dann abgekühlt, so krystallisirt ein Nitroproduct aus, dessen Abscheidung sich bei Zusatz von Wasser noch vermehrt, und zwar bis zu Zweidrittel des Ausgangsmaterials. Mit Wasserdampf destillirt und aus Alkohol umkrystallisirt erweist es sich als *p*-Nitrophenyldiazoimid (*diese Berichte* 25, 3329). In den salpetersauren Mutterlaugen scheint das loc. cit. S. 3340 erwähnte Zersetzungsproduct des *o*-*p*-Dinitrophenyldiazoimids enthalten zu sein und ausserdem ein bei 100° schmelzender, in Prismen krystallisirender, anscheinend stickstoffreier Körper. Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure liefert das *p*-Nitrophenyldiazimid ein Zersetzungsproduct von demselben Charakter, wie das erwähnte aus dem Dinitroproduct entstehende. Schotten.

Ueber die Bildung von Pyridinderivaten aus ungesättigten Säuren, Benzyldihydroxypyridin, von S. Ruhemann (*Journ. chem. Soc.* 1893 1, 259—261). Während sich aus dem Product der Behandlung von Glutaconsäureester mit Ammoniak Dihydroxypyridin nicht isoliren lässt (*diese Berichte* 24, Ref. 951), wird der Benzylglutaconsäureäthylester, ein unter 10 mm Druck bei 203—204° siedendes dickes, gelbes Oel, bei mehrtägigem Erhitzen mit conc. wässrigem Ammoniak auf 100° in Dihydroxybenzylpyridin übergeführt. Unlöslich in Wasser und in Aether krystallisirt es aus Alkohol in glänzenden Blättchen, Schmp. 184°. Mit Salzsäure vereinigt es sich in conc. salzsaurer Lösung zu einem gegen Wasser nicht beständigen Salz. In alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid behandelt, geht es in Dibenzoyldihydrobenzylpyridin, Schmp. 164°, über. Mit Alkalien und mit Lösungen der schweren Metalle setzt es sich unter

Bildung von Salzen um. In ammoniakalischer Lösung wird es von dem Sauerstoff der Luft, in alkalischer und in saurer Lösung von Eisenchlorid und Platinchlorid zu einem rothen, bezw. gelben Farbstoff oxydirt, mit deren Untersuchung Verf. noch beschäftigt ist.

Schotten.

Ueber die vom Dipentendihydrochlorid derivirenden Kohlenwasserstoffe, von W. A. Tilden und S. Williamson (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 292—295). Der aus dem Dichlorid des Rechts- und Linksterpentins und des Limonens abgespaltene Kohlenwasserstoff, welcher früher (*diese Berichte* 22, Ref. 135; *diese Berichte* 20, Ref. 382) als ein einheitlicher und zwar als Dipenten aufgefasst wurde, hat sich als ein Gemisch von Dipenten mit Cymol, Terpinen, Terpinolen und einem gesättigten, paraffinoïden Kohlenwasserstoff ausgewiesen. Neuerdings ausgeführte Oxydationen mit verdünnter Salpetersäure (1 : 4) ergaben, dass Linkslimonen aus pinus picea, ebenso wie Rechtslimonen oder Citren, und aus Pinendihydrochlorid und Anilin hergestelltes Dipenten Toluylsäure nicht liefern. Dagegen lieferte Terpinen (*diese Berichte* 18, Ref. 617) etwa 15 pCt. Toluylsäure. Ebenso verhielt sich Terpinolen, von dem aber nicht feststeht, dass es frei von Terpinen war.

Schotten.

Ueber die Salze der activen und inactiven Glycerinsäure und über den Einfluss der Metalle auf das Drehungsvermögen der activen Säuren, von Percy Frankland und J. R. Appleyard (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 296—318). Die Löslichkeit der activen Salze (*diese Berichte* 24, Ref. 673) ist durchweg grösser, als diejenige der inactiven Salze. Von den inactiven Salzen ist das Strontiumsalz löslicher als das Calciumsalz, das Baryumsalz noch um ein Geringes löslicher als das Strontiumsalz, während von den activen Salzen das Baryumsalz erheblich löslicher ist, als das Calciumsalz, und das Strontiumsalz noch viel löslicher ist, als das Baryumsalz. Weitere Bestimmungen erstrecken sich auf die Löslichkeit der Magnesium-, Cadmium- und Zinksalze und auf das Krystallwasser aller genannten Salze. Das specifische Drehungsvermögen der Glycerinsäure ist am grössten in den Salzen der Magnesiumgruppe, kleiner in den Salzen der Alkalien und am kleinsten in den Salzen der alkalischen Erden. Diese Beobachtung steht im Widerspruch mit derjenigen von Oudemans (Ostwald's *allgem. Chem.* 1891, 498), dass das Drehungsvermögen von der Natur des inactiven Componenten unabhängig sei, und soweit die Untersuchungen der Salze der Weinsäure und Milchsäure einen Schluss ziehen lassen, verhalten sich diese Salze wie die glycerinsauren Salze. Die Speculationen über die Ursachen des verschiedenen Drehungsvermögens activer Substanzen siehe im Original.

Schotten.

Ueber die Entschweflung substituirter Thioharnstoffe, von A. Dixon (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 318—328). Die Untersuchung des Verhaltens einer grossen Anzahl substituirter Thioharnstoffe gegen alkalische Bleilösung bestätigt die früher (*diese Berichte* 22, Ref. 750) gegebene Regel, dass von den disubstituirten Thioharnstoffen diejenigen mit einem und zwei aromatischen Radicalen entschwefelt werden. Als Ausnahmen von dieser Regel werden auch einige aliphatische, die Allylgruppe enthaltende, disubstituirte Thioharnstoffe entschwefelt. Die monosubstituirten Thioharnstoffe werden sämmtlich entschwefelt, die trisubstituirten nicht oder nur sehr schwierig, der Tetraphenylthioharnstoff nicht einmal bei anhaltendem Kochen mit Quecksilberoxyd. Verf. nimmt an, dass die leicht entschwefelten Harnstoffe den Schwefel als SH enthalten. Neu dargestellt wurden die folgenden geschwefelten Harnstoffe: Symmetrischer Diisobutylthioharnstoff, Schmp. 110°; secundärer Dibutylthioharnstoff, Schmp. 100°; Methyl(sec.)butylthioharnstoff, Schmp. 79°, Aethyl(sec.)butylthioharnstoff, Schmp. 57° und Phenyl(sec.)butylthioharnstoff, Schmp. 100°, aus Schwefelkohlenstoff, bezw. Methyl-, Aethyl-, Phenylthiocarbimid und secundärem Butylamin; Diisoamylthioharnstoff, Schmp. 72°; Methyl-, Aethyl-, Phenylisoamylthioharnstoff, Schmp. 75°, bezw. 45°, bezw. 101° dargestellt mit Hülfe von Isoamylamin. Bezüglich des Methyl-, Aethyl- und Phenylisobutylthioharnstoffs werden die Angaben von Hecht (*diese Berichte* 25, 813) bestätigt. Schotten.

Ueber die Bildung von Naphtalinderivaten aus Dehydracetsäure, von N. Collie (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 329—337). Bei der Einwirkung von Barythydrat auf Diacetylaceton entsteht ein Körper $C_{14}H_{16}O_4$, der durch Abgabe von Wasser leicht in den schon oben (S. 316) erwähnten Körper $C_{14}H_{14}O_3$ übergeht. Der letztere, als 3:3'-Dimethyl-2-aceto-1:1'-dinaphtol bezeichnet, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln; er ist unlöslich in Wasser, eben so wie sein Baryumsalz, welches aus Natronlauge als $\{C_{14}H_{13}O_3\}_2Ba.3H_2O$ krystallisirt. Das ebenfalls gelbe Natronsalz ist in Wasser etwas löslich. Mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin setzt sich das Dimethylacetodinaphtol nicht um; in Eisessiglösung mit Brom behandelt, liefert es ein Dibromid $C_{14}H_{12}Br_2O_3$, mit Essigsäureanhydrid im Rohr erhitzt, ein krystallisirtes Diacetat $C_{14}H_{12}O_3(C_2H_3O)_2$, Schmp. 165°. Dieses Diacetat wird bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom zu einem nach Naphtalin riechenden, bei 92° schmelzenden, bei 263° siedenden Kohlenwasserstoff reducirt, entweder Dimethyl- oder Trimethyl- oder Aethyldimethylnaphtalin. Von verdünnter Salpetersäure wird der Kohlenwasserstoff zu einer substituirten Phtalsäure oxydirt, welche mit Resorcin die Fluorescinreaction giebt. Von Jodwasserstoff scheint das Dimethylacetodinaphtol bei

180° im Rohr zu Octohydrodimethylnaphtalin, $C_{12}H_{20}$, Sdp. 210°—215° reducirt zu werden. Schotten.

Dibrom-β-lapachon, seine Darstellung und seine Eigenschaften, von S. Hooker und A. D. Gray (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 424—436). Zur Darstellung von Dibrom-β-lapachon löst man 27.4 g Brom in 200 ccm Chloroform und fügt hierzu — nicht umgekehrt — eine Lösung von 20 g Lapachol in 400 ccm Chloroform rasch und ohne Abkühlung. Man lässt dann die Flasche 48 Stunden bei etwa 40° verschlossen stehen, damit der Bromwasserstoff, der bei dem Process wesentlich ist und das wohl in erster Linie entstehende Bromo-β-lapachon weiter umsetzt, nicht entweicht, destillirt dann erst das Chloroform ab und fügt zum Rückstand heissen Alkohol. Man erhält das Dibrom-β-lapachon nun in Form orange-rother Nadeln. Es schmilzt nicht glatt gegen 204°. Heisse, sehr verdünnte Natronlauge verwandelt das Dibrom-β-lapachon, in welchem sich ein Bromatom im Naphtalinring und eins in der Seitenkette befindet, in Bromhydroxyhydrolapachol, Schmp. 181°, nach der Gleichung $C_{15}H_{12}Br_2O_3 + 2H_2O = C_{15}H_{15}BrO_5 + HBr$. Das letztere wird, in alkoholischer Lösung mit ein paar Tropfen Salzsäure erwärmt oder mit concentrirter Salzsäure einige Stunden in Berührung gelassen, unter Abspaltung von Wasser in Bromhydroxy-β-lapachon übergeführt, einen Körper mit allen Eigenschaften eines Orthochinons. Verdünnte Alkalien verwandeln es wieder in das Ausgangsproduct. — Aus den alkoholischen Mutterlaugen des Dibrom-β-lapachons krystallisirt beim Stehen ein Körper von der Formel $2C_{15}H_{13}Br_3O_3 . HBr$, der noch näher untersucht werden soll. (Vergl. auch *diese Berichte* 25, Ref. 792.) Schotten.

Verfahren zur Herstellung von Benzidinsulfat, von H. Teichmann (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 67). 100 g Nitrobenzol werden mit 80 g Natronlauge (spec. Gew. 1.4) und 500 ccm Wasser am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Man trägt 160 g Zinkstaub in kleinen Portionen unter Umschütteln ein, wodurch die Flüssigkeit in 6 bis 8 Stunden fast völlig entfärbt wird. Nun lässt man in 1.5 l Salzsäure (spec. Gew. 1.2) einfliessen, indem man gut abkühlt, erhitzt dann zum Sieden und fällt mittels Natriumsulfat aus der filtrirten Lösung das Benzidinsulfat aus. An letzterem erhält man etwa 90 pCt. von der Menge des in Arbeit genommenen Nitrobenzols, während nur verhältnismässig kleine Mengen Anilin und Diphenylin nebenher entstehen. Foerster.

Untersuchungen über die Carbazocridine IV. Ueber die Oxydation des *ms*-Phenylcarbazocridins, von D. Bizzarri (*Gazz. chim.* 23, 1, 1—9). Wird *ms*-Phenylcarbazocridin in stark essigsaurer Lösung mit Permanganat oxydirt, alsdann die oxydirte

Lösung durch Wasser gefällt und schliesslich der dabei ausfallende Niederschlag durch Lösen in Alkohol und Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, so erhält man das Oxydationsproduct in kleinen, gelben Krystallen vom Schmp. 177—179°. Der Körper ist das

Diphenylimidoketon (Carbazoeridon) $\begin{matrix} C_6H_3 \\ C_6H_3 \end{matrix} > NH \rightarrow CO.$

Derselbe giebt eine Nitrosoverbindung vom Schmp. 128.5° und ein in weissen, büschelartig angeordneten Nädelchen krystallisirendes und bei 147—148° schmelzendes Acetylderivat; mit Hydroxylamin konnte auch unter den verschiedensten Versuchsbedingungen kein Oxim erhalten werden. (Mittheilung III des Verf. *diese Berichte* 25, Ref. 114.)

Foerster.

Ueber das Triphenylpiperazin, von L. Garzino (*Gazz. chim.* 23, 1, 9—20). Ueber die vorliegende Arbeit wurde bereits aus den *Atti d. R. Acc. d. Scienze di Torino* referirt (*diese Berichte* 26, Ref. 93).

Foerster.

Ueber das Amidotolylurethan, von H. Schiff (*Gazz. chim.* 23, 1, 30—35). Der Haupttheil der Arbeit ist schon in *diesen Berichten* 25, 2210 mitgetheilt; Folgendes ist dazu nachzutragen: Das Acetyltoluylendiamin $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}H_2 . NH\overset{4}{C_2}H_1O_2$ wird in einer Ausbeute von etwa 87 pCt. der theoretischen und begleitet von nur geringen Mengen des Diacetylderivates in der Weise dargestellt, dass 30 g Toluylendiamin mit 25 g Essigsäure und 6 g Wasser 6—7 Stunden im Sieden erhalten werden und das Reactionsproduct aus Wasser umkrystallisiert wird. Auch wenn man das Toluylendiamin 4—5 Stunden mit der Hälfte seines Gewichtes an Acetamid auf 160—170° erhitzt, erhält man in reichlicher Ausbeute das obige Monoacetylderivat, für welches der Schmp. 161.5° beobachtet wurde. Von dem von Wallach dargestellten Acetyltoluylendiamin $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . NH\overset{2}{C_2}H_3O_2 . \overset{4}{N}H_2$ (Schmp. 140°) wurde bei den beschriebenen Reactionen keine Spur erhalten.

Foerster.

Ueber den asymmetrischen Dibenzylthioharnstoff, von G. Mazzara (*Gazz. chim.* 23, 1, 37—43). Lässt man in benzolischer Lösung äquimoleculare Mengen von Thiophosgen und Dibenzylamin aufeinander wirken, so entsteht das Chlorid der Dibenzylthiocarbaminsäure (Schmp. 49—50°), welche durch alkoholisches Ammoniak bei 100° in unsymmetrischen Dibenzylthioharnstoff übergeht. Derselbe krystallisiert aus wässerigem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 134—135°. Das isomere Dibenzylaminrhodanat wurde dargestellt durch Lösen von Dibenzylamin in wässeriger Rhodanwasserstoffsäure oder aus salzsaurem Dibenzylamin und Rhodankalium; es schmilzt bei 156—157° und unterscheidet sich ausser durch seine grössere Löslichkeit in Wasser

vom Dibenzylthioharnstoff dadurch, dass im Gegensatz zu diesem seine wässerige Lösung durch Eisenoxyd roth gefärbt wird. Erhitzt man eins oder das andere Isomere auf 140°, so geht stets das eine theilweise in das andere über. Durch diese Beobachtungen werden die Angaben von Salkowsky (*diese Berichte* 24, 2724) nur zum Theil bestätigt. Foerster.

Austreibung des Nicotins aus seinen Salzen und Einwirkung des Alkohols auf dieselben, von R. Nasini und A. Pezzolato (*Gazz. chim.* 23, 1, 43—58). Ueber vorliegende Arbeit wurde in *diesen Berichten* 26, Ref. 193 schon aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei* referirt. Foerster.

Einwirkung der Salzsäure auf die Santonone. Bis-Dihydrosantinsäure. Ueber die fumaroïde und maleïnoïde Structur einiger Derivate des Santonins, von G. Grassi-Cristaldi (*Gazz. chim.* 23, 1, 58—65, und 65—69). Referate über diese Arbeiten siehe *diese Berichte* 25, Ref. 939 und 940. Foerster.

Untersuchungen über die Camphergruppe. IV. Identität der Camphocarbonsäuren gleicher Herkunft, von G. Oddo (*Gazz. chim.* 23, 1, 70—85.) Camphocarbonsäure wurde nach den Angaben von Baubigny, von Brühl (*diese Berichte* 23, 3384) und ferner aus Bromcampher mittels Natrium und Kohlensäure dargestellt, und alle Präparate erwiesen sich als identisch. Bei der letzten Reaction zeigte sich, dass erhebliche Mengen von Borneol entstanden; die Bildung dieses Körpers ist begleitet von derjenigen einer schön krystallisirten, bei 150° schmelzenden Verbindung von der Molecularformel $(C_{10}H_{15}O)_2$. Einerseits kann nun im α-Bromcampher an Stelle des Broms die Carboxylgruppe unter Bildung von Camphocarbonsäure treten, andererseits aber wird diese Säure, wenn man sie in absolutem Alkohol bromirt, quantitativ in Bromcamphocarbonsäure und diese durch Kochen mit Wasser in den ursprünglichen α-Bromcampher zurückverwandelt. Dies kann nach dem Verf. nur dadurch erklärt werden, dass das Molekül des Camphers in Bezug auf die CO-Gruppe symmetrisch constituirt ist, also die Gruppe $CH_2 . CO . CH_2$ enthält. Die Möglichkeit, dass in der Bromcamphocarbonsäure Br und COOH am gleichen Kohlenstoffatom haften, scheint dem Verf. deshalb ausgeschlossen, weil dann aus dieser Säure die Transform des Bromcamphers, also der von Marsh (*diese Berichte* 25, Ref. 690) als solcher angesprochene β-Bromcampher hervorgehen müsste. Seine Campherformel (*diese Berichte* 25, Ref. 328) hält der Verf. für Wiedergabe der bekannten Campherreactionen für geeigneter als die neuerdings von Collie und von Bouveault vorgeschlagenen Formeln; die Entstehung der Isopropylgruppe im Cymol führt er auf Umlagerungen zurück. Foerster.

Untersuchungen über die Camphergruppe. V. Umwandlung der Camphocarbonsäure in Isonitrosocampher, von G. Oddo (*Gazz. chim.* 28, 1, 85—90). Camphocarbonsäure, $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH.COOH\\CO\end{smallmatrix}$, giebt wie gewisse andere β-Ketonsäuren durch Einwirkung von Natriumnitrit Isonitrosocampher (vergl. *diese Berichte* 22, 530). Säuert man die Lösung an, in welcher dieser Körper entsteht, so wird derselbe durch die frei werdende salpetrige Säure in Camphochinon, $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}$, übergeführt.

Foerster.

Ueber das Sulfocyanacetamid und über das Isothiohydantoïn, von A. Miolati (*Gazz. chim.* 28, 1, 90—95). Erwärmt man äquimoleculare Mengen von Chloracetamid und Rhodankalium in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, so scheidet sich aus der vom entstandenen Chlorkalium abfiltrirten Lösung beim Erkalten Sulfocyanacetamid, $NCS.CH_2.CONH_2$, ab, welches aus heissem Wasser in grossen, farblosen Prismen vom Schmp. 112° krystallisirt Durch Lösen in Säuren und Eindampfen der Lösung kann man den Körper in Dioxythiazol (Schmp. 128°) überführen; durch Reductionsmittel wird Blausäure abgespalten und dadurch wird die oben angegebene Constitution bewiesen. Löst man Sulfocyanacetamid in mässig starker Schwefelsäure, lässt 24 Stunden stehen und schüttelt dann mit Aether aus, so erhält man das mit jener Verbindung isomere Thiazolderivat, das Isothiohydantoïn, $\begin{smallmatrix}CH_2.C.(NH)\\S.CO\end{smallmatrix}\!\!>NH$, welches in langen Nadeln vom Schmp. 71° krystallisirt. Claesson hat schon früher (*diese Berichte* 10, 1349) als Sulfocyanacetamid einen Körper beschrieben, den er aus Sulfocyanessigäther durch die Einwirkung von concentrirtem Ammoniak erhielt; derselbe unterscheidet sich jedoch wesentlich von der oben beschriebenen Verbindung und ist vielmehr identisch mit dem Thiohydantoïn. Dasselbe kann auch aus dem Sulfocyanacetamid erhalten werden, wenn man die alkoholische Lösung desselben mit gasförmigem Ammoniak behandelt. Eine Verbindung, welche statt der CO-Gruppe des Isothiohydantoïns CS enthielt, konnte nicht durch Erwärmen von Chloracetamid und thiocarbaminsaurem Ammonium in alkoholischer Lösung dargestellt werden; es entstand dabei Rhodaninsäure (siehe *diese Berichte* 24, Ref. 306).

Foerster.

Ueber einige Derivate des Cantharidins, von F. Anderlini (*Gazz. chim.* 28, 1, 121—128).

Ueber die Einwirkung der Diamine auf Cantharidin, von F. Anderlini (*Gazz. chim.* 28, 1, 128—139). Ueber die vorliegenden Arbeiten wurde schon aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei* referirt. (Siehe *diese Berichte* 25, Ref. 944 und 945.)

Foerster.

Ueber die Alkaloïde der Samen von Lupinus albus, von A. Soldaini (*Gazz. chim.* 23, 1, 143—168). Ueber die beiden schon früher (*diese Berichte* 25, Ref. 333) beschriebenen isomeren Basen, welche aus den Samen von Lupinus albus gewonnen werden, sowie über ihre Salze werden eingehendere Mittheilungen gemacht, wobei manche früheren Angaben abgeändert werden. Die aus der Benzinlösung durch Abdampfen erhaltenen Basen trennt man durch fractionirtes Lösen in Aether, in welchem die krystallisirte Base sich schwerer löst als die ölförmige, welche letztere bei längerem Stehen in vacuo über Schwefelsäure in sehr zerfliessliche Krystalle übergeht. Das Chlorhydrat der krystallisirten Base, $C_{15}H_{24}N_2O, HCl + 2H_2O$, schmilzt bei 105—106° und ist optisch inactiv; es giebt ein aus absolutem Alkohol oder aus Wasser gut krystallisirendes Platinsalz und ein Goldsalz vom Schmp. 182—183°; ein Jodhydrat wurde nicht rein erhalten, das Rhodanat schmilzt bei 123—124°. Die Salze der krystallisirten Base krystallisiren schwieriger als diejenigen der zerfliesslichen Base. Von letzteren ist das Chlorhydrat $C_{15}H_{24}N_2O, HCl + 2H_2O$ rechtsdrehend, schmilzt bei 132—133° und giebt ein bei 198—199° schmelzendes Goldsalz; das Jodhydrat ist wasserfrei und schmilzt bei 183—185°. Das Rhodanat enthält gleich demjenigen der krystallisirten Base 1 Mol. H_2O und schmilzt bei 183—184°; ein Perbromid, wie es letztere Base giebt (Schmp. 123—124°), wurde auch aus der zerfliesslichen Base, jedoch nicht im Zustande völliger Reinheit, gewonnen. Die Jodmethylate beider Basen sind äusserlich einander ähnlich und schmelzen bei nahezu der gleichen Temperatur; für dasjenige der krystallisirten Base wurde der Schmp. bei 237—238°, für das der zerfliesslichen Base bei 239° beobachtet. Foerster.

Ueber einige Verbindungen der Aepfelsäure und der Fumarsäure mit aromatischen Aminen, von E. Giustiniani (*Gazz. chim.* 23, 1, 168—184). In Bezug auf die beiden isomeren Benzylmalimide (siehe *diese Berichte* 25, Ref. 332) wird bemerkt, dass das α-Benzylmalimid monoklin, das β-Benzylmalimid hingegen rhombisch krystallisirt. Beide drehen die Polarisationsebene nach links und zwar die β-Verbindung sehr nahe doppelt so stark, als die α-Verbindung. Die Entstehung zweier isomerer Malimide, wie sie aus dem sauren äpfelsauren Benzylamin erfolgt, konnte an den sauren Malaten anderer aromatischer Amine nicht beobachtet werden. So giebt saures äpfelsaures Anilin (Schmp. 135°) beim Erhitzen auf 150—160° Malanil neben Malanilid; steigert man die Temperatur über 200°, so bilden sich grösstentheils amorphe Condensationsproducte und eine kleine Menge Fumaranilid destillirt über. Saures äpfelsaures *p*-Toluidin giebt beim Erhitzen auf 150° *p*-Tolylmalimid, welches dem Reactionsproduct durch siedendes Wasser entzogen wird, während kleine Mengen von *p*-Tolylmalamid zurückbleiben, welche durch

Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Die erstere Verbindung bildet kleine Krystalle vom Schmp. 184°; löst man sie in Alkali, sättigt mit Säure und schüttelt mit Aether aus, so erhält man nach dem Verdampfen des letzteren *p*-Tolylmalaminsäure (Schmp. 174°), welche in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und sehr lösliche Salze giebt. Das *p*-Tolylmalamid bildet weisse Nadeln vom Schmp. 195°. Erhitzt man das saure äpfelsaure *p*-Tolylamin über 200°, so geht *p*-Tolylfumaramid über, welches aus Aether in kleinen gelblichen Schüppchen vom Schmp. 142° krystallisirt und beim Bromiren in eisessigsaurer Lösung eine bei 168° schmelzende Dibromverbindung giebt. Ganz analog in ihrer Entstehung mit den genannten Verbindungen der Parareihe sind das *o*-Tolylmalamid, welches aus Wasser mit $\frac{1}{2}H_2O$ in weissen Blättchen vom Schmp. 177° krystallisirt, und das *o*-Tolylfumaramid, welches durch Ueberführung in eine oberhalb 200° sich zersetzende Dibromverbindung charakterisirt wird. Foerster.

Ortsbestimmung der Dioxythiobenzole [6. Mittheilung], von G. Tassinari (*Gazz. chim.* 28, 1, 194—196). Wird Sulfobenzid nitrirt, das Nitroproduct reducirt, das erhaltene Amidoproduct diazotirt und das Quecksilbersalz der entstandenen Diazoverbindung mit warmem Wasser zerlegt, so erhält man ein Dioxysulfobenzid $SO_2(C_6H_4OH)_2$, welches aus heissem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp. 190—191° krystallisirt. Da die Sulfongruppe eintretende substituirende Gruppen in Metastellung orientirt, so ist die vorliegende Verbindung als Metadioxysulfobenzid anzusprechen. Dasselbe ist identisch mit dem Dioxysulfobenzid, welches aus dem Dioxyphenylsulfid $S(C_6H_4OH)_2$ vom Schmp. 130° (*diese Berichte* 20, Ref. 324) durch Oxydation dargestellt werden kann. Dieses Dioxyphenylsulfid enthält mithin die OH-Gruppe in Metastellung zum Schwefelatom, wie es auch aus ihrer Bildung aus Schwefeldichlorid und *p*-Bromphenol und Reduction des dabei entstehenden *p*-Dibromdioxyphenylsulfids ohne weiteres geschlossen werden kann. *p*-Dioxyphenylsulfid wurde vom Verf. schon früher erhalten (*diese Berichte* 20, Ref. 210 u. 323, 23, Ref. 490, 25, Ref. 908). *o*-Dioxyphenylsulfid konnte aus dem bei der Reduction von 1, 2, 4-Chlordinitrobenzol mittels Schwefelammonium entstehenden Körper $\overset{1}{S}(C_6H_3(\overset{2}{N}O_2)\overset{4}{C}l)_2$ nicht dargestellt werden; auf anderem Wege ist die gesuchte Verbindung von Purgotti (*diese Berichte* 26, Ref. 198) kürzlich erhalten worden. Die vom Verf. für die obigen Körper gebrauchte Benennung »Dioxythiophenol« kann, wie Krafft und Schönherr (*diese Berichte* 22, 821) schon bemerkten, zu Verwechselungen Veranlassung geben und ist durch den Namen Dioxyphenylsulfid zu ersetzen. Foerster.

Synthese von Homologen des 1-Phenylpyrazols, von L. Balbiano und G. Marchetti (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1893,

I. Sem. 114—119). Die Hofmann'sche Synthese homologer Aniline, welche nach Ladenburg auch in der Pyridinreihe zu homologen Pyridinen führt, kann ebenfalls bei den Pyrazolverbindungen zur Darstellung homologer Verbindungen mit Erfolg angewandt werden. 1-Phenylpyrazol geht, wenn es 7 bis 8 Stunden mit Jodmethyl auf 100° im Rohr erhitzt wird, in das zugehörige Jodmethylat über (Schmp. 178—179°). Wird diese Verbindung im Rohr 5 bis 6 Stunden auf 240° und dann noch $^3/_4$ Stunden auf 300° erhitzt, so lässt sich aus dem Reactionsproduct eine bei 264—266° siedende, bei —15° noch nicht erstarrende Base isoliren, welche die Zusammensetzung eines Methylphenylpyrazols hat. Das Platinsalz der Base krystallisirt mit 2 H_2O in gelbrothen Nädelchen vom Schmp. 159—160° und geht bei weiterem Erwärmen, ähnlich wie alle Platinsalze von Pyrazolbasen, in Dichlorplatomethylphenylpyrazol über (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 185). Das Jodmethylat der neuen Base krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 160°, während ein Jodäthylat nicht erhalten wurde. Die Base ist nach ihren Eigenschaften verschieden von den bisher allein bekannten Isomeren, dem 1-Phenyl-3-methylpyrazol und dem 1-Phenyl-5-methylpyrazol. Es bleibt also für sie nur übrig, dass sie das 1-Phenyl-4-methylpyrazol ist. Dieser Schluss wird bestätigt durch die Thatsache, dass der Körper beim Erhitzen mit alkalischer Permanganatlösung auf 90—95° zu 1-Phenyl-4-pyrazolcarbonsäure oxydirt wird (*diese Berichte* 22, 180 und 24, 1892).

Foerster.

Versuch mit Schiesswolle, von C. O. Weber (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 1893, 2, 117). Der Verf. hatte niedrig nitrirte Cellulose, um die letzten Spuren von Säure zu entfernen, mit etwas ammoniakhaltigem Wasser behandelt. Die Schiesswolle (Dinitrocellulose) wurde dann zwischen Filtrirpapier getrocknet und in einem Ofen auf 70° C. erhitzt. Es erfolgte nach einiger Zeit eine heftige Explosion. Reine ammoniakfreie Dinitrocellulose verpuffte erst bei 194—198° C. Wenn conc. Ammonnitratlösung und etwas Essigsäure auf einem Wasserbad erwärmt wird, entzündet sich die Masse beim Concentriren plötzlich fast explosionsartig. Vielleicht giebt diese Thatsache auch eine Erklärung für den vorbeschriebenen Vorgang. Sie zeigt jedenfalls, dass die Gegenwart von Ammonnitrat in Nitrocellulose gefährlich werden kann.

Will.

Ueber die Löslichkeit von Jodoform, von G. Vulpius (*Pharm. Centralh.* 1893, 9, 117). Unter Bezugnahme auf die verschiedenen Angaben der Arzneibücher über die Löslichkeit des Jodoforms theilt der Verf. mit, dass nach seinen Versuchen 1 Th. Jodoform zur Lösung 67 Th. Weingeist von 90.5 Vol. pCt. (bei 17—18°), 9 Th. beim Siedepunkt und 5.6 Th. kalten Aethers bedarf.

Will.

Ueber die Wirkung des Eisenoxydes und Eisenoxydhydrates auf Rohrzucker, von Schachtrupp und Spant (*Pharm. Centralh.* 1893, 11, 148). Die Verf. fassen die Ergebnisse ihrer Versuche in folgenden Sätzen zusammen: 1. Auf Rohrzucker wirkt nur Eisenoxyd, nicht aber sein Hydrat invertirend. Das Eisenoxyd löst sich nicht direct im Rohrzucker, sondern erst wenn es den letzteren schon invertirt hat. Es bildet sich dann ein Eisensaccharat. 2. Die Wirkung des Eisenoxyds auf Rohrzucker findet nicht in alkalischer Lösung statt. 3. Es ist möglich, mit Eisenoxyd in neutraler Lösung eine vollständige Invertirung des Rohrzuckers durchzuführen. 4. Je mehr Invertzucker sich bildet, desto mehr Eisen wird als Eisensaccharat gelöst. 5. Die Intensität der Invertirung ist abhängig von der Concentration der Zuckerlösung und der Menge des Eisenoxydes. WIH.

Ueber die rohen Carbolsäuren des Handels, von Stockmeier und Thurnauer (*Chem. Ztg.* 17, 119 und 131). Die Arbeit behandelt die analytischen Methoden und die Frage nach dem Desinfectionswerth der rohen Carbolsäuren. WIH.

Ueber die elektrolytische Reduction des Nitrobenzols I, von C. Häussermann (*Chem. Ztg.* 17, 129). Die Reduction wurde in alkalischer wie in saurer Lösung vorgenommen. Im ersteren Fall schied sich reines Hydrazobenzol aus. In der Lösung wurde dann Benzidin nachgewiesen. In saurer, schwefelsaurer, alkoholischer Lösung schied sich an der Kathode Benzidinsulfat ab, in dem Filtrat wurde eine geringe Menge Azoxybenzol nachgewiesen. WIH.

Ueber die elektrolytische Reduction des Nitrobenzols II, von C. Häussermann (*Chem. Ztg.* 17, 209). Aus *o*-Nitrotoluol in saurer Lösung wurde neben *o*-Tolidin auch etwas *o*-Toluidin erhalten. *p*-Nitrotoluol ergab hauptsächlich *p*-Toluidin. Die Elektrolyse kommt nach dem Verf. für die Umwandlung des Nitrobenzols in Anilin nicht in Frage, dagegen wäre die Benutzung des elektrischen Stromes zur Erzeugung von Hydrazoverbindungen bezw. isomeren *p*-Diaminen nicht aussichtslos, wenn man gleichzeitig den an der Anode auftretenden Sauerstoff verwerthen kann, was vielleicht möglich ist. Günstiger ist diese Reduction, wenn man wie bei den Nitrosulfosäuren in wässriger Lösung arbeiten kann, z. B. Umwandlung der Metanitrobenzolsulfosäure in Metanilsäure. WIH.

Ueber elektrolytische Reductionsprocesse, von K. Elbs (*Chem. Ztg.* 17, 209). Verf. beschreibt seine in Folge etwas abweichender Versuchsbedingungen von den von Häussermann (s. vorst. Ref.) etwas verschiedenen Resultate der elektrischen Reduction des Nitrobenzols und Nitrotoluols. Er erhielt in stark saurer Lösung unter Anwendung einer Kathode aus Zink (statt Platin von Häussermann) bei 40—60° hauptsächlich Anilin aus Nitrobenzol. WIH.

Ueber die elektrische Reduction des Nitrobenzols zu *p*-Amidophenol, von L. Gattermann und C. Koppert (*Chem. Ztg.* 17, 210). Aus stark schwefelsaurer Lösung wurde aus Nitrobenzol durch den elektrischen Strom *p*-Amidophenol erhalten, was durch eine intermediäre Bildung von Phenylhydroxylamin bei der Reduction des Nitroproductes und darauf folgende Umlagerung erklärt wird. WIII.

Ueber die Ursache der schwarzen Farbe der Steinkohlen und Anthracite, von W. Luzi. Die schwarze Farbe der Kohlen rührt nach dem Verf. nicht von freiem Kohlenstoff her, der in den Kohlen garnicht vorhanden ist, wie das Verhalten gegen Salpetersäure beweist, durch welche die Kohle fast ganz in alkalilösliche Verbindungen umgewandelt wird (Friswell); die Ursache der Farbe sind also verschiedene Kohlenstoffverbindungen, deren Natur näher erwogen wird. WIII.

Physiologische Chemie.

Zum Verhalten der Eiweisskörper gegen conc. Jodwasserstoffsäure, von N. Lorenz (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 17, 457—458). Eine Reihe von Eiweisskörpern wurde nach der Methode von Zeisel (*diese Berichte* 19, Ref. 143) untersucht, um zu sehen, ob sie in ihrem Moleküle Methoxy- oder Aethoxygruppen enthalten. Es zeigte sich, dass weder reines Conglutin und Caseïn aus der Sojabohne, noch reine Nucleïne, Caseïne aus Kuh- und Ziegenmilch, aus Quargelkäse, noch endlich reines Eieralbumin diese Gruppen enthalten. Doch ist nicht ausgeschlossen, dass höhere Oxyalkylreste von der allgemeinen Form $C_nH_{2n+1}O$ in dem Moleküle der genannten Eiweisskörper vorkommen. Krüger.

Ueber das Verhalten einiger schwefelhaltiger Verbindungen im Stoffwechsel, von W. J. Smith (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 17, 459—467). Die an einem Hunde mit einer Reihe schwefelhaltiger Körper angestellten Fütterungsversuche führten zu folgenden Resultaten: Nach Eingabe von dem Aethylmercaptol des Acetons, Aethyliden- und Aethylendiäthylsulfon fand keine, nach Verfütterung von α-Trithioaldehyd, $C_6H_{12}.S_3$, nur eine unbedeutende Vermehrung der ausgeschiedenen Schwefelsäure statt. Beträchtlich war die Vermehrung dagegen nach Eingabe von Thioglycolsäure, $CH_2.(SH).COOH$. Ein geringer Theil des Aethylmercaptols vom Aceton geht in Sul-

fonal über, die Hauptmenge wird wahrscheinlich, wie Sulfonal selbst, als Aethylsulfosäure ausgeschieden. Von Aethylen- und Aethylidendiäthylsulfon werden geringe Mengen unverändert ausgeschieden. In dem nach Eingabe von α-Trithioaldehyd gelassenen Harn entstand nach kurzem Stehen ein gallertartiger Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisirt in feinen, farblosen Nadeln wiedererschien; sie sind schwer löslich in Alkohol, Aether, leicht löslich in Natronlauge, enthalten 38,8 pCt. S. Nach seinem Verhalten ist der Körper ein saures Sulfon, vermuthlich Disulfonsulfid, $C_6H_{12} . S_3O_4$. Aus den angegebenen Resultaten zieht Verf. den Schluss, dass die normal im Harn ausgeschiedene Schwefelsäure nicht aus Atomcomplexen des Eiweissmoleküles herrühren kann, welche Sulfongruppen, Sulfosäurereste oder einfache Sulfidbindungen enthalten, sondern nur durch Oxydation von Bindungen des Schwefels entsteht, wie sie in Thioglycolsäure und Cystin vorliegen. Andererseits ist es sehr wahrscheinlich, dass der gegen oxydirende Mittel am meisten resistente Theil des nicht oxydirten Schwefels im Harn in Form von Sulfosäuren vorhanden ist. Krüger.

Einfluss der Muskelarbeit auf die Ausscheidung der Phosphorsäure, von Ferd. Klug und V. Olsavszky (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 54, 21—26). Die mit dem Harne ausgeschiedene Phosphorsäure erfährt an Arbeitstagen eine Vermehrung und beträgt an dem darauf folgenden Ruhetage weniger, als durchschnittlich während einer längeren Ruhezeit ausgeschieden wird. Der Grund für die Vermehrung der Phosphorsäure ist nach den Verf. darin zu suchen, dass die während der Muskelarbeit sich bildende Milchsäure die im Muskel vorhandene, gebundene Phosphorsäure in Lösung überführt. Die gleichzeitig entstehende Kohlensäure scheint weniger in Betracht zu kommen, da sie auf unlösliche Phosphate nur wenig einwirkt. Gleichzeitig mit der Nahrung (Milch) eingegebene Milchsäure vermehrte den Phosphorsäuregehalt des Harnes verglichen mit dem des vorhergehenden Tages beträchtlich. Krüger.

Ueber die Einwirkung der Muskelarbeit auf die Schwefelausscheidung, von L. Beck und H. Benedict (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 54, 27—61). Durch Muskelanstrengungen wird die Schwefelausscheidung mit dem Harne vermehrt. Diese Mehrausscheidung wird durch eine später eintretende Minderausscheidung wieder compensirt. Bei gesteigertem Eiweisszerfall wird der nicht oxydirte Schwefel in der Regel schneller ausgeschieden, als der oxydirte. Dieser ist noch vermehrt, wenn die Menge des nicht oxydirten Schwefels bereits wieder abnimmt. Das Sinken des nicht oxydirten Schwefels zeigt an, dass trotz Vermehrung der Gesammtschwefelausscheidung der Eiweisszerfall bereits im Sinken begriffen ist. Krüger.

Weitere Untersuchungen über die Schädlichkeit eiweissarmer Nahrung, von Th. Rosenheim (*Arch. f. d. ges. Physiol.* **54**, 61—71). Krüger.

Einfluss der Alkalinität des Blutes auf die Oxydationsprocesse, welche Spermin im Innern der Organe hervorruft, von Alex. Poehl (*Compt. rend.* **116**, 647—649). Die Alkalinität des Blutes und die genannten Oxydationsprocesse stehen zu einander in gegenseitiger und directer Beziehung (vergl. *diese Berichte* **25**, Ref. 867). Gabriel.

Verwendung des Ruthenroths in der Pflanzenanatomie, von L. Mangin (*Compt. rend.* **116**, 653—656). Joly's Ruthenroth (Rutheniumoxychloridammoniak) eignet sich ähnlich den organischen Farbstoffen vorzüglich für histologische Zwecke; es verleiht den Membranen eine in Glycerin und Alkohol beständige Färbung (Unterschied vom Methylenblau, Naphtylenblau etc), wird von Gummiarten und den aus Pectinstoffen stammenden Schleimstoffen, nicht aber von den aus Cellulose oder aus den Verflüssigungsproducten der Callose stammenden Schleimstoffen fixirt. Die stickstoffhaltigen Körper (Chromatin, Leucite, körniges Protoplasma) werden in wässriger Lösung ungleichmässig und stets schwächer als die Pectinsubstanzen gefärbt. Gabriel.

Ueber die wesentlichen organischen Bestandtheile des Pflanzenbodens, von Berthelot und André (*Compt. rend.* **116**, 666—672). Vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit dem Humus (Huminsubstanzen), welcher bei dem Zerfall der Pflanzenreste entsteht und eine wichtige Rolle bei der Entwicklung der Pflanzen spielt. Die Huminsubstanzen werden in Wasser so gut wie gar nicht gelöst. Ihr Verhalten gegen verdünnte Säuren und Alkalien ist von den Verf. bereits früher (*diese Berichte* **24**, Ref. 575) eingehend studirt worden. Sie haben nunmehr durch wiederholte Behandlung der betreffenden Erdproben mit Flussäure und Salzsäure ein unlösliches Product erhalten, welches nahezu dieselbe Zusammensetzung (Wasserstoff ausgenommen) zeigte, wie das Product, welches sie früher (l. c.) gewonnen hatten. Sie beobachteten ferner, dass ähnlich den aus Zucker bereiteten Huminsubstanzen (*diese Berichte* **24**, Ref. 575) die im Boden vorhandenen, natürlichen, organischen Stoffe Kali aus verdünnten Lösungen auf sich zu fixiren vermögen. Gabriel.

Ueber das Effront'sche Verfahren zur Reinigung bezw. Conservirung der Hefe mittels Flussäure oder Fluoriden, von A. Jörgensen und J. Ch. Holm (*Chem. Ztg.* 1893, **28**, 393). Die Verf. erörtern, dass die Anwendung von Flussäure und Fluoriden zur Reinigung und Conservirung der Hefe in der Praxis mit den grössten Gefahren verknüpft ist, insofern dadurch gerade die Bildung der Organismen, welche Betriebsstörungen verursachen, begünstigt werde. Will.

Ein Beitrag zu unserer Kenntniss der Beziehungen zwischen chemischer Constitution und therapeutischer Wirkung von H. Thoms (*Pharmac. Centralh.* 1893, 11, 145). Der Verf. erörtert die Aenderung des therapeutischen Effects, welcher statt hat, wenn Atomgruppen (wie Oxalkyl oder Alkyl) in physiologisch wirksame Substanzen z. B. Antipyrin an bestimmter Stelle eingeführt werden und kommt von Neuem zu der Ueberzeugung, dass die Wirkung bestimmter Arzneikörper nicht eindeutig durch Einführung bestimmter Gruppen verändert wird, sondern dass hier noch Vieles mitspricht, wie veränderte Löslichkeitsverhältnisse etc. Wim.

Analytische Chemie.

Methode zur quantitativen Bestimmung des Arsens, von H. Bäckström (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 31, 663—665). Anstatt das Arsen auf gewogenem Filter als Trisulfid zur Wägung zu bringen, kann man das noch feuchte Trisulfid vom Filter abspritzen und in der Wärme in einem Becherglase durch rauchende Salpetersäure zu Arsensäure oxydiren. Die erhaltene Lösung derselben dampft man im Tiegel ein und erhitzt schliesslich gelinde mit kleiner Flamme zur Entfernung der nebenher entstandenen Schwefelsäure, wobei man jedoch vermeiden muss, den Tiegelboden in Rothgluth zu versetzen. Man wägt dann das zurückbleibende As_2O_5. Die als Belege angeführten Bestimmungen gaben ziemlich befriedigende Resultate, doch hat man auf die stark hygroskopischen Eigenschaften der Arsensäure zu achten. Foerster.

Apparat zur Reduction des Barometerstandes auf 760 mm, von A. W. J. Boekhout (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 31, 666—667). Der Apparat hat den Zweck, bei der fractionirten Destillation den Druck im Destillationsgefäss auf 760 mm zu reduciren, wenn der Barometerstand höher als 760 mm ist. Bezüglich der Anordnung des Apparates sei auf das mit erläuternden Zeichnungen versehene Original verwiesen. Foerster.

Verschlussvorrichtung für Schwefelwasserstoff, von H. Trey (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 31, 667—669). Zeichnung im Original. Foerster.

Continuirlich wirkender Saug- und Druckapparat, von W. Reatz (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 31, 669—671). Der Apparat ist ohne die im Original gegebene Zeichnung nicht zu erläutern. Foerster.

Kritische Studien über die Sulfidschwefelbestimmungsmethoden, von L. P. Marchlewski (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 1—45). An einem Portlandcement, welcher 1.26 pCt. Sulfidschwefel enthielt, wurden die wichtigsten der zur Bestimmung des Sulfidschwefels vorgeschlagenen Methoden geprüft. Von den indirecten Methoden, d. h. denjenigen, welche nach Ermittelung des Gesammtschwefels einer Probe durch Abzug des in derselben enthaltenen Sulfatschwefels den Sulfidschwefel zu bestimmen gestatten, sind diejenigen die sichersten und genauesten, bei welchen Chlor (Königswasser, Kaliumchlorat und Salzsäure) als Oxydationsmittel angewandt wird, sowie diejenige, bei der die Oxydation auf trockenem Wege geschieht. Immerhin erfordert die Ausführung dieser Methoden wegen der dabei nöthigen gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure verhältnissmässig lange Zeit. Die verschiedenen alkalimetrischen Methoden zur Bestimmung der Schwefelsäure geben an sich nur angenäherte Resultate, sind aber bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen, welche bei der Analyse schwefelhaltiger Materialien nicht zu vermeiden sind, überhaupt nicht anzuwenden. Einwandfrei und genau ist hingegen die von Andrews angegebene Methode zur Titration von Schwefelsäure (*diese Berichte* 23, Ref. 360; vergl. auch Stolle, *diese Berichte* 25, Ref. 596). Als directe Methoden der Sulfidschwefelbestimmung sind solche zu bezeichnen, bei denen der Sulfidschwefel als Schwefelwasserstoff ausgetrieben und letzterer in einer Absorptionsflüssigkeit oxydirt wird. Die sicherste und gleichzeitig rascheste Ausführung gestatten die jodometrische Methode (vergl. Friedheim, *diese Berichte* 20, 1484), sowie eine Methode nach v. Berg (*diese Berichte* 20, Ref. 398), genau sind auch die Methode von de Koninck (*diese Berichte* 21, Ref. 799) und diejenige, bei welcher Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel dient (vergl. Classen, *diese Berichte* 16, 1061). Als unbrauchbar erwies sich, wie auch schon Friedheim (*diese Berichte* 20, 59 und 1483) fand, die Weil'sche Methode, ebenso die Anwendung von Salpetersäure als Oxydationsmittel; dieselbe bewirkt nur in der Wärme oder bei Gegenwart von Salzsäure vollständige Oxydation. Auch Kaliumpermanganat hat für den vorliegenden Fall keinen Vorzug als Oxydationsmittel. Colorimetrische Methoden zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff sind von Osmond (*Bull. soc. chim.* 48, 70) und von Hardy und Arnold (*diese Berichte* 21, Ref. 855) angegeben und beruhen darauf, dass in jedes von einer Reihe hinter einander geschalteter Absorptionsgefässe eine gemessene Menge einer Silber- oder Bleilösung von bestimmtem Gehalt gebracht wird, und in einem folgenden Absorptionsgefäss erst dann ein Niederschlag erscheint, wenn die Flüssigkeit im vorhergehenden mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist. Dies tritt nur bei sehr langsamem Gasstrom ein, so dass die zwar sehr bequeme

Ausführung dieser Methoden doch verhältnissmässig viel Zeit braucht. Die Absorptionsgefässe, mit denen Verf. nach diesen Methoden genaue Resultate erhielt, werden angegeben und sind durch Zeichnungen erläutert. Foerster.

Eine rasche Methode zur vollständigen Fällung des Arsens als Pentasulfid und zur Trennung desselben von Wismuth, Blei, Antimon und ähnlichen Metallen, von F. Neher (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 45—51). Vermischt man eine Lösung von Arsensäure mit wenigstens zwei Theilen starker Salzsäure (spec. Gew. 1.2) und leitet etwa anderthalb Stunden lang reines Schwefelwasserstoffgas in raschem Strom durch die vor Erwärmung sorgfältig zu schützende Flüssigkeit, so scheidet sich das Arsen vollständig als Pentasulfid ab, welches in einem Gooch'schen Tiegel (*diese Berichte* 26, Ref. 159) gesammelt, mit Wasser und zum Schluss mit heissem Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet wird. Da aus einer so stark salzsauren Lösung, wie der hier angewandten, Blei, Wismuth, Cadmium und Antimon durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, so eignet sich diese Methode auch zur Trennung des Arsens von den genannten Metallen. Foerster.

Bestimmung des Stickstoffs in der Nitrocellulose, von E. v. Keussler (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 51—53). Die Arbeit enthält einige Abänderungsvorschläge für das Lunge'sche Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs der Nitrate. Es wird dabei die Menge der anzuwendenden Schwefelsäure auf ein Minimum beschränkt und besonderer Werth auf vollständigen Luftabschluss gelegt. Foerster.

Unterschwefligsaures Natrium und übermangansaures Kalium, von C. Luckow (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 53—57). Wird eine bestimmte Menge von Natriumthiosulfat in saurer oder alkalischer Lösung mit Permanganat oxydirt, so wird unter allen Umständen ein und dieselbe Menge an letzterem Salz verbraucht. Diese ist jedoch nicht genügend, um allen Schwefel des Thiosulfates in Schwefelsäure überzuführen; sie reicht aber genau dazu aus, um den durch folgende Gleichungen dargestellten Vorgang herbeizuführen, wie er etwa in saurer Lösung statthaben würde: $2H_2S_2O_3 = 2H_2O + 2SO_2 + S_2$; $2SO_2 + S_2 + O_7 = 2SO_3 + S_2O_5$. In der That lässt sich in den oxydirten Lösungen neben Schwefelsäure auch Unterschwefelsäure nachweisen. Foerster.

Ueber die quantitative Bestimmung des Theobromins in den Cacaobohnen, von P. Süss (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 57 bis 63). Gewöhnlich bestimmt man (nach Diesing oder nach Zipperer) das Theobromin in den Cacaobohnen so, dass man die durch Petroleumäther entfetteten Bohnen (wobei übrigens kein Theobromin in Lösung geht) entweder direct mit Chloroform oder zunächst mit Alkohol extrahirt und letztere Lösung mit Kalkhydrat eindampft,

und dann ihren Trockenrückstand mit Chloroform auszieht; schliesslich wird stets der Trockenrückstand aus Chloroform mehrfach mit Wasser extrahirt. Eine wesentlich höhere Ausbeute an Theobromin als nach diesen Methoden erhält man aber, wenn man Cacaobohnen mit dem gleichen Gewicht reinen Quarzsandes gut verreibt, 6 g des Gemisches durch Petroleumäther entfettet und mit 200 ccm Wasser und 6 g reinem, frisch geschlämmtem Bleioxyd eine halbe Stunde kocht, dann colirt, auspresst, filtrirt und den Colirrückstand noch zweimal eine Viertelstunde mit 100 ccm Wasser auskocht. Die wässrigen Lösungen werden auf 10 ccm abgedampft und wiederholt mit 100 ccm Chloroform ausgeschüttelt; nach dem Abdestilliren des Chloroforms hinterbleibt das Theobromin als weisses, mikrokrystallinisches Pulver.

Foerster.

Eine Fehlerquelle bei der Bestimmung von Phosphorsäure mit Magnesiamixtur, von N. v. Lorenz (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 64—67). Wird Phosphorsäure in ammoniakalischer Lösung mit Magnesiamixtur gefällt, so kann man, auch wenn das Reagens nur langsam zugetropft wird, es niemals verhindern, dass der Niederschlag kleine Mengen freier Magnesia enthält (etwa 1 pCt. vom entstehenden Magnesiumpyrophosphat). Vollständig ausgeschlossen wird eine solche Verunreinigung durch den vielfach gebräuchlichen Zusatz von Ammoniumcitrat. Enthält eine Phosphorsäurelösung 50 ccm oder mehr der von diesem Reagens gewöhnlich angewandten Lösung, so ist auch das langsame Eintröpfeln der Magnesiamixtur überflüssig. Foerster.

Ein Volumenometer für die Ermittelung des Volumens grösserer Proben, besonders von Bodenproben, von B. Tacke (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 39—43). Eine kurze Beschreibung des verhältnissmässig einfachen und genaue Resultate liefernden Apparates lässt sich ohne die Zeichnungen des Originals nicht geben, es wird daher auf letzteres verwiesen. Foerster.

Wie sollen Analysen von Salzsoolen und Kochsalz ausgeführt und berechnet werden, von J. und S. Wiernik (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 43—47). Anstatt die einzelnen Bestandtheile einer Salzsoole oder einer Kochsalzprobe auf Grund der üblichen willkürlichen, den Thatsachen wenig entsprechenden Annahmen aus den Analysenresultaten zu berechnen, bestimmen die Verf. in dem Trockenrückstand einer Salzsoole oder im Kochsalz zunächst das Chlormagnesium direct, indem sie dasselbe den genannten Substanzen durch Ausschütteln mit absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur entziehen. Dabei gehen Calcium, Natrium oder Schwefelsäure nicht in Lösung. Die Differenz der Gesammtmagnesia gegen die im Chlorid vorhandene entspricht dem Magnesiumsulfat. Kalk darf als ausschliesslich in der Form von Gyps vorhanden betrachtet werden; der etwa noch verbleibende Rest an Schwefelsäure kann dann nur an Natron gebunden sein. Foerster.

Ueber Darstellung der Ueberchlorsäure und Kalibestimmung mittels Ueberchlorsäure bei Gegenwart von schwer und nicht flüchtigen Säuren, von R. Caspari (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 68—74). Die von Wense (*diese Berichte* **25**, Ref. 592) angegebene Methode zur Bestimmung des Kaliums als Perchlorat lässt sich bei technischen Analysen auch bei Gegenwart grösserer Mengen von Basen (Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia, Manganoxyd, Chromoxyd), sowie bei Anwesenheit von Säuren ausführen, vorausgesetzt, dass die letzteren in Alkohol löslich sind. Wichtig für die Analyse von Düngemitteln ist, dass anwesende Phosphorsäure nur in sehr geringem Maasse in den Niederschlag von Kaliumperchlorat mit übergeht, also vorher nicht abgeschieden zu werden braucht. Ist Schwefelsäure vorhanden, so muss dieselbe vor der Fällung des Perchlorates entfernt werden; es bedarf jedoch dabei der Innehaltung ganz besonderer im Original genau angegebener Vorsichtsmaassregeln, um zu verhindern, dass der ausfallende schwefelsaure Baryt erheblichere Mengen von Kalisalzen mit niederreisst. Die zur Ausführung der genannten Bestimmungen nöthige Ueberchlorsäure kann nach einer im Original mitgetheilten Vorschrift leicht in grösseren Mengen erhalten werden. Foerster.

Die Bestimmung von Chlorid neben Hypochlorit und Chlorat, von M. Rosenbaum (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 80). Als Beispiel einer Bestimmung von Chlorid neben Hypochlorit und Chlorat diente eine Lösung, welche $CaCl_2$, $Ca(O_3Cl)_2$, $Ca(OCl)_2$ und gelegentlich etwas freies Chlor enthielt. Zur Entfernung des letzteren und zur Zerstörung von $Ca(OCl)_2$ nach der Gleichung: $3\,Ca(OCl)_2 = 2\,CaCl_2 + Ca(O_3Cl)_2$ kocht man zunächst einen Theil der Lösung. Man lässt abkühlen und fügt zu der mit Schwefelsäure stark angesäuerten Flüssigkeit eine gemessene, reine Eisenoxydullösung. Dieselbe reagirt nach der Gleichung: $12\,FeO + Ca(ClO_3)_2 + 18\,SO_3 = 6\,Fe_2(SO_4)_3 + CaCl_2$. Das überschüssige Eisenoxydul wird durch Permanganat zurücktitrirt. In einer zweiten Probe der ursprünglichen Lösung bestimmt man, wieder nach voraufgegangenem Kochen, die Menge des Chlorids durch Titriren mit Silberlösung und schliesslich findet man in einer dritten Probe die vorhandene Menge von Hypochlorit (neben etwa anwesendem freiem Chlor) durch Titration mit $^1/_{40}$-Normalarsenigsäurelösung. Foerster.

Metallene Destillationskühler, von Ed. Donath (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 131—132). Der von dem Verf. früher angegebene, sehr wirksame, metallene Rückflusskühler lässt sich durch eine kleine Abänderung in einen Destillationskühler verwandeln. Foerster.

Ueber einzelne Reactionen bei gerichtlich chemischen Untersuchungen, von J. Stern (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 136—138). Chemische Reactionen, welche Nelkenöl und Pimentöl zu unter-

scheiden gestatten, wurden nicht aufgefunden. — Die beim Erhitzen von Strychninnitrat entstehende röthliche Färbung zeigt sich in ganz ähnlicher Weise, wenn Rohrzucker mit Salzsäure erhitzt wird, und darf daher bei Anwesenheit von Zucker als Verdünnungsmittel von Alkaloïden bei deren Untersuchung nicht angewandt werden. Foerster.

Ueber den Cholesteringehalt der Thrane, von W. Fahrion (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 140—141). Von 30 untersuchten Thranen enthielten 14 weniger als 1 pCt. Cholesterin, und nur zwei Haifischthrane über 3 pCt., nämlich 4.44 bezw. 5.27 pCt. Cholesterin. Foerster.

Ueber die directe Bestimmung des Stickstoffs im Salpeter, von A. Devarda (*Chem. Ztg.* 16, 1952). Das Verfahren beruht auf der Ueberführung der Salpetersäure in verdünnter Kalilauge mit Hülfe von Aluminium — und Zinkpulver in Ammoniak. Dabei wird eine Legirung von 45 Al 50 Cu und 5 Zn verwendet. Details siehe das Original und »Bestimmung des Stickstoffs in Salpeter und Salpetergemischen durch Reduction der Salpetersäure«, von Th. Schmitt *Chem. Ztg.* 17, 173. Will.

Bestimmung der Salicylsäure bei Gegenwart von Phenol und dessen Homologen, von A. Fajans (*Chem. Ztg.* 17, 69). Colorimetrische Methode, welche darauf beruht, dass Salicylsäure, nicht aber Phenole in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid gefärbt werden. Will.

Ueber die wasserlöslichen Kohlehydrate des Malzes und der Gerste, von G. Düll (*Chem. Ztg.* 17, 67 und 100). Die wasserlöslichen Kohlehydrate des Malzes bestehen entgegen den Angaben von Jalowetz (*Mittheil. d. österreich. Versuchsstation für Brauerei und Mälzerei, Wien 1892*) lediglich aus Rohrzucker und Invertzucker, abgesehen von den nur in geringer Menge vorhandenen Röstproducten der Kohlehydrate und dem Gummi, welches letztere nicht mit Dextrin zu verwechseln ist, das nicht in normalem Malze vorkommt. Will.

Kalibestimmung nach der Methode Lindo-Gladding, von von Th. Breyer und H. Schweitzer (*Chem. Ztg.* 17, 101). Die Verf. führen neue Beweise für die Unzulänglichkeit der Resultate dieser Methode an. Will.

Zur Analyse der Anilinöle, von H. Reinhardt (*Chem. Ztg.* 17, 413). Verf. beschreibt Methoden zur Bestimmung 1. des Anilins, *o*- und *p*-Toluidins, sowie des Anilins in Gemischen mit *o*- oder *p* Toluidin oder beiden Toluidinen und 2. Bestimmung des *p*-Toluidins in Gemischen mit Anilin oder *o*-Toluidin oder beiden Basen. Die Methoden beruhen darauf, dass beim Behandeln mit einem Gemisch von Bromkalium und bromsaurem Kalium in verdünnter

saurer Lösung Anilin Tribromanilin, *o*- und *p*-Toluidin dagegen nur Dibromsubstitutionsproducte liefern, und dass unter bestimmten Bedingungen aus der salzsauren Lösung der 3 Basen durch Oxalsäure zunächst *p*-Toluidin, dann Anilin gefällt wird, während *o*-Toluidin in Lösung bleibt. In den aus den abgeschiedenen Oxalaten gewonnenen Oelen wird das Verhältniss von Anilin zu *p*-Toluidin durch Titriren mit Bromirungslauge bestimmt. wm.

Zur Gehaltsbestimmung der Alkylaniline, von W. Vaubel (*Chem. Ztg.* 17, 465).

Beiträge zur Analyse der flüssigen Fette, von W. Fahrion (*Chem. Ztg.* 17, 434). Verf. bespricht eine Reihe bei Versuchen über die Fettsäuren der Thrane erhaltener Resultate, soweit sie Interesse haben für die Umstände, welche die üblichen Methoden der Fettuntersuchung beeinflussen.

Zur Kenntniss der Thrane und des Degras, von demselben (*Chem. Ztg.* 17, 521). wm.

Ueber Bestimmung der Isomaltose, von A. Bau (*Chem. Ztg.* 17, 499).

Ueber die gewichtsanalytischen Methoden zur Bestimmung reducirender Zucker durch alkalische Kupferlösung, von E. Nihoul (*Chem. Ztg.* 17, 500). Kleine Modification der Allihn'schen Methode. wm.

Volumetrische Bestimmung des Acetons, von F. Robineau und G. Rollin (*Monit. scient.* 1893, 41, 272). Das Verfahren beruht auf der Ueberführung des Acetons in Jodoform in einer Lösung von Alkalijodür durch eine titrirte Lösung von unterchlorigsaurem Natron. Als Indicator dient Stärkelösung. wm.

Bemerkungen zur Analyse der Dynamite, betreffend die Bestimmung des Nitroglycerins, von Liebschütz (*Monit. scient.* 1893, 41, 14). Der ätherische Extract wird mit concentrirter Essigsäure aufgenommen, filtrirt und im Filtrat das Nitroglycerin nach Schloesing und Jean bestimmt. wm.

Ueber die Elektrolyse von Kupfersulfat und ein exactes Kupfervoltameter, von F. Oettel (*Chem. Ztg.* 17, 543 und 577). Die Ergebnisse der Untersuchung lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen: Bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlösung mit unlöslichen Anoden hat man geringere Ausbeuten, als nach Faraday's Gesetz erwartet werden müsste, wegen Bildung eines sauerstoffreichen Körpers (Ueberschwefelsäure?), der an der Kathode wieder reducirt wird, was Stromverlust verursacht. Letzteres lässt sich vermeiden durch Zusatz leicht oxydirbarer Substanz, z. B. Alkohol. Ein gewöhnliches Kupfervoltameter mit neutraler, nahezu gesättigter Kupferlösung gibt bei Stromdichten von 1.5—0.3 Ampère

pro 1 qdm genaue Resultate. Unter dieser Grenze werden die Resultate zu hoch, wegen Kupferoxydgehalt des abgeschiedenen Kupfers. Ein Kupfervoltameter, beschickt mit 15 g Kupfervitriol, 5 g Schwefelsäure, 5 g Alkohol, 100 g Wasser liefert bei Stromdichten von 0.06 bis 1.5 Ampère pro 1 qdm Kathodenoberfläche genaue Resultate, übereinstimmend mit dem Silbervoltameter, und ist geeignet für alle wissenschaftlichen und technischen Messungen. Die von dem Voltameter absorbirte Spannung ist etwa halb so gross, als bei Verwendung neutraler Kupferlösung. WIII.

Bestimmung von Alkaloïden in narkotischen und anderen Extracten, von Ledden Hulsebosch (*Pharm. Centralh.* 1893, 8, 101). Unter Anwendung eines kleinen, von Smetham construirten, in dem Original durch Zeichnung wiedergegebenen Extractionsapparates werden die Alkaloïde etwa nach dem Verfahren von De Vry betreffend die Untersuchung der Chinaextracte bestimmt. WIII.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 30. März 1893.

Allgemeine Verfahren und Apparate. O. Engel in Berlin. Verdunstungskühlapparat. (D. P. 66826 vom 22. März 1892, Kl. 12.) Der Apparat besteht aus einem geschlossenen, nur unten einen Abfluss gestattenden cylindrischen Körper, welcher mit einem Mantel umgeben ist und dessen Seitenwände von einem durchlässigen Material (grobe Leinwand, Drahtgeflecht u. s. w.) gebildet werden. Die zu kühlende Flüssigkeit läuft gleichmässig vertheilt an den Seitenwandungen aussen herab und wird hier von einem kräftigen, in das Innere des Körpers eingeblasenen, die Seitenwandungen durchdringenden Luftstrom getroffen, welcher die Flüssigkeitsschicht vielfach durchbricht. Nachdem sie hierdurch in Folge theilweiser Verdunstung abgekühlt worden ist, sammelt sie sich zu weiterer Verwendung am Boden des Mantels an.

St. Ch. C. Currie in Philadelphia (Pa., V. St. A.). Verfahren zur Herstellung von Elektrodenplatten für Sammelbatterien. (D. P. 66662 vom 10. Juni 1891, Kl. 21). Nach diesem

Verfahren wird die Oberfläche von Bleielektroden durch Elektrolyse in einem Bad von Zinkchlorid oder Eisenchlorid in Bleichlorid umgewandelt, und darauf durch Wenden des Stromes das Bleichlorid zu schwammigem Blei reducirt. Als Stütze für die veränderte Elektrodenoberfläche kann dabei ein die Elektroden umgebendes Gewebe aus einem chemisch unwirksamen Stoff dienen.

G. E. Heyl in Berlin. Herstellung von Elektrodenplatten für elektrische Sammler aus organischen Chrom- oder Wolframverbindungen. (D. P. 66666 vom 24. September 1891, Kl. 21.) Die Herstellung der durch Patent 49208 geschützten Elektrodenplatten soll dahin verändert werden, dass an Stelle von Bleichrom und Bleiwolfram eine organische Verbindung von Chrom oder Wolfram verwendet wird, welche man durch Behandeln von Chrom oder Wolfram oder ihrer Verbindungen mit Harzen oder schweren Oelen erhält.

W. Luzi in Leipzig. Verfahren zur Aufbereitung von Graphit. (D. P. 66804 vom 6. Juni 1891, Kl. 12.) Der Graphit wird mit concentrirter Salpetersäure befeuchtet und sofort oder doch nach kurzer Zeit in starkes Feuer gebracht und geglüht. Dabei bläht er sich zu eigenthümlichen, wurmähnlichen Gebilden auf, die den Graphit im Zustande äusserster Zertheilung enthalten. Durch Schlämmen mit Wasser wird die Aufbereitung beendet. Das plastische Product ist der mannichfaltigsten Verwendungen fähig, z. B. zur Herstellung von Platten und Stäben für elektrische Zwecke oder zur Bleistiftfabrikation; zum Poliren von Sprengstoffen; als Schmier- und Putzmittel; zum Ersatz für Holz- und Knochenkohle u. s. w.

Metalle. C. Moldenhauer in Frankfurt a. M. Extraction des Goldes mittels Cyankali nach Patent 47358 [1]). (D. P. 66764 vom 17. Januar 1892, Kl. 40.) Dem Cyansalz der Alkalien oder alkalischen Erden werden Stoffe zugesetzt, die leicht Sauerstoff abgeben, wodurch nicht nur die Extraction des Goldes nach Patent 47358 beschleunigt, sondern auch der Verbrauch an Cyansalz bedeutend vermindert wird. Derartige Stoffe sind z. B. Ferricyan, mangansaure, übermangansaure, chromsaure Salze.

Siemens & Halske in Berlin. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Zink. (D. P. 66592 vom 17. April 1892, Kl. 40.) Um bei der Elektrolyse des Zinkes die Bildung von Zinkschwamm zu verhindern, werden die neutralen oder schwach sauren Zinksulfatlösungen mit freien Halogenen oder solchen anorganischen oder organischen Verbindungen (unterchloriger oder unterbromiger Säure, Chlorhydrinen der Glykole u. s. w.) versetzt, welche unter Reduction ihr Halogen an nascirenden Wasserstoff abgeben.

[1]) Diese Berichte 22, 3, 460.

A. Polster in Bautzen. Verbundguss. (D. P. 66386 vom 18. December 1891, Kl. 31.) Nach Analogie der Monier- und Rabitz' Compoundsteinmassen wird zur Herstellung zäher, widerstandsfähiger Gusskörper Drahtgewebe in die Gussform eingelegt und mit Metall umgossen.

E. v. Brauk in Boppard a. Rhein. Verfahren zum Färben von Messing und anderen Metallen. (D. P. 66797 vom 28. Mai 1892, Kl. 48.) Das zu färbende Metall wird zunächst in eine Lösung von folgender Zusammensetzung getaucht. Baumwolle wird mit Salicylsäure imprägnirt, getrocknet, in conc. Schwefelsäure aufgelöst und sodann mit doppeltchromsaurem Kali versetzt. Diese Lösung wird mit einer zweiten Lösung vermischt, die aus in rauchender Salpetersäure gelöstem Messing und Natronsalpeter besteht. Nachdem der zu färbende Metallgegenstand in dieser mit Wasser verdünnten Lösung die gewünschte Farbe erhalten hat, wird er in Sodalösung getaucht, mit Wasser abgespült und getrocknet. Um ein schönes Roth zu erzielen, legt man den Metallgegenstand während des Färbens zwischen blanke Metallstücke.

E. Nicolaus in Ortrand. Verfahren zur Herstellung von Rostmalerei auf Gegenständen von Eisen und Stahl und Imprägnirung derselben. (D. P. 66805 vom 22. September 1891; Zusatz zum Patente 61327 [1]) vom 22. Januar 1891, Kl. 48). Die nach dem Verfahren des Patents 61327 mit Rostmalerei versehenen Gegenstände werden gut getrocknet und in einem nicht ganz mit einer Imprägnirungsflüssigkeit gefüllten, luftdicht verschlossenen Gefäss einem hohen Drucke (8 bis 10 Atm.) einige Stunden ausgesetzt, wodurch die Imprägnirungsflüssigkeit in das Innere derselben dringt und vorzüglich haftet.

Organische Verbindungen, verschiedene. L. Durand, Huguenin & Co. in Hüningen (Elsass). Verfahren zur Darstellung einer neuen Base durch Condensation von Tolidin mit Formaldehyd. (D. P. 66737 vom 6. April 1892, Kl. 22.) Durch Einwirkung einer Formaldehydlösung auf mit Alkohol angeriebenes Tolidin und basisch salzsaures Tolidin bei 90—100° wird eine Base erhalten, der folgende Constitution zugeschrieben wird:

$$H_2C < \begin{matrix} \overset{H}{\cdot}NC_7H_6 \,.\, C_7H_6 \,.\, NH_2 \\ \underset{H}{\cdot}NC_7H_6 \,.\, C_7H_6 \,.\, NH_2 \end{matrix}$$

Die neue Base beginnt bei 60—65° C. sich zu verflüssigen und ist bei 85—90° C. vollständig geschmolzen; sie ist leicht löslich in Al-

[1]) Diese Berichte 25, 3, 449.

kohol, wenig löslich in Benzol und beinahe unlöslich in Aether; ihr salzsaures und ihr schwefelsaures Salz löst sich leicht in Wasser. Der Körper besitzt ausgesprochen basischen Charakter und lässt sich mit 2 Molekülen Nitrit leicht diazotiren; die in Wasser wenig lösliche Diazoverbindung liefert mit Naphtionsäure einen substantiven Baumwollfarbstoff.

L. Rohrmann in Krauschwitz bei Muskau (O.-L.). Verfahren zur Erzeugung hochprocentiger Essigsäure. (D. P. 66761 vom 22. Juli 1892; Zusatz zum Patente 61754[1]) vom 26. Juli 1891, Kl. 12.) Die nach dem Hauptpatent ausgeführte Beheizung des Thurmes durch Einleiten heisser Luft oder von Dampf in den ringförmigen Raum zwischen Thurm und Mantel hat sich nicht durchgängig als genügend erwiesen. Besserer Erfolg wird erzielt durch Anordnung von mit Löchern versehenen Röhren im unteren Theil des Thurmes, durch welche heisse Luft oder überhitzter Dampf eingeleitet wird.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von β-Amidocrotonsäureanilid und β-Methylamidocrotonsäureanilid. (D. P. 66808 vom 23. Januar 1892, Kl. 12.) Die Darstellung geschieht durch Erhitzen von Acetessigsäureanilid in wässriger Lösung mit Ammoniak bezw. Methylamin; die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$1.\quad CH_3.\underset{\underset{OH}{|}}{C}:CH.CO.NHC_6H_5 + NH_3 = H_2O + CH_3.\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}:CH.CO.NHC_6H_5.$$

$$2.\quad CH_3.\underset{\underset{OH}{|}}{C}:CH.CO.NHC_6H_5 + NH_2CH_3 = H_2O + CH_3.\underset{\underset{NHCH_3}{|}}{C}:CH.CO.NHC_6H_5.$$

Das β-Amidocrotonsäureanilid schmilzt bei 144 — 145°, das β-Methylamidocrotonsäureanilid bei 140 bis 144°; beide sollen durch Oxydation unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen Pyrazolonderivate liefern.

C. A. F. Kahlbaum in Berlin. Verfahren zur Herstellung von reinem Amylen. (D. P. 66866 vom 9. September 1892, Kl. 12.) Tertiärer Amylalkohol, $(CH_3)_2:C.(C_2H_5).OH$, wird auf dem Wasserbade mit einer (zweckmässig festen) organischen Säure, wie Weinsäure, Citronensäure, Oxalsäure, oder mit Phosphorsäurehydrat erwärmt. Hierdurch zerfällt der Alkohol unter schwacher Reaction glatt in reines Amylen, $CH_3.CH:C:(CH_3)_2$, und Wasser. Das Amylen wird abdestillirt, der fractionirten Destillation unterworfen

[1]) Diese Berichte 25, 3, 485.

und zeigt dann einen constanten Siedepunkt von 38° C. Das Amylen soll sich zu therapeutischen Zwecken eignen.

F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen aus Chloral und Aldoximen, Ketoximen und Chinonoximen. (D. P. 66877 vom 20. Mai 1892, Kl. 12.) Durch Einwirkung von einem Molekül Chloral auf ein Molekül Acetoxim, Camphoroxim, Nitroso-β-Naphtol, Acetaldoxim und Benzaldoxim, am zweckmässigsten unter Verwendung eines Verdünnungsmittels wie Petroläther, werden folgende Additionsproducte erhalten:

Chloralacetoxim, $(CH_3)_2C:N.O.C\begin{cases}H\\OH\\CCl_3\end{cases}$, Schmp. 72°,

Chloralcamphoroxim, $C_{10}H_{16}:N.O.C\begin{cases}H\\OH\\CCl_3\end{cases}$, Schmp. 98°,

Chloralnitroso-β-naphtol, $C_{10}H_6\begin{cases}-N.O.C\begin{cases}H\\OH\\CCl_3\end{cases}\\O\end{cases}$, Schmp. 100°,

Chloralacetaldoxim, $CH_3CH:N.O.C\begin{cases}H\\OH\\CCl_3\end{cases}$, Schmp. 74°

und Chloralbenzaldoxim, $C_6H_5CH:N.O.C\begin{cases}H\\OH\\CCl_3\end{cases}$, Schmp. 62°.

Die Verbindungen sind in Alkohol und Aether leicht löslich und sollen starke physiologische Wirkung besitzen.

H. Köhler in Breslau. Verfahren zur Herstellung von Pikrinsäure. (D. P. 67074 vom 15. August 1891, Kl. 12.) Phenolsulfosäure oder Phenoldisulfosäure werden zunächst durch Behandlung mit Salpeter bei Gegenwart des vier- bis sechsfachen Gewichts concentrirter Schwefelsäure in einfach bezw. zweifach nitrirten Phenolsulfosäuren übergeführt. Hierauf wird das Reactionsgemisch mit etwas Wasser verdünnt, in die 80—90° heisse Lösung eine entsprechende Menge Chilisalpeter eingetragen und auf 140° erhitzt; beim Erkalten scheidet sich die Pikrinsäure aus.

Farbstoffe. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines beizenziehenden Farbstoffes aus Perchlornaphtalin. (D. P. 66611 vom 30. Januar 1892, Kl. 22.) In ähnlicher Weise, wie aus Alizarinblau durch Einwirkung hochprocentiger, rauchender Schwefelsäure nach dem Verfahren des Patentes 46654[1]) neue Farbstoffe entstehen,

[1]) Diese Berichte 22, 3, 279.

können auch aus gechlorten Naphtalinen werthvolle beizenfärbende Farbstoffe erhalten werden. Die besten Resultate lieferte bis jetzt das Perchlornaphtalin, $C_{10}Cl_8$. Wird dasselbe mit der zehnfachen Menge 70procentiger rauchender Schwefelsäure 48 Stunden bei 45 bis 50° behandelt, so entsteht zunächst ein Zwischenproduct, das beim Erhitzen mit der zwanzigfachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 180—200° den Farbstoff selbst liefert. Dasselbe scheidet sich beim Eingiessen in Eiswasser als ziegelrother Niederschlag ab, der in Alkohol, Aether, Benzol, sowie in Alkalien löslich ist. Thonerdebeizen werden von dem Farbstoff bordeauxroth, Chrombeizen schwarzbraun bis schwarz gefärbt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung blauer bis grünblauer beizenfärbender secundärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure. (D. P. 66688 vom 14. Juli 1891; III. Zusatz zum Patente 61707[1]) vom 8. October 1889, Kl. 22.) Das Verfahren des Hauptpatentes und des I. Zusatzes werden nach der Richtung erweitert, dass an Stelle von α-Naphtylamin als mittlere Componente $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol und ausser den früher angewendeten Dioxynaphtalinsulfosäuren auch die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure, welche aus der α-Naphtoltrisulfosäure des Patentes 56058[2]) erhalten wird, als endständige Componente benutzt wird. Endlich können die an erster Stelle aufgeführten Amidosulfosäuren durch *p*-Amido-*o*-phenolsulfosäure ersetzt werden. Die so dargestellten Farbstoffe erzeugen auf ungebeizter Wolle im sauren Bade grün- bis schwarzblaue Nuancen; auf chromgebeizter Wolle erhält man etwas grünere Töne.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung blaugrüner bis schwarzer beizenfärbender secundärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure. (D. P. 66693 vom 17. December 1891; IV. Zusatz zum Patente 61707 vom 8. October 1889, Kl. 22, s. vorstehend.) In dem Verfahren des Hauptpatentes können an Stelle der früher aufgeführten Amidosulfosäuren mit Vortheil auch die nachstehend genannten Sulfosäuren mit α-Naphtylamin zu Amidoazoverbindungen vereinigt werden. Dieselben liefern dann nach dem Weiterdiazotiren und Combiniren mit $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure grünblaue bis grünschwarze Nuancen. Zur Anwendung kommen: *m*-Sulfanilsäure, *o*-Toluidinsulfosäure, *p*-Amidophenolsulfosäure, α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-α_3-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure, α-Naphtylamin-δ-disulfosäure (Pa-

[1]) Diese Berichte 25, 3, 488 und 702; 26, 3, 259.
[2]) Diese Berichte 24, 3, 485.

tent 40571)[1]), α-Naphtylamintrisulfosäure (Patent 56058)[2]), β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure, β_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure R, β-Naphtylamindisulfosäure F bezw. β-Naphtylamintrisulfosäure (Patent 27378)[3]).

Dehnst in Cöln-Nippes. Verfahren zur Darstellung indulinartiger Farbstoffe aus Azoverbindungen des Benzidins und Diamidotriphenylmethans. (D. P. 66886 vom 26. November 1890, Kl. 22.) Im Benzidin sowohl, als auch im Diamidotriphenylmethan lassen sich eine oder beide Amidogruppen bei der Einwirkung von salpetriger Säure und Anilin durch die Amidoazogruppe ersetzen und man gelangt so zu bis jetzt unbekannten Amidoazokörpern, welche beim Erhitzen mit Anilin und Salzsäure leicht indulinartige Farbstoffe liefern. Die Amidoazokörper haben folgende Zusammensetzung:

$$C_6H_5CH<\begin{matrix}C_6H_4N:NC_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{matrix};$$

$$C_6H_5CH<\begin{matrix}C_6H_4N:NC_6H_4NH_2\\C_6H_4N:NC_6H_4NH_2\end{matrix};\quad \begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4N:NC_6H_4NH_2\end{matrix}$$

Die aus diesen Verbindungen dargestellten Spritinduline können durch Sulfuriren oder durch Schmelzen mit *p*-Phenylendiamin wasserlöslich gemacht werden. Das erstere Product färbt Wolle in saurem Bade gleichmässig blau, das letztere mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle grünstichig blau.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe. (D. P. 66791 vom 29. April 1892; III. Zusatz zum Patente 48523[4]) vom 13. October 1888, Kl. 22.) Zu den Basen, welche durch Sulfuriren in echte Säurefarbstoffe übergeführt werden, zählen auch die in der Patentschrift 63026[5]) beschriebenen Dinitromonophenyl-*m*-amidotetraalkyldiamidotriphenylcarbinole. Die Ueberführung derselben in Säurefarbstoffe geschieht ganz nach dem im Hauptpatent 48523 beschriebenen Verfahren, indem die Leukobase nach I sulfurirt und die Leukosulfosäure nach II oxydirt wird, oder durch Sulfuriren des entsprechenden Carbinols nach III. Die Farbstoffe lösen sich in Wasser leicht mit grüner Farbe und färben die thierische Faser in saurem Bade grün; durch Kochsalz werden sie aus der wässrigen Lösung abgeschieden.

---

[1]) Diese Berichte 20, 3, 667. [2]) Diese Berichte 24, 3, 485.
[3]) Diese Berichte 17, 3, 267.
[4]) Diese Berichte 22, 3, 719; 23, 3, 185 und 186.
[5]) Diese Berichte 25, 3, 703.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung des α-Nitroalizarins. (D. P. 66811 vom 5. März 1892, Kl. 22.) Das Verfahren besteht in der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf benzoylirtes Alizarin, wie es durch einstündiges Erhitzen gleicher Gewichtsmengen Alizarin und Benzoylchlorid auf 180° erhalten wird. 6 Theile dieses Products werden unter Eiskühlung in ein Gemisch von 11 Theilen Salpetersäure von 43° B. und 16 Theilen concentr. Schwefelsäure eingerührt und schliesslich auf Eiswasser gegossen. Das ausgeschiedene Benzoyl-α-nitroalizarin besitzt eine hellgelbe Farbe und krystallisirt aus Eisessig in flachen, glänzenden Nadeln, die sich in Alkohol nur schwierig lösen. Beim Auflösen in Sodalösung tritt sofort Verseifung ein; ebenso in concentr. Schwefelsäure. Zur Isolirung der freien Nitroverbindung wird das Benzoyl-α-nitroalizarin in heisser Natronlauge gelöst, mit Säure gefällt, filtrirt und durch Waschen mit heissem Wasser von Benzoësäure befreit. Es wird zum Färben oder zur Weiterverarbeitung auf das werthvolle Alizarin-α-chinolin verwendet.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung der Rosanilinreihe. (D. P. 66712 vom 14. October 1892, Kl. 22.) Bekanntlich lassen sich die aus primären und secundären Aminen mit alkylirten Benzhydrolen entstehenden Condensationsproducte, im Gegensatz zu den aus den tertiären Aminen gebildeten, nur sehr wenig glatt zum Carbinolfarbstoff oxydiren. Leicht gelingt diese Ueberführung, wenn man für den Imidwasserstoff die Nitrosogruppe einführt; es geschieht dies in essigsaurer Lösung mittels Natriumnitrit. Die so nach der Oxydation erhaltenen Nitrosaminfarbstoffe verlieren schon beim Erwärmen der wässrigen Lösung die Nitrosogruppe, was durch Säure oder Alkali noch befördert wird. Von secundären Basen werden Monobenzylanilin, Diphenylamin, Monobenzyl-α-naphtylamin, o-Tolyl-α-naphtylamin, p-Tolyl-α-naphtylamin und α-Dinaphtylamin angewendet. Die so dargestellten Farbstoffe färben violet bis grünstichig blau.

Färben. Gutbier & Co. in Leipzig-Lindenau. Herstellung von Indigküpe. (D. P. 66687 vom 23. Januar 1891, Kl. 8.) Die gebräuchliche Indigküpe erhält von vornherein einen Zusatz von 5 pCt. Kochsalz (Chlornatrium) oder einer dieser Menge chemisch äquivalente Menge von einem anderen leicht löslichen Salze der Alkalien oder alkalischen Erden; diese Menge wird später nach dem Ausfärben derart ergänzt, dass das specifische Gewicht der Küpe stets gleich bleibt. Der Zusatz der Salze soll die Aufnahme des Indigweiss durch die Faser beschleunigen und ein tieferes Blau liefern. Als verwendbare Salze werden aufgeführt: Chlornatrium, schwefelsaures, unterschwefligsaures, schwefligsaures und essigsaures Natron,

Chlorkalium, schwefelsaures Kali und schwefelsaure Magnesia, Chlormagnesium und Chlorcalcium, Carnallit und Kainit.

Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin. Verfahren zum Färben von Baumwolle mit Nitrosonaphtolen und Dinitrosoresorcin. (D. P. 66786 vom 26. November 1891, Kl. 8.) Die mit Gerbsäure behandelte (tannirte) Baumwolle wird mit einer angesäuerten Lösung von Kaliumbichromat gebeizt und darauf mit der Lösung von β-Nitroso-α-naphtol, α-Nitroso-β-naphtol oder Dinitrosoresorcin braun ausgefärbt, oder es werden beide Behandlungen in einem einzigen Bade vorgenommen. Die Nüance schwankt je nach der angewendeten Menge Säure zwischen Olivenbraun und Kastanienbraun und ist sehr wasch- und lichtecht.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Herstellung von echtem Schwarz mit Alizarin auf Seide. (D. P. 66862 vom 25. Juni 1892, Kl. 8). Das Verfahren besteht darin, dass man Seide, welche mit Berlinerblau grundirt und mit Catechu oder einem anderen Gerbstoff enthaltenden Material und Zinnsalz behandelt ist, mit Alizarin bezw. Flavopurpurin oder Anthrapurpurin im Seifenbade überfärbt. Das erzielte Schwarz ist ist im Gegensatz zu dem bisher meist üblichen mit Blauholz hergestellten Schwarz widerstandsfähig gegen Säuren und Alkalien.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Erzeugung bordeauxrother Primulinazofarbstoffe auf der Faser. (D. P. 66873 vom 8. April 1892, Kl. 8.) Wenn man die Diazoverbindungen, welche man auf bekannte Weise mittels Primulin, Polychromin, Thiochromogen oder analogen Farbstoffsulfosäuren aus geschwefeltem p-Toluidin auf der Faser erzeugt hat, mit Methyl-, Aethyl- oder Benzyl-β-Naphtylamin kuppelt, so erhält man ein schönes klares Bordeauxroth, welches vollkommen seif- und waschecht ist. Von den vielen bisher versuchten analogen Combinationen von Azofarbstoffen dieser Gruppe hatte sich bisher nur der mit β-Naphtol auf der Faser erzeugte Farbstoff als sehr widerstandsfähig und brauchbar erwiesen.

Anstriche u. dergl. J. Bobson in Shandon, Southsea (England.) Verfahren zur Herstellung einer Anstrich- und Isolirmasse. (D. P. 66892 vom 2. Februar 1892, Kl. 22.) Harzpech wird mit einem Mineralwachs und einem Oel oder Fett, welches dick genug ist, um der Masse eine gute Haltbarkeit zu verleihen, gemischt. Die so bereitete Anstrichmasse kann nun entweder direct auf Metallflächen aufgetragen werden, oder aber man kann dieselbe auch zunächst heiss auf Papier, Filz oder ähnliches biegsames Material aufstreichen, welches sodann mit der bestrichenen Seite auf die gegen Feuchtigkeit zu schützenden Gegenstände gelegt wird.

W. G. White und H. E. Harry in Ladywell (Grafsch. Kent, England.). Belag für Fussböden, Wände u. dergl. (D. P. 66875 vom 3. Mai 1892, Kl. 8.) Der Belag wird durch Auftragen eines Gemenges von gemahlener Seegrasfaser und gekochtem Leinöl auf ein Gewebe dargestellt. Die Seegrasfaser wird zuvor durch Waschen von Salz und Verunreinigungen gereinigt und gefärbt, besonders mit Theerfarbstoffen. Dem Leinöl werden als Trockenmittel Bleiglätte, Bleizucker und Kalk zugesetzt. Beim Zusatz von Körperfarben zu dem Gemenge erhielt man weniger glänzende Färbungen.

Brenn- und Leuchtstoffe. R. Jürgensen in Wöllau (Steiermark). Verfahren zur Verkohlung oder trocknen Destillation von Brennstoffen, bituminösen Schiefern u. dergl. (D. P. 66514 vom 17. März 1892, Kl. 10.) Die in neben einander liegenden Kammern befindliche Beschickungsmasse wird im Kreislauf ohne Ortsveränderung stufenweise höher werdenden Temperaturen ausgesetzt. Dies wird dadurch erzielt, dass nur diejenigen Kammern von aussen durch Generatorgas geheizt werden, deren Inhalt nahezu gar ist. Die Destillationsproducte dieser Kammern durchziehen die Beschickungsmasse der folgenden Kammern, und nehmen dabei Schwelproducte auf, welche die zum grossen Theil beim Durchzug durch in weiter folgenden Kammern befindliche kältere Beschickungsmassen in condensirter Form wieder abgeben, worauf die Gase in den Schornstein entweichen.

W. Smethurst und J. Wade in London. Apparat zum Mischen von Gas und Luft, behufs Herstellung eines brennbaren Gasgemisches. (D. P. 66561 vom 17. März 1892, Kl. 26.) Eine Pumpe saugt Luft und Gas in die mit Siebwänden und Vertheilungsplatten ausgestattete Siebkammer, woselbst eine Vormischung des Luft- und Gasgemisches stattfindet. Von hier aus tritt das Gemisch alsdann in eine zweite Mischkammer, in welcher mit Hülfe von mit Rührarmen versehenen, in entgegengesetzter Richtung rotirenden Scheiben und eines Siebcylinders, in welch letzterem die vorgenannten Scheiben rotiren, die in der Siebkammer begonnene Mischung vollendet wird.

A. Hauck in Friedrichsthal. Maschine zum Zusammenpressen der Kohle im Koksofen. (D. P. 66855 vom 31. Mai 1892, Kl. 10.) Ueber der bekannten Koksdruckplatte ist eine zweite waagerechte, vorne mit einem senkrecht nach oben gerichteten Brett (Schaufler) versehene Druckplatte angeordnet, die nachdem der Ofen beschickt ist, beim Zusammenpressen der Kohlen der senkrechten Druckplatte vorauseilt, die Kohlen einebnet und auf diese Weise die 4. Wand einer geschlossenen Pressform bildet, in welcher die Kohlen durch die Koksdruckplatte nach Belieben zusammengepresst werden.

W. Loé in München. Verfahren zur Herstellung von an der Luft erhärtender Briketts. (D. P. 66939 vom 14. Mai 1892; Zusatz zum Patente 63400[1]) vom 15. Septbr. 1891, Kl. 10.) Das Hauptpatent ist dahin abgeändert, dass die, wie im Hauptpatente beschriebenen, mit alkalisirtem Kaolin gemischten und sodann verkokten Brennstoffe mit einem Brei von unverkohlten Brennstoffen (Braunkohle, Lignits u. s. w. und Wasser) verrührt und sodann brikettirt werde.

Gährungsgewerbe. A. Bruns und Fr. Neubert in Halle a. S. Gefäss zur Herstellung schäumender Getränke durch Gährung. (D. P. 66579 vom 19. August 1891, Kl. 6.) Das zur Herstellung schäumender Getränke durch Gährung dienende luftdicht verschlossene Gefäss ist von nach oben sich verjüngender Form nach Art der gebräuchlichen Gährbottiche, wodurch das Ansetzen von Hefe an die Wandungen verhindert werden und später ein hefefreies Product beim Abziehen des fertigen Getränkes gewonnen werden soll. Das Gefäss soll im Besonderen zur Herstellung von Schaumwein im äusserst abgekürzten Verfahren dienen.

O. Hentschel, Maschinenfabrik und Eisengiesserei in Grimma i. S. Apparat zum Filtriren, Entschalen oder Enttrebern von Flüssigkeiten. (D. P. 66882 vom 17. Juni 1892, Kl. 6.) Der Apparat besteht aus einem Gehäuse mit inneren siebartig durchlöcherten, geschlitzten oder schuppenförmigen Wandungen und mittlerer Zuflussöffnung, in welchem sich ein Kolben, der in seiner Mittelstellung die Zuflussöffnung absperrt, pendelartig hin- und herbewegt und so ein doppelseitiges Filtriren, Ausquetschen und Auswerfen bewirkt.

Zucker. F. Rothermann in Hirm (Ungarn). Saturationsverfahren. (D. P. 66782 vom 23. Juni 1892, Kl. 89.) Zum Einführen der Kohlensäure oder der schwefligen Säure bei der Saturation der Zuckersäfte bedient man sich nicht wie bisher einer Pumpe, sondern man saugt die Säuren dadurch in das Saturationsgefäss ein, dass man über dem Flüssigkeitsspiegel in demselben einen luftverdünnten Raum darstellt. Der Saft soll hierbei keinen Schaum bilden, da der schädliche Einfluss der Pumpenstösse fortfällt.

Photographie und Reproduction. M. Raphael in Breslau. Verfahren zur Herstellung von Pigmentbildern auf dünnen Glimmer- oder Celluloïdplatten. (D. P. 66730 vom 2. October 1891, Kl. 57.) Die Glimmer- oder Celluloïdplatten werden mit einer lichtempfindlichen Pigmentschicht überzogen und von der Rückseite aus exponirt. Die Entwickelung des Bildes auf diesen Unterlagen wird ohne Uebertragung in bekannter Weise bewirkt.

---

[1]) Diese Berichte 25, 3, 321.

Sprengstoffe. J. Thiele in Halle a. S. Verfahren zur Darstellung von als Sprengstoff zu verwendender Stickstoffwasserstoffsäure bezw. deren Salzen. (D. P. 66806 vom 8. October 1891, Kl. 78.) Lässt man ätzende alkalische Erden, Alkalien, Ammoniak oder ammoniakalische Lösungen von Metallsalzen auf Diazoguanidinsalze einwirken, so entsteht Stickstoffnatrium, nach der Gleichung:

$$CN_5H_4NO_3 + 2NaOH = CN_3H_3 + N_3Na + NO_3Na + 2H_2O.$$

Diazoguanidinnitrat.

Die Lösung wird darauf mit einer Mineralsäure angesäuert und die Stickstoffwasserstoffsäure abdestillirt.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 9: ausgegeben am 29. Mai 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Beitrag zur Constitution anorganischer Verbindungen, von A. Werner (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 267—330). Die sogen. Metallammoniakverbindungen kann man in zwei Klassen eintheilen, nämlich in solche, welche auf ein Metallatom sechs, und solche, welche auf ein Metallatom vier Ammoniakmoleküle enthalten. Von diesen ammoniakreichsten Verbindungen jeder Klasse leiten sich dann in bestimmter Weise neue Körperreihen ab. Zur ersten Klasse gehören drei je nach der Werthigkeit des Metallatomes den Formeln $M^{IV}(NH_3)_6X_4$, $M^{III}(NH_3)_6X_3$ und $M^{II}(NH_3)_6X_2$ entsprechende Unterabtheilungen. Der zweiten dieser Formeln entspricht das Luteokobaltchlorid; durch Austritt eines Moleküls Ammoniak entsteht daraus das Purpureokobaltchlorid. Dieser Uebergang ist aber gleichzeitig von einer Aenderung in der Function eines der Chloratome begleitet. Während dieselben im Luteokobaltchlorid sämmtlich als Ionen vorhanden sind, also in der Kälte mit Silbernitrat reagiren, ist dies für ein Chloratom im Praseochlorid nicht mehr der Fall; ähnlich finden wir in dem nach Austritt eines zweiten Moleküls Ammoniak entstehenden Praseokobaltchlorid nur noch ein Chloratom als Ion, während die beiden anderen z. B. nicht mehr durch concentrirte Schwefelsäure als Salzsäure abzuspalten sind, und Verbindungen vom Typus $M(NH_3)_3X_3$, wie das Hexakobaltamminnitrit $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ oder das Hexairidiumamminchlorid $Jr(NH_3)_3Cl_3$ enthalten überhaupt keine Säureionen mehr. Es bilden sich also stets Radicale, in welchen die Gesammtzahl der an das Metallatom enger angeschlossenen Moleküle oder einwerthigen Atome gleich 6 ist; diese Radicale besitzen je nach ihrer Zusammensetzung eine verschiedene chemische Function: das positive Luteoradical ($M(NH_3)_6$) ist dreiwerthig, das Purpureoradical positiv und zweiwerthig u. s. f. und schliesslich ist das Radical $M(NH_3)_3X_3$ geradezu neutral. Ersetzen wir auch in

diesem noch ein Ammoniakmolekül durch ein negatives, einwerthiges Radical, so wird der elektrochemische Charakter des ganzen einwerthig gewordenen Radicals ebenfalls negativ, bis es schliesslich, wenn alles Ammoniak durch negative Reste ersetzt ist, in ein dreiwerthig negatives, dem Luteoradical entgegengesetzt sich verhaltendes übergeht. Diese klaren Beziehungen kommen in der folgenden Reihe von Formeln wohlbekannter Verbindungen zum Ausdruck:

$$\left(Co(NH_3)_6\right)^{III}X_3,\ \left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\NO_2\end{matrix}\right)^{II}X_2,\ \left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right)^{I}X,$$

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{matrix}\right),\ \left(Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}\right)^{I}K,\ \left(Co(NO_2)_6\right)^{III}K_3.$$

Körper von der Art des durch die letzte Formel ausgedrückten Kaliumkobaltinitrits, welche drei Alkaliatome an ein mit sechs negativen Resten verknüpftes Metallatom gebunden enthalten, giebt es in grosser Anzahl; es sei nur an die Klasse des rothen Blutlaugensalzes und viele Doppelchloride und -fluoride erinnert. In ganz gleicher Weise lässt sich auch, wenn man von den Metallammoniaksalzen der Typen $M(NH_3)_6X_4$ und $M(NH_3)_6X_2$ ausgeht, ein stetiger Uebergang zu den sogenannten Doppelsalzen erkennen. So gelangt man von $M(NH_3)_6X_2$ zu $(MX_6)R_4$, der Reihe des gelben Blutlaugensalzes, von $M(NH_3)_6X_3$ zu $(MX_6)R_2$, der Reihe des Kaliumplatinchlorids. Alle diese experimentell freilich zum Theil noch nicht ganz vervollständigten Reihen besitzen die hervortretende Eigenthümlichkeit, dass sie stets 6 Gruppen oder Atome mit einem Metallatome zu einem Radical verbunden enthalten. Diese Thatsache und die vorerwähnten Uebergänge finden in keiner der bisher aufgestellten Theorien über die Natur der Metallammoniakverbindungen oder der Doppelsalze eine ausreichende Erklärung.

Die soeben besprochenen, gegenseitigen Beziehungen verschiedener Verbindungsreihen können noch weiter ausgedehnt werden. Ersetzt man im Luteokobaltchlorid ein Ammoniakmolekül durch Wasser, so erhält man Roseokobaltchlorid und durch Ersatz eines zweiten Ammoniakmoleküls durch Wasser das Tetramminroseokobaltchlorid (Jörgensen, *diese Berichte* 26, Ref. 148). Die so entstehenden Verbindungen sind gegenüber den Ausgangssubstanzen in ihrem chemischen Verhalten kaum verändert; alle drei Chloratome sind in ihnen als Ionen vorhanden. Ersetzt man schliesslich alle sechs Ammoniakmoleküle durch Wasser, so gelangt man zu den bei vielen Metallen am häufigsten auftretenden Hydratformen ihrer Salze: man wird danach zu schreiben haben: $Fe(H_2O)_6Cl_3$, $Al(H_2O)_6Br_3$ u. s. f. Auch Verbindungen, in denen ein Theil des Wassers im Radical durch elektronegative Reste ersetzt ist, sind bekannt; den oben erwähnten Tetramminroseosalzen $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(H_2O)_2\end{matrix}\right)X_3$ entsprechen Tetramminpurpureosalze wie

$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\H_2O\\Cl\end{matrix}\right)Cl_2$. Ferner weiss man, dass in der kalt bereiteten, wässrigen Lösung des grünen Chromchlorids nur $^2/_3$ des Chlors durch Silbernitrat nachweisbar, also als Ionen vorhanden sind; wir werden damit die chemische Natur des gewässerten, grünen Chromchlorids durch die Formel $\left(Cr\begin{matrix}(H_2O)_5\\Cl\end{matrix}\right)Cl_2$, entsprechend dem Chrompurpureochlorid, auszudrücken haben, während dem violetten Chromchlorid die Formel $Cr(H_2O)_6Cl_3$ angehört. Auf die zahlreichen, interessanten Uebergänge, welche nun auch zwischen den Hydraten der Metallsalze und den Doppelsalzen existiren, kann hier nicht näher eingegangen werden. Es bedarf nur noch der Bemerkung, dass auch der mit dem Radical $(M(H_2O)_6)$ verbundene Rest seinerseits noch Wasser zu binden vermag; so ist es zu erklären, dass viele Sulfate mit 7 Mol. Wasser krystallisiren: der Rest SO_4 hält das siebente Wassermolekül gebunden. Vergleichen wir die Formel des Roseokobaltchlorids $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\H_2O\end{matrix}\right)Cl_3$ mit derjenigen des Purpureokobaltchlorids $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right)Cl_2$, so zeigt sich, dass ein direct an Metall gebundenes Chloratom nicht als Ion auftreten kann, dass aber ein zwischen Metall- und Chloratom tretendes Wassermolekül jenes zum Ion macht. Die erste Bedingung für die Entstehung von Ionen wäre danach in der Bildung von Hydraten zu suchen, also im Vorhandensein von Salzen wasserhaltiger Metallradicale. Daraus würde in Uebereinstimmung mit den Thatsachen folgen, dass nur solche Lösungsmittel befähigt sind, elektrolytische Dissociation hervorzurufen, welche mit den Metallatomen zu Radicalen der genannten oder einer ähnlichen Art zusammentreten können. Hierbei muss man sich das Wasser so angeordnet denken, dass es sich eng an das Metallatom anschliesst, mit diesem zusammen das positive Ion bildend, und dass eine directe Bindung zwischen Metallatom und Säurerest nicht eintreten kann. Ein wasserfreies Salz ist danach an sich zur elektrolytischen Dissociation nicht befähigt; diese wird erst möglich, wenn sich zwischen Metallatom und Säurerest Wasser einschiebt; die so entstehenden Hydrate sind, wie erwähnt, entweder auch in fester Form beständig oder, wie etwa bei vielen Kalium- und Ammoniumsalzen, nur bei Gegenwart eines Ueberschusses von Wasser, also in der Lösung. Manchmal erfolgt die Trennung von Metall und Säurerest nur schwierig; dies scheint bei den Salzen von Cadmium und Quecksilber der Fall zu sein, und dadurch würde deren abweichendes Verhalten bezüglich des Leitvermögens erklärt sein. Gedanken, ähnlich den Auffassungen des Verf., welche eine Brücke zwischen der Hydrattheorie und der elektroly-

tischen Dissociationstheorie bilden könnten, sind, wenn auch nicht in so prägnanter Form, schon von Ciamician ausgesprochen worden (*diese Berichte* 24, Ref. 62).

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass eine sehr grosse Gruppe von Verbindungen existirt, in welchen, entsprechend dem Typus MA_6, in gleicher Weise und unmittelbar an das Metallatom, 6 Mol. NH_3 oder H_2O oder sechs einwerthige Atome oder Reste zu besonderen Radicalen gebunden sind, und dass die Entstehung aller dieser Radicale auf die gleiche, dem Metallatom innewohnende Ursache zurückgeführt werden muss. Denken wir uns das Metallatom als Centrum des ganzen Systems, so ist die einfachste Annahme diejenige, dass die 6 von ihm gebundenen Moleküle oder Reste die 6 Ecken eines regulären Oktaëders einnehmen, in dessen Mittelpunkt sich das Metallatom befindet. Diese Annahme verlangt, dass, wenn wir von einem Radical mit 6 Mol. Ammoniak ausgehen, und zwei oder vier derselben durch andere gleichartige Reste oder Moleküle ersetzen, zwei isomere Körper entstehen, je nachdem im Oktaëder an zwei an einer Kante oder an zwei axial zu einander liegenden Ecken der Ersatz stattfindet. Dies erklärte die von Jörgensen entdeckte Isomerie der Praseo- und Violeokobaltsalze, $\left(Co\begin{smallmatrix}A_4\\X_2\end{smallmatrix}\right)X$, wo jedes A_2 1 Mol. Aethylendiamin bedeutet, sowie der Platinammin- und der Platinsemidiamminsalze, $\left(Pt\begin{smallmatrix}X_4\\(NH_3)_2\end{smallmatrix}\right)$. Die drei negativen Reste in Verbindungen vom Typus $(MA_6)X_3$ hat man sich mit Rücksicht auf die vorhandene Gleichgewichtslage in einer der Hauptebenen des Oktaëders auf einer dieses ausserhalb umgebenden Sphäre zu denken. Nehmen wir das Roseokobaltchlorid an, so befinden sich in dem dasselbe darstellenden Oktaëder zwei verschiedene Hauptebenen: die eine enthält in allen 4 Ecken NH_3, die andere in der vierten Ecke jedoch H_2O. Je nachdem nun die drei negativen Reste in der Ebene liegen, welche das Wassermolekül enthält, oder der darauf senkrechten, werden zwei isomere Reihen von Roseoverbindungen existiren müssen, wie solche in der That in Gestalt der rosa- und der gelbgefärbten Roseosalze bekannt sind, von denen nur die ersteren in Purpureosalze übergehen.

Alle Beziehungen, welche bisher für die erste Klasse der vorliegenden Verbindungen mit dem Radical MA_6 aufgestellt wurden, finden sich in ähnlicher Form in der zweiten Klasse von Verbindungen wieder, welche das Radical MA_4 enthalten. Hier haben wir z. B. folgende vollständige Uebergangsreihe von Verbindungen:

$$1)\ \left(Pt(NH_3)_4\right)\overset{II}{Cl_2};\quad 2)\ \left(Pt\begin{smallmatrix}(NH_3)_3\\Cl\end{smallmatrix}\right)\overset{I}{Cl};\quad 3)\ \left(Pt\begin{smallmatrix}(NH_3)_2\\Cl_2\end{smallmatrix}\right);$$

$$4)\ \left(Pt\begin{smallmatrix}NH_3\\Cl_3\end{smallmatrix}\right)\overset{I}{K};\quad 5)\ PtCl_4K_2.$$

Die erste Verbindung ist das Platodiamminchlorid, die zweite das Platomonodiamminchlorid; dass ersteres das Chlorid eines zweibasischen, letzteres aber eines einbasischen Restes ist, folgt aus der Constitution der von beiden Verbindungen gebildeten Platinchlorürsalze:

$$Pt\,(NH_3)_4\,.\,PtCl_4 \quad \text{und} \quad \left(Pt\,{}^{(NH_3)_3}_{Cl}\right)_2 PtCl_4.$$

Magnus' grünes Salz.

Die dritte Verbindung existirt in zwei isomeren Formen, dem Platosamminchlorid und dem Platosemidiamminchlorid, welche beide kein Chlor mehr als Ion enthalten. Verbindung 4) ist unlängst von Cossa (*diese Berichte* 23, 2503 und 26, Ref. 144) beschrieben worden, und das Endglied der Reihe ist das bekannte Kaliumplatinchlorür. Auch in dieser Klasse von Verbindungen kennen wir zahlreiche Körper, in welchen aus dem Radical $M(NH_3)_4$ durch vollständigen oder theilweisen Ersatz des NH_3 durch H_2O entstandene, neue Radicale enthalten sind.

Den Uebergang des Radicals $M(A)_6$ in MA_4 kann man sich so vorstellen, dass zwei axial im Oktaëder befindliche Reste verschwinden; die übrigbleibenden vier sind dann um das Metallatom in einer Ebene angeordnet. Verbindungen MA_2X_2 müssen dann in zwei raumisomeren Formen:

$$\begin{matrix}A\\A\end{matrix}\!>\!M\!<\!\begin{matrix}X\\X\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}A\\X\end{matrix}\!>\!M\!<\!\begin{matrix}X\\A\end{matrix}$$

existiren. Dadurch findet die durch die Blomstrand-Cleve-Jörgensen'sche Formulirung ungenügend erklärte Isomerie von Platosamminchlorid und Platosemidiamminchlorid eine willkommene Klarlegung. Aus dem von Jörgensen eingehend untersuchten Verhalten der genannten Verbindungen gegen Pyridin folgt, dass ihnen mit grosser Wahrscheinlichkeit die durch folgende Formeln wiedergegebene Configuration zukommt:

$$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\!>\!Pt\!<\!\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix}Cl\\NH_3\end{matrix}\!>\!Pt\!<\!\begin{matrix}NH_3\\Cl\end{matrix}$$

Platosemidiamminchlorid. Platosamminchlorid.

Da aus diesen Körpern, denen sich noch eine grössere Anzahl geometrisch isomerer Platodiamminverbindungen anreiht, durch Hinzutritt von Cl_2 Platinisemidiammin- bezw. Platiniamminsalze entstehen, so ergiebt sich unmittelbar auch deren Configuration.

Die vorstehenden Entwicklungen entsprechen nicht den Anschauungen, welche in der üblichen Valenzlehre zum Ausdruck gelangen. Um die Thatsachen zu begründen, denkt sich der Verf. um das Metallatom in einer ersten Sphäre die sechs damit direct verbundenen Complexe angeordnet, während die anderen, ausserhalb des so entstehenden Radicals befindlichen Reste in einer zweiten weiteren Sphäre liegen. Die in der ersten Sphäre befindlichen Moleküle oder

Reste, wie NH_3, H_2O u. A., haben die Eigenschaft, die Wirkungsstellen der Affinitätskraft nach einer entfernteren Sphäre zu verlegen; ist in der ersten Sphäre kein negativer Rest vorhanden, so besitzt das ganze Radical noch die Valenzzahl des Metallatomes; werden aber NH_3- oder H_2O-Moleküle in der ersten Sphäre durch negative Reste ersetzt, so ist die Valenz des ganzen Radicals vermindert um die Zahl der eingetretenen einwerthigen negativen Reste. Stets tritt ein und dieselbe Zahl für die in der ersten Sphäre befindlichen Complexe in grossen Reihen von Verbindungen in den Vordergrund, und diese Zahl, die »Coordinationszahl«, ist von der Valenzzahl danach zu unterscheiden. Beide Werthe sind einander gleich beim Kohlenstoff, bei anderen Elementen aber von einander verschieden; auch den einzelnen Elementen kommen verschiedene Coordinationszahlen zu. Während diese Grösse für viele Metalle gleich 6 ist, hat der Stickstoff z. B. die Coordinationszahl 4. Da derselbe negativ und dreiwerthig ist, muss das Radical NH_4 nach dem oben Gesagten einwerthig und positiv sein. Auf diese Weise erklärt sich eine Anzahl von Fällen der wechselnden Valenz, und noch in mancher Hinsicht dürfte eine durch die Darlegungen des Verf. angebahnte Betrachtungsweise förderlich sein für die Erkenntniss der Constitution anorganischer Verbindungen und deren Systematik. Foerster.

Neues System der Atomgewichte, zum Theil auf directe Moleculargewichtsbestimmungen gegründet, von A. Leduc (*Compt. rend.* 116, 383). Aus seinen Gasdichtemessungen, verbunden mit anderen einwurfsfreien Daten, sucht Verf. ein neues System der Atomgewichte abzuleiten, welches zugleich besser als das bisherige mit dem System der elektrolytischen Aequivalente im Einklang sein soll. Horstmann.

Ueber die Mischungen von Aether und Wasser, von L. Marchis (*Compt. rend.* 116, 388). Wenn man Wasser zu Aether mischt, so ändert sich die Dampfspannung nicht merklich, so lange sich das Wasser in dem Aether homogen löst, oder so lange sich zwei Schichten bilden. Erst wenn die an Wasser reichere Schicht allein übrig bleibt, steigt der Siedepunkt plötzlich. Horstmann.

Ueber die Bildungswärme des Arragonits, von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 116, 390.) Verf. hat die Lösungswärmen von Kalkspath und von Arragonit in verdünnter Salzsäure neu gemessen und gefunden, dass der Unterschied beider Zahlen nach Sinn und Grösse bisher irrig angenommen worden ist. Nach seinen Messungen würde die Umwandlung von Arragonit in Kalkspath von geringer Wärmebindung (0.3 Cal.) begleitet sein. Horstmann.

Ueber die Atomgewichtsbestimmungen des Bleis von Stas, von G. Hinrichs (*Compt. rend.* 116, 431). Die Stas'schen Atomgewichtsbestimmungen des Bleis ergeben nach dem Verf. gleichfalls

Werthe, die von der absoluten Menge des angewendeten Bleis abhängig erscheinen; sie sollen deshalb gleichfalls nicht zu einem zuverlässigen Mittelwerthe vereinigt werden können. (Vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 138 und unten). Horstmann.

Ueber die Destillation von Wasser-Alkoholgemischen, von E. Sorel (*Compt. rend.* 116, 693.) Versuche über die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Destillate von derjenigen des siedenden Gemisches, wobei darauf geachtet wurde, dass nicht durch Strahlung bereits in dem Dampfraum eine theilweise Condensation des Dampfgemisches verursacht werde. Dieser Umstand muss natürlich auf das Zusammensetzungsverhältniss einwirken. Horstmann.

Allgemeine Methode zur Berechnung der Atomgewichte nach den Daten der chemischen Analyse, von G. Hinrichs (*Compt. rend.* 116, 695). Die Rechenmethode des Verf. gründet sich auf die Annahme, dass alle Atomgewichte annähernd ganze Zahlen seien; es werden die Abweichungen von den ganzzahligen Werthen berechnet. Verf. glaubt, dass dieselben sich schliesslich gleich Null ergeben werden. Horstmann.

Sonderung und Schichtung verdünnter Gase unter dem Einfluss der elektrischen Entladung, von E. C. C. Baly (*Phil. Mag.* 35, 200). Beim Durchgang der Elektricität durch verdünnte Gasgemische in Geissler'schen Röhren werden nach den Versuchen des Verf. die Bestandtheile gesondert, ähnlich wie bei der Elektrolyse. Aus einem Gemisch von Kohlendioxyd und Wasserstoff z. B. sammelt sich der letztere fast vollständig um die negative Elektrode, so dass man denselben bei geeigneter Form der Röhre durch Abschmelzen von der Kohlensäure getrennt erhalten kann. Die Qualität der Gase wurde durch das Spectroskop untersucht. — Mit der Sonderung scheint die Schichtung des Lichtes in den Geissler'schen Röhren zusammenzuhängen. Die Versuche des Verf. machen es wahrscheinlich, dass in reinen Gasen keine Schichtung eintritt. Horstmann.

Bemerkungen über einige neue Bestimmungen der molecularen Refraction und Dispersion, von J. H. Gladstone (*Phil. Mag.* 35, 204). Die Bemerkungen beziehen sich auf Nickel- und Eisencarbonyl, auf Indium, Gallium, Schwefel und auf Sauerstoff. Stickoxydul und Aethylen im verflüssigten Zustande. Horstmann.

Ueber Hydrolyse in wässrigen Salzlösungen, von J. Shields (*Phil. Mag.* 35, 365). Die hydrolytische Dissociation der Alkalisalze einiger schwacher Säuren wurde vermittelst der Methode der Methylacetatverseifung untersucht. Die katalytische Wirkung, die von dem freien Alkali ausgeht, gestattet einen Rückschluss auf die Menge des letzteren, da die Constante der Reaction aus directen Messungen bekannt ist. Besondere Versuche zeigten, dass die Gegenwart der re-

lativ kleinen Mengen des Methylacetats keinen Einfluss auf das hydrolytische Gleichgewicht hat. Aus den Beobachtungen ergiebt sich, dass bei ca. 24° in $^1/_{10}$ normalen Lösungen der genannten Salze folgende Mengen durch die Wirkung des Wassers in freie Säure und Alkali gespalten sind:

Cyankalium		1.12	pCt.
Natriumcarbonat		3.17	»
Kaliumphenolat		3.05	»
Borax	ca.	0.5	»
Natriumacetat	ca.	0.008	»

Die Zahlen sind im Allgemeinen bedeutend kleiner, als man bisher nach unsicheren Schätzungen angenommen hatte, so namentlich bei Borax. — Versuche mit Trinatriumphosphat bestätigten, dass dieses Salz in wässriger Lösung nicht besteht. Die Lösung wirkt, als ob sie ein ganzes Aequivalent NaOH in freiem Zustand enthielte. Das Salz Na_2HPO_4 dagegen zeigt nur geringe Spuren von hydrolytischer Dissociation. — Wenn der Betrag der Hydrolyse nicht sehr gross ist, so findet sich die Menge des freien Alkalis, in Uebereinstimmung mit der Theorie, annähernd proportional der Quadratwurzel aus der Concentration.

Horstmann.

Bemerkungen zu einer kritischen Notiz des Hrn. Hinrichs über die Genauigkeit der von Hrn. Stas bestimmten Proportionalzahl zwischen Kaliumchlorat und Sauerstoff, sowie über das allgemeine Ergebniss seiner Arbeiten bezüglich des Gesetzes von Prout, von W. Spring, (*Bull. Acad. Roy. de Belgique* 1893, 83). Verf. weist die Angriffe zurück, die Hinrichs (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 138 und 356) neuerdings im Interesse des Prout'schen Gesetzes gegen die Arbeiten von Stas gerichtet hat. Er betont, dass etwaige Zweifel nur allein durch neue Experimente von gleicher Vollkommenheit begründet werden könnten, nicht aber durch Speculationen, welche von vorgefasster Meinung beherrscht sind, und sich auf Extrapolationen stützen, die den Stas'schen Beobachtungen viel mehr zumuthen, als der Autor selbst gethan.

Horstmann.

Das periodische Gesetz, von G. C. Schmidt (*Monatsh. f. Chem.* 14, 8). Verf. sucht wahrscheinlich zu machen, dass die Moleculargrösse diejenige Eigenschaft der Elemente ist, welche in den Atomgewichtsperioden regelmässig variirt, und von welcher alle übrigen periodisch veränderlichen Eigenschaften abhängig sind. Seine Ansichten über den Gegenstand sind übrigens nach eigener Aussage noch nicht genügend geklärt.

Horstmann.

Bestimmung der Moleculargrösse aus dem Verdunstungsvermögen, von H. Kronberg (*Monatsh. f. Chem.* 14, 24). Die nicht

ganz neue Idee, das Verdunstungsvermögen zur Moleculargewichtsbestimmung gelöster Stoffe zu verwerthen, ist vom Verf. bisher praktisch noch nicht ausgeführt worden. Horstmann.

Die specifische Wärme des flüssigen Ammoniaks, von C. Ludeking und J. E. Starr (*Sill. Journ.* 45, 200). Die specifische Wärme des flüssigen Ammoniaks, welches in einem Stahlcylinder eingeschlossen war, bestimmten die Verf. zwischen 0° und 46° im Mittel zu 0.886. Horstmann.

Magnetische Rotation der Schwefelsäure und Salpetersäure in wässriger Lösung, sowie der Lösungen von Natriumsulfat und Lithiumnitrat, von W. H. Perkin (*Journ. chem. soc.* 1893, 57). Die Versuche wurden auf grössere Verdünnungen ausgedehnt (doch nicht viel weiter als etwa 1 g Mol. im Liter), um die Vermuthung Ostwald's zu prüfen, dass die Veränderlichkeit der magnetischen Rotation mit der elektrolytischen Dissociation in Zusammenhang stehe. Dieser Zusammenhang konnte nicht erkannt werden. Dagegen zeigten die darstellenden Curven, — wenn man dieselben nach Pickering's Methode mit dem biegsamen Draht untersucht und die Beobachtungsfehler klein genug annimmt —, die bekannten Knicke, die auf bestimmte Hydrate hinweisen. Horstmann.

Notiz über die Brechungsindices und die magnetischen Drehungen der Schwefelsäurelösungen, von S. U. Pickering (*Journ. chem. soc.* 1893, 99). Verf. hat die Beobachtungen von Van der Willigen über das Lichtbrechungsvermögen der Schwefelsäurelösungen auf »Knicke« untersucht. Horstmann.

Die Hydrattheorie der Lösungen. Einige Verbindungen von Alkylaminen und Ammoniak mit Wasser, von S. U. Pickering (*Phil. Mag.* 1893, 141). In Tafeln und Tabellen werden Gefriergewichtsbeobachtungen mitgetheilt bezüglich verschiedener Alkylamine und deren wässrigen Lösungen. Zweck der Arbeit war hauptsächlich die Auffindung von krystallisirten Hydraten, deren Zusammensetzung aus dem Verlauf der Curven erschlossen wurde. Horstmann.

Bestimmung der thermischen Ausdehnung von Flüssigkeiten, von T. E. Thorpe (*Journ. chem. soc.* 1893, 262). Ausführliche Beschreibung der Methode, nach welcher die im folgenden Referat erwähnten dilatometrischen Messungen ausgeführt worden sind. Die Verbesserungen gegen früher bezwecken hauptsächlich, das Dilatometergefäss so klein zu machen, als mit der beanspruchten Genauigkeit verträglich war, und den Stiel zu verkürzen, sodass derselbe nicht mehr aus dem Bade herausragte. Letzteres wurde durch eine an passender Stelle angebrachte Erweiterung erreicht. Horstmann.

Thermische Ausdehnung und specifisches Volumen einiger Paraffine und Paraffinderivate, von T. E. Thorpe und L. M.

Jones (*Journ. chem. soc.* 1893, 273). Die Resultate der mit bekannter Sorgfalt durchgeführten Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die Ausdehnung ist in der Abhandlung in üblicher Weise durch Interpolationsformeln angegeben.

Substanz	Sdp. C°.	Specifisches Gewicht bei 0°	Specifisches Gewicht beim Sdp.	Molecular-Volum beim Sdp.
Pentan	36.3	0.64750	0.61200	117.6
Isopentan	30.4	0.63872	0.60857	118.3
Isohexan	62.0	0.67660	0.61744	139.3
Amylen	36.4	0.68499	0.64759	108.1
Isopren	35.8	0.69120	0.65450	103.9
Trimethylcarbinol	82.2	0.80716	0.71940	102.8
Dimethyläthylcarbinol	101.3	0.82690	0.72480	121.4
Inactiver Amylalkohol	131.4	0.82536	0.71362	129.3
Activer Amylalkohol	128.7	0.83302	0.72111	122.0
Methyläthylketon	80.6	0.82961	0.74422	96.7
Methylpropylketon	101.7	0.82585	0.72568	118.5
Diäthylketon	102.1	0.83350	0.73060	117.7
Propionsäureanhydrid	168.6	1.03360	0.84310	154.2
Methylsulfid	37.5	0.87022	0.82567	75.1
Isobutylenbromid	149.6	1.76750	1.51470	142.6

Die specifischen Volume (Molecularvolume) bei den Siedepunkten zeigten sich in den meisten Fällen beträchtlich abweichend von den nach Kopp's Regeln berechneten Werthen. Sie konnten dagegen mit den von Lossen (*diese Berichte* 22, Ref. 641) aufgestellten Formeln, und ebenso mit dem Sterengesetz H. Schröder's in befriedigende Uebereinstimmung gebracht werden. Horstmann.

Zusammenhang zwischen dem Atomgewicht der betreffenden Metalle und der Grösse der Krystallwinkel isomorpher Reihen. Untersuchung der Kalium-, Rubidium- und Caesium-Salze der monoklinen Reihe von Doppelsulfaten, $R_2M(SO_4)_2, 6H_2O$, von A. E. Tutton (*Journ. chem. soc.* 1893, 337). Verf. hat an allen Doppelsalzen der genannten Reihe, die er in guten Krystallen erhalten konnte, sämmtliche Winkel mit möglichster Genauigkeit gemessen. Alle Messungen wurden mehrfach an Krystallen aus verschiedenen Züchtungen wiederholt, um zufällige Schwankungen thunlichst zu eliminiren. Es ergab sich, dass allgemein die Natur des zweiwerthigen Metalls (Mg, Zn, Cd, Fe, Ni, Co, Mn, Cu) bei gleichem Alkalimetall keinen merkbaren Einfluss auf die Krystallgestalt ausübt, während die Vertauschung des Alkalimetalls nicht nur alle Winkel, sondern auch den ganzen Habitus der Krystalle deutlich verändert. Die Einwirkung steigt mit dem wachsenden Atomgewicht, so dass sich die Kaliumsalze von den Caesiumsalzen

am meisten unterscheiden, während die Rubidiumsalze in der Mitte stehen. Am schärfsten markirt sich der Einfluss in den Axenwinkeln.

Horstmann.

Isolirung zweier vorhergesagter Hydrate der Salpetersäure, von S. U. Pickering (*Journ. chem. soc.* 1893, 436). Die Gefrierpunktskurve in wässrigen Lösungen von Salpetersäure hat zwei Maxima, welche der Zusammensetzung $NO_3H, 3H_2O$ und NO_3H, H_2O entsprechen. Die bei ersterem Maximum ausgeschiedenen Krystalle wurden auch durch Analyse als Trihydrat bestätigt.

Horstmann.

Ueber eine Regel bezüglich der Zahl der gesättigten Lösungen bei Doppelsalzsystemen, von W. Meyerhoffer (*Monatsh. f. Chem.* 14, 165). Theoretische Betrachtungen, die einen Auszug nicht gestatten.

Horstmann.

Ueber die Flüchtigkeit des Mangans, von S. Jordan (*Compt. rend.* 116, 752—753). Verf. sieht durch die Untersuchung von Lorenz und Heusler (*diese Berichte* 26, Ref. 226) seine ältere Angabe (*Compt. rend.* vom 3. Juni 1879) über die Flüchtigkeit des Mangans bestätigt.

Gabriel.

Ueber Nitrokupfer, von P. Sabatier und J. B. Senderens (*Compt. rend.* 116, 756—758). Um Nitrokupfer Cu_2NO_2 (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 717—718) zu bereiten, leitet man über Kupfer, welches im Wasserstoff- oder Kohlenoxydstrome reducirt ist, bei 25—30° Stickstoffdioxyd. Das unter erheblicher Erwärmung sich bildende, braune Nitrokupfer wird durch Wasserstoff bei 180° unter reichlicher Bildung von Ammoniak und Ammoniumnitrit zersetzt, durch Kohlenoxyd in der Hitze zu Kupfer reducirt, durch Schwefligsäure in die krystallisirte Verbindung von Schwefligsäure und Stickstoffdioxyd sowie in Kupfer (neben Oxyd und Sulfat) verwandelt, durch Chlor gegen 200° zu Kupferchlorid und -chlorür verbrannt, durch Ammoniak unter freiwilligem Erglühen zu Wasser, Ammoniaksalzen, Kupfer und Kupferoxydammoniak umgesetzt und durch Schwefelwasserstoff unter Wärmeentwickelung und Bildung von Wasser, Schwefel und hellblauem Kupfersulfür zersetzt. Somit verhält sich das Nitrokupfer wie ein Gemisch von Kupfer und Stickstoffdioxyd.

Gabriel.

Ueber die hygroskopischen Eigenschaften mehrerer Textilstoffe, von Th. Schlösing (Sohn) (*Compt. rend.* 116, 808—812). Die Beziehungen zwischen dem Wassergehalt verschiedener Textilstoffe und der Luftfeuchtigkeit bezw. der Temperatur ist aus der dem Orginal beigegebenen Curventafel zu ersehen.

Gabriel.

Versuch einer allgemeinen synthetischen Methode; Bildung von Nitrokörpern, von Raoul Pictet (*Compt. rend.* 116, 815—817). Nachdem der Verf. gezeigt hat (*diese Berichte* 26, Ref. 1), dass

chemische Reactionen bei genügend niedrigen Temperaturen nicht eintreten, um sich mit zunehmender Temperatur in bestimmter Reihenfolge zu entwickeln, versucht er nunmehr unter Anwendung bestimmter Temperatur gewisse Reactionen auszuführen. Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit der Nitrirung von Naphtalin, Toluol und Phenol. Verf. findet, dass die Nitrirung des Naphtalins unterhalb —60° unter Anwendung des elektrischen Funkens oder gegen —50 bis —55° ohne letzteren viel *j*-Dinitronaphtalin[1]) (neben *α*-Dinitro- und *α*-Nitronaphtalin) ergiebt, während bei gewöhnlicher Temperatur oder um 0° fast nur *α*-Nitronaphtalin entsteht. — Wird Toluol bei —55° nitrirt, so entsteht 5.5mal so viel *p*-Nitrotoluol, als wenn die Nitrirung bei 0° verläuft. — Nitrirt man Phenol bei —67° unter Zuhülfenahme des elektrischen Funkens, so bildet sich 5mal mehr *p*-Nitrophenol als bei —40°. Gabriel.

Ueber Eisenchlorobromid, von C. Lenormand (*Compt. rend.* 116, 820—823). Man erhält $FeCl_2Br$, wenn man 2 g Eisenchlorür mit 10 ccm Brom im Rohr 48 Stunden lang auf 100° erhitzt; dabei sublimirt das Chlorobromid auf die oberen Theile der Rohrwandung in Form von dunkeln, braunrothen, grün schillernden Krystallen, welche an der Luft zerfliessen, sich in den üblichen Mitteln leicht lösen, an der Luft und beim Erhitzen Brom abgeben, sich aber bei Gegenwart von Bromdampf sublimiren lassen. Eine Lösung des Chlorobromids entsteht, wenn man überschüssiges Brom in eine neutrale Lösung von Eisenchlorür eingiesst, das Ganze 8 Tage stehen und dann zur Entfernung des Ueberschusses des Halogens über Natronlauge verweilen lässt. Gabriel.

Beitrag zur Kenntniss des Kobalts, von Ed. Donath (*Monatsh. f. Chem.* 14, 93—108). Wird eine Kobaltsalzlösung mit concentrirter (33—40procentiger) Alkalilauge versetzt, so löst sich die anfangs entstandene Fällung beim Erwärmen im Ueberschuss des Fällungsmittels mit tiefblauer Farbe zum Theil wieder auf. Auch aus kobaltoxydulhaltigem Kobaltschwamm gewinnt man durch Behandlung mit starker Alkalilauge eine tiefblaue Flüssigkeit. Nach Cl. Winkler's Untersuchungen nahm man in dieser blauen Lösung eine als Säure auftretende, höhere Oxydationsstufe des Kobalts an, welche anfangs CoO_5, später CoO_3 formulirt wurde. Verf. zeigt nunmehr, dass diese blaue Lösung nichts anderes ist als eine Lösung von Kobaltoxydul in sehr concentrirter Kalilauge, da sich sowohl bei der jodometrischen Bestimmung (mit Jodkalium und Salzsäure) wie bei der oxydimetrischen Titration (mit Eisenoxydulsalz und Schwefelsäure) disponibler Sauerstoff nicht nachweisen liess. Die von Cl. Winkler benutzte Methode zur Bestim-

[1]) *γ*-Dinitronaphtalin ? Ref.

mung des disponiblen Sauerstoffs, welche auf der Oxydirbarkeit der Schwefligsäure beruht, hat sich im vorliegenden Falle als nicht empfehlenswerth erwiesen. Gabriel.

Ueber den Einfluss der Verdünnung auf die Geschwindigkeit chemischer Reactionen, von W. Omeljansky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892, (1), 647—663). Die Messungen erstrecken sich auf die Geschwindigkeit der Reactionen: 1) von Isobutylalkohol auf Essigsäureanhydrid in Benzollösung, 2) von Triäthylamin auf Aethyljodid in Acetonlösung. Da diese beiden Reactionen zu den Reactionen »zweiter Ordnung« gehören, so stände zu erwarten, dass die Reactionsgeschwindigkeit k der Verdünnung v umgekehrt proportional, mithin das Product kv = const. wäre. Das Product kv nimmt jedoch anfangs rasch ab und erreicht seinen Grenzwert bei der ersten Reaction ($kv = 0.68$) erst bei einer Verdünnung von 1 : 15, bei der zweiten Reaction ($kv = 1.21$) erst bei einer Verdünnung von 1 : 100. Grosser.

Ueber gewisse ternäre Legirungen. VI. Legirungen, welche Aluminium mit Blei oder Wismuth und Zinn oder Silber enthalten, von Alder Wright (*Proc. Roy. Soc.* 52, 11—27). Fortsetzung der Arbeit, deren Plan in *diesen Berichten* 23, Ref. 759 mitgetheilt ist. Schertel.

Die Bedingungen für Bildung und Zersetzung der salpetrigen Säure, von V. H. Veley (*Proc. Roy. Soc.* 52, 27—55; *Chem. News* 66, 175ff.). Die Untersuchung ist im Anschluss an eine frühere Arbeit des Verf.: Die chemischen Vorgänge bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle, *diese Berichte* 24, Ref. 522, ausgeführt. — Reine, von salpetriger Säure freie Salpetersäure zersetzt sich beim Erhitzen und zwar treten in einer Säure, welche im ccm 1.350 g NO_3H enthält, bereits bei 58° merkliche, bei 100° beträchtliche Mengen N_2O_3 auf. Säure mit 1.189 g NO_3H im ccm giebt beträchtliche Mengen N_2O_3 bei 120°, solche mit 1.076 g bei 150°, mit 0.518 g bei 195°; sehr verdünnte bleiben unverändert. — Leitet man Stickoxydgas in Salpetersäure ein, so entsteht eine blaugrüne Flüssigkeit, welche von einigen als blosse Lösung des Gases in der Salpetersäure, von den anderen als salpetrige Säure angesehen wird ($2NO + HNO_3 + H_2O = 3HNO_2$), welche beim Erwärmen wieder zerfällt: $3HNO_2 = 2NO + HNO_3 + H_2O$ (vergl. Montemartini, *diese Berichte* 24, Ref. 300). Sind diese Reactionen wirklich umkehrbar, so muss sich für jede Concentration und Temperatur ein Gleichgewichtszustand einstellen, $\frac{p}{q}$ = Constant, worin p die Masse der Salpetersäure, q diejenige der salpetrigen Säure bedeutet. Das Ergebnis verschiedener Versuchsreihen wird in folgenden Sätzen zusammengefasst: 1. Die Reaction zwischen Stickoxydgas und Salpetersäure ist verschieden je

nach Temperatur und Concentration. In concentrirteren Säuren mit 0,3457 g HNO_3 und mehr im ccm, entsteht zuerst Stickstoffperoxyd und dann Salpetrigsäure, in schwächeren bildet sich letztere sofort. 2. Nur in den schwächeren Säuren mit 30 pCt. HNO_3 und darunter ist die Reaction zwischen Stickoxydgas und Salpetersäure eine umkehrbare. Der mittlere Werth von $\frac{p}{q} = 9$, aber um 3—4 pCt. in jedem Sinne wechselnd je nach den Versuchsbedingungen. 3. In verdünnteren Säuren steigt anfänglich die Menge der gebildeten salpetrigen Säure mit steigender Temperatur, nimmt aber später ab, in stärkeren Säuren nimmt sie gleichförmig ab. 4. Die verhältnissmässige Menge der gebildeten Salpetrigsäure wächst mit Abnahme der Concentration, die absolute Menge dagegen wird geringer. — Um die Zersetzungsgeschwindigkeit der salpetrigen Säure in wässriger Lösung zu bestimmen, wurde das Verhältniss zwischen N_2O_3 und HNO_3 in den Lösungen festgestellt, dieselben einer während des Versuches constanten, bei den verschiedenen Versuchsreihen zwischen 10—31° schwankenden Temperatur ausgesetzt und in gewissen Fristen Proben genommen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit zeigte sich proportional der Masse der vorhandenen salpetrigen Säure. Die Curve, welche die Zersetzung als Function der Masse darstellt, ist eine hyperbolische. Weiterhin ist die Zersetzungsgeschwindigkeit abhängig von dem Verhältniss der Masse der salpetrigen Säure zu derjenigen der Salpetersäure. Die Zersetzungsgleichung ist identisch mit der für die Zersetzung der Ameisensäure zu Kohlensäure und Wasser (Veley, *diese Berichte* 21, Ref. 825) geltenden. — Nach Angabe des Verf. ist die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Permanganat gegen das Ende eine verlangsamte. Deshalb wurde die Lösung mit Permanganat übersättigt, mit Schwefelsäure angesäuert und nachdem sie ½ Stunde in verstöpselter Flasche gestanden, der Ueberschuss an Permanganat jodometrisch bestimmt.

Schertel.

Ueber die Dissociation der Elektrolyte in Lösungen, nachgewiesen durch colorimetrische Bestimmungen, von H. M. Verno (*Chem. News* 66, 104 ff.). An etwa 35 gefärbten Salzen wurde die Veränderung der Farbe im Verhältniss zur Verdünnung colorimetrisch untersucht. Die Ergebnisse waren: 1. Fast bei allen untersuchten Lösungen trat durch Verdünnung eine beträchtliche Verminderung der Farbenintensität ein, welche vermuthlich eine Folge der Dissociation war. Ausnahme dieser Regel bildeten nur einige Chromsalze, welche bei allmählicher Verdünnung keine Minderung der Farbenwirkung zeigten. Im Allgemeinen erfahren Ferrisalze die grösste Verminderung der Farbenintensität, dann die Salze des Kobalts, Urans, Nickels, Kupfers. Die Salze organischer Säuren erfahren durch Verdünnung die grösste Verminderung der Farbe, weni-

ger die Chloride, noch weniger die Nitrate, am wenigsten die Sulfate. 2. Mit Ausnahme der Chromsalze erfahren alle Salze durch Erwärmung eine Verstärkung der Farbe, und zwar Eisensalze die meiste, Kupfersalze die geringste; ferner wird die Farbe der Chloride mehr, diejenige der Nitrate und Sulfate weniger vertieft. Ferner ist hier noch der Grad der Verdünnung von Einfluss, insofern die Sulfate in $\frac{n}{10}$-Lösungen am stärksten, in $\frac{n}{100}$-Lösungen am schwächsten durch Erwärmung beeinflusst werden, während die Chloride in normalen Lösungen am meisten Veränderung zeigen. Schertel.

Ueber die Reactionen der Ferrisalze mit Sulfocyanaten, von von H. M. Vernon (*Chem. News* 66, 177 ff.). Die Bildung gefärbter Lösungen durch Mischung verschiedener Salze war der Vorwurf einer ausgedehnten Arbeit, durch welche Gladstone ermitteln wollte, ob die Menge eines in Lösung gebildeten Salzes von der Masse der in Reaction tretenden Salze abhängig sei (*Philos. Trans.* 1855, 179). Da nach den Ergebnissen der Arbeit die Reaction der Ferrisalze mit den Sulfocyaniden nicht nach dem Gesetze der Massenwirkung zu verlaufen schien, so wurde das Studium derselben von dem Verf. wieder aufgenommen. Entgegen der Annahme Gladstones ergab sich, dass die Lösungen von Ferricyanat ihre Farbe nicht proportional der Verdünnung verändern, sondern in weit höherem Grade, weil sie Dissociation erfahren. Diejenigen Lösungen, welche einen grofsen Ueberschuss an Eisensalz oder Sulfocyanat enthalten, sind die beständigsten, diejenigen, welche gleiche Aequivalente beider Salze enthalten, die wenigst beständigen. Die Menge von Ferrisulfocyanat, welche sich mit einem Ueberschuss von Ferrisalz in Lösung befindet, nimmt durch Verdünnung nach dem Gesetze der Massenwirkung ab; nicht so in Lösungen mit Ueberschuss von Sulfocyanat. Bestimmt man die Farbenreactionen von Ferrichlorid, Nitrat, Sulfat, Tartrat, Citrat und Acetat mit den Lösungen der Sulfocyanate des Kaliums, Ammoniums, Natriums, Lithiums, Calciums und Baryums, so ergiebt sich, dass die Menge des gebildeten Ferrisulfocyanates proportional dem Producte aus zwei Constanten ist, deren eine von der Natur der Säure des Eisensalzes abhängig, während die andere durch die Natur der Basis des Sulfocyanates bedingt ist. Die Färbungsconstanten der Säuren verhalten sich nahezu wie ihre relativen Affinitäten, für die Basen liess sich eine solche Beziehung nicht feststellen. Mischungen von Sulfocyanaten und den Ferrisalzen einbasischer Säuren gewinnen durch Erwärmen eine tiefere Färbung, solche mit den Ferrisalzen mehrbasischer Säuren vermindern ihre Farbenintensität. Schertel.

Ueber die Reactionen der Ferrisalze mit Sulfocyaniden, von J. H. Gladstone (*Chem. News* 67, 1—3). Durch die Abhandlung

werden einige Behauptungen Vernon's (siehe vorstehendes Referat) über Gladstone's Arbeit richtiggestellt. Schertel.

Ueber die Reactionen der Ferrisalze mit Sulfocyaniden, von H. M. Vernon (*Chem. News* 67, 66). Erwiderung auf Gladstone's Bemerkungen. Schertel.

Die Einwirkung von trockenem Schwefeldioxyd auf Sauerstoffsalze, von W. R. Hodgkinson und J. Young (*Chem. News* 66, 199). Werden Nitrate in einer Röhre dem Strome von trockener schwefliger Säure ausgesetzt, so werden meist schon bei gewöhnlicher Temperatur farbige Oxyde des Stickstoffs ausgetrieben und die Sulfate, (Ag_2SO_4, K_2SO_4) gebildet. Aehnlich verhalten sich Kaliumchlorat und Baryumchlorat, aus welchen unter 60° Unterchlorsäure ausgetrieben wird. Bei etwas höherer Temperatur erfolgte ein Aufblitzen in der Röhre und weisse Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid wurden bemerkbar, gemischt mit Chlor. Spuren von Feuchtigkeit begünstigen die energischere Bildung von Schwefelsäure. Aus Chromaten und Permanganaten wurden die Sulfate der alkalischen Basen, sowie von Chrom und Mangan erhalten. Schertel.

Das Fortschreiten der Explosion in Gasen, von H. B. Dixon (*Chem. News* 67, 39). Eine Reihe von Schlüssen, welche aus den Beobachtungen über das Fortschreiten der Explosionswelle in Gasgemischen abgeleitet sind, wird mitgeteilt. Dieselben sind in einem Auszuge nicht wiederzugeben. Schertel.

Die Constitution der magnetischen Oxyde, von St. H. Emmens (*Chem. News* 67, 42). Mit Annahme des vierwerthigen Eisenatoms bezeichnet der Verf. die Constitution des Magneteisensteines durch die Formel

$$\begin{matrix} O & & & & O \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & Fe : Fe : Fe & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ O & & & & O \end{matrix}$$

, welche die stark magnetischen Eigenschaften der Verbindung zur Anschauung bringen soll, deren die angeblichen Componenten FeO und Fe_2O_3 entbehren. Ferner soll diese Formel, weil der Polymerisation fähig, die von Moissan zuerst beobachtete Existenz zweier Modificationen des Magneteisens erklären (schwerlich aber die Bildung des magnetischen Oxydhydrates auf nassem Wege). Schertel.

Ueber das wahrscheinliche Spectrum des Schwefels, von J. Sweetman James (*Chem. News* 67, 40). Auf einigen Photographieen des Wasserstoffspectrums fanden sich Gruppen von Linien, die dem Wasserstoff fremd sind und in ihrer ganzen Anordnung eine grosse Analogie zur Gruppe B des Sonnenspectrums, welches dem Sauerstoffe angehört, zeigten. Verf. vermuthet deshalb, dass sie das Spectrum des Schwefels darstellen. Schertel.

Kryoskopische Untersuchungen von Caramel, von A. Sabanejew und J. Antuschewitsch (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1], 23—31). Durch Erhitzen von Rohrzucker auf 190—200° im Luftbade dargestelltes Caramel wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure schwach angesäuert, tagelang der Dialyse unterworfen und die Lösung zuletzt in luftverdünntem Raume verdunstet. Die Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen des dialysirten Caramels ergaben z. B. die folgenden Daten (vergl. Ref. 385):

P.	C.	M.
4.164	0.03	2621
28.189	0.20	2680
8.275	0.057	2753

Sodann wurde auch mehrfach durch Alkohol aus wässeriger Lösung gefälltes Caramel kryoskopisch untersucht. Als Schlussfolgerung ihrer Untersuchung führen S. und A. an, dass dialysirtes Caramel, sowie auch durch Alkohol gefälltes kein Kohlenwasserstoff ist. Bei der Bildung desselben aus Zucker entweicht Kohlensäure und die Zusammensetzung lässt sich annähernd durch die Formel $C_{125}H_{188}O_{80}$ ausdrücken, für welche ausser den kryoskopischen Daten die Analysen des Caramels selbst, sowie seines Baryumsalzes und die folgende Bildungsgleichung sprechen:

$$11(C_{12}H_{22}O_{11}) - 7CO_2 - 27H_2O = C_{125}H_{188}O_{80}.$$

Beim Erwärmen und Einwirken des Lichtes erleiden die Caramellösungen eine Aenderung, bei welcher die Depression zunimmt. Es tritt ein Hydratations-Process ein, wobei Substanzen mit geringerem Moleculargewicht entstehen. Die dialysirten Caramel-Lösungen unterliegen einem besonderen Gährungsprocesse, der der Schleimsäuregährung analog ist. Hierbei sinkt die Depression, indem, infolge eines Dehydratationsprocesses, Producte mit viel geringerem Moleculargewicht entstehen. Das Caramelen von Gélis ist dialysirtes Caramel, dessen Lösungen durch Erwärmen eine Aenderung erlitten haben. Graham's Caramel, das zweimal langsamer als Eiweiss diffundirt, ist das Product einer besonderen Gährung von dialysirtem Caramel. Jawein.

Ueber die Bedingungen der Bildung übersättigter Lösungen, von A. Potilitzin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1], 73—75). Bereits früher (*diese Berichte* 22, Ref. 531) hatte Verf. darauf hingewiesen, dass übersättigte Lösungen von solchen Körpern gebildet werden, welche unter den Versuchsbedingungen in verschiedenen Modificationen oder Hydraten auftreten können. Strontiumchlorat z. B., das leicht übersättigte Lösungen giebt, erscheint auch in mehreren Hydraten (*diese Berichte* 22, Ref. 833). Umgekehrt dürfen aber auch Körper, denen die Fähigkeit zur Bildung übersättigter Lösungen

abgeht, keine besonderen Modificationen oder verschiedene Verbindungen mit Wasser bilden. Solche Körper sind nach den Untersuchungen des Verf. die bromsauren Salze des Calciums, Strontiums und Baryums. Baryumbromat, $Ba(BrO_3)_2 . H_2O$, verliert sein Hydratwasser vollständig bei 170° (nach Rammelsberg bei 200°), Strontiumbromat, $Sr(BrO_3)_2 . H_2O$, bei 120° und Calciumbromat, $Ca(BrO_3)_2 . H_2O$, bei 180°. An der Luft sind alle drei Salze beständig und verwittern weder über Schwefelsäure, noch im Vacuum (wie Rammelsberg angiebt). Selbst nach tagelangem Stehen über Phosphorsäureanhydrid war der Gewichtsverlust der Salze ein ganz unbedeutender. Aus dem Verhalten dieser Bromate zieht Verf. den allgemeinen Schluss, dass übersättigte Lösungen nur solche wasserhaltige Salze bilden können, die in trockner Luft bei Zimmertemperatur eine bedeutende Dissociationsspannung besitzen. Wasserhaltige Salze, die an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur und in der Leere nicht verwittern, können auch bei derselben Temperatur keine übersättigten Lösungen bilden.

Jawein.

Zur Frage über die Structur der Nitroverbindungen und der Stickstoffoxyde, von A. Potilitzin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1], 75—79). Die aromatischen Nitroverbindungen werden bekanntlich als Derivate der Salpetersäure und des fünfwerthigen Stickstoffs mit der Gruppe $N^V O_2$ betrachtet. Nach Verf. müssen nun die Nitroverbindungen der Fettreihe als Derivate der salpetrigen Säure und des dreiwerthigen Stickstoffs mit dem Reste NO_2 von der Structur $N{<}^{O}_{O}$ angesehen werden. Die Nitrole und Nitrolsäuren erscheinen dann als Derivate der untersalpetrigen Säure, die gleichfalls den dreiwerthigen Stickstoff, aber mit dem Reste N : O enthalten.

Jawein.

Ueber die beiden Modificationen des Jodmonochlorids, von S. Tanatar (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1], 97—101). Nach Stortenbekers Angaben (*diese Berichte* 22, Ref. 127) erhielt Verf. beide Modificationen und bestätigte dabei die äusserst schwierige Darstellung der Modification βClJ, die in Gegenwart sogar einer Spur von Jodtrichlorid niemals auftritt. Es muss daher das Kochen so lange fortgesetzt werden, bis die Dämpfe des Trichlorids vollständig von dem Monochlorid verdrängt sind; darauf wird zugeschmolzen. *In einem zugeschmolzenen Rohre ist das β-Jodmonochlorid sehr* beständig und lässt sich darin nur durch Abkühlen auf —15 bis —20° in die Modification αClJ überführen. Wird aber letztere bei 40° geschmolzen und nur auf —10° abgekühlt, so erscheinen wieder die Krystalle von βClJ. Die Umwandlungswärme von βClJ in αClJ beträgt 0.273 Cal. Im geschmolzenen Zustande beträgt die Umwandlungswärme sowohl der α-, als auch der β-Modification in das

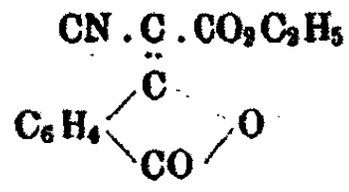
krystallinische αClJ im Mittel 2.319 resp. 2.322 Cal. Es existirt also im flüssigen Zustande nur ein einziges Jodmonochlorid (*diese Berichte* 25, Ref. 846). Das specifische Gewicht des flüssigen Jodchlorids, sowohl des αClJ, als auch des βClJ ist 3.2856 bei 16° und 3.2402 bei 34°. Beide Modificationen absorbiren begierig trockenes Aethylen, geben aber ganz dieselben Reactionsproducte. Jawein.

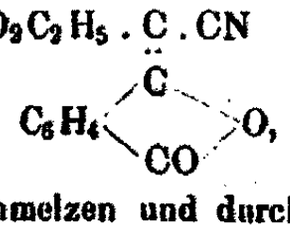
Organische Chemie.

Elektrolytische Synthese zweibasischer Säuren [II. Abhdlg.], von Alex. Crum Brown und James Walker (*Lieb. Ann.* 274, 41—71; siehe auch *diese Berichte* 26, Ref. 95). Verf. haben in ihrer ersten Abhandlung (*diese Berichte* 24, Ref. 36) gezeigt, dass man bei der Elektrolyse der Aethylkaliumsalze normaler zweibasischer Säuren als Hauptproduct Diäthylester normaler Säuren derselben homologen Reihe nach der Gleichung: $2\,C_2H_5CO_2.(CH_2)_xCOO = C_2H_5.CO_2(CH_2)_{2x}CO_2R + 2CO_2$ (z. B. Bernsteinsäureester aus dem Aethylkaliummalonat) erhält. Es ist ihnen jetzt gelungen, auf demselben Wege zu den Estern der symmetrischen alkylsubstituirten Bernsteinsäuren zu gelangen. So haben sie schliesslich erhalten 1. aus Aethylkaliummethylmalonat, $C_2H_5.CO_2.CH(CH_3).CO_2K$, die Para- und Anti-*s*-dimethylbernsteinsäuren mit dem Schmp. 193° resp. 120—121° und der elektrolytischen Dissociationsconstante $K = 0.0208$ bezw. 0.0138; 2. aus dem Aethylkaliumsalz der Aethylmalonsäure die Para- und Anti-*s*-diäthylbernsteinsäuren mit dem Schmp. 192° resp. 130° und $K = 0.0235$ bezw. 0.0347; 3. aus dem Aethylkaliumsalz der Dimethylmalonsäure die Tetramethylbernsteinsäure mit dem Schmp. 195° (u. Zerf.) und $K = 0.0311$. Dagegen bildete sich bei der Elektrolyse des Aethylkaliumsalzes der Diäthylmalonsäure statt des erwarteten Aethylesters der Tetraäthylbernsteinsäure, $C_{16}H_{30}O_4$, eine Verbindung, $C_{14}H_{26}O_4$, (Sdp. 170° bei 12 mm Druck, $d^{13.5}_{4^0} = 1.0082$, schwach ätherisch riechend, wasserunlöslich), welche durch Bromwasserstoffsäure bei 110° zerlegt wurde, nach der Gleichung $C_{14}H_{26}O_4 + HBr = H_2O + C_2H_5Br + C_{12}H_{20}O_3$; letzterer Körper riecht in der Wärme campherähnlich, schmilzt bei 84.5°, krystallisirt aus Benzol und Ligroïn in monosymmetrischen Prismen und scheint ein Furfuranderivat, $\begin{matrix} C_2H_5.C & C.C_2H_5 \\ C_2H_5O.\ddot{C}.O & \ddot{C}.OC_2H_5 \end{matrix}$, zu sein.

Nebenreactionen. Ausser dem erwähnten synthetischen Vorgang sind, wie in der I. Abhandlung (s. l. c.) dargelegt ist, noch andere Reactionen möglich; so bilden sich in fast allen Fällen ungesättigte Ester nach der Gleichung: $2\,C_2H_5CO_2 . CR^{II} . CH_2 . CH_2 . COO- = C_2H_5 . CR^{II} . CH : CH_2 + C_2H_5CO_2 . CR^{II} . CH_2 . CH_2 . CO_2H + CO_2$ (welche der früher gegebenen Gleichung: $2\,C_2H_5 . COO- = C_2H_4 + CO_2 + C_2H_5COOH$ entspricht. So wurde Methylacrylsäure vom Schmp. 14° aus dem Aetherkaliumsalz der Dimethylmalonsäure, ferner Aethylcrotonsäure vom Schmp. 40—41° aus dem Salz der Diäthylmalonsäure gewonnen; aus dem Aetherkaliumsalz der Sebacinsäure entstand ausser Dekahexandicarbonester (vergl. l. c.) der Ester einer ungesättigten Säure, $C_9H_{16}O_2$, (Oel) und merkwürdiger Weise auch Sebacinsäurediäthylester. Versuche über die Grenzen der Anwendbarkeit der Elektrosynthese ergaben, dass aus den Esterkaliumsalzen der ungesättigten Dicarbonsäuren (Fumar-, Maleïn-, Citraconsäure) und aus zweibasischen aromatischen Säuren (Phtalsäure, Benzylmalonsäure) synthetische Producte nicht entstehen, dass vielmehr an der Anode fast völlige Oxydation eintritt; ebenso verhalten sich die Estersalze der Oxalsäure, insofern das Anion des Aethylkaliumoxalats zu Kohlensäure, Wasser und Aethylen oxydirt wird und bei der Elektrolyse des Methylkaliumoxalats fast reine Kohlensäure von der Anode entweicht. Gabriel.

Ueber die Isomerie der Amidobenzoësäuren, von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* 116, 758—760). Verf. hat die Löslichkeit der 3 Amidobenzoësäuren, besonders der *m*-Säure, in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. (Vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 233 u. 284.) Gabriel.

Ueber Phtalylcyanessigester, von P. Th. Muller (*Compt. rend.* 116, 760—763). Der aus Natriumcyanessigester und Phtalylchlorid erhältliche Phtalylcyanessigester vom Schmp. ca. 175° (*diese Berichte* 24, Ref. 558) hat sich als ein Gemisch zweier anscheinend stereoisomerer Verbindungen,  und



erwiesen, welche bei 140—141° resp. 190—192° schmelzen und durch fractionirte Krystallisation aus Benzol-Chloroform, in welchem sich der niedriger schmelzende leichter löst, von einander getrennt werden können. Aus beiden erhält man mit denselben Reagentien dieselben Producte und zwar sind die letzteren entweder symmetrisch oder asymmetrisch constituirt. So wird durch

Ammoniak Phtalamid, $C_6H_4(CONH_2)_2$, und durch Phenylhydrazin das Dihydrazon, $C_6H_4<\begin{matrix}C(N_2HC_6H_5)\\C(N_2HC_6H_5)\end{matrix}>C<\begin{matrix}CN\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$, (Schmp. 149°) gewonnen, während die folgenden Umsetzungen zu asymmetrischen Körpern führen: durch wochenlanges Stehenlassen mit Sodalösung verwandelt sich der genannte Ester in das Salz der Benzoylcyanessigester-*o*-carbonsäure, $CO_2H.C_6H_4.CO.CH(CN)CO_2C_2H_5$, vom Schmp. 121—122°, welche durch Kochen mit Wasser in Phtalsäure und Cyanessigester zerfällt. Neutrale Ester der genannten Säure, d. h. $CO_2R.C_6H_4.CO.CH(CN)CO_2C_2H_5$ werden erhalten, wenn man den Phtalylcyanessigester (1 Mol.) mit einer Lösung von Natrium (1 Atom) in dem betr. Alkohol (R. OH) versetzt, filtrirt, den Alkohol im Vacuum verjagt und die Lösung des verbliebenen Natriumsalzes mit Essigsäure fällt: auf diese Weise wurden mittels Methyl- resp. Propyl- resp. Benzylalkohol Ester vom Schmp. 64—65° bezw. 69—70° bezw. 74° gewonnen, während der mittels Aethylalkohol gewonnene Ester zähflüssig war; letzterer (und ebenso der Methylester) wird durch Kochen mit viel Wasser in Cyanacetophenon-*o*-carbonsäure, $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CN$, (Kryställchen vom Schmp. 136—138°) und Kohlensäure etc. gespalten. Gabriel.

Ueber die Stereochemie der Aepfelsäurederivate und über die Veränderung des Drehungsvermögens der Flüssigkeiten, von A. Colson (*Compt. rend.* 116, 818—820). Aus Derivaten der Aepfelsäure erhält man leicht Verbindungen, welche der Regel des Gesetzes der Asymmetrie (*diese Berichte* 28, Ref. 383—384) nicht folgen. So entsteht aus dem Acetyläpfelsäureanhydrid (s. u.) und Wasser die Acetyläpfelsäure, $C_6H_8O_6$, vom Schmp. 139°, welche $[\alpha] = -10°$ bis $-11°$ zeigt, während sie nach obiger Regel im Gegensatz zu Aepfelsäure rechts drehen sollte. Auch die Salze der acetylirten Säure drehen links und zwar scheint die Drehung unabhängig von der Natur der Base zu sein. Das Acetyläpfelsäureanhydrid, $C_6H_6O_5$, aus Linksäpfelsäure und Acetylchlorid, ein perlmutterglänzender, weisser Körper vom Schmp. 59° zeigt in 5 mm langer Schicht bei 60° die Drehung $-1°\,40'$, dagegen im überschmolzenen Zustande bei 25° nur $-1°\,15'$, dreht also im Gegensatz zum Acetylweinsäureanhydrid in demselben Sinne, wie die zugehörige Säure, obwohl doch Aepfelsäure- und Weinsäureverbindungen einander nahe stehen. — Dass das Acetyläpfelsäureanhydrid, ein offenbar genau charakterisirter Körper, seine Drehung unter dem Einfluss geringfügiger Temperaturschwankung erheblich ändert, betont Verf. gegenüber den Aeusserungen Aignan's (*diese Berichte* 26, Ref. 306), denen zufolge die früheren Angaben Colson's (*diese Berichte* 26, Ref. 182) sich auf Gemische oder polymerisirte Producte beziehen sollten. Gabriel.

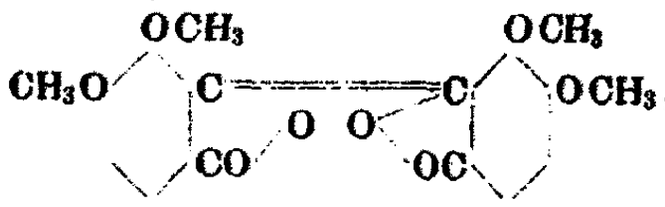
Ueber eine neue Isochinolinsynthese, von C. Pomeranz (*Monatsh. f. Chem.* 14, 116—119). Benzaldehyd und Amidoacetal vereinigen sich unter Selbsterhitzung zu Benzylidenamidoacetal[1]; entfernt man nun aus dem Reactionsproduct das Wasser durch Pottasche und erwärmt die Masse mit 3—4 Th. concentrirter Schwefelsäure ½ Stunde lang auf 100—120°, so entsteht neben Aethylen, Schwefeldioxyd, Harz und Benzaldehyd unter Ringschliessung das gewünschte Isochinolin: $C_6H_4<^{CH:N.C_2H_3(OC_2H_5)_2}_{H} = C_6H_4<^{CH:N}_{CH:CH}$ $+ 2\,C_2H_5OH$.

Gabriel.

Ueber das dimoleculare Propionylcyanid und über die daraus dargestellte Aethyltartronsäure, von K. Brunner (*Monatsh. f. Chem.* 14, 120—130). In ähnlicher Weise, wie Isoäpfelsäure. $CH_3 . C(OH)(CO_2H)_2$, aus dem Diacetyldicyanid (*diese Berichte* 26, Ref. 7) konnte Aethyltartronsäure, $C_2H_5C(OH)(CO_2H)_2$, aus dem dimolecularen Propionylcyanid erhalten werden. Letzteres wurde analog der Acetylverbindung (l. c.) aus Propionsäureanhydrid (in Aether) und Cyankalium hergestellt; es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in oxalsäureähnlichen Krystallen vom Schmp. 58°, siedet fast unzersetzt bei 227—228° [740 mm], ist fast unlöslich in kaltem Wasser und wahrscheinlich mit dem dimolecularen, flüssigen Propionylcyanid von Claisen und Moritz (*diese Berichte* 18, 2121) identisch. Es setzt sich mit Phenylhydrazin zu Propionylphenylhydrazin (Schmp. 155°) und Blausäure um und liefert, nach 24stündigem Stehen mit rauchender und darauf folgendem Kochen mit verdünnter Salzsäure Aethyltartronsäure und zwar 76 pCt., während die Gleichung $(C_4H_5NO)_2 + 5H_2O = 2NH_3 + C_2H_5CO_2H + C_5H_8O_5$ 89 pCt. fordert. Die Säure krystallisirt triklin (Messungen s. Orig.) mit 1 Mol. Krystallwasser, schmilzt lufttrocken bei 64—70°, wird bei 60° wasserfrei und schmilzt dann bei 115—116° unter Gasentwicklung (nach Guthzeit bei 98°), giebt die krystallisirten Salze $C_5H_6O_5Ba + 2H_2O$ und $C_5H_6O_5Ag_2$ und zerfällt durch Hitze in Kohlensäure und α-Oxybuttersäure.

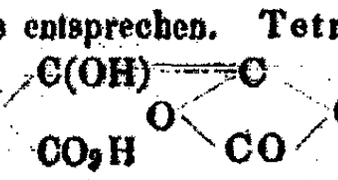
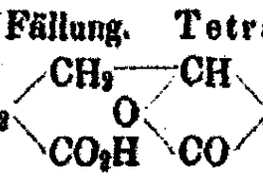
Gabriel.

Zur Kenntniss des Tetramethoxyldiphtalyls, von R. Loewy (*Monatsh. f. Chem.* 14, 131—145). Verf. hat im Anschluss an die Untersuchung von Goldschmidt und Egger (*diese Berichte* 24, Ref. 819) eine Reihe von Derivaten des Tetramethoxyldiphtalyls,



dargestellt, welche bereits

[1]) Vergl. a. E. Fischer, diese Berichte 26, 467 und 764.

bekannten Derivaten des Diphtalyls entsprechen. **Tetramethoxyldiphtalyllactonsäure**, $C_8H_4O_2$  $C_8H_4O_2$, hellgelbe Krystalle, schmilzt, langsam erhitzt, bei 284—292° unter Zersetzung, schnell erhitzt, erheblich niedriger; das Salz, $C_{40}H_{34}O_{18}Cu$ ist eine grünlichblaue Fällung. **Tetramethoxylhydrodiphtalyllactonsäure**, $C_8H_4O_2$  $C_8H_4O_2$, wird aus dem Tetramethoxyldiphtalyl durch Zink und Kalilauge gewonnen, krystallisirt aus verdünntem Alkohol, schmilzt bei 186—187° und wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor zu **Tetroxydibenzyldicarbonsäure**, $[(OH)_2.C_6H_2(CO_2H)CH_2.]_2$, einem gelben krystallinischen Körper, reducirt, welcher noch nicht bei 300° schmilzt, sich jedoch schon früher schwärzt und das krystallinische Salz $C_{16}H_{12}O_8Ba + H_2O$ liefert. **Tetramethoxyldiphtalyldibromid**, $C_{20}H_{16}O_8Br_2$, citronengelbe Nädelchen, entsteht aus Brom und dem in Chloroform suspendirten Tetramethoxyldiphtalyl, beginnt bei 100° zu zerfallen, dunkelt bei 180°, erweicht bei 245° und ist bei 260° geschmolzen. **Tetramethoxyldiphtalylimid**, $C_{20}H_{17}NO_7$ entsteht, wenn man Tetramethoxyldiphtalyllactonsäure mit Ammoniak im Rohr auf 100° erhitzt, ist citronengelb, krystallinisch, wird über 300° braun und ist bei 310° ganz dunkel aber noch nicht geschmolzen. Gabriel.

Ueber einige Derivate des Isochinolins, von P. Fortner (*Monatsh. f. Chem.* 14, 146—164). 10 g Isochinolin werden in ein Gemisch von 60 g rauchender Salpetersäure und 100 g Vitriolöl allmählich eingetragen, gelinde erwärmt, bis eine Probe auf Zusatz von Kali nur noch schwach nach Isochinolin riecht, dann mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und unter Kühlung höchst concentrirte Kalilauge zugesetzt; dabei fällt **Nitroisochinolin** in Flocken aus, neben Kaliumsulfat, welches man durch Wasserzusatz wieder in Lösung bringt. Die Nitrobase krystallisirt aus kochendem Wasser beim Erkalten in feinen, schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 110° mit 1 Mol. Krystallwasser, liefert die **Salze**: $C_9H_6N_2O_2.HCl$ in gelblichen Tafeln vom Schmp. 240° (monoklin; s. Messungen), $(C_9H_6N_2O_2)_2H_2PtCl_6$ in gelben Prismen (über 300° zerfallend), $(C_9H_6N_2O_2)_2Cr_2O_7$ in röthlich gelben Nädelchen (schon bei 100° zerfallend), $C_9H_6N_2O_2.C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ in Blättchen vom Schmp. 220°, $C_9H_6N_2O_2.CH_3J$ in rothen Prismen vom Schmp. 195° (vgl. Decker, *diese Berichte* 26, Ref. 270), $C_9H_6N_2O_2.C_2H_5Br$ in Nadeln vom Schmp. 219—220°, und $C_9H_6N_2O_2.C_6H_5CH_2Cl$ in Tafeln vom Schmp. 205°. Durch Chamäleon wird in neutraler Lösung Nitroisochinolin zu *v*-Nitrophtalsäure vom Schmp. 216° oxydirt, enthält also

die Nitrogruppe am Benzolring in Stellung 1 oder 4. Durch Bromirung des Nitroisochinolins bei 100° im Rohre wird Bromnitroisochinolin vom Schmp. 173° erhalten, welches mit dem aus Bromisochinolin dargestellten Product (*diese Berichte* 24, Ref. 353) identisch ist. — Durch Reduction des Nitroisochinolins mit Zinnchlorür und Salzsäure wurde Amidoisochinolin bereitet und als Chlorhydrat, $C_9H_8N_2 . 2HCl$ (Nädelchen, bei 200° sich schwärzend), und Platinsalz, $(C_9H_8N_2)_2H_2PtCl_6$, analysirt (vgl. hierzu Claus und Hoffmann, *diese Berichte* 26, Ref. 275; Referent). — Durch Einwirkung von Unterchlorigsäure auf Isochinolin in borsaurer Lösung (vgl. *diese Berichte* 18, 3295; 19, 489 und 53) bildet sich ein Chloroxyisochinolin, C_9H_6NOCl, welches aus Benzol in Nädelchen vom Schmp. 238° anschiesst und aus seiner Lösung in Kalilauge durch Kohlensäure gefällt wird. Gabriel.

Ueber die Bildung der Dihydrochinazoline und einen neuen Fall von intramolecularer Umlagerung, von O. Widman (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 343—366). Die Untersuchung von Derivaten des *o*-Nitrobenzylanilins, -*p*-toluidins und -*p*-bromanilins hat zu dem von den Ergebnissen früherer Untersuchungen anderer Chemiker (vgl. *diese Berichte* 24, 3049) abweichenden Resultat geführt, dass eine Verschiedenheit zwischen Phenyl- und *p*-Tolylreihe gar nicht besteht, dass vielmehr die Nitroverbindungen je nach den Reactionsbedingungen zu Amidoderivaten reducirt bezw. in Anhydrobasen übergeführt werden. *o*-Nitrobenzylacetanilid wird von Zink und Salzsäure oder Zink und Essigsäure in der Kälte zu *o*-Amidobenzylacetanilid, Schmp. 81°, reducirt, welches beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure in Methylphenyldihydrochinazolin übergeht. Das aus *o*-Nitrobenzyl-*p*-Bromanilin, Schmp. 85°, hergestellte *o*-Nitrobenzylacet-*p*-Bromanilid, Schmp. 137°, wird in der Kälte zu *o*-Amidobenzylacet-*p*-Bromanilin, Schmp. 106°, reducirt, welches letztere von kochender, alkoholischer Salzsäure in Methyl-*p*-Bromphenyldihydrochinazolin, eine Base von schwankendem Schmelzpunkt, übergeführt wird. *o*-Nitrobenzylacet-*p*-toluid wird unter denselben Bedingungen in *o*-Amidobenzylacet-*p*-toluid, bezw. in Methyl-*p*-tolyldihydrochinazolin, Schmp. 105°, umgewandelt. Bei der Reduction der Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure in der Wärme entstehen in secundärer Reaction aus den zunächst gebildeten Amidoderivaten drei verschiedene Producte: einmal wird die Acetylgruppe abgespalten, unter veränderten Versuchsbedingungen tritt sie in die andere Amidgruppe, unter wieder anderen Bedingungen entstehen die Dihydrochinazoline. Durch Umlagerung entsteht also aus dem *o*-Amidobenzylacet-*p*-toluid das *o*-Acetamidobenzyl-*p*-toluidin, Schmp. 141°; aus dem *o*-Amidobenzylacetanilid das *o*-Acetamidobenzylanilin, Schmp. 125°; aus dem *o*-Amidobenzylacet-*p*-Bromanilid

das *o*-Acetamidobenzyl-*p*-Bromanilin, Schmp. 148°, und zwar in allen Fällen durch mehrtägige Einwirkung von Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Von den drei zuletzt genannten Körpern sind die Nitrosoverbindungen dargestellt worden. Während Acetamidobenzylanilid und -toluid und *o*-Amidobenzylacetamid und -methylamid bei der Destillation Dihydrochinazoline liefern, erhält man aus *o*-Amidobenzylacetanilid und -*p*-toluid nur Acetanilid und Acet-*p*-toluid neben unbekannt gebliebenen anderen Zersetzungsproducten. Schotten.

Mittheilungen über die Anilide, Methylanilide und Aethylanilide der Benzol- und *p*-Toluolsulfonsäure, über Phenyl- und *p*-Tolylsulfonoxysulfobenzid, von R. Otto (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 367—374). Das Phenylsulfonanilid krystallisirt in Pyramiden des tetragonalen Systems; bei der Behandlung mit Phenylsulfonchlorid und Kalilauge nimmt es ein neues Säureradical nicht auf, entsprechend der Hinsberg'schen Regel (*diese Berichte* 23, 2962). Das *p*-Tolylsulfonanilid bildet prismatische Krystalle des asymmetrischen Systems; das Phenylsulfonmethylanilid, Schmp. 79—80°, bildet kurze Säulen des monosymmetrischen Systems; das Phenylsulfonäthylanilid wurde nur in öliger Form erhalten; das *p*-Tolylsulfonmethylanilid, Schmp. 94—95°, bildet tafelförmige Krystalle des monosymmetrischen Systems; das *p*-Tolylsulfonäthylanilid, Schmp. 87—88°, rhombische Säulen. Phenylsulfonoxysulfobenzid, aus Oxysulfobenzid durch Behandlung mit Benzolsulfonchlorid und Alkali dargestellt, erschien in nicht bestimmbaren Krystallen, Schmp. 131—132°; das auf analogem Wege dargestellte *p*-Tolylsulfonoxysulfobenzid ebenso, Schmp. 171—172°. — Die krystallographischen Bestimmungen wurden von Brugnatelli ausgeführt. Schotten.

Ueber die Condensation von Estern und Nitrilen mittels Natriumäthylats, von H. Fleischhauer (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 375—393). Versetzt man eine absolut-ätherische Lösung von Oxalester und Acetonitril mit Natriumäthylat, so scheidet sich der Natriumcyanbrenztraubensäureester aus. In wässriger Lösung setzt er sich mit salzsaurem Hydroxylamin unter Bildung des bei 104° schmelzenden Oxims, $CN.CH_2.C(NOH).COOC_2H_5$, um; mit salzsaurem Phenylhydrazin unter Bildung des bei 102° schmelzenden Hydrazons. Während das Oxim von Acetanhydrid in die bei 146° schmelzende Acetylverbindung übergeführt wird, erleidet das Hydrazon eine Umwandlung zu einem bei 128° schmelzenden Isomeren. Mit Diazobenzolchlorid setzt sich der Natriumcyanbrenztraubensäureester zu Benzolazocyanbrenztraubensäureester, Schmp. 149°, um. Die Versuche, das Propylcyanid, Isoamylcyanid und den Cyanessigester mit Oxalester zu condensiren, ergaben nur negative Resultate; die Condensation von Benzylcyanid mit Oxalester s. E. Erlenmeyer, *diese Berichte* 22, 1483. Auf Bernsteinsäureester wirken Acetonitril

und Benzylcyanid nicht, bezw. so gut wie nicht ein. Aus Oxalester und Diacetonitril bildet sich Aethoxalyldiacetonitril, $CH_3 . C(N . CO . CO_2C_2H_5) . CH_2 . CN$, Schmp. 93°, welches von alkoholischem Ammoniak in das entsprechende Amid umgewandelt wird. Schotten.

Ueber einige Orthonitrobenzylverbindungen, von C. Beck (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 397—400). Verf. hat bei der Herstellung von *o*-Nitrobenzylphtalimid aus *o*-Nitrobenzylchlorid und Phtalimidkalium mit gutem Erfolg wasserfreien Alkohol als Verdünnungsmittel angewendet. *o*-Nitrobenzylsuccinimid, Schmp. 130°, wurde durch Digestion äquivalenter Mengen Natronhydrat, Succinimid und *o*-Nitrobenzylchlorid mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler hergestellt. Das *o*-Nitrobenzylamin wird zweckmässig aus dem *o*-Nitrobenzylphtalimid durch sechsstündiges Kochen mit Schwefelsäure von 50° Bé. am Rückflusskühler hergestellt. Das neutrale Sulfat ist in Alkohol schwer, das saure in Alkohol und in Wasser leicht löslich. Das Amin wird durch Erwärmen der schwefelsauren Lösung mit Nitrit auf dem Wasserbad nahezu quantitativ in den Alkohol übergeführt. Noch einfacher ist aber die Herstellung des Alkohols durch Kochen des Chlorids mit Wasser und Calciumcarbonat (vergl. *diese Berichte* 25, 2445.) Schotten.

Ueber Methyl-*o*-Amidobenzoesäure [vorl. Mittheil.], von G. Fortmann (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 400). Die schon durch Einwirkung von Ammoniak auf *o*-Nitrosomethylamidobenzoësäureester gewonnene Säure wird mit Vortheil nach dem von Griess für die Darstellung von Methyl-*m*-amidobenzoësäure angegebenen Verfahren hergestellt. Sie schmilzt bei 179°, beginnt aber schon bei 170° weich zu werden. Das in Wasser ziemlich schwer lösliche Chlorhydrat wird von Natriumnitrit in die aus Benzol in kleinen Prismen krystallisirende, in Alkohol leicht, in Ligroïn nicht lösliche, bei 128° schmelzende Methylnitroso-*o*-Amidobenzoësäure übergeführt. Acetanhydrid verwandelt die Methylamidobenzoësäure in Acetyl-*o*-Amidobenzoësäure, ein bei 192° schmelzendes Krystallpulver. Schotten.

Ueber die Constitution der Rhodamine und Eosine, von A. Bernthsen (*Chem. Ztg.* 16, 1956). Gegenüber der Auffassung der Constitution der Rhodamine und Anisoline durch Monnet (*diese Berichte* 25, Ref. 866) wird betont, dass Monnet's vermeintliche Alkalisalze der Rhodamine nichts anderes als die Farbbasen selbst seien. Da die Farbstoffe aus den Rhodaminsalzen auch durch Einwirkung lediglich ätherificirender Agentien, wie durch Behandlung mit Alkohol und Salzsäuregas in der Kälte, entstehen und Estercharakter besitzen (leichte Verseifbarkeit durch Alkalien), so kommt ihnen folgende Constitutionsformel zu: $C_2H_5O . CO . C_6H_4 . C\begin{cases} C_6H_3 - NR_2 \\ \quad\quad\quad\quad O \\ C_6H_3 = NR_2Cl \end{cases}$. Das durch

Condensation von Methylenchlorid oder Formaldehyd mit Dialkyl-*m*-amidophenol entstehende Formorhodamin oder Pyronin erhält die Formel $CH\begin{cases}C_6H_3-NR_2\\ \quad O\\ C_6H_3=NR_2Cl\end{cases}$; aus diesen leiten sich die übrigen Rhodamine durch Austausch des Methanwasserstoffes gegen andere Radicale ab. Im eigentlichen Rhodamin tritt an die Stelle des Wasserstoffes der Benzoësäurerest $-C_6H_4.COOH$ mit einer freien Carboxylgruppe, welche in der erwähnten Weise ätherificirbar ist, während die Formorhodamine solcher Esterbildung unfähig sind. Dass diese Carboxylgruppe so wenig in Erscheinung tritt, wird durch intramoleculare Salzbildung zwischen ihr und der NR_2-Gruppe erklärt. Eine analoge Constitution wie für die Rhodaminsalze wird auch für entsprechende Hydroxyl haltende Farbstoffe angenommen, z. B. für das Fluorescein in seinen Salzen: $HO.CO.C_6H_4.C\begin{cases}C_6H_3-OH\\ \quad O\\ C_6H_3=O\end{cases}$, weil es einen leicht verseifbaren Ester bildet und sich auch durch Oxydation des farblosen Fluorescinäthyläthers darstellen lässt. (Das freie Fluoresceïn würde dagegen die Lactonformel beibehalten.) Auch dem Aethylëosin kommt nach Bildung und Verhalten eine entsprechende Formel zu. Der charakteristische Farbenumschlag des Phenolphtaleïns mit Alkali ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass die an sich farblose Verbindung dem Lactontypus zugehört, in ihren violetten Salzen dagegen die chinoide Formel entsprechend den Salzen des Fluoresceïns besitzt.

Schertel.

Bestimmung des Stärkemehls und die Einwirkung verdünnter Säuren auf Cellulose, von Guichard (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 554 bis 560). Um bei der Verzuckerung der Stärke durch Mineralsäuren den gleichzeitigen Angriff auf die Cellulose zu vermeiden, erhitzt der Verf. 5 g Kleie oder Mehl mit 90 cc einer gesättigten Oxalsäurelösung eine Viertelstunde in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen, lässt abkühlen, giebt dann in das Kölbchen 10 cc Salpetersäure, welche durch Verdünnung von 36° Säure auf das zehnfache Volumen hergestellt ist, filtrirt einen Theil der Mischung und verzuckert, indem er eine Stunde lang kochen lässt. Die Flüssigkeit enthält nach dem Kochen mit Oxalsäure lösliche Stärke, Dextrin und wenig Glucose; der ausgewaschene Rückstand ist frei von Stärke und kann zur Bestimmung der unlöslichen Substanzen dienen. Der gefundene Zuckergehalt ergiebt die Menge der Stärke ohne Correction wegen angegriffener Cellulose. — Rohe Cellulose wird durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure in einen Brei verwandelt, die Flüssigkeit färbt sich mehr oder weniger gelb, je nach der Menge stickstoffhaltiger Substanzen in der Cellulose. Die Lösung reducirt die Fehling-

sche Flüssigkeit und polarisirt. Wiederholt man das Kochen mit erneuten Mengen Säure, so hört nach etwa einer Stunde die Zuckerbildung auf. Das Verfahren kann zur Bestimmung der in der Cellulose enthaltenen verzuckerbaren Substanzen (Lignin, inkrustirende Substanz etc.) benutzt werden. Die so behandelte Cellulose lässt unter dem Mikroskope ihre charakteristischen Formen noch erkennen. Sie ist jedoch in Hydrocellulose umgewandelt. Schertel.

Die Bildung von Essigsäure aus Cellulose und anderen Kohlehydraten, von J. F. V. Isaac (*Chem. News* 66, 39). Baumwolle, Hydrocellulose, Jute- und Fichtenholzfaser, sowie Rohrzucker lieferten 7—40 pCt. ihres Gewichtes an Essigsäure, wenn sie mit alkalischen Laugen bei 125—150° behandelt wurden. Die Untersuchung ist noch ganz unfertig. Schertel.

Die Bestimmung des Moleculargewichtes von Cellulosederivaten nach der Gefriermethode, von Cross und Bevan (*Chem. News* 66, 40). Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen der Celluloseester (Acetate, Nitrate, Benzoate) in Essigsäure giebt keine brauchbaren Resultate, vermuthlich weil die Auflösung von Dissociation begleitet ist. Die Coëfficienten wurden stets ungewöhnlich hoch gefunden. Schertel.

Eine Reaction der Lignocellulose und die Theorie der Färberei, von Cross und Bevan (*Chem. News* 66, 40). Die Jutefaser vermag verdünnte Lösungen von rothem Blutlaugensalz zu erschöpfen und dabei das Ferricyanid in eine blaue Verbindung umzuwandeln, mit welcher es unter dem Miskroskop vollkommen gleichmässig imprägnirt erscheint. Die Faser kann bis zu 80 pCt. ihres Gewichtes aufnehmen. Gelatine bildet mit rothem Blutlaugensalz ein grünliches Gerinnsel, nimmt dabei um etwa 20—30 pCt. des Gewichtes zu, vermag aber die blaue Verbindung nicht hervorzurufen. Die Untersuchung soll fortgesetzt werden. Schertel.

Metamidophenol und seine Derivate [I. Abhandlung], von M. Ikuta (*Americ. Chem. Journ.* 15, 39—44). Ueber das Metamidophenol, welches zuerst von Bantlin (*diese Berichte* 11, 2101) und darauf von Pfaff (l. c. 16, 614, 1139) dargestellt worden ist und seit der Entdeckung der Farbstoffe der Rhodamingruppe grosse Bedeutung gewonnen hat, lauten die Beschreibungen nicht übereinstimmend, so dass eine genauere Untersuchung erwünscht schien. Das dazu dienende Material wurde nach dem D. R.-P. 49060 durch zehnstündiges Erhitzen von 10 g Resorcin mit 6 g Chlorammonium und 20 g Ammoniak (10 pCt.) auf 200° dargestellt. Die schwach gelbe Lösung wurde mit einem grossen Ueberschuss von Salzsäure angesäuert und das unveränderte Resorcin mit Aether ausgezogen. Nach der Neutralisation mit Natron schied sich ein Theil des Metamidophenols

in grünlichen Krystallen aus, der Rest wurde aus der Mutterlauge mit Aether ausgezogen. Durch Krystallisation aus Toluol erhält man farblose Prismen, welche bei 122—123° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 50 pCt. der theoretischen. Das Metamidophenol ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Wasser, weniger in Toluol und Benzol, so gut wie unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Mit Säuren verbindet es sich zu sehr leicht löslichen krystallisirbaren Salzen, in alkalischer Lösung ist es an der Luft unbeständig. Auch die wässerige Lösung der Basis wird von Oxydationsmitteln, z. B. Eisenchlorid, leicht verändert, im reinen und trockenen Zustande kann es unverändert aufbewahrt werden. — Das Chlorhydrat $C_6H_7NO . HCl$, bildet aus wässeriger Lösung farblose, bei 229° schmelzende Prismen, das Bromhydrat krystallisirt in Prismen, welche bei 224°, das Jodhydrat in solchen, welche bei 209° schmelzen. Diese Salze sind sublimirbar unter theilweiser Zersetzung. Das saure Sulphat tritt in farblosen, rechtwinkligen Tafeln auf vom Schmp. 152°. — Monacetylmetamidophenol (Metoxyacetanilid), $C_6H_4<^{OH}_{N.HC_2H_3O}$, entsteht beim Erwärmen von Metamidophenol (1 g) mit Essigsäureanhydrid zuerst als klare Lösung, welche nach wenigen Minuten zu einer Masse feiner Nadeln erstarrt. Aus Wasser umkrystallisirt schmilzt es bei 148—149°. Diacetylmetamidophenol, $C_6H_4<^{OC_2H_3O}_{NHC_2H_3O}$, wird durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Th. Metamidophenol mit 3—4 Th. Essigsäureanhydrid auf 160° erhalten. Es bildet farblose Schüppchen, welche bei 101° schmelzen. Verdünnte Säuren oder Alkalien vermögen es der ätherischen Lösung nicht zu entziehen. — Monobenzoylmetamidophenol (Metoxybenzanilid) erscheint in farblosen, seideartigen, bei 174° schmelzenden Nadeln, Dibenzoylmetamidophenol in farblosen Schuppen, bei 153° schmelzend. — Tribrommetamidophenol. Eine Lösung von Metamidophenol in Eisessig absorbirt Brom unter Ausscheidung eines weissen Niederschlages; auf Zusatz von Wasser fallen voluminöse, weisse Nadeln aus. Dieselben krystallisiren aus Petroläther als glänzende, lange Nadeln vom Schmp. 121°. Schertel.

Ueber Derivate des Menthols, von A. Berkenheim (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891, 1, 687—688). Menthen verändert sich nicht bei 7stündigem Erhitzen mit entwässertem Kupfersulfat auf 120°. Das beobachtete Brechungsvermögen des Kohlenwasserstoffs betrug 46.00 (berechnet nach Brühl 46.03). Neben Menthen entsteht beim Behandeln von Menthylchlorid mit Natriumacetat in sehr geringer Menge das Acetat eines Alkohols, $C_{10}H_{19}OH$. Das spec. Gew. des öligen Alkohols beträgt 0.9196 bei 0°; das Acetat siedet bei 222—224°, sein spec. Gew. = 0.9414 bei 0° (siehe auch *diese Berichte* 25, 686). Grosset.

Darstellung und Eigenschaften des Zinkisopropyls, von V. Ragosin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892, 1, 549 bis 552). Das Zinkisopropyl, der erste Vertreter der bisher noch nicht bekannten metalloorganischen Verbindungen mit einem secundären Radical, wird leicht erhalten durch neunstündiges Kochen einer Lösung von 170 g Isopropyljodid in 100 g absol. Aether mit 100 g Zinkgranalien und 2—3 g Zinknatrium. Das Zinkisopropyl stellt eine leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die an der Luft stark raucht, sich jedoch erst entzündet, wenn die Berührungsfläche mit der Luft eine grosse ist. Es siedet bei Atmosphärendruck, unter partieller Zersetzung, bei 135—137° und bei 94—98° unter einem Druck von 40 mm. Bei allmählichem Zutritt der Luft erfolgt Oxydation zu Zinkisopropylat. Grosset.

Einige thermochemische Daten über die $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure, von S. Tanatar (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892, 1, 615—620). Bei der Umwandlung der niedriger schmelzenden Form in die höher schmelzende wurde eine Wärmetönung von + 0.466 bis 0.775 Cal. beobachtet. Ferner betrug: die Lösungswärme (in Wasser) = — 3.990 Cal., die Neutralisationswärme durch KOH = 15.436 Cal., die Umsetzungswärme des Kaliumsalzes mit HCl = — 0.960 Cal., die Umsetzungswärme der Säure mit Chlorkalium = + 0.707 Cal., die Umsetzungswärme der Säure mit essigsaurem Natrium = + 1.916 Cal. Bei der Einwirkung eines Ueberschusses von Kali auf die Säure erfolgt Abspaltung von HBr unter einer Wärmetönung von + 13.384 Cal. Die Gefrierpunktserniedrigung von Wasser betrug für beide Modificationen der Säure die gleiche Grösse. Grosset.

Ueber die beiden Modificationen des Benzophenons, von S. Tanatar (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892, 1, 621—624). Verf. beobachtet die schon von R. Meyer constatirte Thatsache (*diese Berichte* 22, 550), dass die labile Form des Benzophenons in beliebigen Quantitäten durch Kochen der stabilen Form erhalten werden kann. Das Moleculargewicht der beiden Modificationen ist ein- und dasselbe. Bei der Umwandlung der festen labilen Form in die feste stabile Form werden pro Grammmolekel 0.6 Cal. frei. Die moleculare Umwandlungswärme der geschmolzenen labilen Form in die feste stabile beträgt 3.7 Cal., die der geschmolzenen stabilen Form in die feste stabile 3.8 Cal., es scheint danach also in flüssigem Zustande nur eine Form des Benzophenons zu existiren. Grosset.

Elektrolyse halogensubstituirter organischer Säuren, von N. Bunge (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892, 1, 690—694). Da bei den bisher ausgeführten Untersuchungen über das Verhalten von halogensubstituirten, organischen Säuren bei der Elektrolyse (von Kolbe, Kekulé, Lassar-Cohn) die secundären Wirkungen des

am —Pol sich entwickelnden Wasserstoffs nicht in Betracht gezogen sind, so unterwarf Bunge einige substituirte Säuren der Elektrolyse, indem er dabei den Wasserstoff am — Pol nach dem Vorschlage von Habermann durch Quecksilberoxyd oxydirte. Die Elektrolyse wurde in einem durch Pergamentpapier in 2 Abtheilungen getheilten Gefässe vorgenommen. In die eine Hälfte kam die zu elektrolysirende Flüssigkeit, in die andere Quecksilberoxyd und Natriumbicarbonatlösung. Bei der Elektrolyse der wässrigen Lösungen von monochlor- und trichloressigsaurem Kalium wurde am +Pol in alkalischer Lösung ausschliesslich CO_2, in saurer Lösung ausserdem noch Chlor erhalten. Ebenso verhielten sich die Lösungen von *o*-chlorbenzoësaurem und *m*-nitrobenzoësaurem Kalium, nur dass hier auch noch Sauerstoff erhalten wurde. Grosset.

Ueber die beiden Modificationen der Monochloressigsäure, von S. Tanatar (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892, 1, 694 bis 698). Kühlt man zum Sieden erhitzte Monochloressigsäure langsam ab, so entsteht die unbeständige Modification derselben, die in Uebereinstimmung mit den Angaben von Tollens bei 52° schmilzt. Die niedrig schmelzende Modification ist äusserst unbeständig; länger als 2 Tage lang konnte sie nicht aufbewahrt werden. Beim Berühren mit einem Krystall der hochschmelzenden Form geht sie in die letztere Form über, wobei 0.656 Cal. pro Grammmolekel frei werden. In wässriger Lösung entsteht nur eine Form. Die Lösungswärme der stabilen Form beträgt — 3.470 Cal., der labilen Form 2.76 Cal. In Benzollösung scheint der Chloressigsäure, zufolge ihres kryoskopischen Verhaltens, die verdoppelte Formel $(CH_2Cl . CO_2H)_2$ zuzukommen. Grosset.

Physiologische Chemie.

Beiträge zur Kenntniss der Nucleïnbasen, von C. Wulff (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 17, 468—510). Die Darstellung des Guanins geschah nach einem von den bisherigen abweichenden Verfahren: Peruguano wurde mit verdünnter Schwefelsäure (50 ccm conc. Schwefelsäure auf 1 L Wasser) 4—6 Stunden gekocht, nach dem Erkalten filtrirt und das Filtrat mit Natronlauge alkalisch gemacht. Das nunmehrige Filtrat wird mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt, der mit kaltem, dann heissem Wasser gewaschene Niederschlag wird noch feucht mit heisser, verdünnter Salzsäure zersetzt. Aus dem durch Thierkohle entfärbten Filtrate wird das unreine Guanin durch

Ammoniak gefällt und durch Lösen in heisser 20procentiger Salpetersäure unter Zusatz von Harnstoff von Harnsäure befreit. Das auskrystallisirte, salpetersaure Guanin wird endlich durch Ammoniak zersetzt. Guanin wird bei 12—15stündigem Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180—200° C. quantitativ gespalten in Ammoniak, Kohlensäure, Ameisensäure und Glycocoll nach der Gleichung:

$$C_5H_5N_5O + 7H_2O = 4NH_3 + 2CO_2 + CH_2O_2 + C_2H_5NO_2.$$

Von Verbindungen des Guanins wurden näher beschrieben und untersucht: das Guaninbichromat, -pikrat, das ferrocyan- und nitroferricyanwasserstoffsaure Salz und das Metaphosphat; ferner Guaninsilberpikrat und das Wismuthjodiddoppelsalz; endlich die Ester: Acetyl-, Propionyl- und Benzoylguanin. Aethylguanin wurde durch Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge und Aethyljodid erhalten, welches im Wesentlichen dieselben Reactionen wie Guanin zeigt. Besonders wichtig für die Abscheidung und Erkennung des Guanins sind das Pikrat und Metaphosphat. Guanin kann aus neutralen oder sauren Lösungen durch kalt gesättigte Pikrinsäurelösung fast quantitativ gefällt werden. Die Fällung wird in der Wärme vorgenommen; der Niederschlag wird nach 24stündigem Stehen mit Hülfe einer Saugvorrichtung filtrirt, mit 1procentiger Pikrinsäurelösung gewaschen, vom Filter abgenommen und bei 110° C. getrocknet. Für 100 ccm Filtrat sind 0.0035 g Guanin in Anrechnung zu bringen. Bei der Trennung des Adenins von Hypoxanthin (siehe *diese Berichte* 23, 225) muss der Pikratniederschlag sofort abfiltrirt und die Fällung aus Lösungen von nicht zu hoher Concentration an Hypoxanthin vorgenommen werden, weil sonst das gleichfalls ziemlich schwer lösliche, aber sich langsam abscheidende Hypoxanthinpikrat mitgefällt wird. Eine Trennung des Guanins vom Hypoxanthin durch Pikrinsäure ist daher nicht möglich. Guanin kann von Adenin und Hypoxanthin durch Metaphosphorsäure getrennt werden. Adenin giebt zwar ein schwer lösliches Metaphosphat, welches jedoch im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. Krüger.

Ueber Ptomaïne, welche bei der Fäulniss von Pferdefleisch und Pancreas entstehen, von S. A. Garcia (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 17, 543—595). Bei der Fäulniss von Fleisch mit Pancreas entsteht neben Tetra- und Pentamethylendiamin (Putrexin und Cadaverin) das bisher unter den Ptomaïnen noch nicht gefundene Hexamethylendiamin. Zur Isolirung der Ptomaïne wurden die gefaulten Flüssigkeiten aufgekocht, filtrirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt. Aus dem wässrigen Auszuge des Abdampfungsrückstandes der alkoholischen Lösung wurden durch Natronlauge und Benzoylchlorid die Diamine gefällt, und durch Fällen ihrer alkoholischen Lösung mit Wasser mehrmals gereinigt. Aus der

alkoholischen Lösung der Benzoylverbindungen fällt Aether das Dibenzoylputrexin: der Rückstand des ätherisch-alkoholischen Filtrates in Alkohol bei 70° gelöst scheidet auf Zusatz der 50fachen Menge warmen Wassers Dibenzoylcadaverin ab, während das Benzoylderivat des Hexamethylendiamins beim Erkalten des Filtrates in glänzenden Schuppen und Blättchen erhalten wird. Es schmilzt bei 125°. Das Platindoppelsalz des Hexamethylendiamins krystallisirt in nadelförmigen, orangerothen Krystallen; zersetzt sich bei 210°, ist in Wasser leicht, in abs. Alkohol schwer löslich. Golddoppelsalz und Pikrat der Base sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die Bildung der Diamine bei der Fäulniss von Fleisch mit Pancreas erfolgt schon nach kurzer Zeit, erreicht ihr Maximum am 3. Tage; von Anfang bis Ende der Versuche fanden sich stets die 3 genannten Diamine (neben Cholin) vor. Die Ausbeute an Diaminen wird durch Zusatz von Rohrzucker zu den Fäulnissflüssigkeiten bedeutend herabgedrückt; Luftabschluss hindert oder verzögert die Entstehung der Diamine. Die Impfung der Fäulnissflüssigkeiten mit Faeces Cystinkranker hat eine starke Vermehrung der Diamine zur Folge. Im späteren Verlauf der Cystinurie wird nur Putrexin ausgeschieden. Ernährung mit Napfkäse hat bei Cystinkranken keinen Einfluss auf die Diaminausscheidung; Kohlehydrate setzen dieselbe beträchtlich herab. Krüger.

Ueber die chemischen Eigenschaften des reticulirten Gewebes, von M. Siegfried (*Abhandl. der math.-phys. Cl. der Königl. Sächs. Ges. der Wissensch.* 1892, III, 306). Das reticulirte Gewebe enthält neben einem leimgebenden Körper einen mit dem Namen Reticulin bezeichneten neuen Proteïnkörper mit 52.9 pCt. C, 7.0 pCt. H, 15.6 pCt. N, 1.9 pCt. S, 0.3 pCt. P, 2.3 pCt. Asche. Der Phosphor ist organisch gebunden. Beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien oder Wasser wird eine phosphorfreie, dem Reticulin ähnliche Substanz und ein phosphor- und schwefelhaltiger Körper erhalten. Durch Salzsäure wird Reticulin zersetzt in Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Lysin, Lysatinin und Amidovaleriansäure. Krüger.

Eine Bestimmungsmethode für Harnsäure und Beobachtungen an Harnsäurelösungen, von I. Kreidl (*Monatsh. f. Chem.* 14, 109—115). Bei der Bestimmung der Harnsäure mittels Jodes ist Verf. von dem Verfahren Huppert's (*Arch. f. Heilkunde* 5, 1864) wesentlich abgewichen: Die zu titrirende Harnsäurelösung wird mit mässig überschüssiger Normalkalilösung und dann mit einem ziemlich bedeutenden Ueberschuss von $^1/_{30}$ n-Jodjodkaliumlösung versetzt, $^3/_4$ Stunden lang stehen gelassen, dann mit Salzsäure (mehr als der angewandten Lauge entspricht) versetzt und nun der Jodüberschuss mit $^1/_{30}$ n-Thiosulfatlösung zurückgemessen. Unter diesen Umständen

werden auf 1 Mol. Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$, 2.3 Atome Jod verbraucht, während man sonderbarer Weise einen Verbrauch von 3.5 Atomen Jod constatirt, wenn die Titration nicht nach ¾ Stunden, sondern sofort vorgenommen wird. Ersterenfalls entspricht 1 cc Jodlösung, d. h. 0.00418 g Jod = 0.00237 g Harnsäure. Die Bestimmung ist unabhängig von der Verdünnung der Harnsäurelösung. — Die Harnsäurelösung ist in steriler Atmosphäre haltbar; sie hält sich ferner auch bei 100°, wenn man die Luft gänzlich ausschliesst. Wird Harnsäurelösung mit Alkali schwach übersättigt, so tritt allmählich Zersetzung ein, welche jedoch weit langsamer verläuft, als wenn man einen grossen Ueberschuss von Alkali verwendet hatte. Gabriel.

Die Geruchsstärken von Chloroform, Bromoform und Jodoform stehen nach J. Passy (*Compt. rend.* 116, 769—770) in dem Verhältniss von 1 : 15 : 500, denn die kleinsten, durch den Geruch wahrnehmbaren Mengen dieser Körper betragen 30 bezw. 2—5 bezw. 0.06—0.07 Millionstelgramm. (Siehe ähnliche Versuche in *diesen Berichten* 25, Ref. 345 u. 514.) Gabriel.

Ein neues lösliches Ferment, welches Trehalose in Glycose spaltet, ist von Em. Bourquelot (*Compt. rend.* 116, 826—828) aus Aspergillus niger gewonnen worden. Zu dem Ende wurden die genannten Pilze auf Raulin'scher Flüssigkeit gezüchtet, dann unten mit Wasser abgespült, mit Sand verrieben, mit 95grädigem Alkohol 5—6 Stunden lang stehen gelassen, filtrirt, abgepresst, im Vacuum getrocknet, mit Wasser verrieben und nach einiger Zeit auf ein Filter geworfen; aus dem Filtrat fällte man das Ferment mit Alkohol und trocknete es im Vacuum. Durch dies Ferment wird Trehalose (aus Trehala oder Pilzen) völlig gespalten und zwar bestätigen Reductions- und Drehungsvermögen der entstandenen Glucose die Annahme, dass Trehalose eine Diglucose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, darstellt. In dem wie angegeben bereiteten Product ist neben dem neuen Ferment (Trehalase) offenbar Maltase enthalten, denn es besitzt auch die Fähigkeit, Maltose zu spalten und verliert die Fähigkeit, Trehalose zu spalten, schon bei 63°, während es die Wirkung auf Maltose erst zwischen 74—75° einbüsst. Gabriel.

Einfluss des Gasdruckes auf die Entwicklung der Pflanzen, von P. Jaccard (*Compt. rend.* 116, 830—833). Verf. schliesst aus seinen Versuchen: 1) dass ganz allgemein Aenderungen des Druckes der die Pflanzen umgebenden Atmosphäre die Entwicklung der Pflanze erheblich beeinflussen, 2) dass Stärke und Art des Einflusses bei den verschiedenen Pflanzenarten zwar verschieden sind, dass aber die Curve, welche die mit wechselndem Druck eintretenden Schwankungen der Entwicklung angiebt, gewöhnlich zwei Maxima aufweist, von denen das stärkere der Luftverdünnung, das andere dem gesteigerten Druck entspricht, dass also der Normaldruck meist zwischen

den beiden Maxima liegt, 3) dass zwar die Spannung des Sauerstoffs einen überwiegenden Einfluss, aber auch der absolute Druck eine deutliche Wirkung ausübt. Gabriel.

Ueber das Moleculargewicht der Albumose und des Peptons aus Eieralbumin, von A. Sabanejew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1], 11—23). Verf. veröffentlicht seine noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen nur in Anbetracht der eben erschienenen Abhandlung von Paal über die Peptonsalze des Glutins (*diese Berichte* 25, 1202). Als Ausgangsmaterial diente ihm das käufliche, aus hart gekochten Eiern dargestellte Pepton, das etwa $^1/_5$ Gewichtstheile Albumosen und $^2/_5$ Pepton enthielt. Zunächst wurde das rohe Pepton, um es näher kennen zu lernen, der Dialyse unterworfen und dann erst kryoskopisch untersucht. Die Concentration der Lösungen wurde stets durch Eindampfen und Trocknen des Rückstandes bei 110° festgestellt. Es ergaben sich z. B., wenn P die in 100 g Wasser gelöste Substanzmenge in Grammen, C die Gefrierpunktserniedrigung und M das berechnete Moleculargewicht angiebt, folgende Daten:

P	C	M.
19.392	0.210	1754
10.932	0.128	1621
5.376	0.068	1504

Der Aschengehalt betrug 0.13 pCt. Aus den erhaltenen kryoskopischen Daten erhellt, dass durch Dialyse die Albumosen sich vom Pepton nicht trennen lassen, trotz des bedeutenden Unterschiedes in der Diffusionsgeschwindigkeit ihrer Lösungen durch Pergamentpapier. Das Pepton wird durch die Albumose gleichsam zurückgehalten. Die Trennung wurde mittels Ammoniumsulfat ausgeführt, in dessen concentrirter Lösung die Albumosen bekanntlich unlöslich sind. Um dann die Deuteroalbumose von der Protalbumose zu trennen, wurde die auf der Unlöslichkeit der letzteren in gesättigter Kochsalzlösung fussende Methode von Kühne und Neumeister angewandt. Die mit der Protalbumose erhaltenen kryoskopischen Daten ergaben ein Moleculargewicht von 2467—2643 und mit der Deuteroalbumose von etwa 3200. Letztere enthält zwei Schwefelatome im Molekül. Das Moleculargewicht des Peptons erwies sich geringer als 400, also wenigstens 8 mal kleiner, als das der Deuteroalbumose. Die Peptonmoleküle enthalten keinen Schwefel. Die kryoskopischen Bestimmungen waren mit Lösungen von möglichst verschiedener Concentration angestellt worden. Aus denselben folgt, dass auch bei den Albumosen, wie überhaupt bei Substanzen mit hohem Moleculargewicht, die Gefrierpunktserniedrigung von der Concentration nur wenig verändert wird. Jawein.

Diastase aus Weizen, von J. Jegorow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1], 80—83). Zur Darstellung wurde das aus Weizen erhaltene Malz mit 30 pCt. Alkohol behandelt und der Auszug mit absolutem Alkohol fractionirt gefällt. Die Ausbeute betrug 4 g Diastase aus 3500 g Weizen, also 0.11 pCt. Die Diastase stellte ein weisses, schwach gelbliches Pulver dar, das mit Guajactinctur und Wasserstoffhyperoxyd die dunkelblaue Färbung gab und in Wasser zu einer opalartigen Flüssigkeit aufquellte. Weder durch 75 gradigen Alkohol noch durch halbgesättigte Kochsalzlösung liess sich daraus Kleber entziehen. Die Analyse der Diastase ergab in Procenten 6.78 H, 40.24 C, 4.7 N, 0.7 S, 1.45 P und 4.6 Asche. Letztere reagirte schwach sauer und enthielt Kalium, Magnesium, Calcium und Phosphorsäure. Die Diastase selbst zeigte eine alkalische Reaction. Jawein.

Ueber die künstliche Diastase von Reychler, von J. Jegorow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1], 83—86). Da nach Lintner und Eckhardt (*diese Berichte* 23, Ref. 210) in den Versuchen von Reychler (*diese Berichte* 22, 414) keine Neubildung von Diastase erfolge, sondern die schon im Kleber vorhandene Diastase infolge der Versuchsbedingungen zu besserer Wirkung komme, so wiederholte Verf. die Versuche von Reychler und stellte zu deren Aufklärung noch weitere Versuche an (die im Auszuge schwer zu beschreiben sind). Als Resultat ergab sich die Bestätigung der von Lintner und Eckhardt gemachten Voraussetzung. Jawein.

Zu den Abhandlungen von Jegorow über Diastase, von N. Ljubawin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1], 86—90) (Vergl. die vorhergehenden Ref.). Zu demselben Resultate wie Jegorow, dass die starke Wirkung der nach der Methode von Reychler (*diese Berichte* 22, 414) dargestellten, diastatischen Lösung durch die Diastase bewirkt werde, die bereits in dem Kleber vorhanden ist, und nur mechanisch von der zähen Klebermasse eingeschlossen wird, war auch Sinjuschin gelangt, der gleichfalls auf Veranlassung des Verf. noch vor der Veröffentlichung der Arbeit von Lintner und Eckhardt (*diese Berichte* 23, Ref. 210), die Reychlerschen Versuche im Moskauer Universitätslaboratorium wiederholt hatte. Sinjuschin's Versuche waren mit Stärkekleister, die von Jegorow mit löslicher Stärke angestellt worden. Zur Untersuchung der Weizendiastase von Jegorow bemerkt Verf., dass eine so vollständige Analyse derselben ihm nicht bekannt sei. Von besonderem Interesse ist die Bestimmung des Phosphors, die bis jetzt in der Diastase von Weizen noch nicht ausgeführt sei. Dem Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel nach kommt die Diastase der Zusammensetzung des Nucleïns am nächsten, sodass Verf. die Frage

aufwirft, ob die beim Keimen entstehende Diastase nicht Folge einer Zersetzung des Nucleins sei. Jawein.

Ueber die Absorption von Stickstoff durch Pflanzen, von G. Ville (*Chem. News* 67, 3). Verf. weisst auf die Versuche hin, welche er in den Jahren 1849 und 1853 theilweise unter Aufsicht einer Commission der französischen Academie ausgeführt hat, und welche den Beweis für die Absorption des atmosphärischen Stickstoffes durch Pflanzen (Kresse) erbracht haben. Schertel.

Der Gerbstoff der Kastanienrinde, von H. Trimble (*Chem. News* 67, 7). In der Rinde der Kastanie wurden 7.31 pCt. Tannin, im Holze 7.85 pCt. gefunden. Der Gerbstoff erscheint als eine leichte, lockere Masse von weisser, etwas ins Röthliche stechender Farbe. Er scheint identisch mit dem Gerbstoffe aus dem Holze des Baumes und auch mit dem der Galläpfel zu sein. Schertel.

Ueber die Entbindung von Stickstoff bei der Fäulniss, von H. B. Gibson (*Amer. Chem. Journ.* 15, 12—18). Bei diesen Versuchen wurden kleine Mengen mageres Fleisch oder Blutserum unter Glasglocken von 1—3 L Inhalt der Fäulniss überlassen. Durch die Glasglocken liess man täglich etwa das doppelte Volumen ihrer Fassung Luft streichen, welche vorher durch Natronlauge und Schwefelsäure gewaschen war und nach dem Austritte bei einer Versuchsreihe zur Absorption von Ammoniak durch verdünnte Schwefelsäure, bei der zweiten zur Absorption von Indol, Skatol u. s. w. durch concentrirte Schwefelsäure treten musste. Der Stickstoffgehalt der Substanz war vor dem Versuche genau bestimmt, ebenso nach dem Versuche derjenige des Rückstandes und der Fäulnissproducte. Die Fäulniss wurde eingeleitet durch einige Tropfen einer Emulsion von faulendem Fleisch, zu welchen bei einigen Versuchen noch einige Tropfen einer Bodeninfusion gegeben wurden. Die Versuchstemperaturen schwankten zwischen 6—25°. Die Versuche ergaben, 1) dass während der Fäulniss Stickstoff frei werden könne; 2) dass die Menge des frei gewordenen Stickstoffs abhängig ist von der Art der Inoculation der Fäulniss. Bei Inoculation durch Fleischinfusion allein bleibt sie sehr gering; der tägliche Verlust betrug im Maximum 0,026 pCt. des vorhandenen Stickstoffes. Dagegen vermochte die Fäulniss unter Einfluss von Bodeninfusion täglich bis 0.14 pCt. des Stickstoffgehaltes als freien Stickstoff zu entwickeln. 3) In keinem Falle wurde die Bildung von Salpetersäure oder salpetriger Säure beobachtet. Schertel.

Die Gegenwart löslicher Pentosen in Pflanzen, von G. De Chalmot (*Amer. Chem. Journ.* 15, 21—38). Um zu prüfen, ob in den Pflanzen Pentose gebildet werde, gleichwie in denselben Zuckerarten mit 6 Atomen Kohlenstoff im Moleküle auftreten, wurden 60—80 g fein zerschnittener Blätter in eine weithalsige Flasche von 200 ccm

Inhalt gebracht, einige Tropfen Chloroform zugegeben, die Flasche mit Wasser gefüllt und 12 Stunden stehen gelassen. Die Flüssigkeit wurde dann durch ein Tuch ausgepresst, mit Bleiacetat versetzt und filtrirt. Von dem Filtrate wurde ein Bruchtheil mit Salzsäure destillirt und das Destillat mit Anilinacetat auf Furfurol geprüft. Zur quantitativen Bestimmung des Furfurols wurde eine colorimetrische Probe benutzt, welche auf die Bildung des rothen Farbstoffes mit Anilinacetat gegründet ist und noch 0.017 mg Furfurol im Cubikcentimeter nachzuweisen erlaubte. Es wurde ferner die Menge Invertzucker bestimmt, welchen der Auszug lieferte und festgestellt, dass 1 g Invertzucker höchstens 0.0019 g Furfurol gebe. Aus den Versuchen mit den Blättern und der weissen Rinde von 33 höher organisirten Pflanzen geht hervor, dass der Gehalt an Zucker mit 6 Atomen Kohlenstoff nicht hinreicht, um die Menge des gewonnenen Furfurols zu erklären, dass also lösliche Pentose vorhanden sein müsse. Der Gehalt an Pentose ist im Allgemeinen niedriger als der an Invertzucker liefernden Zuckerarten; beim Welken des Blattes scheint die Pentose sich nicht zu vermindern. Bei einer Versuchsreihe mit Blättern von Quercus Lyrata und Quercus prinus ergaben die am Abend gepflückten Blätter einen zwar nur wenig, aber doch deutlich höheren Gehalt an löslicher Pentose als die am Morgen gepflückten. Schertel.

Analytische Chemie.

Ueber die Löslichkeit der Harzöle und Mineralöle und der Mischung beider in Aceton, von E. Wiederhold (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 394—397). Die verschiedene Löslichkeit der Harzöle und der sog. Mineralöle in Aceton giebt ein gutes Mittel an die Hand, beide Oelsorten zu unterscheiden und einen Zusatz von Harzöl zu Mineralöl zu erkennen. Harzöle lösen sich fast in jedem Verhältniss in Aceton; Mineralöle sind theils fast völlig unlöslich, z. B. die amerikanischen Cylinderöle; theils sehr schwer löslich. Das Aceton darf aldehydhaltig sein, muss aber säure- und wasserfrei sein. Die Untersuchung wird zweckmässig in einem in $^1/_{10}$ ccm getheilten Mischcylinder und bei 15° vorgenommen. Schotten.

Ueber ein neues Gasvolumeter, von J. A. Müller (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 507—511). Der Zeichnung wegen muss das Verständniss des Apparates aus der Originalabhandlung erholt werden. Schertel.

Die volumetrische Bestimmung der Alkaloïde, von A. H. Allen (*Chem. News* 66, 259). Verf. weist darauf hin, dass er die Grundlage des von Barthe (*diese Berichte* 25, 871) beschriebenen Verfahrens bereits im Jahre 1891 in dem Pharmaceutical Journal veröffentlicht habe und giebt einige weitere Anwendungen des Principes. Schertel.

Flüchtige Fettsäuren der Butter, von W. Johnstone (*Chem. News* 66, 188). **Flüchtige Fettsäuren der Butter. Bemerkungen zu einer jüngst erschienenen Abhandlung W. Johnstone's**, von H. D. Richmond (*Chem. News* 66, 235). In der zweiten Abhandlung wird triftig nachgewiesen, dass die von Johnstone in der ersten Publication vorgeführten Zahlen unter sich und mit seinen Schlüssen in unlösbarem Widerspruche stehen. Schertel.

Nachweis des Goldes in verdünnten Lösungen, von T. K. Rose (*Chem. News* 66, 271). Die Reaction auf Spuren von Gold durch Bildung von Goldpurpur lässt sich besonders empfindlich machen, wenn man grössere Mengen der goldhaltigen Lösung zur Verfügung hat. Eine Lösung von 0.03 mg Gold in 3 L Wasser, also 1 Th. Gold in 100 Millionen Th. Wasser, wurde zum Sieden erhitzt und rasch in ein grosses Becherglas übergegossen, welches 10 ccm einer gesättigten, mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Zinnchlorür enthielt. Wurde der gebildete Niederschlag absitzen gelassen und in eine Probierröhre übergeführt, so zeigte er eine bläulich purpurne Farbe. Die Gegenwart von Chloriden der Alkalien oder Calciumsulfat thut der Reaction keinen Eintrag. Schertel.

Die Aufschliessung von Zinnschlacke durch Fluorwasserstoff, von H. N. Warren (*Chem. News* 67, 16). Die fein zerriebene Schlacke wird durch Flussäure und Chlorwasserstoffsäure in gelinder Wärme fast augenblicklich gelöst. Die Lösung theilt man in zwei Theile. Aus der einen Hälfte werden Zinn und Antimon mittels Schwefelwasserstoff gefällt und als Oxyde gewogen. Die zweite Hälfte wird mit einem grossen Ueberschuss von Oxalsäure versetzt, so dass Schwefelzinn gelöst wird, dann Schwefelwasserstoff zur Fällung des Antimons durchgeleitet und das Gewicht des Antimonoxydes von dem Gewichte der gemischten Oxyde abgezogen. Schertel.

Untersuchung von californischem Petroleum [vorl. Mittheil.], von F. Lengfeld und Edm. O'Neill (*Americ. Chem. Journ.* 15, 19—21). Petroleum kommt in Californien an verschiedenen Orten, besonders reichlich in den Grafschaften Ventura und Los Angeles vor. Im Jahre 1888 betrug die Production bereits über 700000 Barrels. Ein dickes, dunkelgrünes Rohpetroleum besass ein spec. Gew. = 0.8414 bei 15° C. und den Refractionsindex 1.4810. Die unter 110° siedenden Antheile gaben bei der Behandlung mit Salpeterschwefelsäure ein

schweres Oel, dessen Geruch an Nitrobenzol erinnerte. Eine qualitative Untersuchung ergab in diesen Fractionen die Gegenwart von Paraffinen und Homologen des Benzols. Diese Oele halten sonach die Mitte zwischen dem russischen und dem pennsylvanischen Petroleum.

Schertel.

Bestimmung von Stickstoff in organischen Substanzen, von Stock (*Analyst.* 17, 109—112, 152—153; 18, 58). Die Methode ist der Kjeldahl'schen Methode verwandt. Die Ueberführung des Stickstoffs in Ammoniak geschieht durch eine Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Mangansuperoxyd in sehr kurzer Zeit. Enthält die Substanz Chlor, so wird vor Zusatz des Mangandioxyds einige Zeit mit Schwefelsäure erhitzt. Der angewandte Apparat ist durch Zeichnung wiedergegeben und in der späteren Mittheilung etwas modificirt. Im Anschluss an die letzte Mittheilung erörtert der Verf. die Ursache der von den seinigen abweichenden Resultate von Skertchly.

Will.

Bemerkung zur Theorie und Praxis von Reichert's Process, von H. D. Richmond (*Analyst.* 18, 64).

Apparat zur Bestimmung von freiem und Albuminoïdammoniak in der Wasseranalyse, von A. H. Gill (*Analyst.* 18, 64). Siehe die Zeichnung des Originals.

Will.

Verwendung von Boraxlösung in der Acidimetrie, von Th. Salzer (*Pharm. Centralh.* 15, 205). Der Verf. empfiehlt $^1/_{10}$ norm. Boraxlösung als Grundlage der Acidimetrie unter Anwendung von Lakmus als Indicator (siehe auch *diese Berichte* 26, 430).

Will.

Ueber eine colorimetrische Methode zur Analyse von Phosphoriten, von A. Nastjukow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1], 31—42). Da die Farbe der Phosphorite von ihrem steten Gehalte an Eisenoxyd und organischen Substanzen abhängt und beim Glühen von phosphorsaurem Kalk mit Eisenoxyd und Kohle Phosphoreisen von charakteristischer, dunkelblaugrauer Farbe entsteht, so wurde zunächst die Abhängigkeit dieser Färbung von der Menge der vorhandenen Phosphorsäure in der Weise festzustellen gesucht, dass künstliche Gemische von Tricalciumphosphat, Eisenoxyd, Albumin und Calciumcarbonat in verschiedenem Mischungsverhältniss geglüht und die erhaltenen Proben dann in kleinen Probirröhrchen der Intensität ihrer Färbung nach verglichen wurden. Auf diese Weise ergab es sich, dass die Intensität der Farbe der geglühten Mischungen in directer Abhängigkeit zu dem Phosphorsäuregehalt steht. Der schwankende Gehalt an Eisenoxyd und organischer Substanz in den verschiedenen Phosphoriten zeigt nur einen geringen Einfluss auf die beim Glühen hervortretende Färbung. Durch Versuche mit russischen Phosphoriten fand diese Schlussfolgerung bis zu einem gewissen Grade

ihre Bestätigung. Dass diese zur colorimetrischen Bestimmung dienende, blaugraue »Phosphoritfarbe« nur beim Glühen von Phosphoriten entsteht, sucht Verf. durch die gleiche Behandlung zahlreicher anderer Gesteine (Mergel, Kalksteine, Sandsteine u. s. w.) zu beweisen, von denen keines durch Glühen die specifische Phosphoritfarbe annahm. Eine ähnliche Färbung zeigte nur ein an organischen Stoffen reicher Schiefer und ein mit Erdölrückständen durchtränkter Kalkstein. Nach Verf. lässt sich also durch Vergleichen der beim Glühen auftretenden Färbung der Gehalt an Phosphorsäure nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ bestimmen. In letzterem Falle bis zu einer Genauigkeit von 2 bis 5 pCt., wenn der Gehalt an Phosphorsäure nicht unter 6 bis 10 pCt. und nicht über 30 pCt. beträgt. Das Vergleichen der Färbung mit der erforderlichen Normalscala kann auch bei Lampen- und Gasbeleuchtung ausgeführt werden. Jaweln.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr 45/46.

Referate

(zu No. 10: ausgegeben am 12. Juni 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Rosafärbung der Calciumchloratflüssigkeit, von E. Wagner (*Chem.-Ztg.* 17, 653). Verf. bestätigt die Beobachtung von Bailey und Jones, dass die Rosafärbung nur durch die Gegenwart einer höheren Oxydationsstufe des Mangans bewirkt wird, auf Grund der spectroskopischen Untersuchung. Die rothe Calciumchloratlauge liefert in etwa 5 cm dicker Schicht das charakteristische Spectrum des Permanganats. Schotten.

Das Atomgewicht des Bors, von W. Ramsay und E. Aston (*Journ. chem. soc.* 1893, 207—217). S. *diese Berichte* 26, Ref. 39. Schotten.

Ueber phosphorhaltige Gesteine thierischen Ursprungs und über eine neue Art von Phosphoriten, von A. Gautier (*Compt. rend.* 116, 928—933). Verf. hat die in der Minerva- oder Muschelgrotte des Departements Herault vorkommenden, fossilen Knochen und den Erdboden, in dem letztere ruhen, analysirt. Die Analyse der Knochen ergab Wasser, organische Materie (modificirtes Osseïn) (5.241 pCt.), Kieselsäure (Sand), Tricalciumphosphat (75.468 pCt.), Fluor- und Chlorcalcium, Magnesium- und Aluminiumphosphat, Thonerde (nebst Eisen), Calciumcarbonat und -sulfat, Zinkoxyd (0.149 pCt.), sowie Spuren von Bleioxyd und von Nitraten. Der Erdboden enthielt einige Meter unter der Oberfläche: Wasser, stickstoffhaltige Substanz (4.33 pCt.), Sand und eisenschüssigen, phosphorhaltigen Thon (unlöslich in verdünnter Säure) (45.25 pCt), Gyps (11.31 pCt), Calciumcarbonat, Calciumphosphat (17.45 pCt.), Aluminiumphosphat, $P_2O_5\,Al_2O_3$ (10.63 pCt.), Fluorcalcium und spurenweise Magnesia. Ueber den Ursprung dieser beiden Phosphorite und den Mechanismus, durch den sich ihre Anhäufung vollzog, soll später berichtet werden. Gabriel.

Ueber die Fluoride der Erdalkalien, von C. Poulenc (*Compt. rend.* 116, 987—989). Fluorstrontium wird als durchsichtige, undeut-

lich krystallinische Masse von der Dichte 2.44 erhalten, wenn man Flussäuregas auf Chlorcalcium wirken lässt und dabei die Temperatur schliesslich bis auf 1200° steigert; das Product löst sich nicht in kaltem, kaum in warmem Wasser. Dagegen gewinnt man dasselbe Fluorid in regulären Octaëdern, wenn man den amorphen Körper entweder mit Chloralkalien, oder mit Chlorkalium und Fluorwasserstofffluorkalium erhitzt, oder wenn man Chlorstrontium auf Fluorwasserstofffluorkalium wirken lässt. Gabriel.

Ueber die Veränderung der Eisenwässer, von G. Tolomei (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1893, I. Sem. 144—146). Die Ergebnisse, zu welchen Riban bezüglich der beim Lagern in verschlossenen Gefässen vor sich gehenden, fast gänzlichen Abscheidung des Eisens aus Eisenwässern gelangt (*diese Berichte* 25, Ref. 698, vergl. auch 714) werden bestätigt. Der Grund für die Oxydation des als Carbonat gelösten Oxyduls zu unlöslichem Oxyd ist das Auftreten der von Winogradsky zuerst beobachteten Eisenbakterien, besonders von Leptorix ochracea (*Botan. Zeitg.* 1888). Wenn diese Mikroorganismen fehlen, bleibt der Gehalt der in Flaschen verschlossenen Eisenwässer an gelöstem Oxydul unverändert. Foerster.

Beziehungen zwischen der Lothar Meyer'schen und der Mendelejeff'schen Periode, von U. Alvisi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1893, I. Sem. 137—143). Mendelejeff wies, wie bekannt, darauf hin, dass in einer grossen Periode der Elemente, z. B. von K bis Br, die maximale Zahl der Sauerstoffäquivalente, mit denen die Elemente sich verbinden können, zweimal in der gleichen Weise vom Minimum zum Maximum ansteige, und entsprechend die auf Sauerstoff bezogenen Aequivalentgewichte der Elemente zweimal regelmässig vom Maximum zum Minimum herabsinken. Lothar Meyer zeigte ferner, dass in einer grossen Periode die specifischen Gewichte der Elemente von einem Minimum zu einem in der Mitte der Periode liegenden Maximum ansteigen, um alsdann zum Minimum zurückzukehren. Verf. hat nun gefunden, dass, wenn man in den kleinen Perioden solche Elemente in Betracht zieht, welche von den in der Mitte stehenden vierwerthigen gleich weit entfernt sind, zwischen den Verhältnissen der specifischen Gewichte dieser Elemente und den Verhältnissen der ihren sauerstoffreichsten Verbindungen entsprechenden Aequivalentzahlen eine Proportionalität besteht, und zwar ist dieselbe in der ersten Hälfte der Perioden eine umgekehrte, in der zweiten eine direkte. Foerster.

Ueber die Anordnung der specifischen Gewichte der einfachen Körper im periodischen System der chemischen Elemente, von U. Alvisi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1893, I. Sem. 191—196). Verf. berechnet, dass, wenn man in der zweiten kleinen Periode des natürlichen Systems der Elemente (Natrium bis Chlor) die specifischen

Gewichte der zu beiden Seiten vom Silicium stehenden Elemente addirt, die erhaltenen Summen einander gleich sind. In den grossen Perioden ist die Summe der specifischen Gewichte von K, Ca, Sc, Ti, V, Ca, Mn, Fe, Co gleich derjenigen von Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br; und ebenso betragen die specifischen Gewichte von Rb, Sr, Yb, Zr, Nb, Mo, Ekamangan, Ru, Rh zusammen ebensoviel wie die von Pd, Ag, Ca, In, Sn, Sb, Te, I. Die Trennung in der achten Gruppe zwischen Co und Ni bezw. zwischen Rh und Pd ergiebt sich als eine natürliche, insofern das Nickel dem Kupfer ähnlicher ist als dem Kobalt, welches dem Eisen und Chrom näher steht, und zwischen Palladium und Silber grössere Aehnlichkeit herrscht als zwischen Palladium und Rhodium. Der Verf. gelangt zu der Ansicht, dass die Function der achten Gruppe im natürlichen System darin besteht, die weniger dichte Materie im ersten Theil der grossen Perioden der dichteren im zweiten Theile derselben gegenüber ins Gleichgewicht zu setzen. Foerster.

Kryoskopisches Verhalten einiger Acetate schwacher Basen, von A. Ghira (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndt.* 1893, I. Sem 187—191; *Gazz. Chim.* 23, 1, 341—347). Die Acetate von Anilin, Pyridin, Diäthylanilin, Nicotin, Chinolin, Diisoamylamin, Diisobutylamin, Propylamin und Allylamin wurden in benzolischer und in wässriger Lösung hinsichtlich der von ihnen hervorgerufenen Gefrierpunktserniedrigungen untersucht. In wässriger Lösung verhalten sie sich alle gleich und zwar so, als wenn sie darin vollkommen in Essigsäure und freie Base gespalten wären; in benzolischer Lösung hingegen treten grosse Verschiedenheiten bei den Basen auf. Nicotin verhält sich etwa normal und auch Anilin giebt in concentrirter Lösung noch die für Benzol normale moleculare Gefrierpunktserniedrigung. In verdünnter, benzolischer Lösung aber erscheinen Anilin und Diäthylanilin als vollkommen gespalten, Pyridin und Chinolin stehen in der Mitte, Diisoamylamin und Diisobutylamin geben Gefrierpunktserniedrigungen, aus denen eine kleinere als die normale Moleculardepression berechnet wird. Vergl. auch *diese Berichte* 23, Ref. 381; 26, Ref. 193 und 323. Foerster.

Ueber den osmotischen Druck, von A. Naccari (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1893, I. Sem. 237—239). Der Verf. weist auf einen Versuch hin, welcher zeigen kann, dass der osmotische Druck sich nicht durchaus analog dem Gasdruck verhält. Da Einzelheiten über erhaltene Versuchsergebnisse nicht angegeben werden, sei auf das Original verwiesen. Foerster.

Das Phenantren als Lösungsmittel bei den Moleculargewichtsbestimmungen nach der Raoult'schen Methode, von F. Garelli und A. Ferratini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1893, I. Sem. 275—282). Das Phenantren eignet sich zu Moleculargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode sehr gut; die im Handel

bisher vorkommenden Präparate des Kohlenwasserstoffs sind für den gedachten Zweck jedoch noch zu unrein. Sie werden gereinigt, indem man zunächst aus Toluol (vergl. Wense, *diese Berichte* 19, 761), dann wiederholt aus 96procentigem Spiritus krystallisirt, dann mit wenig Bichromat und Eisessig oxydirt, mit Thierkohle behandelt und schliesslich mehrfach aus absolutem Alkohol krystallisirt. Das so gereinigte Phenantren schmilzt bei 96.25°. Die moleculare Gefrierpunktserniedrigung, welche in Phenantren gelöste Substanzen hervorrufen, beträgt etwa 120; sie wurde für Naphtalin, Diphenylamin, Thymol, Stilben, *m*-Dinitrobenzol und *n*-Methylcarbazol bestimmt, und zeigte im Allgemeinen bei abnehmender Concentration eine kleine Zunahme. Löst man Substanzen, welche ihrer Constitution nach dem Phenantren verwandt sind, wie Carbazol oder Anthracen, in diesem auf, so ergiebt sich statt einer Erniedrigung eine Erhöhung des Gefrierpunktes. Es erklärt sich dies wieder durch Bildung einer festen Lösung, deren Vorhandensein auch hier nach der schon früher von den Verfassern angewandten Methode (*diese Ber.* 25, Ref. 937; 26, Ref. 51) erwiesen wurde. Die sich ausscheidende feste Lösung enthält im Verhältniss mehr von der gelösten Substanz als die ursprüngliche flüssige Lösung. Es zeigt sich somit, dass mit zunehmendem Molecargewicht die Neigung der Kohlenwasserstoffe steigt, mit ihnen ähnlich constituirten stickstoffhaltigen Verbindungen feste Lösungen zu geben. Im Uebrigen besitzt das Phenantren das Verhalten anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe. So giebt Benzoësäure, in ihm gelöst, zu niedrige Gefrierpunktserniedrigung, ohne dass dies auf die Bildung einer festen Lösung zurückgeführt werden darf. Foerster.

Organische Chemie.

Ueber die Thionylamine, von A. Michaelis, (*Lieb. Ann.* 274, 173—266). 1. *Einleitung* (S. 173—186). Verf. theilt seine Untersuchungen über Thionylamine (vergl. *diese Berichte* 23, 3480, 24, 745—757) nunmehr ausführlich mit. Die wesentlichsten allgemeinen Ergebnisse sind: 1. die primären aliphatischen Amine setzen sich in ätherischer Lösung mit Thionylchlorid (Darstellung s. i. Orig. S. 184) glatt nach der Gleichung $SOCl_2 + 3RNH_2 = RN.SO + 2RNH_2HCl$ um; diese Thionylamine entstehen ferner aus Thionylanilin und aliphatischen Aminen. 2. Benzylamin giebt mit $SOCl_2$ kein Thionylamin, sondern Benzaldehyd, salzsaures Benzylamin und eine noch un-

erforschte Schwefelverbindung. 3. Aromatische Amine werden nach Zusatz von Benzol sowohl für sich wie als Chlorhydrate durch $SOCl_2$ in Thionylamine verwandelt. 4. Aromatische Amine, welche Cl, Br, J, F, NO_2, OR, CO_2R enthalten, gehen leicht in Thionylamine, wenn sie dagegen OH oder COOH enthalten, nicht in Thionylamine über. 5. Aus *p*- und *m*-Phenylendiamin werden die Thionylamine $C_6H_4[NSO]_2$, aus *o*-Phenylendiamin das Piazthiol $C_6H_4:N_2S$ erhalten. 6. Auch aus anderen Diaminen sowie aus Amidoazokörpern sind Thionylamine erhältlich. 7. Die aus Thionylaminen R.N:SO und Wasser bezw. Aldehyden X.COH erhältlichen Verbindungen (vergl. loc. cit. 751) formulirt Verf. nunmehr, wie folgt:

$R.NHSO_2H$ Alkylthionaminsäure;

$R.NHSO_2NH_3R$ Alkylaminsalz dieser Säure;

$R.N{<}^{SO_2H}_{CH(OH)X}$ Aldehydalkylthionaminsäure;

$R.N{<}^{SO_2NH_3R}_{CH(OH)X}$ Alkylaminsalz dieser Säure.

Aus dem umfangreichen, experimentellen Material der nachstehend angeführten Arbeiten sei zur Ergänzung der früheren Angaben nur Folgendes mitgetheilt:

1. *Thionylamine der aliphatischen Reihe*, von A. Michaelis und Storbeck (S. 187—196). Thionylmethylamin CH_3NSO siedet bei 58—59°, Thionyläthylamin (s. *diese Berichte* **24**, 756); Thionyl-*n*-propyl-, resp. -*i*-butyl-, resp. -*n*-amyl-amin siedet bei 104°, resp. 116° resp. bei 80° [45 mm]. Ueber die aus den benutzten aliphatischen Aminen und Schwefligsäure bezw. Benzaldehyd erhaltenen Alkylthionaminsäuren nebst Derivaten, s. Orig.

2. *Ueber die Einwirkung des Thionylchlorids auf Benzylamin*, von A. Michaelis und O. Storbeck; (S. 197—200). S. d. obige Einleitung.

3. *Die Thionylamine der aromatischen Reihe*, von A. Michaelis, gemeinsam mit Schönenberg, Hümme, Siebert, Junghans, Haegele, Schumacher und Buntrock; (S. 200—266). Ueber die Thionylamine aus Anilin, Toluidinen, Benzidin, sowie *p*- und *m*-Chlor-, sowie Tribrom- anilin, s. *diese Berichte* **24**, 745 ff.

Durch Condensation des Thionylanilins: 1. Mit *Anilin* bei 200° (12 Stunden) erhält man ein dunkelblaues, in Alkohol fast unlösliches, schwach kupferglänzendes Pulver von der Formel $C_{18}H_{19}N_3SO$ oder $C_{18}H_{17}N_3SO$ $\left(= NH{<}^{O}_{C_6H_4}{>}S{<}^{C_6H_4.NH_2}_{C_6H_4.NH_2}\ ?\right)$; 2. mit *Diphenylamin* und Chlorzink bei 180° entsteht ein in Chloroform, Eisessig und Alkohol mässig löslicher Blaufarbstoff $C_{18}H_{16}N_2SO$ oder wahrscheinlicher $C_{18}H_{14}N_2SO = C_6H_4{<}^{NH}_{O}{>}S{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}NH$; 3. mit *Monomethylanilin* und Aluminiumchlorid bei 90° bildet sich ein in

Eisessig und Anilin löslicher Violetrothfarbstoff $C_{20}H_{20}N_3SO_2$ oder $C_{20}H_{19}N_3SO$; 4. mit *Dimethylanilin* und Chlorzink bei 70° wird neben Thiodimethylanilin (Schmp. 125°) die Leukoverbindung eines Phenylmethylviolets (Tetramethylphenyltriamidotriphenylmethan) $C_{29}H_{31}N_3$ (aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 176°) erhalten, welche ein Pikrat vom Schmp. 185° liefert und sich zu salzsaurem Tetramethylphenyl-*p*-rosanilin oxydiren lässt.

Substituirte Thionylaniline (vergl. auch *diese Berichte* 24, 745, ff.); im Folgenden wird nur das Substituens und der Schmp. angegeben: *o*-Chlor- (erstarrt bei —8°), *p*-Brom- (60—61°), *m*-Brom- (32°), *o*-Brom- (3—4°), Tetrabrom- (78°), *p*-Jod- (54°), Dijod- (74°) *o*-Nitro- (52°).

Durch Condensation des Thionyl-*p*-toluidins 1. mit *Anilin* wurde ein rothbraunes, schwefelreiches Product; 2. mit *Diphenylamin* und $AlCl_3$ ein blauschwarzes Pulver $C_{19}H_{16}N_2SO$ und 3. mit *Dimethylanilin* und Chlorzink Tetramethyltolyltriamidotriphenylmethan, $C_{30}H_{32}N_3$ (aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 177°, Pikrat Schmp. 184°) neben Thiodimethylanilin erhalten.

Substituirte Thiotoluidine: Thionyl-*m*-toluidin siedet bei 220°; Thionyl-*m*-brom-*p*- resp. -*o*-toluidin: Schmp. 47° resp. 50°; Thionyl-*o*- resp. -*m*-nitro-*p*-toluidin, Schmp. 44° resp. 38—39°. — *a*-*m*-Thionylxylidin (Sdp. 238°); *a*-*o*-Thionylxylidin (Sdp. 131° [20 mm]), Thionylfluorxylidin [$CH_3:CH_3:F:N = 1:3:4:?$], Sdp. 142—144° [45 mm]; Thionyl-*p*-xylidin, Sdp. 119° [20 mm]. — Thionyl-ψ-cumidin, Sdp. 246°, Thionylcumidin, Sdp. 156—158° [60 mm]; Thionylmesidin, Sdp. 241°, dessen Mono- und Dinitroproduct bei 77° resp. 127° schmelzen. — *o*-Thionylanisidin, Sdp. 203° [65 mm], *p*-Thionylphenetidin, Schmp. 32°, Thionyl-*m*-amidobenzoësäureäthyl- resp. methylester vom Schmp. 195° [105 mm] resp. 212° [90—100 mm] und Schmp. 57°. Thionylamidoazobenzol, $C_{12}H_9N_2.N:SO$, rothviolette Nädelchen vom Schmp. 113°, Thionylchrysoïdin, $C_{12}H_8N_2(NSO)_2$, rothe Nadeln vom Schmp. 88°. Thionyl-α- resp. β-naphtylamin, schmelzen bei 33° resp. 53°; Thionyl-*o*-brom-β-naphtylamin, Schmp. 118°; Thionylnitronaphtylamine: $\alpha_1\alpha_2 = 89°$, α_1-α_2-: 134—135°. — Thionyl-*m*- resp. -*p*-phenylendiamin, $C_6H_4(NSO)_2$, Schmp. 44° resp. 115 bis 116°. Thionyl-*m*-toluylendiamin, Schmp. 72—73°. Thionyltolidin, $(C_7H_6NSO)_2$, Schmp. 90°, Thionyldiamidostilben, $(C_7H_5NSO)_2$, Schmp. 201—202°. Aus der Mehrzahl der vorbeschriebenen Thionylamine sind Thionaminsäuren und deren Aldehydderivate (vergl. Einleitung) bereitet worden. Gabriel.

Zur Kenntniss der Einwirkung von Ammoniak auf Mesitenlacton und seine Derivate, von W. Kerp (*Lieb. Ann.* 274,

267—284). Das aus Ammoniak und Isodehydracetsäureester erhältliche »basische Ammoniaksalz« ist nach Hantzsch (*diese Berichte* 17, Ref. 13) als

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CH_3 . C : C(CO_2C_2H_5) . C(CH_3) : CH \\ \quad\quad\quad\quad \dot{O}H . NH_3 \quad\quad\quad\quad \dot{C}OOH . NH_3, \end{array}$$

dagegen nach Anschütz, Bendix und Kerp (ebenda 28, Ref. 735), als

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} CH_3 . C : C(CO_2C_2H_5) . C(CH_3) : CH \\ \dot{O} \text{———————} \dot{C}<\begin{matrix} OH . NH_3 \\ NH_2 \end{matrix} + H_2O \end{array}$$

aufzufassen. Vorliegende Arbeit hat den Zweck, die Constitution der Verbindung und ihrer Derivate durch neue Experimente zu erweisen. Zu dem Ende wurden zunächst die Salze mit Kupfer, Blei und Cadmium bereitet: sie zeigten sämmtlich die Formel $(C_{10}H_{14}O_4N)_2R^{II} + xH_2O$ (resp., wenn sie aus dem entsprechenden Methylester bereitet waren, die Formel $(C_9H_{12}O_4N)_2R^{II} + xH_2O$); diese Beobachtungen sprechen für Formel II (= mesitencarbaminäthylätherssaures Ammoniak); die genannten Metallsalze gehören also der »Mesitencarbaminäthyl(methyl)äthersäure« an, während nach Formel I nicht recht ersichtlich wäre, weshalb das an das alkoholische Hydroxyl gebundene Ammoniak nicht auch des doppelten Austausches gegen Metall fähig sein sollte. Zu Gunsten der Formel II spricht ferner der Umstand, dass Bromdehydracetsäureester (Schmp. 87°) mit Ammoniak in der Kälte[1]) ein analoges Ammoniumsalz $C_{10}H_{17}O_4N_2Br$ (Brommesitencarbaminäthylätherssaures Ammonium), ein leichtes, weisses Pulver, das bei 122° unter Rückbildung des ursprünglichen Esters schmilzt, ergiebt; dieses Ammonsalz liefert mit Bleinitrat ein Bleisalz, $(C_{10}H_{13}O_4NBr)_2Pb$, welches wasserfrei ist und somit zeigt, dass das Wassermolekül der wasserhaltigen mesitencarbaminäthersauren Salze als Krystall-, nicht als Constitutionswasser aufzufassen ist. — Aus dem entsprechenden Bleisalz wurde durch Schwefelwasserstoff die wasserfreie Mesitencarbaminmethyläthersäure, $C_9H_{13}O_4N$ (Schmp. 92°), erhalten. Die analog bereitete Mesitencarbaminäthyläthersäure schmilzt bei 82°; beide Körper zerfallen beim Erhitzen in Ammoniak und Isodehydracetsäuremethyl- resp. -äthylester: dieser Zerfall spricht eher für die Formel

$$\text{III.}\quad \begin{array}{l} CH_3 . C : C(CO_2R) . C(CH_3) : CH \\ \dot{O} \text{———————} \dot{C}<\begin{matrix} OH \\ NH_2, \end{matrix} \end{array}$$

[1]) In der *Wärme* entsteht Bromoxylutidincarbonsäureester, $C_{10}H_{12}BrNO_3$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 157°). — Aus Brommesitenlacton und Ammoniak wird Brompseudolutidostyril, C_7H_8BrNO (Schmp. 186—187°) erhalten.

als für

$$\text{IV.}\quad \begin{array}{l} CH_3 . \underset{\underset{NH_2}{|}}{C} : C(CO_2R) . C(CH_3) : \underset{\underset{CO_2H,}{|}}{CH} \end{array}$$

doch ist zu erwähnen, dass die Säure unter gewissen Bedingungen (alkoholische Salzsäure) auch der Formel IV entsprechend in das Lactam, $C_9H_{11}NO_3$, übergehen kann. — Die aus mesitencarbaminäthersaurem Ammoniak und Salzsäure erhältliche Oxymesitendicarbonäthersäure (Schmp. 76°) hat offenbar die Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 . \underset{\underset{OH}{|}}{C} : C(CO_2C_2H_5) . C(CH_3) : \underset{\underset{CO_2H;}{|}}{CH} \end{array}$$

Salze der letzteren konnten mit Ausnahme des höchst zersetzlichen $C_{10}H_{13}O_5Ag$ nicht dargestellt werden. Gabriel.

Ueber die Orientirungsfolge bei der Substitution mehrfach substituirter Benzolderivate. 14.[1]) ***p*-Chlor-*o*-toluylsäure und Derivate,** von Ad. Claus und E. Stapelberg (*Lieb. Ann.* 274, 285—304). Aus *o*-Acettoluid entsteht durch Behandlung in Eisessiglösung mit Chlorkalklösung neben einem Dichlorproduct (s. unten) das *p*-Chlor-*o*-acettoluid[2]) vom Schmp. 140°, und daraus durch Entacetyliren das *p*-Chlor-*o*-toluidin[2]) vom Sdp. 246° und Schmp. 16°, welches nach Sandmeyer's Methode in *p*-Chlor-*o*-tolunitril[3]) übergeht. Letzteres ist mit Dampf flüchtig, schmilzt bei 67° und wird durch Alkali verseift zu *p*-Chlor-*o*-toluylsäure, welche bei 172° (nicht 130°, siehe Krüger, *diese Berichte* 18, 1758 und das folgende Ref.) schmilzt, durch Chamäleon oder Salpetersäure zu *p*-Chlorphtalsäure (Schmp. 147°) oxydirbar ist und die krystallisirten Salze $AK + H_2O$, $A_2Ca + 3H_2O$ und $A_2Ba + 4H_2O$, ferner das Amid vom Schmp. 183° und den Aethylester $C_7H_6ClCO_2C_2H_5$ vom Sdp. 258° liefert. — Das oben erwähnte Dichlorproduct ist *a*, *o*-*p*-Dichlor-*o*-acettoluid[4]) vom Schmp. 186°, aus welchem, wie zuvor, *a*, *o*-*p*-Dichlor-*o*-toluidin[4]), Schmp. 53°, *a*, *o*-*p*-Dichlor-*o*-tolunitril, Schmp. 92°, und *a*, *o*-*p*-Dichlor-*o*-toluylsäure, Schmp. 181°, bereitet wird. — Nitrirung des *p*-Chlor-*o*-toluidins: wird das Nitrat dieser Base, welches bei 183° unter Zerfall schmilzt, in 16—17 Th. Schwefelsäurehydrat unter Eiskühlung gelöst und nach einstündigem Stehen auf Eis gegossen, so erhält man quantitativ *a*, *m*-Nitro-*p*-chlor-*o*-toluidin[5]) in gelben Nadeln vom Schmp. 128°; löst man dagegen das Nitrat in 25 Th. einer 66procentigen Schwefelsäure und giesst die Lösung nach 6 Stunden auf Eis, so fällt zunächst das bei 128° schmelzende Nitroproduct, während nach darauffolgender, annähernder Absättigung mit Alkali ein zweites Product, das *a*, *o*-Nitro-*p*-chlor-*o*-toluidin[5]) sich abscheidet, welches nach dem Reinigen in gold-

[1]) Fortsetzung von diesen Berichten 25, Ref. 627. [2]) NH_2 bei 1.
[3]) CN bei 1. [4]) NH_2 bei 1. [5]) NH_2 bei 1.

glänzenden Blättchen vom Schmp. 118—119° anschiesst. Die Acetylverbindung der letzteren Base wird in röthlichen Nadeln vom Schmp. 187° beim Nitriren des *p*-Chlor-*o*-acettoluids gewonnen. Aus den beiden erwähnten Nitrochlortoluidinen wurden in üblicher Weise folgende Derivate bereitet: *a*, *o*-Nitro- resp. *a*, *m*-Nitro-*p*-chlor-*o*-tolunitril[1]) vom Schmp. 140 resp. 86°; *a*, *o*-Nitro- resp. *a*, *m*-Nitro-*p*-chlor-*o*-toluylsäure vom Schmp. 189 resp. 193°. — Die letztere Säure vom Schmp. 193° ($CO_2H : CH_3 : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 5$) entsteht neben einer isomeren *m*-Nitro-*p*-chlor-*o*-toluylsäure ($CO_2H : CH_3 : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 3 : 4$) vom Schmp. 186° beim Nitriren der *p*-Chlor-*o*-toluylsäure. Diese beiden Isomeren werden durch die Magnesiumsalze getrennt, von denen dasjenige der (3)-Nitrosäure das löslichere ist; letztere bildet die Salze $R.K + H_2O$ und $R_2Mg + 5 H_2O$, während die (5)-Nitrosäure (Schmp. 193°) die Salze $RK + \frac{1}{2} H_2O$ und $R_2Mg + 4 H_2O$ liefert. — Durch weiteres Nitriren (bei 160°) der *p*-Chlor-*o*-toluylsäure wird *m*-*a*, *m*-Dinitro-*p*-chlor-*o*-toluylsäure[2]) vom Schmp. 212° gewonnen. — Aus *a*, *m*-Nitro-*p*-chlor-*o*-toluylsäure und Anilin wird bei 160—170° quantitativ *a*, *m*-Nitro-*p*-anilido-*o*-toluylsäure (orangerothe Nadeln vom Schmp. 223°) erhalten.

15. Ueber die Monochlorderivate des *o*-Xylols und ihre Beziehungen zu den Chlor-*o*-toluylsäuren, von Ad. Claus und R. Bayer (*Lieb. Ann.* 274, 304—311). Wegen der im vorangehenden Referat erwähnten irrthümlichen Angabe Krüger's über den Schmp. der *p*-Chlor-*o*-toluylsäure haben Verf. die ganze Untersuchung des genannten Verf. (*diese Berichte* 18, 1755) wiederholt. Dabei hat sich ergeben, dass sämmtliche Angaben correct sind bis auf den einen Punkt, dass er die beiden Chlor-*o*-toluylsäuren, welche durch Oxydation des bei 191°5 siedenden *p*-Chlor-*o*-xylols entstehen, mit einander verwechselt hat. Die beiden Säuren werden durch ihre Kalksalze getrennt; von denen das leichter lösliche (a) mit $3H_2O$, das schwerer lösliche (b) mit $2H_2O$ krystallisirt; die aus (a) abgeschiedene Säure ist *p*-Chlor-*o*-toluylsäure[3]) vom Schmp. 170° (nicht 130°); die aus (b) isolirte ist *a*,*m*-Chlor-*o*-toluylsäure[1]) und schmilzt bei 130° oder, aus Chlor und *o*-Toluylsäure bereitet, bei 137°. Beim Chloriren der *o*-Toluylsäure tritt überdies *m*-Chlor-*o*-toluylsäure ($CO_2H : CH_3 : Cl = 1 : 2 : 3$) vom Schmp. 156° auf. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Thionylchlorid auf Säureamide, von A. Michaelis und H. Siebert (*Lieb. Ann.* 274, 312—315). Die Reaction führt nicht, wie bei den Aminen, zu Thionylverbindungen, vielmehr entsprechend der Gleichung $RCONH_2 + SO_2Cl_2 = RCN + SO_2 + 2HCl$ zu Nitrilen: auf diesem Wege konnten

[1]) CN bei 1. [2]) CO_2H bei 1. [3]) CO_2H bei 1.

z. B. Acet-, Propion-, Benz- und *m*-Nitrobenzamid in Aceto-, Propio-, Benzo- und *m*-Nitrobenzonitril verwandelt werden. Dagegen versagte die Reaction beim *m*-Amidobenzamid. Gabriel.

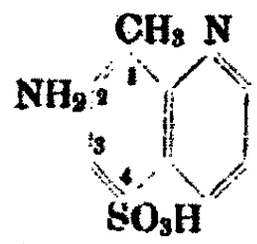
III. Ueber Synthesen vermittelst Natriumphenylhydrazine, von A. Michaelis[1]). **5. Ueber das Phenylpyrazolidin,** von A. Michaelis und O. Lampe (*Lieb. Ann.* 274, 316—331). Zur Ergänzung der vorläufigen Mittheilung in *diesen Berichten* 24, 3738 über die Darstellung der genannten Base $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-NH \end{matrix}\!\!>\!NC_6H_5$ aus Natriumphenylhydrazin in Trimethylenbromid sei Folgendes nachgetragen. Salze der Base: $C_9H_{12}N_2.HCl$, Schmp. 167—168° unter Zerf., $C_9H_{12}N_2HBr$, Schmp. 147°; $C_9H_{12}N_2.C_6H_3N_3O_7$, Schmp. 102° unter Zerf. Das Benzoylphenylpyrazolidin schmilzt bei 79°, das Acetylphenylpyrazolidin siedet bei 231—232° [110 mm]. Benzylidenpyrazolidin, $C_6H_5CH:C_9H_{10}N_2$, ist ein Oel vom Sdp. 280—290°. Phenylpyrazolidin wird 1) durch Phenylcyanat in Diphenylpyrazolidinsemicarbazid, $C_{16}H_{17}N_3O$, Schmp. 114°, durch Phenylsenföl in die entsprechende Sulfoverbindung vom Schmp. 164—165°, durch Jodmethyl und Kali in Phenylmethylpyrazolidin, $C_9H_{11}N_2CH_3$, Sdp. 175—180° [90 mm] und durch Benzylchlorid und Alkali in Phenylbenzylpyrazolidin, $C_9H_{11}N_2.C_7H_7$, vom Sdp. 225° [40 mm] übergeführt. Gabriel.

Ueber die Constitution der Ringsysteme, von W. Marckwald (*Lieb. Ann.* 274, 331—376). Im Anschluss an seine Bemerkungen über die Chinolinringbildung aus aromatischen Aminen (*diese Berichte* 23, 1015) führt Verf. eine weitere Reihe von Thatsachen an, welche nur mit der Kekulé'schen Benzoltheorie und den aus ihr sich ergebenden Naphtalin- und Chinolinformeln

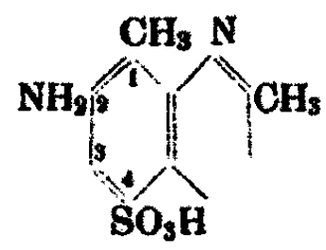
vereinbar sind: er hat nämlich gefunden, dass die Orthostellungen 1.2 und 3.4 von der Orthostellung 2.3 im Naphtalin und Chinolin wesentlich verschieden sind, und setzt auseinander, dass dieser Unterschied von der Kekulé'schen Benzoltheorie geradezu gefordert wird, während er mit den anderen Theorien in Widerspruch steht. Ferner wird gezeigt, dass eben jene Thatsachen die Existenzfähigkeit von Parabindungen in Benzolderivaten, die bisher noch nirgends nachgewiesen ist, sehr unwahrscheinlich machen. — Aus dem experimentellen Theile der Abhandlung sei Folgendes angeführt:

[1]) Vgl. diese Berichte 22, Ref. 710.

A. *Ueber Derivate der Toluylendiaminsulfosäure* (gemeinsam mit L. Berndt). Durch Reduction der Dinitrotoluolsulfosäure, $\left(CH_3^{(1)}\ NO_2^{(2)}\ SO_3H^{(4)}\ NO_2^{(5)}\right)$, mit Schwefelammonium nach Schwanert (*diese Berichte* 10, 28) wurde nicht die Diamidosäure, sondern die Amidonitrotoluolsulfosäure erhalten, welche sich in 102.7 Th. Wasser von 19° löst, die Salze AK, $A_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$, A_2Ca und $AAg + \frac{1}{2}H_2O$ liefert und durch Zinn und Salzsäure zur Diamidotoluolsulfosäure reducirt wird. Letztere wird 1) durch die Skraup'sche Reaction in *o*-Methyl-*m*-amidochinolin-*ana*-sulfosäure, $C_{10}H_{10}N_2SO_3 + H_2O$, verwandelt, welche aus heissem Wasser in gelbrothen Nadeln anschiesst und die Salze ANa, $A_2Ba + 2H_2O$, A_2Ca, $AAg + 2H_2O$, $A_2Cu + H_2O$ giebt; 2) durch die Doebner-Miller'sche Reaction (Paraldehyd und Salzsäure) in *o*-Methyl-*m*-amidochinaldin-*ana*-sulfosäure, $C_{11}H_{12}N_2SO_3 + 2H_2O$, übergeführt, welche aus heissem Wasser in hellgelben Nadeln anschiesst und die Salze AK, ANa, $A_2Ba + 4H_2O$, A_2Ca, AAg, A_2Pb und $A_2Cu + H_2O$ giebt. Werden diese beiden Chinolinderivate



und



von Neuem der Skraup'schen oder Doebner-Miller'schen Reaction unterworfen, so bleiben sie unverändert, weil zwischen 2.3 einfache Bindung vorhanden, also ein neuer Chinolinringschluss nicht möglich ist.

B. *Ueber Derivate der Toluylendiamincarbonsäure* (gemeinsam mit M. Busse). Die genannte Säure, $\left(CH_3^{(1)}\ NH_2^{(2)}\ CO_2H^{(4)}\ NH_2^{(6)}\right)$, krystallisirt mit $1\,H_2O$; sie wird 1) durch die Skraup'sche Reaction in *o*-Methyl-*m*-amidochinolin-*ana*-carbonsäure, $C_{11}H_{10}N_2O_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$, verwandelt, welche sich gegen 270° zersetzt, mit Säuren krystallisirte Salze liefert, ein Monacetylproduct (Schmp. noch nicht bei 300°) giebt und durch Hitze in CO_2 und *m*-Amido-*o*-methylchinolin (Schmp. 129°) zerfällt; 2) durch die Doebner-Miller'sche Reaction geht die Diamidotoluylsäure in *m*-Amido-*o*-methylchinaldin-*ana*-carbonsäure (goldgelbe Kryställchen aus verdünnter Essigsäure) über, welche Salze mit Säuren und mit Silber giebt und durch Erhitzen *m*-Amido-*o*-methylchinaldin vom Schmp. 104° liefert.

C. *Benzo-p-Phenanthrolin*, $C_{16}H_{10}N_2$, wurde nach Skraup's Verfahren aus $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin in Tafeln oder Nadeln vom Schmp. 160° gewonnen und lieferte krystallisirte Salze, z. B. ein Pikrat vom Schmp. 256°.

D. *Zur Kenntniss der Bayer'schen Chinolinsynthese* (gemeinsam mit C. Schmidt). Die genannte Synthese versagt beim *p*-Phenylendiamin; letzteres geht nämlich beim Erhitzen mit Acetylaceton auf 120° in *p*-Phenylendiimidopropylmethylketon, $C_6H_4[N:C(CH_3)CH_2COCH_3]_2$, (aus verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmp. 175°) über, welches sich nicht weiter zu einem Chinolinderivat condensiren lässt. — Dagegen konnte das analog erhältliche *m*-Phenylendiimidopropylmethylketon (Schmp. 135°) durch Schwefelsäure oder Eisessig unter Austritt von 1 Mol. Acetylaceton zu Amido-$\alpha\gamma$-dimethylchinolin, $C_{11}H_{12}N_2$, condensirt werden, welches ein Oel darstellt, ein krystallisirtes Hydrat (+ $2H_2O$) liefert, durch längeres Erhitzen auf 120° in eine ligroïnlösliche, instabile Modification vom Schmp. 94—100° übergeht, gelbe bis rothe Salze (z. B. ein Pikrat vom Schmp. 215—217°) liefert, ein Monacetylproduct (Schmp. 212°) giebt, sich mit Phenyl- resp. *p*-Tolylsenföl zu Phenyl- resp. *p*-Tolyl-$\alpha\gamma$-dimethylchinolylthioharnstoff (Schmp. 173—174° resp. 142°) umsetzt und durch die Skraup'sche Reaction in $\alpha\gamma$-Dimethylphenantrolin, $C_{14}H_{12}N_2$, (aus Ligroïn in Krystallen vom Schmp. 106—107°) verwandelt wird, dessen Platinsalz, RH_2PtCl_6, Krystallwasser enthält und dessen Pikrat, $R.C_6H_3N_3O_7$, bei 230° zu zerfallen beginnt. Gabriel.

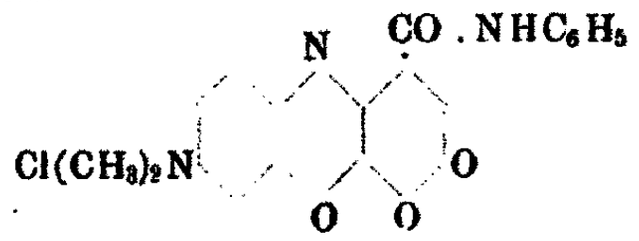
Ueber einige Abkömmlinge des Licareols, von Ph. Barbier (*Compt. rend.* 116, 883—884). Zur Ergänzung seiner älteren Angaben (*diese Berichte* 25, Ref. 463) theilt Verf. Folgendes mit. Aus Licareol und Brom erhält man $C_{10}H_{18}Br_4O$ als farblose, zähe Flüssigkeit. Durch Oxydation des Licareols, $C_{10}H_{18}O$, mit Chromsäure entsteht neben Ameisensäure, Essigsäure und etwas *i*-Buttersäure Licareal, $C_{10}H_{16}O$, ein farbloses, citronenähnlich riechendes Oel, welches bei 118—120° und 20 mm Druck unzersetzt, bei 224—226° und 760 mm Druck unter Zerfall siedet, $d_{0°} = 0.9119$ und $n_r = 1.4736$, $n_b = 1.4907$ bei 17.8° zeigt, mit Natriumbisulfit eine krystallisirte Verbindung liefert, ammoniakalische Silberlösung reducirt und ein Oxim, $C_{10}H_{17}NO$ (flüssig, gegen 150° [15 mm] unter geringem Zerfall siedend) giebt. Letzteres wird durch Essigsäureanhydrid in das Nitril, $C_{10}H_{15}N$, (Sdp. 137—138° [15 mm]) verwandelt, welches sich zu Licarinsäure (acide licarique), $C_{10}H_{10}O_2$, ein stark und unangenehm riechendes, wenig wasserlösliches Oel, verseifen lässt. — Verf. schliesst aus seinen Beobachtungen, dass im Licareol, $C_9H_{15}.CH_2OH$ der Rest C_9H_{15} zwei Aethylenbindungen aufweist und somit das Licareol einen Alkohol mit offener Kette darstellt. Gabriel.

Ueber Licaren aus Licareol, von Ph. Barbier (*Compt. rend.* 116, 993—994). Licaren $C_{10}H_{16}$, welches aus dem Licareol (*diese Berichte* 25, Ref. 463) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei 150° unter Wasseraustritt entsteht, riecht angenehm, ist eine leicht

bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 176—178°, $d_{0_0} = 0.8445$ und $n_r = 1.4741$, $n_b = 1.4922$ bei 17°, hat $[\alpha]_D = + 7°51$, giebt ein flüssiges und ein festes (Schmp. 103—104°) Tetrabromid, wird durch Chromsäure zu Terpenyl- und Essigsäure oxydirt und vereinigt sich mit 2 HCl zu $C_{10}H_{18}Cl_2$ (Sdp. ca. 155° [39 mm], $d_{0_0} = 1.0446$, $n_r = 1.4819$, $n_b = 1.4948$ bei 15°4), welch' letzteres auch aus Licareol und Chlorwasserstoff bereitet werden kann. Licaren und Nitrosylchlorid geben ein krystallisirtes Product $C_{10}H_{16}(NOCl)$, welches durch alkoholisches Kali in Nitrosolimonen oder Carroxim vom Schmp. 72° übergeht. Licaren gehört also in die Limonenreihe.

Gabriel.

Ueber die Constitution des Gallusblaus oder Tanninindigos, von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 116, 884—887). Der genannte Farbstoff wird nach dem Patent von Durand und Huguenin (1889) dargestellt, indem man Nitrosodimethylanilin auf das Product aus Anilin und Tannin, d. i. Gallanilid (vergl. Cazeneuve, *diese Berichte* 26, Ref. 313) einwirken lässt; hierbei entsteht zunächst ein olivengrüner, wasser- und alkaliunlöslicher Farbstoff, welcher nach dem Verf. die Constitution



besitzt; derselbe verwandelt sich durch Erhitzen mit Alkohol und Natriumbisulfit in das lösliche Product (Gallusblau), indem die beiden Chinonsauerstoffe zu 2 Hydroxylgruppen reducirt werden und ausserdem eine SO_3Na-Gruppe an denselben Benzolring tritt. Der Farbstoff ist also dem Gallocyanin verwandt.

Gabriel.

Ueber die Chloramine, von A. Berg (*Compt. rend.* 116, 887 bis 889). Anlässlich der einschlägigen Untersuchungen von Seliwanow (*diese Berichte* 25, 3622; 26, 423) theilt Verf. Folgendes mit: Methylchloramin entsteht aus Natriumhypochlorit und salzsaurem Methylamin, verbleibt grossentheils in der Lösung, geht mit dem ersten Destillat über, ist eine farblose Flüssigkeit, riecht ausserordentlich stechend und löst sich in etwa 10 Volumen Wasser auf. Dimethylchloramin wird analog bereitet, ist eine stechend riechende Flüssigkeit vom Sdp. 46° (765 mm) und $d_{0°} = 0.986$, löst sich in etwa 8 Volumen Wasser, und liefert, wenn man es in Alkohol mit Cyankalium kocht, Dimethylcyanamid, eine wasserlösliche Flüssigkeit vom Sdp. 163.5° (760 mm) und Tetramethylharnstoff, eine gegen 168° siedende Flüssigkeit. Aehnlich lassen sich die entsprechenden Verbindungen der Aethylreihe bereiten (vergl. auch loc. cit.). — Mit Jodkalium setzen sich die Chloramine und zwar besonders leicht

die niedrigen, wasserlöslichen Glieder der Reihe zu den entsprechenden Jodverbindungen um: so erhält man aus einer Methylchloraminlösung mittels Jodkaliumlösung eine wenig beständige, kastanienbraune Fällung, welche anscheinend Methyljodamin darstellt. — Gegenüber der Annahme Seliwanow's (loc. cit.), der die betr. chlorirten Derivate der Amine und Amide als Unterchlorigsäureester (Chloryle) auffasst, weil sie, mit Säuren destillirt, Unterchlorigsäure liefern, bemerkt Verf., dass eine derartige Umsetzung bei dem Amyldichloramin und Diamylchloramin jedenfalls nicht eintritt. Gabriel.

Bornylate des Bromals, $CBr_3.CH(OH).OC_{10}H_{17}$, hat J. Minguin (*Compt. rend.* 116, 889—891) in Anlehnung an die Darstellung der entsprechenden Chloralderivate (*diese Berichte* 24, Ref. 187) bereitet, indem er 10 g des betreffenden Borneols mit 20 g Bromal einige Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzte, das beim Erkalten erstarrte Product in Aether löste, die Lösung mit Wasser wusch, trocknete und dann verdunsten liess; sie zeigen folgende Eigenschaften:

	Schmp.	$[\alpha]_D$
Bornylat aus $\overset{+}{\alpha}$-Camphol	105—109°	+ 52.4°
» » $\overset{-}{\alpha}$- »	105—109°	— 52.4°
» » $\overset{+-}{\alpha\alpha}$- » (racemisch) . .	79—82°	0°
» » $\overset{+-}{\alpha\beta}$- »	zähflüssig	— 3.4°
» » $\overset{-}{\beta}$-Isocamphol	52—55°	— 53.6°

Gabriel.

Zur Kenntniss der Auramine, von A. Stock (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 401—413). Die vorliegenden Versuche liefern den Nachweis von dem Vorhandensein eines Amidwasserstoffatoms im Phenylauramin. Die Auramine sollen sich demgemäss von den Triphenylmethanfarbstoffen dadurch ableiten, dass einer der Benzolkerne durch eine Amidgruppe ersetzt ist. Die Farbe hängt von der Basicität des eingetretenen Amidrestes ab; sie ist bei stark basischen Resten gelb und geht mit der Abnahme der Basicität durch Gelbroth in Roth über. Durch Einführung eines Säurerestes geht die Farbe in Violetblau über. Zweifach substituirte Auramine werden durch Säuren und Alkalien in Keton und secundäres Amin gespalten, durch trocknes Ammoniak in Auramin und secundäres Amin, durch wässriges Ammoniak theils wie durch Alkalien, theils wie durch trocknes Ammoniak und zwar in letzterem Sinne um so mehr, je basischer der Amidrest ist. Acetylphenylauramin, aus Phenylauramin (*diese Berichte* 20, 2850) und Essigsäureanhydrid hergestellt, wird aus Chloroformlösung durch Petroläther amorph gefällt und lässt sich zu einem dunkeln, metallisch glänzenden Pulver verreiben. Methylphenylauramin wurde aus Phenylauramin und Jodmethyl und aus

Tetramethyldiamidobenzophenon, Methylanilin und Phosphoroxychlorid hergestellt, und zwar in Form eines hellrothen, amorphen Pulvers; identisch mit dem Methylphenylauramin des Patentes 44077 (*diese Berichte* 21, Ref. 768). Diphenylauramin wurde durch Condensation von Dimethylamidobenzodiphenylamid mit Dimethylanilin hergestellt; Pentamethylenauramin durch Behandlung von Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid mit Piperidin. Schotten.

Zur Kenntniss der γ-Bromnicotinsäure, von Ad. Claus und E. Pichlau (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 414—420). Die bei 183° schmelzende γ-Bromnicotinsäure (*diese Berichte* 25, Ref. 422) krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. aq., welche nicht im Exsiccator, sondern erst beim Erhitzen entweichen. Die wasserfreie Säure sublimirt ohne Zersetzung. Eine Anzahl von Salzen der Säure wird beschrieben. Die bei 275° schmelzende, loc. cit. als β-Bromnicotinsäure angesprochene Substanz hat sich als das bromwasserstoffsaure Salz der Nicotinsäure ausgewiesen; eine directe Bromirung der Nicotinsäure ist auch bei den wiederholten Versuchen nicht gelungen. Die loc. cit. als β-γ-Dibromnicotinsäure angesprochene, bei 243° schmelzende Substanz ist bromwasserstoffsaure γ-Bromnicotinsäure. Mit diesen Ergebnissen wird der damals geführte Nachweis der γ-Stellung des Broms in dem in Rede stehenden Bromchinolin hinfällig. Schotten.

Zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 420—425). Methyl-*o*-cymylketon, Sdp. 256—260°, wird von Kaliumpermanganatkali zu *o*-Cymylglyoxylsäure, von kalter verdünnter Permanganatlösung zu der mit Wasserdampf flüchtigen *o*-Cymylcarbonsäure, Schmp. 89°, oxydirt, neben welcher sich auch die bei der Oxydation in der Wärme reichlicher auftretende Methylisophtalsäure bildet. Baryum- und Calciumsalz der *o*-Cymylcarbonsäure, in Wasser leicht löslich, krystallisiren mit 2 Mol. aq. *o*-Cymylacetamid, aus dem Keton durch Erhitzen mit Schwefelammonium dargestellt, krystallisirt aus Wasser in Nadeln, Schmp. 112°. Die durch Verseifen des Amids gewonnene *p*-Methyl-*m*-propylphenylessigsäure wurde nur als Oel erhalten. Aethyl-*o*-Cymylketon ist eine bei 266—269°, Propyl-*o*-Cymylketon eine bei 285—287° siedende Flüssigkeit. Die Oxime der beschriebenen Ketone wurden nur in der Form dickflüssiger Oele erhalten. Schotten.

Zur Kenntniss der Oxychinoline, von Ad. Claus und H. Howitz (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 426—438). *o*-Oxychinolin-bromäthylat, krystallisirt aus Wasser, in welchem es leicht löslich ist, mit $2^1/_2$ aq.; wasserfrei schmilzt es bei 166°. Silberoxyd und heisses, wässriges Alkali verwandeln es in das in dunkelgranatrothen Tafeln oder Säulen mit 1 aq. krystallisirende, in Aether unlösliche *o*-Oxy-

chinolin-äthyloxydhydrat. Ungenügende Mengen Alkali liefern ein intermediäres Product (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 423). *o*-Oxychinolinchlorbenzylat bildet sich schwieriger, als die Jod- und Bromalkylate der einfacheren Alkyle. Nach Abgabe von 1 Mol. aq. schmilzt es bei 182°. Das *o*-Oxychinolin-benzyloxydhydrat und das intermediäre Product werden auf dem eben angegebenen Wege hergestellt. Entgegen früheren Beobachtungen (loc. cit.) wird jetzt festgestellt, dass die *α*- oder *β*-Stellung des Hydroxyls im Benzolkern für die Bildung quaternärer Ammoniumhydroyde ohne Belang ist. *ana*-Oxychinolin, ein gelbliches, krystallinisches Pulver, das gegen 224° schmilzt, wurde sowohl durch Schmelzen der *ana*-Sulfosäure mit Kali, als durch Diazotiren und ferner durch Erhitzen des *ana*-Amidochinolins mit Salzsäure im Rohr hergestellt. Das *ana*-Oxychinolin-Jodmethylat, Schmp. 224°, wird von Alkali und von Silberoxyd in das in Aether unlösliche, aus Wasser und verdünntem Alkohol in dunkelrothen Krystallen ausfallende *ana*-Oxychinolin-methyloxydhydrat übergeführt. Die frühere Angabe (*diese Berichte* 25, Ref. 423 und 516), wonach das *ana*-Oxy-*p*-chlorchinolinjodmethylat durch Alkali in eine in Aether lösliche Ammoniumbase übergeführt wird, wird jetzt als irrthümlich widerrufen. Das aus dem *B*-*α*-Nitroisochinolin (Ref. S. 275) erhältliche Oxyisochinolin scheint mit dem aus der Isochinolinsulfosäure I erhaltenen Oxyisochinolin I identisch zu sein; es wird gegenwärtig noch näher untersucht. Schotten.

Zur Kenntniss des Papaverinäthylbromids, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 523—531). Neue, von Beckenkamp ausgeführte Krystallmessungen ergaben die Richtigkeit der von v. Foullon (*Monatsh. f. Chem.* 10, 684) mitgetheilten Bestimmungen. Die aus dem Jodmethylat mit Hülfe von Silberoxyd oder Alkali hergestellte, in Aether unlösliche Ammoniumbase scheint unter der Einwirkung von kaltem Alkali — vielleicht unter Wasserabgabe — in eine in Aether lösliche Form überzugehen, welche durch Wasser wieder in die erste Form zurückgeführt wird; und der Verf. hofft, »jetzt endlich das so lange vergeblich gesuchte Ideal von quaternären Ammoniumbasen gefunden zu haben, an denen sich der Uebergang der einen, in Wasser löslichen Form — als Ammoniumhydroxyd — in die andere, in Aether lösliche Form — als Alkylenammonium — direkt, vorwärts und rückwärts, geradezu von selbst vor Augen führt«. (Vergl. auch die Angaben von Goldschmidt und Stransky, *diese Berichte* 22, Ref. 755.) Mit den vorliegenden Beobachtungen bezeichnet der Verf. nun auch die frühere, von ihm aus der unrichtigen Voraussetzung über den Vorgang der Verseifung abgeleitete Schlussfolgerung als hinfällig geworden, dass in Betreff der Verseifung seiner Alkylate durch Alkalien das Papaverin in demselben Sinne

functionire, wie die Chinaalkaloïde, das Narceïn und das Isochinolin. Damit soll indess nicht der genetische Zusammenhang von Isochinolin und Papaverin in Abrede gestellt werden. Schotten.

Ueber Homoterephtalsäure, von M. Filetti und G. Baldracco (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 532—534). Entgegen der Erfahrung von Mellinghoff (*diese Berichte* 22, 3207) erhält man durch Verseifen von *p*-Cyanbenzylcyanid mit Salzsäure im Rohr bei 130° dieselbe, bei 237° schmelzende Homoterephtalsäure, wie durch Oxydation von Homocuminsäure mit Salpetersäure. Daneben entstand nur eine geringe Menge einer in Wasser sehr wenig löslichen, bei 281° schmelzenden Substanz, deren Zusammensetzung nicht festgestellt werden konnte. Schotten.

Ueber einige isomere Thetine. I. Methyläthylthetin, von G. Carrara (*Atti d. R. Acc. Lincei Rndct.* 1893, I. Sem. 180 bis 186). Thetine entstehen durch Addition von organischen Sulfiden an Monohalogenfettsäuren. Methyläthylsulfid und Monobromessigsäure vereinigen sich in der Kälte zu Methyläthylthetinbromid; die anfangs entstandene, syrupartige Flüssigkeit geht unter Aether in grosse, rhomboëderähnliche Krystalle über. Dieselben sind sehr zerfliesslich und schmelzen bei 84°. Das entsprechende Platinsalz (Schmp. 167°) wird aus der Lösung des Chlorids durch eine alkoholisch-ätherische Platinchloridlösung gefällt und krystallisirt trimetrisch a:b:c = 0.9462 : 1 : 1.0133. Das Hydrat, $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>S<\begin{matrix}OH\\CH_2COOH\end{matrix}$, ist sehr zersetzlich und nicht isolirbar; wird seine wässrige Lösung in vacuo eingedampft, so erhält man zerfliessliche, neutral reagirende Krystalle von der Formel $C_5H_{10}SO_2$; dieselben entstehen also aus dem Hydrat durch Anhydridbildung. Dass dieselbe in einem Molekül vor sich geht, also eine innere ist, beweisen die in wässriger Lösung und in Eisessig ausgeführten kryoskopischen Moleculargewichtsbestimmungen, welche die oben angegebene Formel bestätigen. Foerster.

Ueber einige isomere Thetine. II. Dimethyl-α- und β-propionylthetin, von G. Carrara (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1893, I. Sem. 223—228). Mit gleicher Leichtigkeit wie Methyläthylsulfid und Monobromessigsäure (vgl. das vorhergehende Referat) vereinigen sich auch Dimethylsulfid und α-Brompropionsäure zu dem Bromid des Dimetyl-α-propionylthetins,

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>S<\begin{matrix}Br\\CH\,.\,(CH_3)COOH\end{matrix},$$

welches zerfliessliche, rechtwinkelige Tafeln vom Schmp. 84—85° bildet. Das entsprechende Platinsalz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, welche nur schwer in vacuo über Schwefelsäure auszutreiben sind; das Salz erweicht bei 70° und schmilzt bei 105—106°. Bei seiner

Darstellung muss die Lösung des Chlorids eingedunstet werden; hierbei zersetzt sich dieses theilweise in Kohlensäure und Dimethyläthylsulfinchlorid, dessen Platinsalz dann neben dem oben beschriebenen entsteht und von diesem auf Grund seiner Schwerlöslichkeit in Wasser getrennt wird, während das Platinsalz des Thetins in Wasser ausserordentlich löslich ist und nur aus mit Alkohol versetztem Wasser krystallisirt. An Stelle des Hydrates erhält man aus dem Bromid auch hier in krystallisirter Form das Anhydrid, $C_5H_{10}SO_2$, welches gleich dem isomeren Methyläthylthetin zerfliesslich ist. — β-Brompropionsäure vereinigt sich mit Dimethylsulfid nur bei längerem Kochen; das Dimethyl-β-propionylthetinbromid krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 115°, welche weit weniger zerfliesslich sind, als die beiden vorher beschriebenen Isomeren. Das Platinsalz ist wasserfrei und bildet Nadeln vom Schmp. 184°; das Hydrat oder ein entsprechendes Anhydrid konnte hier nicht krystallisirt erhalten werden; an ihrer Stelle entsteht eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche beim Stehen über Schwefelsäure unter Abspaltung von Essigsäure theilweise verharzt. Foerster.

Ueber die Platopyrazolverbindungen, von L. Balbiano (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1893, I. Sem. 197—201). 1-Aethyl-3, 5-dimethylpyrazol (erhalten aus der Silberverbindung des 3, 5-Dimethylpyrazols mit Jodäthyl und reinem, trockenem Aether im Rohr bei 100°) giebt ein in gelbrothen, prismatischen Nadeln krystallisirendes Platinsalz (Schmp. 173°), welches bei andauerndem Erhitzen auf 170° 4 Mol. Salzsäure verliert und in Dichlorplatoäthyldimethylpyrazol übergeht. Diese Reaction (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 185) ist also auch solchen Pyrazolen, deren Imidwasserstoff durch Alkylreste ersetzt ist, eigenthümlich und ganz allgemein für alle Pyrazolbasen. Die oben genannte Dichlorplatoverbindung entsteht auch, wenn man die freie Base mit einer wässrigen Lösung von Natriumplatinchlorid andauernd kocht. Eine entsprechende Reaction tritt ein für das 1-Phenyl-3-methylpyrazol, während das an Stelle 4 methylirte Phenylpyrazol durch Natriumplatinchlorid nicht in die zugehörige Dichlorplatoverbindung übergeht; hierdurch findet die schon früher (*diese Berichte* 24, Ref. 907) gemachte Beobachtung wiederum ihre Bestätigung, dass an der vierten Stelle substituirte Pyrazole durch Natriumplatinchlorid nicht in Dichlorplatoverbindungen verwandelt werden können. Foerster.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Aethylenchlorhydrin, von U. Alvisi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1893, I. Sem. 219 bis 223). Kocht man Aethylenchlorhydrin mit Phenylhydrazin in benzolischer Lösung mehrere Stunden am Rückflusskühler, so geht eine complexe Reaction vor sich. Ein Theil derselben lässt sich

durch die Gleichung wiedergeben: $CH_2Cl.CH_2OH + 3\,C_6H_5N_2H_3 = C_6H_5N_2H_3.HCl + 2\,H_2 + (CH{=}N.NHC_6H_5)_2$. Es entsteht also das Osazon des Glyoxals; der frei werdende Wasserstoff führt einen Theil des Phenylhydrazins in Ammoniak und Anilin über. Erhitzt man das durch Abdestilliren vom Benzol befreite, rohe Reactionsproduct auf 120°—140°, so entweichen grosse Mengen von Stickstoff und als einzige Reactionsproducte sind Anilin und Ammoniak zu fassen. Es wird daran erinnert, dass E. Fischer (*diese Berichte* 11, 613) bei der Einwirkung vom Bromäthyl auf Phenylhydrazin u. A. auch das Osazon des Diacetons erhielt.

Foerster.

Einwirkung des Acetylacetons auf Bromaceton bei Gegenwart von Natriumalkoholat, von G. Magnanini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1893, I. Sem. 270—275). Lässt man Acetylaceton und Bromaceton bei Gegenwart von Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung auf einander einwirken, so erfolgt die Reaction schon in der Kälte und wird durch kurzes Erwärmen am Rückflusskühler vollendet Es entsteht ein dickes Oel, welches beim Destilliren sich zum grossen Theil zersetzt. Wird das hierbei erhaltene Destillat oder auch das rohe Oel mit starker Ammoniakflüssigkeit 2—3 Stunden im Rohr bei 180° behandelt, so lässt sich durch Wasser aus der dabei resultirenden, harzigen Masse eine Substanz vom Schmp. 94° ausziehen. Dieselbe ist identisch mit dem durch Einwirkung von Ammoniak auf Dehydrodiacetyllävulinsäure entstehenden Körper $C_8H_{11}NO$ (siehe *diese Berichte* 25, Ref. 639). Derselbe ist seiner Entstehung bei obiger Reaction nach als $\alpha\alpha'$-Dimethyl-β-acetylpyrrol anzusprechen, da dieselbe im Sinne folgender Gleichungen verläuft:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH_3.CO.CHNa \\ CH_3.CO \end{matrix} + \begin{matrix} BrCH_2 \\ CO.CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3CO\,CH.CH_2 \\ CH_3.CO\;CO.CH_3 \end{matrix} + NaBr \text{ u.}$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} CH_3.CO.CH.CH_2 \\ CH_3.CO\;CO.CH_3 \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} CH_3.CO.C-CH \\ CH_3.C\;\;C.CH_3 \\ \diagdown\;\;\diagup \\ NH \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Aus der Constitution dieses Körpers folgt, dass die Dehydrodiacetyllävulinsäure ein $\alpha\alpha'$-Dimethyl-β-acetylfurfuranderivat ist, und es bleibt für sie nur noch die Stellung der Carboxylgruppe zu ermitteln. Das $\alpha\alpha'$-Dimethyl-β-acetylpyrrol ist eine schwache Base; es giebt ein in Salzsäure schwer lösliches, durch Wasser zersetzliches Chlorhydrat, auch Platinsalz und Goldsalz sind wenig beständig.

Foerster.

Physiologische Chemie.

Ein weiterer Beitrag zum Chemismus des zuckerbildenden Blutfermentes, von M. Bial (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 54, 72—80). Verf. sucht in Ergänzung seiner früheren Mittheilungen (s. *diese Berichte* 25, Ref. 647 u. 912) festzustellen, ob bei Einwirkung des Blutfermentes auf Stärke zunächst Maltose entsteht. Je früher dieser Saccharificationsprocess unterbrochen wird, um so mehr nähert sich der N-Gehalt der aus den Digestionsflüssigkeiten dargestellten Osazone dem N-Gehalt des Maltosazons. Durch Auskochen des Gemisches der Osazone mit Wasser, in welchem das Maltosazon leichter löslich ist, oder durch fractionirte Krystallisation bei ihrer Darstellung gelingt es, ein Osazon zu erhalten, dessen N-Gehalt von dem des Maltosazons wenig abweicht. Die zuckerbildende Kraft des Blutfermentes nimmt um so mehr ab, je länger es mit Alkohol in Berührung gewesen war. Gleichzeitig nähert sich der N-Gehalt der Osazone immer mehr dem des Maltosazons. Krüger.

Ueber den Nachweis von Blei im Harn, von L. Frankel (*Pennsylv. therap. gaz.*, März 1893). Mit dem Harn ausgeschiedenes Blei wird in ihm mit Sicherheit nur nach vorangegangener Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali nachgewiesen. Verf. giebt aber dann der Fällung mit Schwefelwasserstoff den Vorzug vor der elektrolytischen Abscheidung. Schotten.

Ueber die Phenylhydrazinprobe zum Nachweis des Zuckers im Harn, von Frank (*Berl. klin. Wochenschr.* 1893, 255). Zur Unterscheidung der Glykuronsäureverbindung des Phenylhydrazins von dem Glykosazon empfiehlt der Verf. die mikroskopische Untersuchung des Niederschlags. Die bei vorschriftsmässiger Ausführung der Reaction vorhandenen Krystallnadeln sind beweisend für das Vorliegen von Glykosazon. Schotten.

Eine neue Methode zur Gewinnung des Glykogens aus der Leber und den Muskeln von erwachsenen Thieren und Embryos, von W. Kistjakowsky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, 1, 60—73). Die Methoden, nach denen das Glykogen aus animalischen Geweben gewonnen wird, beruhen auf der Extraction desselben bei hoher Temperatur, die zur Lösung des Glykogens und ausserdem zur Zerstörung der vorhandenen Fermente erforderlich ist. Von der Thatsache ausgehend, dass die Einwirkung dieser Fermente, wenn auch nicht vollständig, so doch zeitweise durch Abkühlen auf 0° und durch schwache Säurelösungen aufgehoben wird, hat Verf. die folgende Methode ausgearbeitet, nach welcher das Glykogen in dem Zustande erhalten werden kann, in welchem es

sich im lebenden Gewebe befindet, weil der gewöhnlich benutzte, sicher nicht indifferente Einfluss des Ausziehens bei erhöhter Temperatur und mittels Aetzkalilösung vermieden wird. Leber und Muskeln werden sofort nach dem Tode des Thieres, um die Fermentation zu verhüten, rasch zerkleinert und in einem stark abzukühlenden, eisernen Mörser zu einer homogenen Masse zerrieben, welcher das Glykogen mit einer abgekühlten 1 bis 2procentigen und auch schwächeren Salzsäure oder mit kaltem Wasser entzogen wird und zwar bis zum Verschwinden der Glykogenreaction mit Jod, was übrigens ziemlich schwer zu erreichen ist. Aus dem erhaltenen Glykogenauszug, der durch Hämoglobin noch gefärbt ist und 1—2 pCt. Eiweissstoffe enthält, werden diese nach Brücke mittels Quecksilberjodid ausgefällt. Der voluminöse Niederschlag wird erst mit schwacher Quecksilberjodid-Lösung und dann mit Wasser so lange ausgewaschen, bis alles Glykogen in Lösung gegangen ist, was wieder durch die Reaction mit Jod erkannt wird. Sowohl die Filtration, als auch das Auswaschen gehen äusserst langsam vor sich und der Niederschlag hält stets eine geringe Menge von Glykogen zurück. Aus dem Filtrate wird das Glykogen mit Alkohol gefällt, dessen Menge nicht über 60 bis 70 pCt. der Lösung steigen darf, da sonst auch Mineralsalze ausfallen. Der Glykogenniederschlag wird erst mit 70 pCt., dann mit 95 pCt. Alkohol und zuletzt mit Aether ausgewaschen. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure erscheint das Glykogen als ein amorphes, schneeweisses Pulver. Beim Trocknen an der Luft nimmt es ein gummiartiges Aussehen an. In kaltem Wasser löst es sich etwas langsamer, als das nach der gewöhnlichen Methode erhaltene Glykogen. Unter dem Einfluss des Ptyalins des Speichels und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht es mit derselben Leichtigkeit in Dextrin und Zucker über. Die Analyse ergab: C = 44.90; H = 7.00; O = 48.51 pCt. Es war frei von Stickstoffverbindungen und enthielt nur Spuren von Asche. Zur quantitativen Bestimmung des Glykogens in animalischen Geweben lässt sich die neue Methode nicht anwenden. Jawein.

Neue Untersuchungen über die stickstoffbindenden Mikroorganismen, von Berthelot (*Compt. rend.* 116, 842—849). Verf. hat eine Reihe verschiedener Bacterienarten, die sich im Erdboden vorfinden, theils gemengt, theils in Form von Reinkulturen, ferner die von den Lupinenwurzelknöllchen stammenden Bacterien und schliesslich die Reinkulturen des Aspergillus niger, der Alternaria tenuis und eines Gymnoascus auf ihr Verhalten in verschiedenen Nährmedien geprüft. Die Nährmedien waren der Natur der jedesmaligen Einsaat angepasst, enthielten aber sämmtlich viel Kohlenhydrate und nur eine gewisse Menge Stickstoff, welche zur anfänglichen Unterhaltung des Lebensprocesses hinreichte, aber keine erheb-

liche Stickstoffvermehrung bedeuten konnte: die verschiedenen Mischungen enthielten Huminsäure, natürlichen Kaolin, Weinsäure, Zucker, verdünnte Cohn'sche Flüssigkeit und eine ähnliche, keine freie Säure enthaltende Lösung von Guignard (Wasser 100, Ammoniumtartrat 2, Bikaliumphosphat 0.2, Magnesiumsulfat 0.04, Kochsalz 0.02). Die Versuche ergaben, dass nur gewisse der im Boden vorhandenen Mikroben Stickstoff auf die organischen Nährmittel zu übertragen vermögen. Die Fähigkeit der Stickstoffübertragung zeigten ferner die übrigen oben genannten Organismen. Die Ernährung der Mikroorganismen kann anscheinend nicht durch den Kohlenstoff und Wasserstoff, die aus dem Zerfall des atmosphärischen Wassers und Kohlendioxyds hervorgehen, bewirkt werden, hängt vielmehr mit dem Zerfall gewisser kohlenstoffwasserstoffhaltiger Körper zusammen; letztere würden daher im Erdboden allmählich völlig aufgebraucht werden, wenn sie nicht durch die Vegetation der chlorophyllhaltigen Pflanzen ersetzt würden; die stickstoffbindenden und die kohlenstoffbindenden Organismen unterstützen sich also gegenseitig in ihrer Wirksamkeit. Gabriel.

Physiologische und therapeutische Wirkungen eines aus den Hoden gewonnenen Auszuges, von Brown-Séquard und d'Arsonval (*Compt. rend.* 116, 856—861.) Gabriel.

Ueber ein pflanzliches Nucleïn, von P. Petit (*Compt. rend.* 116, 995—997). Malzkeimbricht wird gemahlen, mit einprozentiger Kalilauge einige Minuten lang auf 60° erhitzt und das braune Filtrat mit Salzsäure neutralisirt: es scheiden sich graue Flocken aus, welche nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether und darauffolgendem Trocknen schwarzbraune Stücke mit muschligem Bruch darstellen. Dieses pflanzliche Nucleïn enthält

C = 43.18,	H = 6.64,	N = 12.86,	P = 1.11,
Fe = 0.195,	Asche = 6.2,	SiO_2 = 3.2,	O = 31.1,

also keinen Schwefel zum Unterschied von den thierischen Nucleïnen. Das Präparat schwillt in Kochsalzlösung unter Graufärbung auf, zeigt nicht die Millon'sche Reaction und ist alkalilöslich. Es giebt in ammoniakalischer Lösung mit Ferrocyankaliumlösung vermischt und dann mit Essigsäure versetzt einen farblosen, allmählich sich bläuenden Niederschlag; Tannin liefert einen weissen Niederschlag, der sich beim Erwärmen schwärzt (Bunge's Nucleïnreactionen). Dies Nucleïn wird von Pflanzen, besonders von der Gerste absorbirt. Gabriel.

Analytische Chemie.

Zur Frage der Laboratoriumsbrenner, von Nic. Teclu (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 535—536). Der in *diesen Berichten* 25, Ref. 602 beschriebene Brenner ist mit einer Vorrichtung versehen worden, welche die gleichzeitige Regulirung der Luft- und Leuchtgas-Zufuhr ermöglicht. Der Erläuterung ist eine Zeichnung beigegeben.

Schotten.

Qualitative und quantitative Analyse des Formaldehyds, von A. Trillat (*Compt. rend.* 116, 891—894). Zum qualitativen Nachweis wird der Formaldehyd entweder mit Dimethylanilin durch Schwefelsäure zu $CH_2 . [C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2$ condensirt, welches sich durch Essigsäure und Bleisuperoxyd zu dem blauen Tetramethyldiamidobenzhydrol oxydirt; oder man führt den Aldehyd durch wässrige Anilinlösung in Anhydroformaldehydanilin, $C_6H_5 . N : CH_2$, über, welches selbst noch in $^1/_{20000}$ Lösungen — allerdings dann erst nach einigen Tagen — als leichte Wolke auftritt; dieselbe Reaction zeigt übrigens Acetaldehyd. Zur quantitativen Bestimmung verwandelt man den Aldehyd durch gemessenes, überschüssiges Ammoniak in $(CH_2)_6N_4$, bläst dann den Ueberschuss des Ammoniaks ab und titrirt es im Destillat; oder man wägt den Aldehyd als Anhydroformaldehydanilin, welches bei 40° getrocknet wird.

Gabriel.

Untersuchungen über die Grundlagen einer neuen Methode, um in der Butter Zusätze von reinem oder mit anderen thierischen oder pflanzlichen Fetten vermischtem Margarin nachzuweisen, von A. Houzeau (*Compt. rend.* 116, 952—956). Die Methode gründet sich auf die verschiedene Löslichkeit der Butter und der zu ihrer Verfälschung benutzten Fettsubstanzen in Alkohol. In letzterem ist z. B. Margarin viel weniger löslich als reine Butter. Verf. will das experimentelle Material dieser vorläufigen Mittheilung theilweis erst noch genauer prüfen und ergänzen, um dann die Grundzüge einer hinreichend scharfen Methode zu liefern.

Gabriel.

Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure, von A. Villiers und Fr. Borg (*Compt. rend.* 116, 989—993). Verf. empfiehlt, die salpetersaure Molybdatlösung unter 15° in die phosphorsäurehaltende Flüssigkeit zu giessen und dann das Ganze 4 Stunden bei 40° stehen zu lassen; der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser, dem $^1/_{10}$ Volumen Molybdatlösung zugesetzt ist, gewaschen, getrocknet und gewogen; er enthält dann die gesammte Phosphorsäure und hat die Formel $P_2O_5 . 24 MoO_3 . 3(NH_4)_2O . 3H_2O$. Ist Thonerde und Eisen zugegen, so wird die Molybdatfällung in Ammoniak gelöst, alsdann

säuert man diese Lösung mit Weinsäure an, fügt Ammoniak hinzu und fällt die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiasalz; dies Verfahren ist genauer als die Wiederausfällung des Molybdates durch Salpetersäure, welche Carnot (*diese Berichte* 26, Ref. 102/3) empfiehlt.

Gabriel.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 15. April 1893.

Metalle. F. v. Poschinger in Buchenau (Zwiesel, Bayern). Elektrischer Ofen. (D. P. 67083 vom 20. April 1892, Kl. 40.) Der elektrische Strom durchfliesst behufs Erwärmung das Ofenfutter, welches dadurch leitend gemacht ist, dass das feuerste Material bei seiner Herstellung entweder mit gemahlenem Graphit vermengt oder mit einer graphithaltigen Schicht überzogen worden ist.

H. Pidot in Stanhope Gardens (Grafsch. Middlesex, Engl.) Verfahren zur Vorbereitung des Eisens zum Legiren. (D. P. 67101 vom 5. Juli 1892, Kl. 40.) Um das Eisen zum Legiren mit Kupfer, Zinn, Zink, Nickel, Aluminium, Blei, Mangan usw. geeignet zu machen, werden Gusseisenabfälle, Späne oder dergleichen in ein Salzsäurebad gebracht und hierin von Zeit zu Zeit einem Dampfstrahl und Kohlensäurestrom ausgesetzt. Nach einem bestimmten Zeitraum werden die zu legirenden Metalle zugesetzt. Die Metalle werden nach und nach zu einer pulverförmigen Masse. Diese wird aus dem Bad heraus genommen, geröstet und sodann in einem geeigneten Schmelzgefässe eingeschmolzen.

H. Solbisky in Witten a/Ruhr. Darstellung von Legirungen des Aluminiums mit Nickel oder Kobalt, Zinn und Cadmium. (D. P. 66937 vom 5. Mai 1892, Kl. 40.) Aluminium wird mit einer aus Nickel oder Kobalt und Zinn zusammengesetzten Legirung, die annähernd denselben Schmelzpunkt wie das Aluminium selbst hat, unter Zugabe von Cadmium (rein oder in Gestalt von Cadmiumzinn bezw. Cadmiumaluminium) zusammengeschmolzen.

Alkalien. H. Y. Castner in London. Verfahren zur Herstellung von Alkalisuperoxyd. (D. P. 67094 vom 19. November 1891, Kl. 75.) Das in Aluminiumbehältern untergebrachte Alkali-

metall wird in einem durch eine Feuerung auf etwa 300° erhitzten Eisenrohre einem von Feuchtigkeit und Kohlensäure befreiten Luftstrome entgegengeführt, um so die Oxydation der Alkalimetalle vermittelst eines an Sauerstoff allmählich reicher werdenden Luftstromes zu bewirken.

Salzbergwerk Neu-Stassfurt in Loederburg bei Stassfurt. Verfahren zur Gewinnung von löslichem Kaliummetaphosphat und von Orthophosphat aus demselben. (D. P. 66976 vom 29. December 1891, Kl. 16.) Das aus Kaliumcarbonat, Chlorkalium oder auf andere Weise dargestellte unlösliche Kaliummetaphosphat, das auch mit Thonerdephosphat gemischt sein kann, wird bei Glühhitze zum Schmelzen und die Schmelze derart rasch zum Erstarren gebracht, dass ein Uebergang in den krystallinischen Zustand vermieden wird. Es empfiehlt sich, vor oder während der Schmelzoperation etwas Potasche, Soda oder Chlorkalium zuzusetzen, sodass nach derselben ein Gemisch von löslichen Kaliumsalzen der Meta- und Pyrophosphorsäure vorhanden ist. Dieses wasserlösliche Kaliummeta- und pyrophosphatgemisch wird dadurch in die entsprechenden Orthophosphate übergeführt, dass man seine concentrirte wässrige Lösung mit gespanntem Wasserdampf behandelt. Aus dem Gemisch erhält man Monokaliumorthophosphat, wenn man es mit so viel Phosphorsäure in wässriger Lösung erhitzt, dass auf 1 Mol. Kali 1 Mol. Phosphorsäure vorhanden ist.

Glas- und Thonwaaren. R. Sh. Pease in Minneapolis (Hennapin, Minnesota, V. St. A.). Verfahren zur Herstellung von Tafelglas. (D. P. 66919 vom 24. November 1891, Kl. 32.) Das Schmelzgut wird innerhalb eines Ofens in Schmelztiegeln geschmolzen, das flüssige Glas durch Kippen der Tiegel, ohne sie aus dem Ofen zu entfernen, durch verschliessbare Bodenöffnungen unmittelbar auf den unter dem Ofen stehenden fahrbaren Gusstisch gegossen und sodann mittels einer Walze auf die erforderliche Dicke ausgewalzt.

Hughes in London. Verfahren zur Herstellung gemalter Glasscheiben für Fenster, Transparente und Wanddecorationen. (D. P. 66924 vom 22. Januar 1892, Kl. 32.) Das Verfahren besteht in der Hauptsache darin, dass die einzelnen Glasscheiben mosaikartig zusammengelegt, hierauf an einander geschmolzen und sodann mit einer weissen Glasscheibe ebenfalls durch Schmelzen verbunden werden, sodass die mit Schmelzfarben auf das farbige oder weisse Glas aufgetragenen Malereien zwischen den beiden Glaslagen eingeschlossen und somit gegen alle Witterungseinflüsse geschützt sind.

O. Schwarz in München. Verfahren zur Herstellung von Holzwolle-Asphaltstein. (D. P. 66777 vom 28. Mai 1892,

Kl. 80.) Holzwollseile werden in beliebig lange, der Steinhöhe entsprechende Seilstücke zerschnitten, diese mit einem heissflüssigen Gemisch von Asphalt, Theer, Kalkstaub und Sand in innige Berührung gebracht und dann in eiserne, kettenartig an einander gegliederte Formen ausgeworfen. Die Formenkette passirt auf ihrem Wege, dessen Länge so bemessen ist, dass eine entsprechende Abkühlung der Holzwollasphaltwülste erfolgt, eine Presse, welche die Holzwollasphaltmasse derart comprimirt, dass eine völlige Durchdringung des einzelnen Holzwollfadens mit Asphalt erfolgt und andererseits der fertige Holzwollasphaltstein eine »parallel-faserige Structur« zeigt, so dass also an zwei Seiten — Kopfseiten — des Steines die Holzwollfäden als Hirnholz und an den vier übrigen Seiten als Langholz erscheinen.

Helmstedter Thonwerke, Rühne & Co. in Helmstedt. Verfahren zur Herstellung von Thonwaaren mit reinfarbiger Oberfläche aus gypshaltigem Thon. (D. P. 67107 vom 13. Juli 1892, Kl. 80.) Um das Ausschwitzen von Gyps auf der Oberfläche von aus gypshaltigem Thon hergestellten Thonwaaren zu verhindern, wird die bei Strangpressen allgemein gebräuchliche Bewässerung durch eine Anfeuchtung oder Berieselung der oberen und seitlichen Flächen des Thonstranges mittels eines leichtflüssigen organischen Klebstoffes ersetzt.

J. Wurm in Berndorf bei Bogen und A. Hartmannsgruber in Bogen (Nieder-Bayern). Herstellung von Formen aus Gyps und Sorelcement. (D. P. 67176 vom 30. Juli 1891, Kl. 80.) Die Masse zur Herstellung von Formen besteht aus einem gleichmässigen Gemenge von 2 Th. Gyps und 1 Th. gebrannter Magnesia, welches mit einer Lösung von 7 Th. Chlormagnesium in 9 Th. heissen Wassers unter Zusatz von warmem Wasser zu einem Brei angemacht wird.

Organ. Verbindungen, verschiedene. J. Bertram in Leipzig. Verfahren zur Darstellung von Terpenalkoholen aus Terpenen. (D. P. 67255 vom 12. April 1892, Kl. 12.) Das Verfahren besteht darin, dass man Fettsäuren (wie Essigsäure, Oxalsäure) bei Gegenwart geringer Mengen von Mineralsäuren (wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure etc.) auf die Terpene $C_{10}H_{16}$ unter Innehaltung einer mässigen Temperatur (30 bis 60°) einwirken lässt und die so entstandenen Ester der Terpenalkohole, $C_{10}H_{18}O$, mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge bezw. Kalium- oder Natriumalkoholat verseift. Aus Terpentinöl und Campher erhält man auf diese Weise das Terpentinöl (Sdp. 216—218°) bezw. Borneol (Sdp. 212° bei 15 mm Druck, Schmp. 206°). Diese Alkohole und ihre Ester sollen in der Parfümerie verwendet werden; das Borneol soll auch zur Darstellung von Kampfer dienen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a./M. Verfahren zur Darstellung von *p*-Aethoxyphenylmethylpyrazolidon. (D. P. 67213 vom 16. Juni 1892; Zusatz zum Patente 62006[1]) vom 11. October 1890, Kl. 12.) Moleculare Mengen von *p*-Aethoxyphenylhydrazin (an Stelle des Phenylhydrazins im Hauptpatente 62006) und Crotonsäure werden im Oelbade auf 110 bis 130° ungefähr 1 Stunde lang erhitzt, bis die Wasserentwicklung aufgehört hat. Aus der Schmelze erhält man mittels Aethers das bei 87—88° schmelzende *p*-Aethoxyphenylmethylpyrazolidon. $C_{12}H_{16}N_2O_2$. Es ist leicht löslich in Wasser, Ligroïn und Aether und giebt z. B. mit Eisenchlorid die Pyrazolblaureaction.

Farbstoffe. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Farbstoffen der Alizarinreihe. (D. P. 66917 vom 13. November 1892; II. Zusatz zum Patente 61919[2]) vom 26. Juli 1890, Kl. 22.) Nach den Angaben der Patentschrift 61919 erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf die Schwefelsäureäther des Alizarinbordeaux's und seiner Analogen blaue Beizenfarbstoffe. Ein weiterer Repräsentant dieser Farbstoffreihe ist das Einwirkungsproduct von Ammoniak auf den Schwefelsäureäther des Hexaoxyanthrachinons des Patentes 64418[3]). Dieser Farbstoff löst sich in Alkali mit violetblauer Farbe, in Alkohol blauroth, in concentrirter Schwefelsäure violetroth. Thonerdebeizen werden violet, Chrombeizen rein blau angefärbt.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung von Trioxyazobenzol-*m*- und *p*-carbonsäure. (D. P. 66975 vom 29. December 1891, Kl. 22.) Entgegen den Angaben von Stebbins (diese Berichte 18, 44 und 574) lässt sich das Pyrogallol nicht ohne Weiteres glatt mit beliebigen Diazoverbindungen vereinigen. In einigen Fällen verläuft jedoch die Combination nahezu quantitativ, so z. B. bei der Einwirkung der *m*- und *p*-Diazobenzoësäure auf Pyrogallol in mineralsaurer, eiskalter, wässriger Lösung. Die Anwendung der so dargestellten Azofarbstoffe entspricht vollständig derjenigen der Alizarinfarbstoffe; sie erzeugen auf Thonerde-, Eisen-, Zinn-, Cer- und Chrombeizen kräftige, braune Nuancen, welche grosse Beständigkeit gegen das Walken, Seife und Licht besitzen. Die Farbstoffe kommen als Paste in Form der freien Säuren in den Handel.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung einer Dioxynaphtoëmonosulfosäure bezw. deren Salzen. (D. P. 67000 vom 1. März 1892, Kl. 22.)

[1]) Diese Berichte 25, 3, 526. [2]) Diese Berichte 25, 3, 532.
[3]) Diese Berichte 25, 3, 386.

Die β-Oxynaphtoësäure vom Schmp. 216° lässt sich durch Behandlung mit der vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure (von 24 pCt. Anhydrid) beim Erwärmen auf 125—150° leicht in β-Oxynaphtoëdisulfosäure überführen. Wird letztere mit 2 Theilen Aetznatron 2—3 Stunden auf 210—240° erhitzt, so entsteht quantitativ eine neue Säure, die Dioxynaphtoëmonosulfosäure, welche zur Herstellung werthvoller Farbstoffe Verwendung findet. Das saure Natronsalz, welches sich beim Zersetzen der Schmelze mit heisser verdünnter Säure abscheidet, ist in kaltem Wasser schwer löslich; das neutrale Salz krystallisirt aus Wasser in büschelförmig gruppirten Nädelchen; das saure Baryumsalz in langen Nadeln. Die freie Säure ist in Wasser sehr leicht löslich; beim Erhitzen bräunt sie sich, ohne zu schmelzen. Die wässrigen Lösungen der Alkalisalze fluoresciren gelbgrün und zeigen auf Zusatz von Fe_2Cl_6 eine tief indigoblaue Färbung.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Dinitrodiphenylmethan und seinen Homologen. (D. P. 67001 vom 6. März 1892, Kl. 22.) Während sich Nitrokohlenwasserstoffe im Allgemeinen nicht mit Aldehyden vereinigen, reagirt Formaldehyd leicht mit den Nitroderivaten der aromatischen Reihe, wenn man ein Gemisch der betreffenden Körper in 3—5 Theilen concentrirter Schwefelsäure löst und 24 bis 36 Stunden auf 40—50° erwärmt. Auf diese Weise wurden bis jetzt, unter Anwendung von Nitrobenzol, *o*- und *p*-Nitrotoluol, das Dinitrodiphenylmethan vom Schmp. 174° erhalten, sowie 2 Dinitroditolylmethane, welche die Schmelzpunkte 170° und 153° besitzen. Die Nitrokörper sollen in Form ihrer Nitroamine zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Triphenyl-*p*-rosanilin. (D. P. 67013 vom 18. März 1890; Zusatz zum Patente 61146[1]) vom 27. November 1889, Kl. 22.) Werden an Stelle des Anilins im Verfahren des Hauptpatents secundäre Amine, wie Diphenylamin, Ditolylamin u. s. w. mit Formaldehyd bei Gegenwart von Säure mit einem Oxydationsmittel erhitzt, so bilden sich Triphenylmethanfarbstoffe. Als Ausgangsmaterial dient das zunächst entstehende Reactionsproduct aus Formaldehyd mit Diphenylamin, das Diphenyldiamidodiphenylmethan: 10 kg dieser Verbindung werden mit 50 kg HCl Diphenylamin, 20 kg Diphenylamin, 5 kg *o*-Nitrotoluol und 3 kg Eisenfeile 3 Stunden auf 170° erhitzt. Die Schmelze wird mit Sprit heiss aufgenommen; beim Erkalten fällt das salzsaure Triphenyl-*p*-rosanilin in krystallinischen Massen aus.

---

[1]) Diese Berichte 25, 3, 453.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-β_2-monosulfosäure. (D. P. 67017 vom 15. April 1891, Kl. 22.) Durch Nitriren der Naphtalin-β-monosulfosäure mit Salpeterschwefelsäure erhält man eine Dinitrosäure, welche bei der Reduction eine $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-β_2-monosulfosäure liefert. Die freie Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich; ihre Natron-, Kali- und Ammoniaksalze sind sehr leicht löslich und mit Kochsalz nicht fällbar. Mit Salzsäure erhält man ein in Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat. Mit einem Aequivalent salpetriger Säure entsteht eine nicht reactionsfähige Substanz. Die Säure verbindet sich mit ein und mit zwei Aequivalenten von Diazokörpern.

A. Wülfing, Anilinölfabrik in Elberfeld. Verfahren zur partiellen Reduction von Dinitroverbindungen. (D. P. 67018 vom 2. Mai 1891, Kl. 22.) Durch Einwirkung saurer Reductionsmittel ist es bisher nicht gelungen, aus Dinitrokörpern die Nitroamidoverbindungen herzustellen. Dies gelingt jedoch, wenn man durch Beschränkung von Säure und Wasser dafür Sorge trägt, dass der zunächst gebildete Nitroamidokörper ungelöst bleibt und so der weiteren Einwirkung des Reductionsmittels entzogen wird. Das Verfahren besteht darin, dass die *m*-Dinitroverbindungen mit 3 ½ pCt. concentrirter Salzsäure oder mit den entsprechenden Mengen 30procentiger Essigsäure oder 45procentiger Schwefelsäure unter allmählichem Zusatz von 3.2 Molekülen feinem Eisenpulver für 1 Molekül Dinitrokörper erwärmt, statt des bisher für solche Reductionen mit Eisen und Säure gebräuchlichen starken Ueberschusses an Wasser aber nur etwa 6 Moleküle Wasser für 1 Molekül der Dinitroverbindung gleichzeitig in einer für die Regulirung der Reaction geeigneten Weise zugesetzt werden. Die Reactionsmasse enthält neben dem Eisenrückstand das Nitramin, unveränderte Dinitroverbindung und bis zu 1 pCt. Diamin; der Nitroamidokörper wird durch Auslaugen mit heissem Benzol, Toluol u. s. w. rein erhalten.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Oxydationsproducten des Alizarins und seiner Analogen, sowie von Schwefelsäureäthern derselben. (D. P. 67061 vom 8. November 1890; IV. Zusatz zum Patente 60855[1]) vom 8. Mai 1890, Kl. 22.) Durch gemässigte Oxydation von Flavo- und Anthrapurpurin entstehen Oxyflavo- bezw. Oxyanthrapurpurin, welche sich nach dem Verfahren des Hauptpatentes ebenfalls in Farbstoffe aus der Gruppe des »Alizarinbordeaux« überführen lassen. In der gleichen Weise lässt sich auch aus dem nichtfärbenden Anthrarufin, welches seiner Constitution nach

[1]) Diese Berichte 25, 3, 304, 658, 835 und 836.

ein Di-*a*-oxyanthrachinon ist, ein färbendes Oxyanthrachinon darstellen. Das Oxyflavopurpurinbordeaux löst sich in Eisessig mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz, in concentrirter Schwefelsäure mit violetrother Farbe und grüner Fluorescenz; die Lösung in Ammoniak ist kirschroth, in Natronlauge violetroth. Thonerdebeizen färbt es blauroth, Chrombeizen violet. Die Färbungen des Oxanthrapurpurinbordeaux sind im Allgemeinen blauer; ähnlich verhält sich das Anthrarufinbordeaux.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Oxydationsproducten des Alizarins und seiner Analogen, sowie von Schwefelsäureäthern derselben. (D. P. 67063 vom 11. März 1891; V. Zusatz zum Patente 60855 vom 8. Mai 1890, Kl. 22, siehe vorstehend.) Nach der in der Patentschrift 63694 [1]) aufgestellten allgemeinen Regel, wonach diejenigen Oxyanthrachinone, welche eine Hydroxylgruppe in Orthostellung zu einer der Carbonylgruppen des Anthrachinons enthalten, durch Oxydation mit Schwefelsäureanhydrid in Farbstoffe der Alizarinbordeauxgruppe übergeführt werden können, lässt sich auch aus dem nichtfärbenden Erythrooxyanthrachinon nach dem Verfahren des Hauptpatentes ein beizenfärbender Alizarinfarbstoff darstellen. In gleicher Weise verhält sich das Oxychrysazin. Die Lösungen dieser Alizarinbordeaux in concentrirter Schwefelsäure sind blauroth bezw. violet; die Färbungen auf Thonerdebeizen violet und bordeaux, auf Chrombeize violetblau und violet.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon. (D. P. 67102 vom 5. November 1891, Kl. 22.) Die nach dem Verfahren des Patentes 6526 [2]) dargestellten wasserlöslichen Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon besitzen als solche geringe technische Bedeutung. Werden dieselben jedoch nach dem Verfahren der Patente 46654 [3]) und 47252 [4]) weiter behandelt, d. h. mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure auf ca. 130° erhitzt, so erhält man in Wasser unlösliche Farbstoffe, welche chromgebeizte Wolle in grünblauen bis rein blauen indigoähnlichen und äusserst echten Nüancen anfärben. Man kann hierbei so verfahren, dass man das Dinitroanthrachinon zunächst mit 40 procentiger rauchender Schwefelsäure bei 100—130° in das wasserlösliche Product überführt und dieses entweder nach vorausgeganger Abscheidung oder auch direct mit concentrirter Schwefelsäure bei 130° bis zur Wasserunlöslichkeit behandelt; man erhält so einen Farbstoff, welcher

[1]) Diese Berichte 25, 3. 836.
[2]) Diese Berichte 12, 2, 1736.
[3]) Diese Berichte 22, 3, 279.
[4]) Diese Berichte 22, 3, 368.

sich in Alkohol und Eisessig mit rother Farbe und gelber Fluorescenz, in Natronlauge mit blauer, ebenso in concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Fluorescenz löst. Aus Eisessig krystallisirt derselbe in Nadeln, welche stickstoff- und schwefelfrei sind. Ein Product von etwas grüner Nüance entsteht, wenn man das Dinitroanthrachinon mit 12 procentiger rauchender Schwefelsäure auf 160° erhitzt und dann bis zur Wasserunlöslichkeit mit concentrirter Schwefelsäure auf 130° erwärmt. Der so dargestellte Farbstoff enthält, im Gegensatz zu dem erstbeschriebenen, Stickstoff und Schwefel. Die Producte werden entweder als Pasten oder in Form ihrer Alkalisalze zum Färben und Drucken verwendet.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen unter Anwendung von γ-Amidonaphtolsulfosäure. (D. P. 67104 vom 14. November 1890; IV. Zusatz zum Patente 55648[1]) vom 13. October 1889, Kl. 22.) Tetrazodiphenyl vereinigt sich in normaler Weise mit 1 Aequivalent γ-Amidonaphtolmonosulfosäure in alkalischer Lösung zu einem Zwischenproduct, welches sich aufs Neue diazotiren und dann mit 2 weiteren Aequivalenten von γ-Amidonaphtolmonosulfosäure zu einem werthvollen Farbstoff vereinigen lässt, welcher ungebeizte Baumwolle licht und waschecht schwarz färbt. In analoger Weise lassen sich Tolidin, Methylbenzidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther und Diamidostilben verwenden. Weitere werthvolle Farbstoffe erhält man durch Vereinigung von 2 Aequivalenten γ-Amidonaphtolmonosulfosäure mit dem nach dem Verfahren des Patentes 39096[2]) aus Tetrazodiphenyl, dessen Homologen und 1 Aequivalent α-Naphtylamin dargestellten Zwischenproduct. Diese Farbstoffe entsprechen in ihrem allgemeinen Verhalten denjenigen des Hauptpatents.

Färben. W. Elbers in Hagen i. W. Verfahren zum Aetzen von Azoroth auf Alizarinblau, Alizarinschwarz und Alizaringrün. (D. P. 67157 vom 28. Mai 1892; Zusatz zum Patente 55779[3]) vom 13. Mai 1890.) Das Verfahren des Hauptpatents, welches sich auf mit Indigo gefärbte Gewebe bezieht, lässt sich auf alle Farbstoffe ausdehnen, welche von Chromsäure in Verbindung mit Oxalsäure und Schwefelsäure zerstört werden und doch dabei hinreichend säureecht sind, um eine Passage durch Oxalsäure und Schwefelsäure auszuhalten. Als besonders brauchbar und praktisch wichtig haben sich die Farbstoffe Alizarinblau, Alizarinschwarz und Alizaringrün erwiesen, für welche bisher noch kein Verfahren bekannt war, auf mit ihnen gefärbtem Baumwollstoff ein Roth zu ätzen.

---

[1]) Diese Berichte 24, 3, 490 u. 815; 25, 3, 870 u. 885.
[2]) Diese Berichte, 20, 3, 273. [3]) Diese Berichte 24, 3, 994.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (Schweiz). Verfahren zur Erzeugung schwarzer Farbstoffe auf der Wollfaser vermittelst rother Azofarbstoffe aus Napthol-sulfosäuren und Diazoverbindungen von Naphtylaminsulfosäuren. (D. P. 66838 vom 29. März 1892, Kl. 8.) Das Verfahren bezieht sich auf diejenigen rothen Azofarbstoffe, welche bei der Combination der 1. 4-(α)-Naphtolsulfosäure von Nevile und Winther und der 1. 5-(α)-Naphtolsäure von Cleve mit den Diazoverbindungen folgender Naphtylaminsulfosäuren entstehen: 1. 5-Naphtylaminmonosulfosäure von Laurent, β-Naphtylaminmonosulfosäure *D* (D. P. 29084 [1]), β-Naphtylaminmonosulfosäure von Brönner (D. P. 22547 [2]), β-Naphtylamin-δ-sulfosäure (D. P. 39925 [3]), α-Napthylamindisulfosäure (D. P. 41957 [4]), und besteht darin, dass man die in üblicher Weise hergestellten Ausfärbungen dieser Farbstoffe durch Behandlung mit Chromsäure oder chromsauren Salzen und einer Säure zu Schwarz entwickelt oder aber die Farbstoffe in Gegenwart der Chromsäure in einem Bade auf Wolle ausfärbt. Die so auf der Wollfaser erzeugten schwarzen Farbstoffe sind vermuthlich Chromlacke von Oxydationsproducten, welche nicht mehr zur Gruppe der Azofarbstoffe gehören und sich auch nicht mehr in ihre Ausgangsproducte zurückverwandeln lassen, und sind hervorragend licht-, luft- und walkecht. Durch vorherige Nüancirung der rothen Azofarbstoffe mit Säuregrün, Säureviolet, Rosanilinblau und anderen Wollfarbstoffen kann man alle Abstufungen von Violetschwarz bis Grünschwarz erzeugen.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (Schweiz). Verfahren zur Erzeugung schwarzer Farbstoffe auf der Wollfaser vermittelst rother Azofarbstoffe aus Naphtolsulfosäuren. (D. P. 67240 vom 21. Juni 1892; Zusatz vom Patente 66838 vom 29. März 1892, Kl. 8, siehe vorstehend.) Statt der im Hauptpatent genannten Naphtolsulfosäuren lässt sich auch die Schöllkopfsche α-Naptholdisulfosäure (Pat. 40571 [5]) zur Erzeugung rother Azofärbstoffe auf der Wollfaser verwenden, welche sich ebenfalls durch Chromsäure in violet- bis blauschwarze, hervorragend echte Farbstoffe überführen lassen.

Leder. A. Foelsing in Düsseldorf. Verfahren und Vorrichtung zum Schnellgerben von Leder. (D. P. 66762 vom 18. August 1891, Kl. 28.) Bei diesem elektrischen Gerbverfahren wird die erschöpfte Gerbbrühe fortwährend abgeführt und statt ihrer frische zugeführt. Ein in den oberen Theil des Gerbebottichs mün-

[1]) Diese Berichte 18, 3, 9.
[2]) Diese Berichte 16, 1, 1517.
[3]) Diese Berichte 20, 3, 613.
[4]) Diese Berichte 21, 3, 119.
[5]) Diese Berichte 20, 3, 667.

dendes Abzugsrohr ist mit einem Mischgefäss verbunden, welches mit einem mit concentrirter Lösung gefüllten Gefäss in Verbindung steht, so dass eine Erneuerung der abgezogenen Brühe stattfinden und die erneuerte Brühe durch ein Rohr dem Gerbebottich von unten wieder zugeführt werden kann, damit sie bei dem langsamen Aufsteigen den Tanningehalt an die Häute abgiebt, um später wieder abgezogen und erneuert zu werden. Um beim Vertheilen der Lösung gleichzeitig eine innige Mischung derselben mit der im Bottich befindlichen Lösung herbeizuführen, dient ein nach dem Princip des Segner'schen Wasserrades wirkendes rotirendes Flügelrohr, dessen Flügel, gebogene Vertheilungsrohre mit seitlichen Ausflussöffnungen, unter dem die Häute tragenden Siebboden sich bewegen, in dem das Mittelstück, in welches die Rohre eingesetzt sind, drehbar mit dem verticalen Zuführungsrohr verbunden ist. Infolge dieser Anordnungen soll beim Gerben mittels des elektrischen Gleichstroms ein weit besseres Ergebniss in kürzerer Zeit als bei der bisher üblichen starken Bewegung in rotirenden Trommeln erzielt werden.

H. Müller in Hagenau i. Schl. Verfahren zum Beizen von Glacéleder mittels Melasseschlempe. (D. P. 66998 vom 16. Februar 1892, Kl. 28). Die Felle werden vor dem Färben statt wie bisher mit Urin, dessen Verwendung längst als peinlicher Uebelstand empfunden wurde, mit sehr stark verdünnter alkalischer Abfalllauge aus Melasse-Entzuckerungsanstalten oder Melasse-Brennereien überbürstet, wodurch sie grössere Glätte und stärkeren Glanz als durch Urin erhalten.

Papier. G. Pousar in Voitsberg (Steiermark). Verfahren zur Verhinderung des Entweichens der Kocher-Ablass-Gase bei der Sulfitzellstoffdarstellung. (D. P. 67038 vom 7. Juli 1892, Kl. 55.) Um das Entweichen der Kocher-Ablass-Gase bei der Sulfitzellstoffdarstellung zu verhindern, werden die Gase aus einer dicht geschlossenen Sickergrube, in welche die Abfalllauge sammt den heissen Gasen aus dem Kocher abgeleitet wird, unter den Grundwasserspiegel einer zweiten brunnenartigen Condensationsgrube geleitet. Letztere steht mit der Sickergrube, durch ein säurefestes, doppelt gebogenes Rohr in Verbindung, welches oberhalb des höchsten Laugenspiegels aus der Sickergrube ausmündet und auf der Unterseite des wagerecht verlaufenden Endtheils mit Löchern für den Austritt des Gases versehen ist.

Fette und Kerzen. L. Hugues in Paris. Destillirapparat für abwechselnde Beheizung zweier Destillirblasen. (D. P. 66746 vom 19. September 1891, Kl. 23.) Der Apparat dient zum schnellen Destilliren von Fettsäuren; derselbe besitzt zwei

in denselben Ofen eingebaute Destillirblasen mit gemeinschaftlichem Dampfüberhitzer und Condensator. Die Verbrennungsgase, welche den Dampf überhitzt haben, werden durch zwei doppelte, leicht umstellbare, verbundene Schieber oder Klappen den Abzugskanälen abwechselnd zur Erwärmung in die eine und die andere Destillirblase geleitet und dann erst durch Einleiten in die entsprechende andere Destillirblase zum Destilliren benutzt. Man erreicht so, dass die neue Füllung einer von beiden Blasen, da sie bis fast zum Destilliren vorgewärmt ist, unmittelbar nach Umstellung der Feuerzüge und Einleiten des überhitzten Dampfes zu destilliren beginnt, so dass kaum eine Unterbrechung in der Destillation eintritt und dadurch bedeutend an Brennmaterial gespart wird und die Arbeit schneller und gleichmässiger verläuft.

R. B. Griffin in Revere (County of Suffolk, Mass. V. St. A.). Verfahren zur Gewinnung von Wollfett aus den Abwässern der Wollwäschereien. (D. P. 66754 vom 3. Mai 1892, Kl. 23.) Die Abwässer concentrirt man nach diesem Verfahren durch Eindampfen, vermischt den Rückstand mit einem säurehaltigen aufsaugend wirkenden Stoff, besonders sauren phosphorsaurem Kalk, erhitzt das Gemenge, um das Wasser zu entfernen und trennt endlich das Wollfett durch Pressen oder auf andere Weise, z. B. durch Extraction, von den festen Stoffen. Die hierbei zurückbleibenden Rückstände dienen als Düngmittel, wobei sowohl der hinzugesetzte phosphorsaure Kalk als auch das ursprünglich in den Abwässern enthaltene Kali und Ammoniak zur Wirkung gelangen.

E. Weidemann in Liebenburg a/Harz (Prov. Hannover). Kerze für Räucherungs- oder Verdampfungszwecke. (D. P. 66846 vom 6. December 1891, Kl. 30.) Soll die Kerze zum Räuchern dienen, also der dem Heilzweck entsprechende medicinische Stoff verbrannt werden, so wird Paraffin oder ein anderer zur Kerzenherstellung gebräuchlicher Stoff mit dem medicinischen Stoff innig gemischt und zu einer mit Docht versehenen Kerze ausgezogen oder ausgegossen. Diese Kerze wird darauf mit einer Paraffinschicht oder dergl. so überzogen, dass die nunmehr fertige Kerze sich in nichts von den gebräuchlichen Lichtkerzen unterscheidet. Bei einer Abänderung wird zuerst eine Kerze angefertigt, welche in ihrer Längenrichtung von oben offenen Canälen durchzogen ist. Diese Canäle werden mit einer dem betreffenden medicinischen Stoffe beigemischten Paraffinlösung oder dergl. angefüllt. Wenn die Kerze dagegen nur zum Verdampfen, also nicht zum Zersetzen eines medicinischen Stoffes dienen, so werden in die gewöhnliche Kerze dünne, oben offene und nach unten geschlossene Rohre aus Glas eingefügt, welche mit Paraffin oder einem anderen beim Erkalten erhärternden Stoff und dem zu verdampfenden Körper gefüllt sind und beim Niederbrennen der Kerze

stehen bleiben. Die offenen Enden dieser Rohre sind von der Flamme abgebogen, damit die sich in den Rohren entwickelnden Gase von der Flamme abgeleitet werden und sich in dem Krankenzimmer vertheilen, ohne zu verbrennen.

Zucker. J. Tobell in Prag-Žižkow. Continuirlich arbeitende Centrifuge für Zucker. (D. P. 66822 vom 20. December 1891, Kl. 89.) Bei dieser Centrifuge ist in die mit Sieb ausgestattete Haupttrommel eine Vortrommel ohne Sieb eingesetzt, welche entweder einen beweglichen Boden in der Haupttrommel bildet oder mit ihr derart verbunden ist, dass zwischen beiden Trommeln noch ein besonderer beweglicher Boden eingesetzt ist. Die Axen der gegen einander in der Höhenrichtung beweglichen Theile sind in einander geschachtelt, und eine von den Axen wird durch einen Winkelhebel in schwingende Bewegung versetzt, wodurch in geeigneter Weise der Schleuderprocess regulirt werden (s. die Patentschrift).

W. Vogt in Berlin. Verfahren und Vorrichtung zur Trennung von Centrifugen-Abläufen. (D. P. 66832 vom 28. Mai 1892, Kl. 89.) Um die beim Decken von Zucker die Centrifuge verlassenden zähflüssigen Ablaufsyrupe scharf nach ihrem Reinheitsgrade getrennt halten zu können, wird der Syrup von einer Operation durch Dampfstrahlen gleichzeitig leichtflüssiger gemacht und mechanisch aus der Sammelrinne entfernt. Letztere wird hierzu mit einer Dampfleitung mit schräg gerichteten Bohrungen oder Düsenansätzen versehen und im oberen Theile durch Einbiegung ihres freien Randes zusammengezogen, um ein Verspritzen von Syrup zu verhindern.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Verwerthung von Melasse durch Verarbeitung auf Lävulose. (D. P. 67087 vom 19. Juni 1892, Kl. 89.) Man invertirt die Saccharose in der Melasse nach Verdünnen mit dem sechsfachen Gewicht Wasser durch Salzsäure, deren Menge je nach dem Aschengehalt der Melasse bemessen wird, kühlt die so behandelte Melasse durch Eis oder Kühlrohre auf 0° ab und fällt dann durch Zusatz von Kalk die Lävulose als Lävulosekalk aus, wobei die Farbstoffe und Nichtzuckerstoffe der Melasse mit dem Dextrosekalk in Lösung bleiben. Der Lävulosekalk wird mit Eiswasser gründlich ausgewaschen und durch Kohlensäure in Calciumcarbonat und Lävulose zersetzt.

Milch. A. N. Nahm in Königsberg i. Pr. Milchprüfer. (D. P. 66955 vom 1. Juni 1892, Kl. 42.) Die zu untersuchende Milch wird mit einem Gemisch von alkoholischer Kalilauge und Amylalkohol versetzt und in ein cylindrisches Gefäss eingefüllt. Letzteres

ist mit einem elastischen Boden aus Gummi oder dergl. versehen und endet oben in eine empirisch graduirte Messröhre, die durch Gummischlauch und Quetschhahn verschlossen werden kann. Erhitzt man nun das Gefäss mit Inhalt im Wasserbade, so geht das Fett in Lösung, die obenauf schwimmt. Durch Saugen am Gummischlauch bringt man hierauf die Lösung in das graduirte Rohr, so dass deren Menge und somit der Fettgehalt direct abgelesen werden kann. Da der Boden des Gefässes aus elastischem Material angefertigt ist, so dehnt er sich beim Erhitzen der Flüssigkeit nach aussen hin aus, während er andererseits beim Emporsaugen der Flüssigkeit nach innen zu nachgiebt.

Sprengstoffe. E. Bergerat in Paris. Aus Celluloid durch Pressen, Giessen oder dergl. hergestellte Patronenhülse für Feuerwaffen. (D. P. 66656 vom 24. April 1892, Kl. 72.) Die aus Celluloid durch Pressen, Giessen oder dergl. hergestellten Patronenhülsen werden auf ihrer Innenfläche mit feuerbeständigen Ueberzügen aus Wasserglas odar dergl. versehen, um einerseits infolge der Elasticität und Undurchlässigkeit des Celluloïds einen engen Anschluss an das Patronenlager zu erreichen und andererseits eine nachtheilige Veränderung des Treibmittels zu verhindern.

J. Paulus in Berlin. Durch Giessen hergestellte Hülsen für Sprengsätze. (D. P. 67076 vom 8. December 1891, Kl. 78.) Durch das bisher übliche mehrfache Ausziehen gestanzter Hülsen behält der Boden des Zündhütchens oder der Patronen die ursprüngliche Stärke des gestanzten Bleches, während die cylindrischen Seitenwandungen auf die gewünschte geringere Stärke gebracht wurden. Die aus dieser verschiedenen Stärke des Bodens und der Wandungen sich ergebenden Mängel werden nach vorliegender Erfindung dadurch beseitigt, dass man die Hülsen durch Giessen herstellt. Als Material benutzte man leichtflüssige Legirungen aus Antimon, Blei, Wismuth u. s. w., deren Zusammensetzung sich nach dem besonderen Zweck richtet.

W. Wislicenus in Würzburg. Verfahren zur Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure bezw. ihrer Salze. (D. P. 66813 vom 26. März 1892, Kl. 78.) Das Verfahren beruht auf der Condensation von Stickoxydul und Ammoniak. Da beide Gase nicht direct aufeinander einwirken, so stellt man zuerst Metallamide dar, über die man Stickoxydul leitet. Die Einwirkung erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + NaOH + NH_3.$$

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr 45/46.

Referate

(zu No. 11; ausgegeben am 26. Juni 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Graphische Behandlung einiger thermodynamischer Probleme über Gleichgewichtszustände von Salzlösungen mit festen Phasen, von A. C. van Ryn van Alkmade (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 289). Als Abscissen benutzt der Verf. die Anzahl der Wassermoleküle, die im Ganzen 1 Mol. Salz gelöst enthält, und, im Falle zwei Salze vorhanden sind, das Molecularverhältniss derselben; als Ordinate die Gibbs'sche Function, über deren Verlauf aus experimentellen Daten einige Andeutungen gewonnen werden können. Die Darstellung giebt einen verhältnissmässig klaren Ueberblick über die verwickelten Lösungserscheinungen von Doppelsalzen etc.

Horstmann.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts von in Wasser löslichen Salzen. III. Die Darstellung neuer schwerer Flüssigkeiten, von J. W. Retgers (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 328). Die schwerste Flüssigkeit, die Verf. bis jetzt erprobt hat, ist eine Lösung von Zinnjodid in Bromarsen. Dieselbe ist dünnflüssig, aber dunkel, weinroth bis schwarz, und besitzt bei 15° das spec. Gew. 3.73. Es ist nicht wahrscheinlich, dass man mit den bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Stoffen viel höher kommen wird.

Horstmann.

Ueber die Betheiligung des Lösungsmittels an chemischen Reactionen, von W. Nernst (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 345). Die Anhänger der van't Hoff'schen Lösungstheorie haben bisher die Frage nach der Bildung von Hydraten und nach ähnlichen Reactionen zwischen dem Lösungsmittel und den gelösten Stoffen vorsichtigerweise in suspenso gelassen. Verf. bespricht nun, was man über diesen Gegenstand vom Standpunkte der Thermodynamik und des Massenwirkungsgesetzes aussagen kann. Die Theorie gestattet bis heute bestimmte Schlüsse nur für verdünnte Lösungen, und für diesen Fall lässt sich leicht zeigen, dass die active Masse des Lösungsmittels

(im Sinne von Guldberg und Waage) bei constanter Temperatur als nahe constant (genauer seinem Dampfdruck proportional) zu setzen ist. Das Gleichgewicht zwischen gelösten Stoffen und Lösungsmittel, welcher Art es auch sei, ist daher nahezu unabhängig von der Concentration (bei hinlänglicher Verdünnung), und gewisse Aenderungen in den physikalischen Eigenschaften verdünnter Lösungen können deshalb nicht direct auf die Aenderung jenes Gleichgewichts (Bildung oder Zersetzung von Hydraten etc.) zurückgeführt werden. Doch ist zu beachten, dass mit wechselnder Verdünnung der Zustand der Moleküle durch Polymerisation oder Dissociation sich ändern und dass mit diesem Vorgang Addition oder Abspaltung von Wassermolekülen allerdings verbunden sein kann. Ueber solche Vorgänge vermögen jedoch Gefrierpunktsbeobachtungen und dergl. Auskunft zu geben. — Die Gleichgewichtsconstante einer Reaction enthält gewisse, auf die einzelnen betheiligten Stoffe bezügliche Factoren, die von der Natur des Lösungsmittels abhängen, im Uebrigen jedoch für verdünnte Lösungen bei constanter Temperatur als constant angesehen werden können. Für grössere Concentrationen dagegen werden dieselben für jeden Stoff von der Concentration der übrigen Stoffe abhängig. Daraus entstehen die Complicationen, die zunächst durch das Experiment anzugreifen sind. — Ein specieller Fall der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelösten Stoffen bildet die sogen. hydrolytische Zersetzung der Salze in freie Base und Säure. Die theoretische Betrachtung ergiebt, dass die Constante dieser Hydrolyse K_5 durch die Gleichung bestimmt wird:

$$K_5 = \frac{K_1 \,.\, K_4}{K_2 \,.\, K_3},$$

wenn K_1, K_2, K_3, K_4 die Constanten der elektrolytischen Dissociation des Salzes, der Base, der Säure und des Wassers bedeuten. Die hydrolytische Zersetzung geht darnach um so weiter, je mehr das Salz elektrolytisch dissociirt ist und je geringer die elektrolytische Dissociation (d. h. die Affinität) der Säure und der Base ist. Horstmann.

Bildung der Amylester aus Säuren und Amylen, von W. Nernst und C. Hohmann (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 352). Die Reaction zwischen Säuren und Amylen ist für die schwebenden Fragen von Interesse, weil das Amylen im Ueberschuss zugleich als Lösungsmittel dient. Das Gleichgewicht, welchem die Reaction zustrebt, gehorcht nach den Versuchen der Verf., wie nach den älteren von Konowalow, dem Gesetze der Massenwirkung. Es bestätigt sich insbesondere die Forderung der Theorie (siehe die vorstehend referirte Mittheilung), dass die gebildete Menge des Esters in weiten Grenzen fast unabhängig von der Menge des Amylens ist. Störungen zeigen sich nur bei sehr grossem Amylenüberschuss in Folge von Verunreinigungen des Amylens. — Die Reaction geht im Allgemeinen um

so weiter, je grösser die elektrolytische Dissociation der betr. Säure in Wasser ist, obwohl eine directe Abhängigkeit nicht zu erwarten war. — In Benzol, wo der Molecularzustand der reagirenden Säuren zum Theil ein anderer ist, zeigte sich auch das Gleichgewicht entsprechend verändert. Horstmann.

Ueber die Bestimmung der elektrolytischen Dissociation von Salzen vermittelst Löslichkeitsversuche, von S. Arrhenius (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 391). Das Verhalten stark dissociirter Elektrolyte (Salze und starke Säuren) zeigt gewisse Anomalien, die zu dem Schlusse nöthigen, dass entweder das elektrische Leitvermögen kein genaues Mass für den Dissociationsgrad sei, oder dass das einfache Massenwirkungsgesetz für den vorliegenden Fall nicht gelte. In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit hatte Noyes (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 557) an letzterem Gesetze festgehalten und versucht, auf Grund desselben, durch Versuche über die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen, über den Dissociationsgrad derselben besseren Aufschluss zu gewinnen. Verf. hat nun diese Versuche weiter ausgedehnt, und zeigt an den Ergebnissen, dass die Methode von Noyes zu schweren Widersprüchen führt. Es bleibt keine andere Erklärung übrig als die Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes. Die Löslichkeitsversuche weisen auf Abweichungen in demselben Sinne wie die Gefrierpunktsversuche und die Aenderung der Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung: der Dissociationsgrad nimmt weniger zu als das Massenwirkungsgesetz verlangt. Ueber die Ursache der Abweichung spricht sich Verf. noch nicht aus. Horstmann.

Notiz über das Verhältniss der Energie der fortschreitenden Bewegung der Moleküle und der inneren Molecularbewegung der Gase, von H. Cornelius (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 403). Verf. macht darauf aufmerksam, dass der Clausius'sche Satz über die innere Bewegung der Gasmoleküle nicht streng bewiesen ist, und dass in Folge dessen aus dem Verhältniss der spec. Wärme und des Quecksilberdampfes nicht nothwendig die Einatomigkeit des Quecksilbermoleküls sich ergiebt. Horstmann.

Ueber cyclische Gleichgewichte, von M. Wildermann (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 406). Verf. untersuchte das Gleichgewicht in heterogenen flüssigen Systemen, die sich aus Brom und Wasser, resp. wässerigen Lösungen herstellen. Es entstehen zwei übereinander geschichtete Lösungen, die beide mit dem darüber befindlichen Bromdampf im Gleichgewicht sind und folglich nach der Theorie auch untereinander im Gleichgewicht sein müssen. Das flüssige Brom nimmt nur sehr wenig von den anderen betheiligten Stoffen (Wasser, Salze etc.) auf. Der Dampfdruck desselben bleibt

daher nahe constant. Der Bromgehalt der anderen Lösung wechselt aber trotzdem in weiten Grenzen, vermuthlich weil das Brom sich theilweise mit den in Wasser gelösten Stoffen chemisch verbindet.

Horstmann.

Nachtrag zu der Abhandlung von A. Weigle, von Lothar Meyer (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 426). Bemerkung über die Deutung der Versuche Weigle's (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 176) für den Fall, dass die Rosenstiehl'sche Fuchsinformel zu Grunde gelegt wird.

Horstmann.

Die theoretische Berechnung der Dampfdrucke gesättigter Dämpfe, von J. J. van Laar (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 432). Auszügliche Mittheilung aus dem kürzlich erschienenen Buche des Verf.: *Die Thermodynamik in der Chemie* (Leipzig bei Engelmann 1893).

Horstmann.

Neuberechnung einiger vielfach gebrauchter Constanten, von J. J. van Laar (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 439). Verf. hat diejenigen Werthe einiger in der Thermodynamik öfter gebrauchten physikalischen Constanten, die er heute für die zuverlässigsten hält, und die er in dem oben genannten Buche angenommen, zusammengestellt. Er hofft, durch die Veröffentlichung mehr Uebereinstimmung auf diesem Gebiete als bisher herbeizuführen.

Horstmann.

Zur Abhandlung G. Tammann's über die Permeabilität von Niederschlagsmembranen, von J. H. Meerburg (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 446). Einige Versuche über die Durchlässigkeit von Niederschlagsmembranen für Farbstoffe, die insofern gegen diejenigen von Tammann (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 847) verbessert sind, als der Farbstoff erst nach der Bildung der Membrane zugesetzt wurde. Die Resultate widersprechen nicht der Porentheorie, aber dennoch hält Verf. die Ansicht für richtiger, dass der Farbstoff von der Membransubstanz gelöst werde. Nach wochenlangem Stehen hatten sich die Membrane verdickt und die Farbstoffe waren ganz in derselben aufgenommen, so dass die Flüssigkeit auf beiden Seiten farblos erschien.

Horstmann.

Ueber die Abhängigkeit der Löslichkeit eines festen Körpers von seiner Schmelzpunkttemperatur, von Iw. Schröder (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 449). Verf. leitet für den Fall, dass sich bei dem Lösungsvorgang die Wärmecapacität nicht ändert, einfache Beziehungen zwischen der Löslichkeit und der Schmelztemperatur ab, die er an Versuchen mit *p*-Dibrombenzol, Naphtalin und *m*-Dinitrobenzol, gelöst in Kohlenwasserstoffen und einfachen Derivaten derselben, annähernd bestätigt findet.

Horstmann.

Elektrometrische Analyse, von Rob. Behrend (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 466). Nach der Nernst'schen Theorie giebt die Potential-

differenz zwischen zwei Elektroden aus demselben Metall, welches beiderseits in mit einander communicirenden Lösungen steht, ein directes Maass für die Concentration der Ionen des Metalls in den betreffenden Lösungen. Man kann auf diese Weise die Anwesenheit von Metallionen in Lösungen, in denen das Metall durch chemische Reactionen überhaupt nicht mehr zu erkennen ist, nicht nur nachweisen, sondern auch die Concentration der Ionen quantitativ bestimmen. Verf. untersuchte von diesem Gesichtspunkt aus die Potentialdifferenzen von Quecksilberelektroden in Lösungen verschiedener Quecksilbersalze gegeneinander nach näher beschriebener Methode. Aus seinen Resultaten berechnet er z. B., dass in Lösungen von $HgCl_2$ in $^1/_{10}$ n KCl in etwa 74 L 1 *mg* Quecksilberionen enthalten sind; Lösungen von $HgBr_2$ in $^1/_{10}$ n KBr in 1300 L und Lösungen von HgS in Na_2S in 200000 Billionen L. — Verdrängt man an einer Elektrode das negative Ion durch ein anderes (z. B NO_3 durch Cl oder Br), indem man in der Combination: Quecksilber — Merkuronitrat — Merkuronitrat — Quecksilber das Kaliumsalz eines Halogens zusetzt, oder umgekehrt Cl durch NO_3, indem man in der Combination Quecksilber — Merkuronitrat — Chlorkalium — Quecksilber Merkuronitrat zusetzt), so beobachtet man eine Aenderung der Potentialdifferenz, die in Uebereinstimmung mit der Theorie am schnellsten vor sich geht in dem Moment, in welchem das eine Ion eben vollständig verschwindet. Man kann daher, wie Verf. zeigt, die Erscheinung zu einer Titrirmethode verwenden, die unter Umständen Vortheile bieten kann. Horstmann.

Die Dissociation des Wassers, von J. J. A. Wijs (*Zeitschr. physikal. Chem.* **11**, 492). Eine sterilisirte Lösung von Methylacetat, mit einer Spur Alkali und Lacmus versetzt, färbt sich in gut verschlossenem Gefässe nach einiger Zeit roth. Es findet also auch in vollkommen neutraler Lösung Katalyse statt, die auf Rechnung des in minimalem Betrage elektrolytisch dissociirten Wassers zu setzen ist. Geschwindigkeitsmessungen ergaben, dass bei 11° in einer Stunde 0.0000024 der Totalmenge des Esters zersetzt werden. Vergleicht man dieses Resultat mit der Verseifungsgeschwindigkeit durch Natron, so ergiebt sich, dass die Concentration der wirksamen OH-Ionen in dem reinen Wasser ungefähr gleich 0.1×10^{-7} normal ist (vergl. über denselben Gegenstand weiter unten nach Ostwald). Horstmann.

Ueber die Wasserstoffionenspaltung bei den sauren Salzen, von A. A. Noyes (*Zeitschr. physikal. Chem.* **11**, 495). Bemerkungen zu der Abhandlung von Trevor (vergl. *diese Berichte* **25**, Ref. 847) über denselben Gegenstand. Darin ist gefunden, dass die Dissociation der sauren Salze mit der Verdünnung so zunimmt, dass die Concentration der Wasserstoffionen constant bleibt. Dieses anscheinend abnorme Verhalten erklärt der Verf. aus dem Massenwirkungsgesetz,

indem er berücksichtigt, dass an dem Gleichgewicht in der Lösung eines sauren Salzes MHA sieben verschiedene Molekülgattungen, nämlich MHA, $\overset{+}{M}$, $\overset{-}{HA}$, $\overset{+}{H}$, $\overset{=}{A}$, H_2A und M_2A, theilnehmen. Die Concentration der Wasserstoffionen, die Trevor gemessen, steht daher nicht in so einfacher Beziehung zu dem Dissociationsgrad, wie bei den Säuren. — Derselbe Umstand muss auch beobachtet werden, wenn man die sauren Salze mit den betreffenden freien Säuren in Bezug auf ihre Affinität vergleichen will. Die Berechnung der Affinitätsconstanten ergiebt, in Uebereinstimmung mit Ostwald's Ansichten, dass bei grösserer Nähe der beiden Carboxyle die Constante der zweibasischen Carbonsäuren selbst grösser, die Constante der sauren Salze aber kleiner wird. Die Einführung neuer Gruppen in die zweibasische Säure beeinflusst die Constante der Säure und ihres sauren Salzes im gleichen Sinne. Horstmann.

Die Thermochemie der Ionen, von W. Ostwald (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 501). Verf. zeigt, wie man aus Potentialdifferenzen und thermochemischen Daten den Wärmewerth der Ionenbildung berechnen kann. Als Beispiele sind positive und negative Ionen angeführt. Der Uebergang in den Ionenzustand erfolgt z. B. bei Kupfer unter Wärmeaufnahme (175 K), beim Zink dagegen unter Wärmeabgabe (326 K), dem Unterschied in dem Verhalten der beiden Metalle entsprechend. Die energische Wirkung des Chlors, die in wässriger Lösung stets auf die Bildung von Chlorionen hinausläuft, hängt damit zusammen, dass die Ionisirungswärme des Chlors sehr bedeutend exothermisch ist (401 K). Die Bildung von Wasserstoffionen aus gasförmigem Wasserstoff erfordert Zufuhr von nur 8 K für jedes H. Daraus geht hervor, dass die Lösungswärme der Metalle in verdünnter Säure nahe mit deren Ionisirungswärme zusammenfällt. Die Bildung von Hydroxylionen aus Sauerstoff und Wasser entwickelt 215 K. Horstmann.

Die Dissociation des Wassers, von W. Ostwald (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 521). Das möglichst reine Wasser besitzt nach Kohlrausch bei 18° die Leitfähigkeit 0.25×10^{-10}. Nimmt man an, dass diese Leitung durch elektrolytische Dissociation des Wassers selbst bedingt sei, so ergiebt sich daraus die Concentration der Ionen desselben zu 0.6×10^{-6} normal — ein oberer Grenzwerth für Dissociation des reinen Wassers. Zu einem ähnlichen Werth (0.9×10^{-6}) gelangt der Verf. nun auch durch Betrachtung einer Gaskette aus zwei mit Wasserstoff beladenen Palladiumelektroden, die in verdünnten Lösungen von Säure einerseits und von Alkali anderseits stehen, und deren elektromotorische Kraft nach vorläufigen Messungen 0.7 Volt beträgt. (Vergl. auch den von Wijs abgeleiteten Werth gleicher Grössenordnung weiter oben.) Horstmann.

Ueber die Bestimmung des Gefrierpunktes sehr verdünnter Salzlösungen, von H. C. Jones (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 529). Nachdem Verf. über die Einzelheiten seiner Methode noch einige nähere Angaben gemacht (vergl. *diese Berichte* 26, 547), theilt er einige weitere Versuchsreihen mit. Zunächst über Lösungen von Kaliumsulfat und Chlorbaryum, die in drei Ionen gespalten werden, und über Magnesiumsulfat mit zwei zweiwerthigen Ionen, in Concentrationen von etwa 0.1 bis 0.001 normal. Die resultirenden Kurven verlaufen vollkommen stetig; kleine Unregelmässigkeiten liegen vollkommen in den Grenzen der Beobachtungsfehler. Die aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechneten Beträge der elektrolytischen Dissociation stimmen befriedigend mit Kohlrausch's Messungen über das Leitvermögen überein. Es bleibt kein Zweifel, dass die Leitfähigkeit den Dissociationsgrad richtig angiebt, wenn nicht, wie bei Magnesiumsulfat in concentrirteren Lösungen, Doppelmoleküle bestehen. — Weitere Versuchsreihen beziehen sich auf Chlor-, Brom- und Jodcadmium, Cadmiumnitrat und Chlorzink. Weitere Fälle von speciellem Interesse sollen untersucht werden. Horstmann.

Abnorme elektromotorische Kräfte des Quecksilbers, von H. Brandenburg (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 552). Die Arbeit behandelt gleichfalls die Aenderung der Potentialdifferenz an Quecksilberelektroden, die durch Substanzen hervorgebracht wird, welche freie Quecksilberionen in dem Elektrolyten zerstören. (Vergl. S. 432 R. Behrend.) Horstmann.

Bestimmung der Atomgewichte nach der Grenzmethode, von G. Hinrichs (*Compt. rend.* 116, 753). »Die ideale Bestimmung des Atomgewichtes eines Elementes würde in einer directen Wägung bestehen, auf einer Miniaturwage mit Wasserstoffatomen als Gewichten.« Die Fehler aller Art wachsen mit dem Gewicht der angewandten Materie. Seit Stas hat man diesem Grundsatz entgegengehandelt und ist dadurch zu einer Reihe von Irrthümern gekommen. Besonders stützen sich darauf die Beweise gegen das Prout'sche Gesetz. Berechnet man aus den Dumas'schen Versuchsreihen den Grenzwerth der Atomgewichte für unendlich kleine Stoffmengen, so findet man ganz genau H = 1 und O = 16 (?!?). Horstmann.

Studien über die Lösungen von Ferrichlorid und Oxalat; Theilung des Eisenoxyds zwischen Chlorwasserstoffsäure und Oxalsäure, von G. Lemoine (*Compt. rend.* 116, 880). Einige calorimetrische Versuche über die Verdünnung der Lösungen von Ferrichlorid und Ferrioxalat und über die Einwirkung der einen Säure auf das Salz der andern. Die Oxalsäure verdrängt danach die Chlorwasserstoffsäure aus dem Ferrichlorid zum grössten Theil. Horstmann.

Bestimmung der specifischen Wärme des Bors, von W. Moissan und H. Gautier (*Compt. rend.* 116, 924). Nach den Messungen der Verf. beträgt die mittlere specif. Wärme des reinen amorphen Bors

zwischen 0 und 100°: 0.3066
» 0 » 192°: 0.3407
» 0 » 234°: 0.3573.

Die Zahlen sind etwas grösser als diejenigen von Fr. Weber, sie steigen aber gleichfalls verhältnissmässig rasch an. Bei ca. 400° würde danach die Atomwärme 6.4 erreicht werden. Horstmann.

Ueber die Dichte und das Molecularvolum von Chlor und Chlorwasserstoff, von A. Leduc (*Compt. rend.* 116, 968). Verf. fand die Dichte des Chlors gleich 2.4865 und die des Chlorwasserstoffs gleich 1.2696. Horstmann.

Zersetzung der Oxalsäure durch Ferrisalze unter dem Einfluss der Wärme, von G. Lemoine (*Compt. rend.* 116, 981). Die Oxydation der Oxalsäure zu CO_2 durch Ferrisalze erfolgt, wie im Lichte, so auch in der Wärme, bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, aber deutlich bei 100°, rasch bei 120°. Am schnellsten verläuft die Zersetzung in reinem Ferrioxalat. Chlorwasserstoff oder überschüssige Oxalsäure verlangsamen die Reaction; Verdünnung wirkt beschleunigend, namentlich bei sauren Lösungen. Horstmann.

Notiz über die Dampfwärme des flüssigen Chlorwasserstoffs, von K. Tsuruta (*Phil. Mag.* 1893, 435). Die Berechnung der Versuche von Ansdell über die Condensationsdrucke des Chlorwasserstoffs ergaben, dass die Dampfwärme gegen die kritische Temperatur (51°) hin sehr rasch abnimmt. Doch bedarf es zur Sicherstellung noch genauerer Messungen über die Volumverhältnisse.

Horstmann.

Notiz über den Einfluss der Vertauschung von Schwefel gegen Sauerstoff auf Siedepunkt und Schmelzpunkt, von Miss A. G. Earp (*Phil. Mag.* 1893, 458). Während durch die Vertauschung von Sauerstoff gegen Schwefel im Allgemeinen stets eine Erhöhung des Siedepunktes bewirkt wird, findet man fast ausnahmslos Erniedrigung, wenn der Sauerstoff einer Hydroxylgruppe durch Schwefel ersetzt wird. Diese Erscheinung hängt damit zusammen, dass die Hydroxylgruppe stets einen im Verhältniss zum Molecargewicht abnorm hohen Siedepunkt bedingt. Horstmann.

Ueber das Gesetz von Dulong und Petit, von F. Richarz (*Ann. Phys. Chem.*, N. F. 48, 708). Verf. sucht das Gesetz von Dulong und Petit über die specif. Wärme mit Hülfe des Clausiusschen Virialsatzes mechanisch zu begründen. Horstmann.

Untersuchungen über die Salzlösungen, von C. Charpy (*Ann. chim. phys.* [Ser. 6] 29, 5). Die Dichte von 23 Lösungen (Chloride, Sulfate, Fettsäuren und deren Halogenderivate) in verschiedenen Concentrationen bei 0° und z. Th. auch bei höheren Temperaturen ist gemessen worden. Seine Resultate verwerthet der Verf. vorwiegend zur Kritik früherer Speculationen auf diesem Gebiete (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 491).

Horstmann.

Ueber die Absorptionsspectra einiger Chromverbindungen, von W. Lapraik (*Journ. f. prakt. Chem.* N. F. 47, 305). Chromverbindungen verschiedener Art im festen Zustand und in Lösung wurden auf die Aehnlichkeit der Absorptionsspectren untersucht.

Horstmann.

Ueber die Affinitätsgrössen der Basen, von E. Lellmann und A. Görtz (*Lieb. Ann.* 274, 121). **Ueber die Affinitätsgrössen der Säuren**, von E. Lellmann und J. Schliemann (ebenda 274, 141). Die früher erwähnte Untersuchung (*diese Berichte* 25, 842) ist nach der gleichen Methode (Spectrometrische Beobachtung des Theilungsgleichgewichtes, bei welchem ein gefärbtes Salz betheiligt ist) auf eine weitere Anzahl von Basen und Säuren ausgedehnt worden. Als Indikatoren dienten für die Basen Buttergelb (Dimethylamidoazobenzol) und bei den Säuren, wie früher, Oxyanthrachinon. Die Resultate genügen im Allgemeinen befriedigend dem Guldberg-Waage'schen Gesetze. Doch ergeben sich in manchen Fällen (bei Anilin, Phenylessigsäure) auffallende Schwankungen der Gleichgewichtsconstanten mit der Zeit, welche die Verf. auf eine labile Structur der betreffenden Moleküle zurückzuführen geneigt sind. Bei Besprechung der Resultate wird wiederum das Hauptgewicht darauf gelegt, dass die gefundenen Gleichgewichtsconstanten mit den Ostwald'schen Dissociationsconstanten der betreffenden Basen und Säuren nicht übereinstimmen. Die Dissociationsconstanten könnten daher nicht als ein directes, allgemein gültiges Maass für die Affinitätswirkungen angesehen werden. Es ist indessen nicht versucht worden, die Beobachtungen im Sinne der Dissociationstheorie zu discutiren. Auch war das Lösungsmittel ein anderes als bei Ostwald's Messungen. — Um letzterem Einwande zu begegnen, wurden einige Versuche an wässriger Lösung angestellt, wobei die Sulfonsäuren des Oxyanthrachinons oder des Buttergelbs als Indicatoren dienen. Es zeigte sich indessen das Guldberg-Waage'sche Gesetz in diesem Falle nicht gültig. Die untersuchten Säuren schienen mit zunehmender Verdünnung stärker zu werden, zugleich aber, im Widerspruch mit der Dissociationshypothese, sich von einander zu entfernen. Die Verf. ziehen aus diesen Thatsachen den Schluss, dass das Wasser als Lösungsmittel bei Affinitätsbestimmungen nicht geeignet sei. Ihre eigenen Versuche sind in 50 procentigem, wässrigem Alkohol angestellt.

Horstmann.

Die Explosionsgeschwindigkeit in Gasen, von H. B. Dixon (*Transact. roy. soc. London* 1893, 97, siehe auch *diese Berichte* 26, Ref. 366). Die Untersuchungen von Berthelot und Vieille, und von Mallard und Le Chatelier haben bekanntlich gezeigt, dass bei der Entzündung explosiver Gasgemische in geschlossenen Röhren sich eine »explosive Welle« ausbildet, die mit weit grösserer Geschwindigkeit fortschreitet, als die Entzündung in offener Flamme nach Bunsen. Verf. hat diese Untersuchungen wieder aufgenommen und die früheren Resultate bestätigt gefunden. Die Messungen geschahen nach ähnlicher Methode: Zerreissen zweier elektrischer Leitungen durch die explosive Welle, die gewöhnlich in einer Bleiröhre von 9 mm Weite und 100 m Länge erzeugt wurde. Die gemessenen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten stimmen mit Berthelot's Angaben im Allgemeinen vortrefflich überein; dieselben betragen z. B. bei Wasserstoffknallgas 2821 m pro Sekunde (2810 nach B.), oder bei Sumpfgas und Sauerstoff 2322 m (2287 nach B.), Cyangas und Sauerstoff 2321 m (2195 nach B.) etc. Einzelne Abweichungen erklärten sich daraus, dass bei den früheren Versuchen die erste Unterbrechungsstelle von der Explosion getroffen wurde, ehe sich die stationäre Welle ausgebildet hatte. — Erweitert hat Verf. die Untersuchung namentlich in Bezug auf den Einfluss der Temperatur und des Drucks, sowie besonders der Beimischung überschüssiger oder unbetheiligter Gase. Von dem Druck und der Temperatur des Gasgemisches vor der Entzündung ist die Geschwindigkeit der Explosionswelle nur in geringem Maasse und nur in gewissen Grenzen abhängig. — Die Beimischung unbetheiligter Gase vermindert im Allgemeinen die Geschwindigkeit, ebenso ein Ueberschuss eines der brennbaren Bestandtheile. — Die Geschwindigkeit in Kohlenoxyd-Sauerstoffgemischen wird durch die Gegenwart von Wasserdampf erheblich beschleunigt, sodass man schliessen muss, die Oxydation des Kohlenoxyds geschehe auch bei der hohen Temperatur der Explosion wesentlich durch Vermittlung von Wasserdampf. Die Vergleichung des Einflusses von Stickstoff und überschüssigem Sauerstoff auf die Geschwindigkeit der Explosionswelle in Kohlenwasserstoffen führt zu der Ansicht, dass der Kohlenstoff zunächst zu Kohlenoxyd verbrennt und nachträglich erst zu Kohlendioxyd. — Die Berthelot'sche Theorie der Erscheinungen, wonach die Geschwindigkeit der Explosionswelle gleich derjenigen Geschwindigkeit sein sollte, welche die Moleküle der Verbrennungsproducte bei der hohen Temperatur der Verbrennung annehmen, bestätigt sich nicht überall. Die beobachteten Geschwindigkeiten stimmen nach dem Verf. eher mit der Geschwindigkeit einer Schallwelle unter den speciellen Bedingungen der Versuche überein. Doch genügt auch diese Ansicht noch nicht, um alle Einzelheiten der Erscheinung zu verstehen.

Horstmann.

Ueber das Rotationsvermögen der cyklischen Körper, von A. Colson (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 805—812). Verf. giebt weitere Belege für seine in *diesen Berichten* 25, Ref. 194 und Ref. 310 vorgetragenen Anschauungen. Nach ihm genügt die Gegenwart eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms keineswegs, um eine optische Activität hervorzubringen. Als Beweise werden die Natriumglycerolate, gewisse saure Citrate und das saure isobernsteinsaure Kalium angeführt. Dieselben sind trotz des Besitzes eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms inactiv, weil die Verbindung, deren Abkömmling sie sind, und welche aus ihnen leicht wieder gewonnen werden kann, eine inactive ist. Ein activer Körper erzeugt mit inactiven Substanzen active Abkömmlinge, wenn er in diese ohne Aenderung seiner chemischen Functionen übergegangen ist und aus denselben wieder dargestellt werden kann. — Es ist nicht das Wasser allein, welches das Rotationsvermögen der gelösten Substanzen beeinflusst, wie bereits Pasteur an der Lösung des rechtsdrehenden Calciumtartrates in concentrirter Salzsäure und Landolt an der Lösung der Weinsäure in Aceton, welcher man Aether oder Chloroform zugefügt hat, bewiesen haben. Auch die Lösung des Anhydrids der Diacetylweinsäure in Aceton, welche, frisch bereitet, das Drehungsvermögen + 12° besitzt, zeigt nach einer halben Stunde nur noch + 10.18°. Die Lösung des Anhydrides in Methylalkohol ist linksdrehend. Schertel.

Die Natur der Lösungen, von A. Reychler (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 812—819). Verf. versucht die durch den osmotischen Druck geforderte Dissociation der Elektrolyte in Lösungen mit den Thatsachen der Thermochemie zu vereinigen, ohne die von Arrhenius aufgestellte Hypothese der freien Ionen anzunehmen. Die Erörterungen lassen sich nicht in einen Auszug drängen. Schertel.

Ueber neue Explosivkörper, von A. Berg und L. Cari-Mautrand (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 94). Die Mischung gleicher Theile von unterphosphorigsaurem Baryum und Kaliumchlorat verpufft, an der freien Luft entzündet, sehr rasch. Wird der Entwicklung der Gase ein leichtes Hinderniss entgegengestellt, so erfolgt eine heftige Explosion von ähnlich zerstörender Wirkung als die des Knallquecksilbers. Die Explosion wird durch mässigen Stoss wie durch den elektrischen Funken eingeleitet. Mischungen anderer Hypophosphite mit Chloraten äussern ähnliche Wirkungen. Schertel.

Ueber die Peroxyde und die sogenannten Doppelhaloïde, von Douglas Carnegie (*Americ. Chem. Journ.* 15, 1—12). Die Zusammensetzung der Hyperoxyde und die Zahl der möglichen Doppelhaloïde (vom Verf. auch Perhalide genannt) wird für die Elemente der 8 Gruppen des natürlichen Systemes auf Grund des von Mendelejeff (*Grundlagen der Chemie* S. 286) aufgestellten Substitutionsgesetzes abgeleitet. Schertel.

Aenderung der elektromotorischen Kraft, des Volumens und der Temperatur bei der Mischung von Elektrolyten, von G. Gore (*Chem. News* 65, 145). Lösungen von Salzen in Wasser wurden mit äquivalenten Mengen einer Säure oder eines Salzes vermischt — gleiche Moleküle der Reagentien waren stets in gleichen Mengen Wassers gelöst — und die Temperatur der Mischung, die Volumänderung und die mittlere Stärke der elektromotorischen Kraft beobachtet. Dabei ergab sich, dass in einer grossen Anzahl von Fällen der grösste Gewinn an elektromotorischer Kraft begleitet war von der stärksten Ausdehnung und von der grössten Temperaturverminderung, während in einer Reihe anderer Fälle die grösste Ausdehnung mit der der beträchtlichen Temperaturerniedrigung verbunden war. Chemische Vereinigung vermindert, Verdünnung erhöht gewöhnlich die mittlere elektromotorische Kraft. Als hauptsächlichstes Ergebniss dieser Untersuchung wird die Enthüllung des bestimmten Zusammenhanges zwischen Aenderungen des Gesammtvolumens, des Wärmevorrathes, der molecularen Bewegung und der elektromotorischen Kraft betont. Schertel.

Die Beziehung der elektromotorischen Kraft zur molecularen Geschwindigkeit, von G. Gore (*Chem. News* 65, 169). Aus einer grossen Anzahl von Versuchen wird gezeigt, dass die Verdünnung der Flüssigkeit in einem galvanischen Elemente mittels Wasser oder Alkohol, die Verflüssigung des positiven oder negativen Metalles mittels Quecksilber, die Verdünnung der Amalgame durch Quecksilber oder die Verdünnung eines festen Metalles durch ein anderes in einer Legirung immer von einer Erhöhung der mittleren elektromotorischen Kraft der verdünnten und verdünnenden Substanzen begleitet ist, vorausgesetzt, dass in der Mischung keine chemische Verbindung oder Aenderung eintrete. Die Erklärung hierfür wird darin gesucht, dass durch Lösung oder Verdünnung die Moleküle der activen Substanz von einander entfernt werden und deshalb eine grössere Bewegungsgeschwindigkeit erlangen. Dieses Verhalten wird erlauben, chemische Verbindungen in Legirungen und Amalgamen von blossen Mischungen zu unterscheiden. Schertel.

Weitere Untersuchungen über den Einfluss der Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen organischer Säuren, von G. Magnanini (*Gazz. chim.* 28, 1, 197—251). Die früher vom Verf. gewonnenen Ergebnisse (*diese Berichte* 24, Ref. 894 und 25, Ref. 901) über den Einfluss eines Borsäurezusatzes auf das elektrische Leitungsvermögen wässriger oder alkoholischer Lösungen von organischen Säuren haben sich bei den weiteren auf zahlreiche Säuren ausgedehnten Versuchsreihen vollkommen bestätigt. Da ganz allgemein durch Borsäurezusatz das Leitvermögen von α-Oxysäuren und von Phenolorthocarbonsäuren erhöht wird, und dies mit

wenigen und zwar genau gekennzeichneten Ausnahmen bei anderen Oxysäuren ebensowenig wie bei sonstigen Carbonsäuren der Fall ist, so dürfte in der Borsäuremethode ein ebenso einfaches, wie allgemein anwendbares Verfahren zur Constitutionsbestimmung von Oxysäuren gegeben sein. Foerster.

Ueber die Beckmann'sche Siedepunktsmethode zur Bestimmung des Moleculargewichtes, von G. Baroni (*Gazz. chim.* 28, 1, 263—277). Es wurden die wässrigen Lösungen von Borsäure, von Chlor- und Bromkalium, von Chlornatrium und Chlorbaryum bei verschiedenen Concentrationen hinsichtlich der an ihnen zu beobachtenden Siedepunktserhöhungen untersucht. Dabei mussten, wenn die gefundenen Zahlen nicht einen unregelmässigen Verlauf zeigen sollten, stets die Barometerstände berücksichtigt und danach die Temperaturerhöhungen corrigirt werden. Dann zeigte sich, wie Aehnliches schon von Beckmann beobachtet wurde, dass bei Nichtelektrolyten wie bei Elektrolyten stets mit zunehmender Concentration das aus der Siedepunktserhöhung berechnete Moleculargewicht in gewisser regelmässiger Weise langsam abnahm. Zur Erkennung des Gesetzes dieser Erscheinungen reichte das vorliegende Beobachtungsmaterial noch nicht aus. Foerster

Ueber das Brechungsvermögen für einen Strahl von unendlicher Wellenlänge, von R. Nasini (*Gazz. Chim.* 23, 1, 347—353). Es werden die neueren Arbeiten über die Bestimmung der dispersionsfreien Brechungsexponenten für unendlich lange Wellen und ihre stoechiometrischen Beziehungen besprochen und dabei die darauf bezüglichen Untersuchungen von Landolt und Jahn (*diese Berichte* 25, Ref. 840) in ihrer Bedeutung besonders gewürdigt. Foerster.

Organische Chemie.

Ueber Pyrazine und Piperazine, von C. Stoehr (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 439—522). Das Pyrazin, $C_4H_4N_2$ (vergl. L. Wolff, *diese Berichte* 26, 721), wurde vom Verf. durch Destillation von Piperazin oder salzsaurem Piperazin über Zinkstaub hergestellt. Die Angaben über die Eigenschaften der Base und ihrer Salze stimmen nicht vollkommen mit denen Wolff's überein. Ueber das Dimethylpyrazin oder Dimethyldiazin, $C_6H_8N_2$, ist das Wesentlichste bereits in *diesen Berichte* 24, 4105 mitgetheilt worden; im Vorliegenden werden insbesondere noch ausführlichere Angaben über die Salze und Doppelsalze der Base ge-

macht. Identisch mit dem Dimethylpyrazin ist das durch Reduction von Isonitrosoaceton erhältliche Ketin (vergl. auch *diese Berichte* 15, 1059). Neben dem Dimethylpyrazin entsteht bei der Behandlung von Glycerin mit Ammoniaksalzen (*diese Berichte* 24, Ref. 268) auch 2.5-Dimethyl-3-äthylpyrazin, Siedep. 178—179°, dessen Salze und Doppelsalze beschrieben werden. Das Jodmethylat schmilzt, rasch erhitzt, unter Zersetzung bei 236°; hält man aber die Temperatur einige Zeit auf 228—230°, so verflüchtigt es sich vollkommen unter Zerfall in seine Bestandtheile. Aus den homologen Pyrazinen entstehen bei der Oxydation mit Permanganat und mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Carbonsäuren, die vornehmlich in der Form ihrer Silber- und Kupfersalze isolirt worden sind. Mit den Pyridincarbonsäuren zeigen sie in ihrem Charakter insofern wenig Aehnlichkeit, als sie keine basischen Eigenschaften mehr besitzen. Allen gemeinsam ist die lockere Bindung des Carboxyls, welches sich am glattesten durch Erhitzen mit Eisessig unter Druck abspalten lässt. Die Säuren geben, da sie alle α-Säuren sind, wie die α-Pyridincarbonsäuren, mit Eisenvitriol gelbe, rothe bis blauviolette Färbungen. Pyrazinmonocarbonsäure, $C_4H_3N_2.COOH + 1^1/_2aq$, aus Dimethyläthylpyrazin erhalten, löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether, heissem Benzol und heissem Chloroform; sie schmilzt bei 177° und sublimirt zum Theil unzersetzt. Bei gemässigterer Oxydation entsteht aus dem Dimethyläthylpyrazin die 2.5-Dimethylpyrazin-3-carbonsäure, Schmp. 117°; aus dem Dimethylpyrazin die 2-Methylpyrazin-5-carbonsäure, Schmp. 200°. Bei energischerer Oxydation entsteht aus dem Dimethylpyrazin die Pyrazin-2.5-dicarbonsäure (*diese Berichte* 24, 4108). Die Pyrazintricarbonsäure ist durch Oxydation des Dimethyläthylpyrazins noch nicht in vollkommen reinem Zustand dargestellt worden, da sie sehr leicht Kohlensäure abspaltet. Bei der Reduction der Pyrazine mit Natrium und Alkohol entstehen die Piperazine fast ohne Zwischenproducte. Kräftige, zweisäurige Basen, sind sie durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; für sich leicht flüchtig, gehen sie aus wässriger Lösung nur schwierig über; sie sind leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether; sie bilden leicht Dinitrosamine, welche durch Zinkstaub und Essigsäure leicht in Dihydrazine übergeführt werden. Ebenso leicht wie die Nitrosogruppe können andere Säureradicale und Alkylradicale eingeführt werden. Eingehender werden sammt ihren Salzen und Doppelsalzen die folgenden Basen und ihre Derivate beschrieben: α-2.5-Dimethylpiperazin, Schmp. 118°, Sdp. 162° unter 746 mm Druck; Dibenzoyldimethylpiperazin, Schmp. 225°; Dinitrosodimethylpiperazin, Schmp. 172°; Dimethylpiperazyldihydrazin, Schmp. 110—111°. Als geometrisch isomer oder als raumisomer mit

dem eben genannten Dimethylpiperazin wird das neben ihm entstehende β-Dimethylpiperazin aufgefasst. Sein Chlorhydrat findet sich in den Mutterlaugen vom Chlorhydrat jener Base. β-Dimethylpiperazin bildet eine blätterige, weisse Krystallmasse, Sdp. 161—162°. Die Verschiedenheit der Basen macht sich in den Salzen besonders bemerkbar und noch mehr in den Derivaten. Das Dinitrosamin der β-Base ist zum Unterschied von dem Isomeren in Alkohol sehr leicht löslich, es schmilzt bei 95—96°; auch die Dibenzoylverbindung, Schmp. 151—152°, löst sich leicht in Alkohol. — 2.5-Dimethyl-3-äthylpiperazin krystallisirt sogar aus Chloroform und Benzol mit Krystallwasser; schmilzt wasserhaltig bei 62° und siedet bei 173°. Das Wasser ist schwierig zu entfernen. Das Dinitrosamin krystallisirt aus Wasser in Nadeln, Schmp. 92°. — Die mitgetheilten krystallographischen Untersuchungen sind von Hrn. Dr. Fock ausgeführt worden. Schotten.

Studien über die verschiedenen Verfahren zur Bereitung eines weissen Weines und die Zusammensetzung eines röthlichen Weines, von J. A. Müller (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 10—13). Der theils aus ganzen Trauben, theils aus den Beeren allein auf verschiedene Art gekelterte Most wurde vergähren gelassen und die gewonnenen Weine genau analysirt. Schertel.

Ueber das Rotationsvermögen des Traubenmostes aus Algier, von H. und A. Malbot (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 70). Die Verf. glauben Ursache zu der Vermuthung zu haben, dass in den Trauben Algiers ausser der Saccharose und dem Invertzucker noch eine linksdrehende Verbindung existirt; dieselbe ist im Moste noch vorhanden, wenn die reducirende Glucose bereits verschwunden ist. Nach längerem Kochen mit Salzsäure vermag sie selbst reichlich alkalische Kupferlösung zu reduciren. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Schertel.

Ueber die Löslichkeiten, von A. Etard (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 82—87). Die Löslichkeitscurven von Naphtalin, Triphenylmethan, Diphenylamin und Phtalsäureanhydrid in Hexan, Kohlendisulfid und Chloroform werden mitgetheilt. Als Ausgangspunkte sind Temperaturen gewählt, welche den Schmelzpunkten der Lösungsmittel nahe liegen. Schertel.

Ueber die Formel der gewöhnlichen Weinsäure (Erwiderung gegen Friedel und Le Bel), von A. Colson (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 89—90). Discussion der stereochemischen Formel der Weinsäure. Schertel.

Ueber einige Doppelsalze des Chinins, von E. Grimaux, (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 819—822). Genauere Beschreibung der in *diesen Berichten* 25, Ref. 859 erwähnten Verbindungen. Schertel.

Ueber die Ampelochroïnsäuren, von A. Gautier (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 823—829). In drei verschiedenen Roussillonweinsorten hat der Verf. (*diese Berichte* 12, Ref. 291) drei verschiedene, den Gerbstoffen verwandte Farbstoffe gefunden, welche er damals Oenolinsäuren nannte. Derjenige aus dem Weine von Gamay hatte die Zusammenzetzung $C_{20}H_{20}O_{10}$ und spaltete sich mit schmelzendem Kalihydrat unter Bildung von Tetrahydroprotocatechusäure nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{20}O_{10} + H_2O = C_6H_7(OH)_2CO_2H + 2\,C_6H_3(OH)_3 + CH_2O_2.$$

Der Farbstoff des Carignanweines, $C_{21}H_{20}O_{10}$, lieferte die gleichen Spaltungsproducte, aber Essigsäure an Stelle der Ameisensäure. Neben der Tetrahydroprotocatechusäure wurden auch deren Spaltungsproducte, Dihydroprotocatechusäure, Protocatechusäure und freier Wasserstoff beobachtet. Ausser diesen Farbstoffen findet sich in den jungen Weinen noch ein farbloser Gerbstoff mit den Eigenschaften der Catechine, welcher in Berührung mit Luft sich oxydirt und den Farbstoff des Weines bildet. Um zu entscheiden, ob dieser chromogene Körper während der Reife in der Traubenhülle entstehe oder bereits fertig aus den Blättern in die Hülle der Frucht wandere, um dort durch Oxydation den Farbstoff zu bilden, wurden an mehreren Rebstöcken in der Gemarkung von Carignan von noch grünen aber der Reife nahen Trauben die Blätter entfernt. Die Trauben färbten sich nicht, blieben in ihrer Entwicklung stehen und viele Beeren waren trotz der trockenen Witterung schimmlig geworden. Die Blätter sind sonach zur Bildung des Farbstoffes nothwendig. Schnürt man die Blattstiele an Rebstöcken, welche der Reife nahe Trauben besitzen, stark ein, so werden die Blätter scharlachroth oder broncefarbig. Aus den rothen, getrockneten Blättern lassen sich mit warmem Wasser unter anderen Substanzen zwei Farbstoffe ausziehen, welche die Eigenschaften der Gerbstoffe besitzen und ihres Ursprunges und ihres sauren Charakters wegen **Ampelochroïnsäuren** genannt werden. — **α-Ampelochroïnsäure.** Dieselbe ist in kaltem Wasser unlöslich und scheidet sich aus heisser, wässriger Lösung als cochenillerothes, krystallisches Pulver aus, welches aus rectangulären Täfelchen besteht. Dieselben sind reichlich löslich in heissem Wasser und kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Die Lösung röthet Lakmus schwach. Alkalien färben sie grünlich-braun und beschleunigen die Oxydation. Metallsalze werden durch die Säure gefällt, ebenso Gelatinelösung und Cinchoninacetat. Die α-Ampelochroïnsäure verhält sich als zweibasische Säure und hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{16}O_{10}$. — **β-Ampelochroïnsäure** löst sich in kaltem Wasser und giebt bei langsamer Verdunstung rothe Krystalle. Sie ist schwach sauer und von leicht adstringirendem Geschmack; Gelatine wird durch sie auch in der Wärme zum Gerinnen gebracht und Metallsalze ver-

schiedenfarbig gefällt. Bei 120° getrocknet, hat sie die Zusammensetzung $C_{26}H_{24}O_{15}$. — γ-Ampelochrofnsäure befindet sich in den ersten Niederschlägen, welche aus dem wässrigen Auszuge der Blätter durch Bleizucker gefällt werden. Sie ist eine schwache, in Wasser sehr leicht lösliche Säure mit den Eigenschaften eines Gerbstoffes und von der Zusammensetzung $C_{17}H_{18}O_{10}$. Durch langsame Verdunstung im Vacuum wird sie in unregelmässigen, spitzen Oktaëdern erhalten. Als Pulver ist sie braunroth. — Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Säuren mit den eingangs erwähnten Farbstoffen des Weines, so findet man dieselbe nicht identisch. Es muss also das im Blatt gebildete Chromogen nach seiner Wanderung in die Frucht mit kohlenstoffhaltigen Radicalen sich vereinigen. — Vermuthlich wird die herbstliche Färbung der Blätter nicht durch eine einzige Substanz, das Erythrophyll, bewirkt, sondern durch Farbstoffe, welche den oben beschriebenen verwandt sind. (Ueber vorstehende Arbeit siehe auch *diese Berichte* 25, Ref. 477). Schertel.

Ueber einige gemischte Azoverbindungen, von G. Oddo und G. Ampola. (*Gazz. chim.* 28, 1. 257—263). Lässt man die wässerigen Lösungen von Natriumnitroäthan- und von β-Diazonaphtalinchlorid unter Eiskühlung auf einander wirken, so entsteht in theoretischer Ausbeute β-Naphtylazonitroäthan $C_{10}H_7N:N.CH(CH_3)NO_2$, welches aus Alkohol in rothen Blättchen vom Schmp. 145° krystallisirt und in wässrigen Alkalien noch löslich ist. Wird eine solche Lösung mit überschüssigem Kaliumnitrit versetzt, so fällt nach dem Ansäuern das aus Alkohol in dunkelrothen Nadeln (Schmp. 141°) anschiessende β-Naphtylazonitrosonitroäthan. Durch Einwirkung von Brom auf die alkalische Lösung des Naphtylazonitroäthans entsteht auch bei Anwendung von überschüssigem Brom β-Naphtylazomonobromnitroäthan, welches orangegelbe Nadeln und Blättchen vom Schmp. 168° bildet. Versuche, das noch freie Wasserstoffatom des Nitroäthanrestes durch Acetyl oder Aethyl zu ersetzen, schlugen fehl. Aehnlich dem β-Diazonaphtalinchlorid giebt auch, wenngleich in erheblich geringerer Ausbeute, die entsprechende α-Verbindung mit Natriumnitroäthan das α-Naphtylazonitroäthan, welches aus Alkohol in dunkelrothen Schüppchen vom Schmp. 105.5—106° krystallisirt. Reductionsversuche, welche an den genannten Verbindungen angestellt wurden, und welche interessante Ergebnisse versprechen, gaben bisher kein positives Resultat, werden aber fortgesetzt. Foerster.

Untersuchungen über die Pyrazolverbindungen, von O. Severini (*Gazz. chim.* 28, 1, 284—286).

Ueber einige Derivate der Photosantonsäure, von S. Cannizzaro und P. Gucci (*Gazz. chim.* 28, 1, 286—294).

Ueber einige Derivate der Phenylendiamine, von P. Gucci (*Gazz. chim.* 23, 1, 295—300).

Ueber die Oxydationsproducte der Santononsäuren, Diparaxylyl und Diphenyl, von G. Grassi-Cristaldi (*Gazz. chim.* 23, 1, 306—308).

Ueber vorstehende Arbeiten wurde bereits aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei* referirt; siehe *diese Berichte* 25, Ref. 941—943 und 26, Ref. 92. Foerster.

Untersuchungen über die Camphergruppe VI, von G. Oddo (*Gazz. chim.* 23, 1, 300—306). Isonitrosocampher (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 324) giebt einen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser in Wasser, leicht löslichen Aethyläther, welcher in Nadeln vom Schmp. 72—73° krystallisirt; der Methyläther konnte nur als Oel erhalten werden, welches unter 9 mm Druck bei 188—192° siedet. Beide Aether gaben beim Verseifen mit Alkalien wieder Isonitrosocampher; erwärmt man sie kurze Zeit mit Schwefelsäure, so entsteht das bei 241° schmelzende, von Angeli (*diese Berichte* 26, 58) aus Isonitrosocampher erhaltene Imid der Camphersäure. Erwärmt man Isonitrosocampher mit Acetylchlorid, nachdem die erste stürmische Reaction vorüber ist, so erhält man nach dem Verjagen des überschüssigen Acetylchlorids eine in Nadeln krystallisirende Substanz (Schmp. 172°), welche die Zusammensetzung $C_{12}H_{15}NO_2$ hat, also als aus Acetylisonitrosocampher durch Austritt von 1 Mol. H_2O entstanden zu denken ist. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali entsteht daraus ein vom Isonitrosocampher verschiedener, bei 143—144° schmelzender Körper. Vergl. auch L. Claisen und O. Manasse, *diese Berichte* 26, Ref. 312. Foerster.

Ueber einige Säuren der Pyrazolreihe I und II, von L. Balbiano und O. Severini (*Gazz. chim.* 23, 1, 309—319 und 354—360). Referate über vorstehende Arbeiten siehe *diese Berichte* 25, Ref. 943 und 26, Ref. 245. Foerster.

Ueber Phenyläthyldimethylpyrazol, von L. Balbiano (*Gazz. chim.* 23, 1, 323—332). Nach der Methode von L. Claisen (*diese Berichte* 22, 1016) wird Phenyläthyldimethylpyrazol dadurch gewonnen, dass man zunächst aus Essigester und Diäthylketon mit Hülfe von Natrium Acetylpropionyläthan, $CH_3CO\,CH.(CH_3)CO\,C_2H_5$, bereitet, dieses Diketon in Gestalt seiner Kupferverbindung (Schmp. 192°) reinigt und es in ätherischer Lösung mit Phenylhydrazin reagiren lässt. Die so erhaltene Base ist ein aromatisch riechendes Oel, welches unter 75 mm Druck bei 150° siedet. Das Platinsalz (Schmp. 175°) krystallisirt aus Salzsäure in Blättchen mit 2 Mol. H_2O, welche nicht in vacuo über Schwefelsäure, sondern erst bei 100° entweichen. Beim Erhitzen bis etwa 200° geht eine Zersetzung vor sich, ähnlich der-

jenigen, wie sie bei allen Platinsalzen von Pyrazolbasen beobachtet ist (*diese Berichte* 26, Ref. 185 und 410); doch ist der Vorgang in diesem Falle kein so einfacher wie sonst. Er ist hier ein Oxydationsprocess, welcher durch den Luftsauerstoff veranlasst wird. Es wird dadurch ausser Salzsäure auch Formaldehyd abgespalten im Sinne folgender Gleichung: $[C_3(C_2H_5)(CH_3)_2N_2C_6H_5, HCl]_2PtCl_4, 2H_2O + O_2 = 2H_2O + 4HCl + 2CH_2O + [C_3.(C_2H_5).(CH_3).N_2.C_6H_5]_2PtCl_2$. Aus dem ursprünglichen Platinsalze verschwindet also eine ursprüngliche Methylgruppe beim Uebergange in die Dichlorplatopyrazolverbindung. Die letztere besitzt alle an solchen Körpern sonst beobachteten Eigenschaften. Sie ist ein gelbliches, in Wasser unlösliches Pulver und beim Erhitzen mit Königswasser giebt sie ein Dichlorplatomethyläthylphenyltrichlorpyrazol, welches ein krystallinisches, röthlichgelbes Pulver bildet. Es zeigt sich also, dass auch eine vollkommen substituirte Pyrazolbase ein Platinsalz giebt, welches in der Wärme in eine Dichlorplatopyrazolverbindung übergeht.

Foerster.

Ueber die Spaltung der Phtalide durch Einwirkung kaustischer Alkalien, von P. Gucci (*Gazz. chim.* 23, 1, 319—323). Ein Referat über diese Arbeit siehe *diese Berichte* 25, Ref. 943.

Foerster.

Untersuchungen über die Camphergruppe. II, von U. Alvisi (*Gazz. chim.* 23, 1, 332—341). Ein Referat über diese Arbeit siehe *diese Berichte* 26, Ref. 194.

Foerster.

Aldehydureïdderivate des Acet- und Oxalessigäthers, von P. Bigiuelli (*Gazz. chim.* 23, 1, 360—416). Die Arbeit enthält eine ausführliche, mannigfach erweiterte Darlegung der vom Verf. in *diesen Berichten* 24, 1317 und 2962 schon kurz mitgetheilten Versuche. Dem Benzuramidokrotonsäureäthyläther wird jetzt, entgegen früheren Angaben, die Constitutionsformel:

$$CO<\begin{matrix}NH.C(CH_3):C.CO_2C_2H_5\\ NH\text{———}CH.C_6H_5\end{matrix}$$

gegeben, und die anderen durch Condensation von Acetessigäther und Aldehydureïden entstehenden analogen Verbindungen, welche auch durchaus ähnliche Reactionen mit Alkalien und Säuren geben wie jener, können darnach leicht formulirt werden. Entsprechend der doppelten Bindung in obiger Verbindung kann dieselbe in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam zu Benzuramidobuttersäureäthyläther (Schmp. 229—230° unter Zersetzung) reducirt werden. Auch addirt der Körper, ebenso wie der Salicyluramidokrotonsäureäther, 2 Atome Brom; doch sind die entstehenden, krystallinischen Verbindungen sehr unbeständig, indem sie schon beim Liegen an der Luft Bromwasser-

stoff abgeben. — Kocht man eine alkoholische Lösung von gleichen Molekülen Metanitrobenzaldehyd, Harnstoff und Acetessigäther nach Zusatz von etwas Salzsäure einige Zeit am Rückflusskühler, so entstehen gleichzeitig vier Verbindungen: Aus dem Reactionsproduct zieht kalter Alkohol Metanitrobenzylidenmonoureïd, $CO(NH)_2 : CHC_6H_4NO_2$, aus; kocht man alsdann mit Alkohol aus, so hinterbleibt das schon von H. Schiff erhaltene Metanitrobenzylidendiureïd, $(NH_2CONH)_2 : CHC_6H_4NO_2$. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich in grossen, strohgelben, monoklinen Prismen (Schmp. 231—232°) der Metanitrobenzuramidokrotonsäureäther ab, und aus der von diesem abfallenden Mutterlauge erhält man tafelförmige Krystalle des Metanitrobenzalacetessigäthers (Schmp. 112°). — Von Cinnamylureïden wurden bereits (a. a. O. 2965) 2 Verbindungen beschrieben; der dort ebenfalls erwähnte Körper vom Schmp. 115—116° ist das Cinnamylmonoureïd. Kocht man Tricinnamyltetraureïd mit Acetessigäther, so entsteht neben dem schon beschriebenen Cinnamuramidokrotonsäureäther (Schmp. 243—244°) eine kleine Menge von Benzylidendihydrocollidindicarbonsäureäther, gelbliche, monokline Prismen vom

$$\text{Schmp. 151—152°, } HN\begin{matrix} CH_3 . C = C . CO_2 . C_2H_5 \\ CH_3 . C = C . CO_2 . C_2H_5 \end{matrix}\!\!\rangle CH . CH : CH . C_6H_5,$$

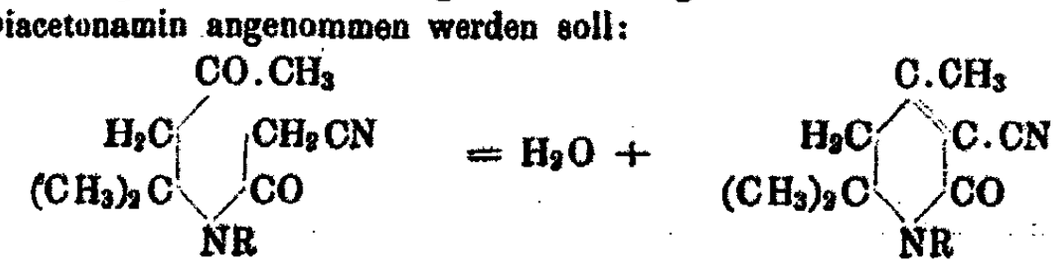
dessen Zustandekommen nur durch eine vollkommene Spaltung des Ureïds unter Abscheidung von Ammoniak erklärt werden kann. — Schmilzt man Furfurol mit überschüssigem Harnstoff oder kocht man eine sehr concentrirte Harnstofflösung mit Furfurol unter Zusatz einiger Tropfen Acetessigäther, so entsteht ein gelbliches, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver (Schmp. 168—169°), welches die Zusammensetzung eines Difurfurtriureïds hat. Dasselbe condensirt sich auf Zusatz von etwas Salzsäure in der Hitze mit Acetessigäther zu Furfuramidokrotonsäureäther, trikline Prismen vom Schmp. 208—209°. — Methylenharnstoff giebt, wenn er mit Acetessigäther und etwas Alkohol 5—8 Stunden im Rohr auf 120—125° erhitzt wird, den in kleinen Nädelchen krystallisirenden Formuramidokrotonsäureäther, Schmp. 260—261°; der homologe Aceturamidokrotonsäureäther entsteht, wenn Acetessigäther, Acetaldehyd und Harnstoff 2—3 Stunden im Rohr auf 95—100° erwärmt werden, und bildet trikline Prismen vom Schmp. 195—196°. Glyoxal vereinigt sich beim Kochen mit Harnstoff und Acetessigäther in alkoholischer Lösung zu Acetylendiuramidokrotonsäureäther, welcher monokline Prismen vom Schmp. 139° bildet. Unter den zahlreichen Nebenproducten dieser Reaction liessen sich zwei Körper isoliren, an deren Bildung der Acetessigäther keinen Antheil hat: der eine ist der

von H. Schiff erhaltene Acetylenharnstoff (Glykoluril), der andere krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 152—154°, und seine einfachste Formel wäre $C_3H_3N_2O$; vielleicht ist dieselbe zu verdoppeln und der Körper als Diacetylendiharnstoff zu betrachten. Ebenso wie Acetessigäther verbindet sich auch Oxalessigäther mit Aldehydureïden. Wird derselbe mit Benzaldehyd und Harnstoff in absolut alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme digerirt, so erhält man Benzuramidoäpfelsäurediäthyläther, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 183°. Kocht man das Gemenge der drei reagirenden Stoffe zu lange, so entsteht eine syrupartige Substanz. Dieselbe wird dadurch gereinigt, dass man sie in möglichst wenig 10proc. Kalilauge in der Kälte löst, die Lösung mit Kohlensäure sättigt und vom ausgeschiedenen Harz abfiltrirt; alsdann krystallisirt Benzuramidofumarsäurediäthyläther in weissen Prismen vom Schmp. 176—177° aus. Unter Umständen scheidet sich der Körper auch als ein Pulver ab, welches beim Umkrystallisiren aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 179—179.5° anschiesst. Die vorbeschriebenen Aether lösen sich in kalter Kalilauge; beim Erwärmen der Lösung findet tiefgreifende Zersetzung statt. Wird der Benzuramidoäpfelsäureäther in der gerade nöthigen Menge Alkali gelöst, so wird Benzaldehyd abgespalten, und Kohlensäure fällt aus der Lösung einen in Prismen vom Schmp. 156—157° krystallisirenden Körper von der Zusammensetzung des Benzuramidodiäpfelsäuretetraäthyl-

äthers, $C_6H_5CH\left\langle\begin{matrix}NH.CO.NH.C\left\langle\begin{matrix}CH_2CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix}\right.\\ O\\ NH.CO.NH.C\left\langle\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CH_2CO_2C_2H_5\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$. Alle drei vorbeschriebenen Aether geben, wenn sie in kalter Kalilauge gelöst werden und die Lösung mit Salzsäure gefällt wird, Benzuramidofumarsäuremonoäthyläther, welcher aus Alkohol in Prismen krystallisirt und bei 232° sich zersetzt. Der Körper giebt als Säure ein krystallisirtes Silber- und Kupfersalz; scheidet er sich aus ziemlich concentrirter Lösung ab, so entsteht häufig eine nadelförmige Modification, welche weniger löslich ist, als die stabilere, prismatische Form und sich erst bei 239—240° zersetzt. Durch Umkrystallisiren der Nadeln aus Alkohol entstehen zum Theil wieder Prismen. Der Benzuramidofumarsäuremonoäthyläther addirt trotz seiner doppelten Bindung, in Schwefelkohlenstoff suspendirt, kein Brom. Durch Natriumamalgam kann man ihn jedoch in Benzuramidobernsteinsäuremonoäthyläther überführen, welcher weit leichter löslich ist als der ursprüngliche Fumarsäureäther und aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 224—225° krystallisirt. — In complexer Weise condensiren sich Ketone mit Harnstoff und Aldehyden. Wird Aceton mit

Benzaldehyd, Harnstoff und wenig absolutem Alkohol gekocht und das Reactionsproduct mit Alkohol und Aether gewaschen, so hinterbleibt eine sehr zersetzliche Verbindung $C_{19}H_{24}N_6O_4$ (Schmp. 180 bis 187°), welche die Reactionen der Uramidoäther giebt. Lässt man die drei reagirenden Körper bei Gegenwart von ein wenig Salzsäure mit einander mehrere Monate in Berührung, so entstehen drei Körper: Neben kleinen Mengen eines krystallinischen, violetten Pulvers bildet sich ein mit einem Mol. Krystallalkohol in durchsichtigen Nadeln vom Schmp. 270° krystallisirender Körper $C_{27}H_{30}N_6O_4$ und eine gelbe, an feuchter Luft zersetzliche Substanz; beide geben nicht die Reactionen der Uramidoäther. Acetophenon, Benzaldehyd und Harnstoff reagiren in alkoholischer Lösung mit einander unter Bildung von Dibenzoacetophenontetraureïd, $C_{26}H_{30}N_8O_4$; ein ähnliches Ureïd scheint auch aus Aethylacetessigäther, Benzaldehyd und Harnstoff neben verschiedenen anderen Producten zu entstehen; der Körper hat die Zusammensetzung $C_{26}H_{36}N_8O_6$ und zersetzt sich bei 181 bis 183°. Will man die Verbindung reinigen, so spaltet sie leicht Benzaldehyd und Harnstoff ab und geht in einen Körper $C_{15}H_{18}N_4O_3$ über, welcher sich bei 190—191° zersetzt. Foerster.

Eine neue Methode für Synthesen hydrirter Pyridinverbindungen, von J. Guareschi (*Atti d. R. Acc. delle Scienze di Torino* 28 [1893]). Diacetonamin reagirt nicht wie andere primäre Basen mit Cyanessigäther (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 326 u. 26, Ref. 92) unter Bildung von Cyanacetyldiacetonamin, sondern dieser Körper spaltet, sobald er entstanden ist, die Elemente des Wassers ab, und es schliesst sich dadurch ein Pyridinring nach folgender Gleichung, wobei der Allgemeinheit wegen ein monosubstituirtes Diacetonamin angenommen werden soll:



Es entstehen also substituirte Tetrahydro-α-pyridone, welche die Doppelbindung zwischen β und γ enthalten; sie sind somit verschieden von den Ladenburg'schen Tetrahydropyridinen und dem Lellmann-schen Piperideïn, bei welchen sich die Doppelbindung zwischen α und β bezw. N und α befindet. Anstatt vom Diacetonamin, kann man vom Aceton oder auch vom Mesityloxyd ausgehen und diese Körper mit gasförmigem oder starkem, wässrigem Ammoniak behandeln und alsdann auf das dabei entstehende Reactionsproduct mit Cyanessigäther einwirken. Wendet man statt des Ammoniaks primäre Basen an, so erhält man N-substituirte Tetrahydropyridine. Zur Darstellung des einfachen β-Cyan-γ-methyl-α-dimethyl-β-di-

hydro-α-pyridone sättigt man 100 g Aceton unter Eiskühlung mit Ammoniakgas und fügt, ebenfalls unter Kühlung, 16 g Cyanessigäther hinzu; es scheidet sich dann die Verbindung in grossen Krystallen vom Schmp. 194°—194.5° ab, welche unter theilweiser Zersetzung bei höherer Temperatur in langen Nadeln sublimiren und auch aus Wasser und Alkohol krystallisiren. Sättigt man Aceton mit Methylamin und fügt Cyanessigäther und schliesslich Aether hinzu, so krystallisirt N-Methylcyantrimethyldihydropyridon aus (Schmp. 142°—143.5°). Beide Verbindungen sind in wässriger Lösung neutral; sie reagiren nicht mit Brom, leicht aber mit Permanganat, doch wurden die Producte dieser und anderer Umsetzungen noch nicht näher untersucht. N-Benzylcyantrimethyldihydropyridon, welches ebenfalls durch Aether aus dem Reactionsproduct von Aceton, Benzylamin und Cyanessigäther gefällt wird, bildet seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 168°—169° und gibt Nitroderivate und, in Chloroform gelöst, mit Brom ein Monobromsubstitutionsproduct. N-Allylcyantrimethyldihydropyridon entsteht analog den vorigen Verbindungen und bildet prismatische Krystalle vom Schmp. 152°—153.5°, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig löslich sind, und addirt in der Allylgruppe 2 Atome Brom. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt die Verbindung vollständig.

Foerster.

Analytische Chemie.

Ueber die Bestimmung der Acidität des Weines, welche dem Gehalte an fixen und flüchtigen Säuren entspricht, von J. A. Müller (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 830). 10 ccm des Weines werden mit Barytwasser, von welchem 1 ccm 0.010 g Schwefelsäure sättigt, mit Hilfe von Phenolphtaleïn neutralisirt und so die Gesammtmenge freier Säuren einschliesslich der Kohlensäure bestimmt. Weitere 10 ccm des Weines werden in ein 100 ccm fassendes Kölbchen gebracht, welches man mittels der Luftpumpe evacuirt. Das Vacuum wird etwa 10 Minuten erhalten und der Rückstand wieder acidimetrisch titrirt, wodurch man den Säuregehalt des Weines mit Ausschluss der Kohlensäure erfährt. Weitere 10 ccm des Weines werden in einer Porcellanschale mit rundem Boden verdampft, indem man die Schale über einer kleinen freien Flamme hin und her bewegt, von Zeit zu Zeit auf die Oberfläche bläst und Sorge trägt, dass die Schale nie heisser wird, als die Hand ertragen kann. Ist der Rückstand noch teigig, aber ohne zu fliessen, so giebt man etwas Wasser zu, ver-

dampft von Neuem und wiederholt diese Operation noch einmal, löst darauf den Rückstand in Wasser und titrirt die fixen Säuren. Die Menge derselben muss beträchtlich höher sein, als die Differenz, welche die flüchtigen Säuren ergiebt. Sollte das nicht der Fall sein, so versetzt man den Wein vor dem Abdampfen mit einer bestimmten Menge Weinsäure oder Bitartrat. Schertel.

Ueber die Bestimmung des Extractes, welcher beim Verdampfen des Weines zurückbleibt, von J. A. Müller (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 6—10). Um den Extractgehalt der Weine, namentlich solcher mit höherem Glyceringehalte, durch Abdampfen bei 100° mit Sicherheit bestimmen zu können, bringt Verf. die Weinprobe in ein rechteckiges, längliches Gefäss aus Platin, schiebt dieses in ein Messingrohr von gleichfalls rechtwinkligem Querschnitte, welches horizontal in einem Wasserbade liegt und erhitzt etwa 12 Stunden, während ein Kohlensäurestrom durch die Röhre geleitet wird. Nach einer in der Abhandlung näher begründeten Correctur ergiebt sich der Extractgehalt sehr übereinstimmend mit der Verdampfung im Vacuum. Schertel.

Ueber ein neues Verfahren zur Ermittlung fremder Substanzen und besonders von Farbstoffen in den Weinen, von Marouby (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 13—16). Zum Nachweise der gewöhnlich zur Färbung des Weines angewandten Farbstoffe und anderer Zusätze werden in einer Tabelle die geeigneten Reagentien und die charakteristischen Reactionen angegeben. Die Untersuchung wird in der Weise vorgenommen, dass Filtrirpapier mit den Reagentien getränkt, getrocknet und in kleine Scheiben geschnitten wird. Man bringt je einen Tropfen des Weines auf solche Scheibchen und beobachtet sowohl den entstehenden Fleck als auch den umgebenden Hof. Schertel.

Polarimetrische Untersuchung der Gummiarten, von Guichard (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 19). Im Widerspruche mit einer Behauptung Béchamps, dass es nur linksdrehende Gummisorten gebe, hat der Verf. einige wenige rechtsdrehende (Gummi von Salabredo und aus der Berberei) gefunden. Die Verschiedenheit des Rotationsvermögens der einzelnen Sorten scheint darauf hinzudeuten, dass dieselben Gemenge verschiedener rechtsdrehender und linksdrehender Verbindungen sind. Linksdrehender Gummi wird unter käuflicher, kalter Essigsäure weiss, ohne etwas an dieselbe abzugeben, während rechtsdrehender reichlich gelöst wird und nur eine geringe Menge weissen Rückstandes hinterlässt. Schertel.

Weinsaurer Kalk aus den Rückständen der Destillation, seine Gewichtsbestimmung und Raffination, von Ch. Ordonneau (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 66—70). Durch Sättigung der Destillationsrückstände des Weines mittels Kalk wird der gesammte Weinstein

ausgefällt. Ein Zusatz von Chlorcalcium ist nicht vortheilhaft wegen der Anwesenheit der Aepfelsäure, deren Kalksalz in Chlorcalcium löslich ist und mit der Weinsäure löslichen tartromalsauren Kalk bildet (siehe *diese Berichte* 24, Ref. 964). — Es gelingt der Industrie, ein Rohproduct mit nur etwa 5—6 pCt. äpfelsaurem Kalk für den Raffineur darzustellen. Zwei Methoden zur Werthbestimmung dieses Rohmateriales werden beschrieben. Schertel.

Neues Verfahren zur Bestimmung des Fluors, von A. Carnot (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 71—82). Eingehende Beschreibung der in *diesen Berichten* 25, Ref. 515, angegebenen Methode. Schertel.

Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Uran in Mineralien, von A. Bruttini (*Gazz. Chim.* 28, 1, 251—257). Die Abtrennung kleiner Uranmengen von den begleitenden Metallen geschieht in der Weise, dass man das zu untersuchende Mineral in starker Salpetersäure löst, die Kieselsäure in unlösliche Form überführt und die dann erhaltene Lösung mit einem Gemisch von Schwefelammonium und Ammoniumcarbonatlösung fällt. Dass hierbei in der That, wie der Verf. glaubt, sämmtliches Uran in der Lösung bleibt, wird nicht durch besondere Versuche belegt. Die uranhaltige Lösung wird nun mit Salpetersäure schwach angesäuert, wobei Arsen, Antimon und Zinn als Sulfide gefällt werden; es bleiben nun nur noch kleine Mengen von Kupfer und Nickel in der Lösung, von welchen das Uran durch Fällen mit Ammoniak getrennt wird. Der Niederschlag wird mit Ammoniak gewaschen, und mit Hülfe von möglichst wenig Salpetersäure in Lösung gebracht; diese wird nun, nachdem sie durch Abdampfen vom Ammoniumnitrat befreit ist, colorimetrisch untersucht. Hierzu dient die auf Zusatz von Ferrocyankalium in verdünnten Uranlösungen entstehende Braunfärbung, mit Hülfe deren man — bei Abwesenheit von überschüssiger Salpetersäure und von Ammoniumnitrat — 0.1 mg Uran in 100 ccm Lösung nachweisen kann. Foerster.

Bestimmung des Chroms in den Producten der Eisenindustrie, von G. Giorgis (*Gazz. Chim.* 28, 1, 277—284). Ein Ref. über vorstehende Arbeit aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei* siehe *diese Berichte* 26, Ref. 200. Foerster

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 1. Mai 1893.

Apparate. H. Kusserl in Jägerndorf (Oesterr. Schlesien). Thermostat. (D. P. 67244 vom 3. Juli 1892, Kl. 42.) Die Heizflamme lässt sich in einem Kreisbogen um die senkrechte, in der Nähe ihres Oelbehälters befindliche Axe schwingen, verharrt jedoch in Folge besonderer Anordnung des Schwerpunktes der gesammten Vorrichtung für gewöhnlich unter dem zu erhitzenden Gefäss (Wasserbad). Steigt in demselben die Temperatur bis zu dem gewünschten höchsten Grad, so wird durch das Steigen der Quecksilbersäule des Thermometers ein elektrischer Stromkreis geschlossen, in Folge dessen ein Elektromagnet den Oelbehälter und die Heizflamme seitwärts zieht, sodass das Kochgefäss der Einwirkung der Heizflamme nicht mehr ausgesetzt ist. Sinkt dann wieder die Temperatur, so wird der elektrische Strom wieder unterbrochen und die Flamme begiebt sich wieder in ihre Ruhelage unter das Wasserbad zurück.

F. Harm in Breslau. Probenehmer für Flüssigkeiten. (D. P. 67400 vom 5. März 1892, Kl. 81.) Der Apparat gestattet, dauernd, selbst tropfenweise Proben aus dem Brüdenwasserrohre eines Zuckerverkochapparates zu entnehmen, um möglichst schnell Verluste an Zucker, welche durch Aufschäumen des verkochenden Zuckersaftes entstehen, aufdecken und danach die Ursache des Verlustes abstellen zu können. Es wird auf die Patentschrift verwiesen.

Wasser. The Automatic Filter Company in Washington (District Connecticut, West-Virginia, V. St. A.). Filter. (D. P. 66289 vom 7. Juli 1891, Kl. 85.) Ein Filterrohr ist von einem Mantelraum umschlossen, welcher theilweise mit Sand gefüllt ist, der dadurch reinigend wirkt, dass er unten ab- und oben wieder zugeführt wird. In Folge dessen wirkt der das Filterrohr umgebende Sand wie ein fester Körper, der, das Rohr dicht umschliessend, allmählich an demselben herabsinkt.

Oesterreichischer Verein für Cellulosefabrikation in Wien. Apparat zur Vorfiltration von Wasser mit selbstthätiger Abführung der Verunreinigungen desselben. (D. P. 66291 vom 22. September 1891, Kl. 85.) In eine mit Hohlzapfen

und Siebmantel versehene, in einem Kasten rotirende Trommel tritt das zu reinigende Wasser durch den Hohlzapfen in das Innere der Trommel, passirt die mit feinem Metalltuch belegte Trommelwandung und fliesst gereinigt aus dem Kasten ab. Die im Innern der Trommel sich absetzenden Verunreinigungen fallen bei der Rotation von oberen Theil der Trommel ab und auf eine im Innern befindliche schräg liegende Schale, um durch ihr eigenes Gewicht allmählich aus dem Trommelinnern durch den einen hohlen Zapfen herauszurutschen.

W. Werth in Mödling bei Wien. Filtrirapparat. (D.P. 67203 vom 12. Januar 1892, Kl. 85.) Das mit Kalk oder einem andern Reinigungsmittel versetzte Wasser passirt die in einem Klärbassin schräg und parallel hinter einander gestellten Filter. Sobald nun eines derselben anfängt sich zu verstopfen, steigt das vor ihm sich stauende Wasser in dem betreffenden Raum über das gewöhnliche Niveau und zeigt hierdurch an, welches Filter herauszunehmen und zu reinigen ist.

Metalle: C. A. Caspersson in Forsbacka, Margretehill (Schweden). Verfahren behufs gleichzeitiger Härtebestimmung einer Reihe von Probirstücken unter Anwendung des elektrischen Stromes. (D. P. 67278 vom 19. December 1891; Zusatz zum Patente 48455[1]) vom 30. Januar 1889, Kl. 18.) Anstatt wie im Hauptpatent die Probe- und Normalstücke mittels eines starken elektrischen Stromes bis zum Abschmelzen zu erhitzen, und aus der Reihenfolge des Abschmelzens den Härtegrad zu bestimmen, kann man auch einen schwächeren Strom benützen und die Härteprobe nach der Temperatur bestimmen, welche die Stücke nach einer gewissen Einwirkungsdauer des Stromes angenommen haben, bezw. nach der Reihenfolge, in welcher die Stücke eine bestimmte Temperatur erreichen.

G. Retterer in Paris. Verfahren und Vorrichtung zum Verzinken von Blechtafeln. (D. P. 66137 vom 26. April 1892, Kl. 48.) Der Verzinkungsapparat besteht aus einem gusseisernen Behälter, der in eine Feuerung eingebaut ist und ringsum von den Feuergasen umspült wird. In seinem oberen Theile ist er durch eine Zwischenwand in zwei Abtheilungen getheilt. Der Behälter ist zum grössten Theil mit Blei gefüllt. Auf diesem schwimmt in der einen Abtheilung das Zink, dessen Oberfläche mit Salmiak bedeckt ist. Die zu verzinkende Blechtafel wird mittels Zangen in die andere Abtheilung gebracht, niedergedrückt und unter der Scheidewand hinweg nach der andern Abtheilung geführt. Vermöge ihres geringern Gewichts steigt sie auf, drückt hier zwei Schienen auseinander, wodurch gleichzeitig

[1]) Diese Berichte 22, 3, 343.

zwischen diesen eine salmiakfreie Oberfläche geschaffen wird, und kann mit Zangen ergriffen und aus dem Bade entfernt werden.

F. G. Bates in London und W. R. Renshaw in Stoke-on-Trent (England). Ueberziehen von Eisen und anderen Metallen mit einer Legirung von Blei und Aluminium. (D. P. 67297 vom 12. Juni 1892, Kl. 48). Das Blei wird zunächst geschmolzen und mit Holzkohlen- oder Ziegelmehlpulver bedeckt; sodann wird nach einander Aluminium, Salmiak, Arsenik, Borax oder Alaun oder ein anderes Flussmittel, und Kryolith dem flüssigen Blei zugesetzt. Die Bleche oder Platten werden gereinigt und hierauf in gewohnter Weise durch das Bad gezogen.

F. Heltmann in Vollme. Verfahren zum Ablösen der Nickel- bezw. Nickelkupfer-Schicht von Nickel- bezw. Nickelkupfer-plattirten Eisenblechen. (D. P. 67178 vom 1. December 1891, Kl. 40.) Die plattirten Bleche werden in einer Retorte bis zur anfangenden Glühhitze erhitzt, und hierauf wird der zur Schwefelung des Nickels, bezw. des Nickelkupfers nöthige Schwefel hinzugefügt. Die Retorte wird sodann luftdicht verschlossen und nochmals geglüht, wodurch sich der Schwefel mit dem Metall verbindet und das gebildete Schwefelnickel bezw. Schwefelkupfer nach dem Erkalten durch Hämmern entfernt werden kann.

A. Friedrich in Lüdenscheid i. W. Vorbereitung von Aluminium-Gegenständen zum Lackiren. (D. P. 67304 vom 26. August 1892, Kl. 48.) Die Gegenstände werden zunächst in bekannter Weise gebeizt und sodann kurze Zeit in ein Bad, bestehend aus Alkohol, Antimonchlorür, Salzsäure, salpetersaurem Manganoxydul und fein geschlämmten Graphit getaucht. Hierdurch wird ein metallischer Ueberzug gebildet, welcher geeignet ist, einen aus Alkohol, Sandarak, Schellack und Nigrosin bestehenden Lack aufzunehmen.

G. E. Cassel & Fr. A. Kjellin in Stockholm. Elektrolytische Gewinnung von metallischem Zink aus Zinkblende. (D. P. 67303 vom 18. August 1892, Kl. 40.) Das durch Röstung des Erzes entstehende Zinksulfat wird ausgelaugt und in einem Bade elektrolysirt, dessen Kathode aus einer Zinkplatte besteht, die von der aus Eisen oder einem ähnlichen anderen Metall als Zink bestehenden Anode mittels einer porösen Zwischenwand getrennt ist. Der Elektrolyt besteht an der Kathode aus Zinksulfat und an der Anode aus dem Sulfat des Anodenmetalles.

Alkalien. Fischer in Schönebeck a./Elbe. Rotirender Trockenapparat für Kochsalz und ähnliche Stoffe. (D. P. 67143 vom 12. April 1892; Zusatz zum Patente 59617 [1]) vom

[1]) Diese Berichte 25, 3, 227.

31. Januar 1891, Kl. 62.) Der Trockenapparat des Patents 69617 ist in der Weise abgeändert, dass er, statt cylindrisch, konisch gestaltet ist, dass die Abführung der verbrauchten Luft und der ausgetriebenen Gase und Feuchtigkeit aus der hinteren Verschlusskapsel central erfolgt, dass in beiden Verschlusskapseln schräg gestellte, feste oder verstellbare Blechstreifen zur Verhinderung des Eindringens von Trockengut in die Zu- und Ableitungsrohre und dass ferner im Innern des Apparates an den Längsflügeln und an dem Mantel dachförmig zusammengesetzte Wellblechstreifen zur Vertheilung des Trockengutes angeordnet sind. In dieser Form eignet sich der Apparat besonders zum Calciniren von Bicarbonat.

P. Römer in Nienburg a./S. Herstellung von Kaliumcarbonat aus Kaliumsulfat. (D. P. 67320 vom 28. Mai 1892; Zusatz zum Patente 66533 [1]) vom 15. Januar 1892, Kl. 75.) An Stelle des reinen Kaliumsulfats in dem Verfahren des Hauptpatents 66533 kann auch das Kaliummagnesiumsulfat (Schönit) verwendet werden. Der Zusatz an Aetzkalk, welcher zur Bindung der Schwefelsäure dient, muss in diesem Falle in seiner Menge so bemessen sein, dass er ausser zur Zerlegung des Kaliumsulfats auch zu der des Magnesiumsulfats hinreicht und sämmtliche Magnesia in Form von Hydroxyd abscheidet:

$$K_2SO_4, MgSO_4 + 6\,H_2O + K_2Cr_2O_7 + 2\,Ca(OH)_2$$
$$= 2\,K_2CrO_4 + 2\,CaSO_4 + MgO, H_2O + 7\,H_2O.$$

Die Weiterverarbeitung der von dem Gyps und der Magnesia abfiltrirten Kaliumchromatlösung auf Kaliumcarbonat geschieht wie im Hauptpatente. Anstatt des reinen Schönits können auch noch andere kaliumsulfathaltige Salze verwendet werden, wie z. B. Kainit, Silvinit.

H. Ostermaier in München (Schwabing). Verfahren zur Herstellung luftbeständiger Soda in festen Kuchen. (D. P. 67399 vom 23. Februar 1893, Kl. 75.) Ungefähr 45 Theile fein gemahlener 98—100procentiger calcinirter Soda werden mit ungefähr 55 Th. Wasser vermischt, und der so entstandene Brei wird in Formen gegossen.

D. Knab in Oberhausen a./Ruhr. Gloverthurm. (D. P. 67085 vom 15. Juni 1892, Kl. 75.) In die einzelnen Satzstücke der die Mitte des Thurmes einnehmenden Säule sind je sechs conische Rohre in gleicher Höhe sternförmig eingesteckt. Diese Rohre sind in die äussere Ziegelmauerung des Thurmes eingelegt und in den einzelnen Etagen um circa eine Rohrweite dergestalt über einander versetzt angeordnet, dass sie sich gewissermaassen wendeltreppen-

[1]) Diese Berichte 26, 3, 296.

förmig an einander schliessen. An ihrem engeren, gegen die Säule gerichteten Ende sind die Rohre mit einem Ansatz versehen, um das Abfliessen der Säure in das Innere der Säule zu verhindern, an ihrem weiteren, gegen die äussere Thurmwand gerichteten Ende haben sie behufs sicherer Auflagerung einen halbcylindrischen Ansatz.

Thonwaaren, Mörtel. A. Lotz in Leopoldshall-Stassfurt. Verfahren zur Herstellung von Ziegeln, Retorten, Schalen u. dergl. aus Magnesia und gelatinöser Kieselsäure. (D. P. 66103 vom 8. August 1891, Kl. 80.) Das Verfahren besteht darin, dass man Magnesiahydrat mit gelatinöser Kieselsäure (bis zu 10 pCt.) oder einer Lösung von Kieselsäure in Wasser mischt und die aus der so erhaltenen Masse geformten Gegenstände brennt. Durch die Anwendung der Kieselsäure in dieser Form soll eine gleichmässigere Vertheilung derselben in der Masse erzielt werden.

F. L. Smidth & Co. in Kopenhagen. Herstellung von Cementmörtel. (D. P. 66378 vom 10. März 1892, Kl. 80.) Das Verfahren besteht darin, dass gewöhnlicher Cement (Portlandcement, Romancement u. dergl.) mit einem Magermittel, z. B. Sand, trocken vermahlen und das so erzeugte Mahlgut wieder mit einem Magermittel (Sand, Kies u. dergl.) gemischt wird.

C. von Forell in Braunschweig. Verfahren zur Herstellung eines dem Portlandcement ähnlichen Fabrikates aus Romancement. (D. P. 66392 vom 19. Januar 1890, Kl. 80.) Romancemente, also thonreiche Mergel, wie solche unter Beimischung von Kalk zur Portlandcementfabrikation verwendbar sind, werden bis zur Austreibung der flüchtigen Kohlensäure gebrannt, bis zur Staubfeinheit zerkleinert und sodann mit Kalk in Form von hydratisirtem Staubkalk in den ungefähren Mengen vermischt, die zur Fabrikation von Portlandcement erforderlich sind.

O. Böklen in Lauffen a. Neckar. Verfahren zur Bearbeitung von Cementmörtel. (D. P. 66415 vom 2. Februar 1892, Kl. 80.) Das Verfahren besteht darin, dass der mit Sand oder einem anderen Mischmaterial versetzte und angefeuchtete Cementmörtel einem hohen Druck unter gleichzeitiger seitlicher Verschiebung der einzelnen Körner ausgesetzt wird. Dies kann z. B. erreicht werden durch das Hin- und Herbewegen einer schweren Walze auf der Masse, oder durch die Bearbeitung in einem Kollergange, oder durch Pressen bei schräger und veränderbarer Druckrichtung der Pressplatte, oder durch Schlagen mit Hämmern u. s. w. Hierbei ist eine Gefahr vor vorzeitigem Erhärten des Mörtels nicht vorhanden.

Plastische Massen. Fr. Egge in Bridgeport (County Connecticut, V. St. A.) Verfahren zur Herstellung grösserer Gebrauchsgegenstände aus kleinen Bernsteinstücken. (D. P.

66863 vom 10. Juli 1892, Kl. 39.) Kleine Bernsteinstückchen, wie sie sich als Rohmaterial finden, werden durch sorgfältiges Abschleifen von der schmutzigen Rindenschicht befreit, zur Grösse von Gries zerkleinert und in stählernen Formen heiss zusammengepresst, sodass direct die gewünschten Gebrauchsgegenstände, z. B. Cigarrenspitzen, Messer- und Stockgriffe erhalten werden. Die dreitheiligen Formen werden durch einen Gewichtshebel einem stetigen Druck unterworfen und durch einen Gasbrenner 12—30 Minuten auf 230—250° C. erhitzt, wobei die Bernsteinstückchen von aussen vorschreitend erweichen und sich vereinigen, während die letzte eingeschlossene Luft aus dem mittleren Theil der Form, z. B. beim Pressen von Cigarrenspitzen an dem Dorn für den Rauchkanal entlang, entweicht. Vor der Entleerung lässt man die Form auf 110 bis 115° C. abkühlen. Die gepressten Waaren brauchen nur noch leicht abgeputzt und polirt zu werden.

Organ. Verbindungen, verschiedene. L. und E. Hoffmann in Leipzig-Lindenau. Verfahren zur Darstellung von Thymacetin. (D. P. 67568 vom 1. November 1891, Kl. 12.) Zunächst wird *p*-Nitrothymoläthyläther dargestellt, indem die Salze des *p*-Mononitrothymols mit Halogenverbindungen des Aethyls behandelt oder mit äthylschwefelsauren Salzen erhitzt werden. Oder durch Erhitzen von Salzen des Thymols mit äthylschwefelsauren Salzen oder sonst auf bekanntem Wege gewonnener Thymoläthyläther wird durch directes Nitriren oder durch Behandeln der *p*-Sulfosäure desselben bezw. deren Salze mit Salpetersäure in *p*-Nitrothymoläthyläther übergeführt. Der Aether $C_6H_2 . CH_3 (1) . OC_2H_5 (3) . C_3H_7 (4) . NO_2 (6)$ ist leicht löslich in Alkohol und Aether und schmilzt bei 60—61°. Durch Reduction und Acetylirung erhält man das Thymacetin (Acet-*p*-amidothymoläthyläther),

$$C_6H_2 . CH_3 (1) . OC_2H_5 (3) . C_3H_7 (4) . NHCOCH_3 (6),$$

welches leicht löslich ist in Alkohol, schwerer in Aether, kaum in Wasser und aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 136° krystallisirt. An Stelle der Aethylgruppe kann in den vorerwähnten Verbindungen auch die Methyl- oder Propylgruppe treten. Die Körper sollen als Nervenheilmittel Verwendung finden.

Fette und Oele. La Société des Parfums Naturels de Cannes in Paris. Vorrichtung zum methodischen Ausziehen von Parfüms, Fetten und Oelen. (D. P. 66175 vom 3. Juni 1891, Kl. 23.) Das Lösungsmittel wird von einem Schalttisch aus mittels Luftdrucks derart fortschreitend durch eine Batterie von in zwei Gruppen: von geradzahlig und ungeradzahlig einander folgenden Extractoren befördert, dass abwechselnd die eine Gruppe gefüllt und die andere entleert wird.

A. Mason in Brooklyn (V. St. A.). Verfahren und Apparat zur continuirlichen fractionirten Destillation von Petroleum und anderen Kohlenwasserstoffen. (D. P. 66097 vom 7. Januar 1891, Kl. 23.) Bei diesem Verfahren findet eine stufenweise Erhitzung des Petroleums in gesonderten, fortlaufend heisser werdenden Retortentheilen statt. Dampfinjectoren, welche in jede der Retorten einmünden, bewirken eine wiederholte örtliche Zerstäubung des Petroleums und Mischung desselben mit Dampf in der Weise, dass unter Aufrechterhaltung eines abgestuften Temperaturverhältnisses der Dampf entgegen der Richtung zurücktretender, verdampfter Bestandtheile strömt und dass das nach der Zerstäubung noch nicht verdampfte Petroleum zur nächsten Retorte befördert wird, um eine wiederholte mechanische Zerstäubung an der zugehörigen Dampfstrahlvorrichtung zu erfahren.

Farbstoffe. L. Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung einer Amidonaphtoldisulfosäure aus der Diamido-α-naphtalindisulfosäure. (D. P. 67062 vom 16. December 1890, Kl. 22.) Aus der $\beta_1\beta_4$-Naphtalindisulfosäure (α-Säure von Ebert und Merz) lässt sich nach den Angaben der Patentschrift No. 61174[1]) eine Diamidonaphtalindisulfosäure darstellen. Wird diese mit verdünnten Mineralsäuren auf 110—120° erhitzt, so erhält man eine Amidonaphtoldisulfosäure, welche als Disulfosäure H bezeichnet wird. Die freie Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Die neutralen Salze sind leicht löslich. Mit salpetriger Säure entsteht eine Diazoverbindung, die sich aus der Lösung in Form gelber zarter Nadeln abscheidet. Diese Diazoverbindung wird durch Alkalien violet gefärbt. Diazokörper reagiren auf die Säure H unter Bildung von Azofarben. Die Umwandlung der Diamidonaphtalindisulfosäure in die Amidonaphtoldisulfosäure erfolgt auch beim Erhitzen mit 40proc. Natronlauge auf 200—210°, oder mit Wasser und mit Kalkmilch, indessen ist es dabei zur Vervollständigung der Reaction nöthig, die Schmelze nach dem Ansäuern noch 12 Stunden am Rückflusskühler zu kochen.

Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von o-Tolylrosindulin. (D. P. 67115 vom 15. April 1891, Kl. 22.) Zur Herstellung von aromatisch substituirten Rosindulinen ist es nicht erforderlich, das Phenylrosindulin zunächst in Rosindon überzuführen und dieses mit den betreffenden aromatischen primären Aminen zu verschmelzen, sondern es gelingt in den meisten Fällen, direct durch Erhitzen des Phenylrosindulins selbst mit primären aromatischen Aminen zu den substituirten Rosindulinen zu gelangen. So erhält man z. B. durch 6stündiges Erhitzen von 20 kg Phenyl-

[1]) Diese Berichte 25, 3, 454.

rosindulin mit 60 kg *o*-Toluidin auf 210° das *o*-Tolylrosindulin; dasselbe krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol in lichtbraunen Nadeln vom Schmp. 193°. Es ist durch reingelbe Nuance sowie durch seine leichtere Löslichkeit in allen Lösungsmitteln vor dem Phenylrosindulin ausgezeichnet. Durch Sulfiren entstehen aus dem *o*-Tolylrosindulin werthvolle saure Wollfarbstoffe.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i. H. Verfahren zur Darstellung von Orangefarbstoffen. (D. P. 67126 vom 21. Mai 1890, Kl. 22.) Erhitzt man substituirte aromatische *m*-Diamine mit Ameisensäure bezw. einem Gemisch von Glycerin und Oxalsäure bei Gegenwart eines Condensationsmittels, so entstehen Farbstoffe, welche mit denjenigen des Patentes 59179[1]) identisch sind. Auch hier erfolgt unter Freiwerden von Ammoniak die Bildung des Acridinringes. Zur Anwendung kommen: Monomethyl-, Monoäthyl-, Dimethyl- und Diäthyl-*m*-phenylendiamin bezw. -tolylendiamin. Die so dargestellten Farbstoffe lösen sich in Wasser und Spiritus leicht mit orangerother Farbe auf; die alkoholische Lösung fluorescirt grün, concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Die Farbbase wird von Aether mit grüner Fluorescenz aufgenommen. Die Farbstoffe eignen sich besonders zum Färben von gebeizter Baumwolle.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Parafuchsin und Homologen. (D. P. 67128 vom 9. Juni 1891, Kl. 22.) Wird der Fuchsinschmelze Methylschwefelsäure zugesetzt, so verläuft dieselbe glatt und liefert, fast ohne Bildung von Nebenproducten, eine hohe Ausbeute an Farbstoff. Der Vorzug dieses Verfahrens besteht darin, dass der Methankohlenstoff nicht, wie gewöhnlich, durch Zerstörung complicirter Moleküle geliefert wird, sondern in einem seiner einfachsten Derivate unmittelbar in Reaction tritt. Die Schmelze wird wie üblich angesetzt, als Oxydationsmittel dienen namentlich Arsensäure und Nitrokörper.

Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung einer Rosindonsulfosäure. (D. P. 67198 vom 7. März 1891, Kl. 22.) Während aus der Phenylrosindulinmono- und -disulfosäure beim Erhitzen mit Wasser unter Druck Rosindon entsteht, werden unter denselben Bedingungen aus den Salzen der nachstehend charakterisirten Rosindulintrisulfosäure Salze einer Rosindonmonosulfosäure erhalten. Diese hier zur Verwendung kommende Rosindulintrisulfosäure ist verschieden von der im Patent 45370[2]) gekennzeichneten und bildet sich, wenn man die in der genannten Patentschrift für die Bereitung der Disulfosäure gegebenen Verhältnisse anwendet,

[1]) Diese Berichte 24, 3, 933. [2]) Diese Berichte 21, 3, 921.

jedoch dabei das Erhitzen auf dem Wasserbad so lange fortsetzt, bis eine durch Wasser gefällte Probe nach dem Abfiltriren sich in kaltem Wasser vollständig löst. Die so erhaltene Rosindulintrisulfosäure krystallisirt und ihre gut krystallisirenden Alkalisalze werden aus der wässrigen Lösung durch Kochsalz gefällt. Die durch Erhitzen mit 20 Th. Wasser auf 200° daraus dargestellte Rosindonmonosulfosäure scheidet sich aus der schwefelsauren Lösung als orangegelber, unlöslicher Niederschlag ab. Sie gleicht den Producten des Patents 55227 [1]).

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren von Farbstoffen der Rosanilinreihe. (D. P. 67232 vom 8. März 1892; Zusatz zum Patente 66712 [2]) vom 14. October 1891, Kl. 22.) Nach dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren lassen sich auch die Sulfosäuren der aus alkylirten Diamidobenzhydrolen und secundären Aminen dargestellten Leucobasen in Form ihrer Nitrosaminverbindungen glatt zu den entsprechenden Farbstoffen oxydiren. Besondere günstige Resultate erhält man bei Anwendung der aus Benzyl-α-naphtylamin erhältlichen Producte, dieselben liefern Farbstoffe von grünerer Nüance und grosser Alkalechtheit. Zur Abspaltung der Nitrosogruppe eignen sich hierbei ausser schwefliger Säure auch Alkalien, gelinde Reductionsmittel, sowie aromatische Basen.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung eines Trisazofarbstoffes aus Amidonaphtolsulfosäure. (D. P. 67258 vom 1. September 1891, Kl. 22.) Durch Einwirkung der Tetrazoverbindung des *p*-Amidobenzolazo-α-naphtylamins auf die Amidonaphtolsulfosäure, welche durch Erhitzen der Dioxynaphtalinsulfosäure des Patentes 57114 [3]) mit Ammoniak entsteht, wird ein Farbstoff erhalten, welcher durch seine grosse Verwandtschaft zu ungebeizter Baumwolle und durch seine kräftige, blauviolette Nüance ausgezeichnet ist. Auch lässt sich das Product auf der Faser abermals diazotiren und liefert dann nach dem Combiniren mit Aminen, Phenolen u. dergl. neue Farbstoffe, welche wesentlich kräftiger und waschechter als die ursprünglichen Ausfärbungen sind.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung graugrüner bis schwarzer beizenfärbender secundärer Diazofarbstoffe aus α_1-α_4-Dioxynaphtalinmonosulfosäure. (D. P. 67259 vom 1. October 1891; V. Zusatz zum Patente 61707 [4]) vom 8. October 1889, Kl. 22.) Ausser den im Hauptpatent und dessen Zusätzen genannten Naphtylaminsulfosäuren lassen sich auch die Naphthionsäure, die α-Naphtyl-

[1]) Diese Berichte 24, 3, 497. [2]) Diese Berichte 26, 3, 346.
[3]) Diese Berichte 24, 3, 686.
[4]) Diese Berichte 25, 3, 488 und 702; 26, 3, 259 und 344.

aminmonosulfosäure (Laurent) und die α_4-Naphtylaminmonosulfosäure S durch Kuppeln ihrer Diazoverbindungen mit α-Naphtylamin, darauf folgendes Weiterdiazotiren und Combiniren mit α_1-α_4-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure in beizenfärbende secundäre Disazofarbstoffe verwandeln. Die so dargestellten Producte erzeugen auf Wolle im sauren Bade graugrün- bis tiefgrünschwarze Nüancen. Das Verfahren zu ihrer Herstellung ist das des Hauptpatents.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung blauschwarzer bis grünschwarzer beizenfärbender secundärer Disazofarbstoffe aus α_1-α_4-Dioxynaphtalinsulfosäuren. (D. P. 67261 vom 19. Februar 1892; VI. Zusatz zum Patente 61707 vom 8. October 1889, Kl. 22, siehe vorstehend.) In dem Verfahren des Patents 61707 und dessen Zusätzen kann man auch diejenigen Amidoazoproducte verwenden, welche aus den Diazoverbindungen der α-Naphtylamin-β-sulfosäuren (Clève) durch Kuppeln mit α-Naphtylamin erhalten werden. Als endständige Componenten werden 1.8-Dioxynaphtalinsulfosäuren angewandt. Die 3 isomeren Clève'schen Säuren führen hierbei zu Farbstoffen, welche nur geringe Nüancenunterschiede unter einander aufweisen; zu denselben Farbstoffen gelangt man auch bei Verwendung eines Gemenges der 3 sogen. Clève'schen Säuren. Die Producte erzeugen auf Wolle im sauren Bad blaugrüne bis schwarze Töne.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung von Phenylrosindulin und dessen Sulfosäuren. (D. P. 67339 vom 20. Februar 1892; III. Zusatz zum Patente 45370 [1]) vom 6. Mai 1888, Kl. 22.) Wird α-Nitronaphtalin nach den Angaben der Patente 45370 und 52922 mit Anilin und salzsaurem Anilin verschmolzen, so bildet sich Phenylrosindulin. Man erhitzt z. B. 70 kg Nitronaphtalin, 180 kg salzsaures Anilin und 60 kg Anilin auf 150—190° ca. 15 Stunden lang. Nach dem Erkalten wird die Schmelze durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure von überschüssigem Anilin befreit; das zurückbleibende Rosindulin wird bei 50° getrocknet und in der im Patent 45370 angegebenen Weise auf Sulfosäuren verarbeitet.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen aus α_1 α_2-Naphtylendiamin. (D. P. 67426 vom 28. Juni 1891, Kl. 22.) Die vom α_1 α_2-Naphtylendiamin sich ableitenden Monoazofarbstoffe stellen äusserst werthvolle Wollfarbstoffe von rothbrauner bis reinblauer Nuance dar. Man erhält dieselben durch Combination der Diazoverbindung des Monoacet-α_1-α_2-naphtylendiamins mit Naphtol, Naphtylamin und deren Sulfo- und Carbonsäuren und darauf folgende

[1]) Diese Berichte 21, 3, 921 und 24, 3, 57 und 875.

Abspaltung der Acetylgruppe durch Erhitzen mit Alkalien oder verdünnten Mineralsäuren. Beim Diazotiren des Acet-α_1-α_2-naphtylendiamins ist jede Erwärmung zu vermeiden, da sonst das Acetylderivat in beträchtlicher Menge verseift wird. Im Uebrigen ist das Verfahren zur Herstellung der Farbstoffe das gewöhnliche.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Triphenyl- bezw. Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen. (D. P. 67429 vom 6. October 1891; IV. Zusatz zum Patente 58483[1]) vom 22. August 1890, Kl. 22.) Nach dem im Hauptpatent und dessen III. Zusatz 66072 angegebenen Verfahren können auch *o*-Kresotinsäure und *α*-Oxynaphtoësäure mit 1 bezw. 2 Molekülen Tetraalkyldiamidobenzhydrol zu Leukokörpern condensirt werden, welche bei der Oxydation Farbstoffe von werthvollen Eigenschaften liefern. So erhält man aus 1 Molekül Tetramethyldiamidobenzhydrol und 1 Molekül *o*-Kresotinsäure einen Farbstoff, welcher Wolle lebhaft rothviolet und walkecht färbt und sich besonders zum Zeugdruck eignet; ähnliche Eigenschaften zeigt der aus 2 Molekülen Hydrol und 1 Molekül *α*-Oxynaphtoësäure dargestellte Farbstoff.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Tetraalkyldiamidodiphenylmethane. (D. P. 67434 vom 22. Januar 1892, Kl. 22.) Kocht man Tetramethyl(-äthyl)diamidobenzhydrol längere Zeit mit der etwa zehnfachen Menge 30 proc. Bisulfitlösung, so erfolgt unter allmählicher vollständiger Lösung des Hydrols die Bildung des Natronsalzes der Tetrametyl(-äthyl)diamidodiphenylmethansulfosäure. Aus demselben erhält man auf Zusatz von Mineralsäure die freie Sulfosäure als sandiges Krystallpulver, das in Wasser fast unlöslich ist. Dieselbe ist selbst beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren vollkommen beständig. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt die Verbindung in Hydrol und schweflige Säure. Das Product soll zur Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen Verwendung finden.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung eines Alizarinchinolins. (D. P. 67470 vom 6. März 1892, Kl. 22.) *α*-Amidoalizarin lässt sich durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure am besten unter Zusatz von Nitrobenzol oder *α*-Nitroalizarin in das entsprechende Alizarinchinolin überführen. Dasselbe liefert mit Chrombeizen auf Baumwolle und Wolle ein Grün; in Form seiner leicht löslichen Bisulfitverbindung eignet sich der Farbstoff auch zum Druck. Zur Darstellung werden z. B. 15 Theile *α*-Amidoalizarin in 110 Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst und 15 Theile Glycerin mit 5 Theilen

[1]) Diese Berichte 24, 3, 873 und 920; 25, 3, 356 und 24, 3, 259.

Nitrobenzol ca. 2 Stunden auf 100—120° erhitzt. Nachdem hierauf die Masse in Wasser gegossen, wird aufgekocht und der unlösliche Farbstoff abfiltrirt und mit verdünnter, heisser Natronlauge ausgewaschen.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a./Rh. Verfahren zur Darstellung eines gelben basischen Farbstoffs der Auraminggruppe aus symmetrischem Dimethyldiamidodi-o-tolylmethan. (D. P. 67478 vom 10. Mai 1892, Kl. 22.) Verwendet man in dem Verfahren des Patentes 53614[1]) an Stelle des Tetramethyldiamidodiphenylmethans das symmetrische Dimethyldiamidodi-o-tolylmethan, so entsteht ein auraminartiger Farbstoff, der tannirte Baumwolle bedeutend grünstichiger färbt, als das Auramin des Handels und sich vor diesem durch die Reinheit der Nüance auszeichnet. Die Herstellung des Dimethyldiamidodi-o-tolylmethans geschieht durch Condensation von Monomethyl-o-toluidin mit Formaldehyd unter dem Einfluss der Salzsäure. Der Methankörper bildet farblose Tafeln vom Schmp. 86—87°. Das daraus dargestellte Auramin krystallisirt aus Amylalkohol in Blättchen, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und färbt mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle rein gelb mit grünem Stich.

Berlin, den 15. Mai 1893.

Waschen, Appretiren etc. C. A. Köttgen in Crefeld. Soupliren im Stück zu färbender ganz- oder halbseidener Stückwaaren. (D. P. 67254 vom 7. April 1892, Kl. 8.) Der Behandlung des Souplirens werden Stückwaaren unterzogen, welche aus rohen oder theils entbasteten und theils rohen Seiden in jeder Form (Grège, Organzin, Trame, Schappe) allein oder in Verbindung mit Baumwolle oder anderen Gespinnstfasern hergestellt sind, indem die im Gewebe befindliche Seide vor dem Färben nicht entbastet, sondern souplirt wird, um dichtere, mattere Gewebe zu erhalten. Man souplirt im kochendem, schwach gesäuertem Bade, nachdem für helle Farben der gelbe Bast der Seide gebleicht ist, und macht hierdurch die Seide geschmeidig, ohne dass sie mehr als 5 pCt. Seidenleim verliert, während sie beim üblichen Entbasten durch heisse bis kochende Seifenbäder durchschnittlich 25 pCt. Seidenleim verliert.

H. Bornemann in München. Reinigung von Kleiderstoffen und dergl. mit Benzin und zerkleinertem Marmor bezw. anderen zerkleinerten Gesteinsarten. (D. P. 67239 vom 10. Juni 1892, Kl. 8.) Die Kleiderstoffe legt man ohne vorheriges Bürsten oder Reiben in eine rotirende Waschmaschine, setzt zur Grösse

---

[1]) Diese Berichte 24, 3, 177.

von Griess zerkleinerten Marmor oder Sand in etwa dem gleichen Gewichtsverhältniss hinzu, benetzt das Gemisch mit Benzin oder Benzol und erhält es einige Zeit in einfach oder vor- und rückwärts rotirender Bewegung. Erst dann werden die Stoffe, wie üblich, durch ein Bad von reinem Benzin oder Benzol gespült und centrifugirt. Durch die vom Sande ausgeübte Reibung wird der Schmutz gelockert und so die Einwirkung des Benzins auf das Fett, durch welches der Schmutz auf der Faser haftet, kräftig unterstützt.

J. G. Smith in Liverpool (England). Verfahren zur Herstellung wasserdichter Textilstoffe. (D. P. 67393 vom 26. April 1891, Kl. 8). Das Verfahren beruht auf der bisher unbekannten Eigenschaft des Paraffinwachses, bei 100 — 110° C. bis zu 100 pCt. Guttapercha oder Kautschuk aufzulösen. Man löst in Paraffinwachs etwa 15 pCt. von letztgenannten Stoffen und überzieht mit der Lösung oder Composition den Textilstoff durch Aufwalzen bei 70° C.

Firnisse. E. Pietzcker in Hamburg. Herstellung von Harzölfirniss. (D. P. 67336 vom 26. Januar 1892, Kl. 22.) Durch Behandlung von Harzöl, in welchem ein Trockenmittel gelöst ist, mit einer starken Lösung eines chlorsauren, chlorigsauren, unterchlorigsauren oder chlorwasserstoffsauren Alkali- oder Erdalkalisalzes bei ca. 50° erhält man einen Harzölfirniss, welcher dadurch ausgezeichnet ist, dass er bei Zimmertemperatur rasch trocknet und auch bei gesteigerter Temperatur nicht klebrig wird. Er eignet sich auch besonders zum Verrühren mit Bleiweiss oder ähnlichen Metallfarben.

Brenn- und Leuchtstoffe. E. Ledig in Chemnitz. Verfahren und Apparat zum Waschen von Gas. (D. P. 66193 vom 27. Mai 1891, Kl. 26.) Um die Leistungsfähigkeit der Gaswaschapparate mit schwingenden Doppelsystemen abwechselnd in das Waschwasser eintauchender Flächen zu erhöhen, ist bei dem vorliegenden Apparat die Einrichtung getroffen, dass bei dem Eintauchen der waschenden Flächen in das Waschwasser durch oberhalb der Systeme angeordnete flache Gefässe mit siebähnlich durchlochten Böden ein Theil des Waschwassers aufgenommen, mitgehoben und diese gehobene Wassermenge während der Zeit der Erhebung über dem Wasserspiegel zum Berieseln der waschenden Flächen verwendet wird.

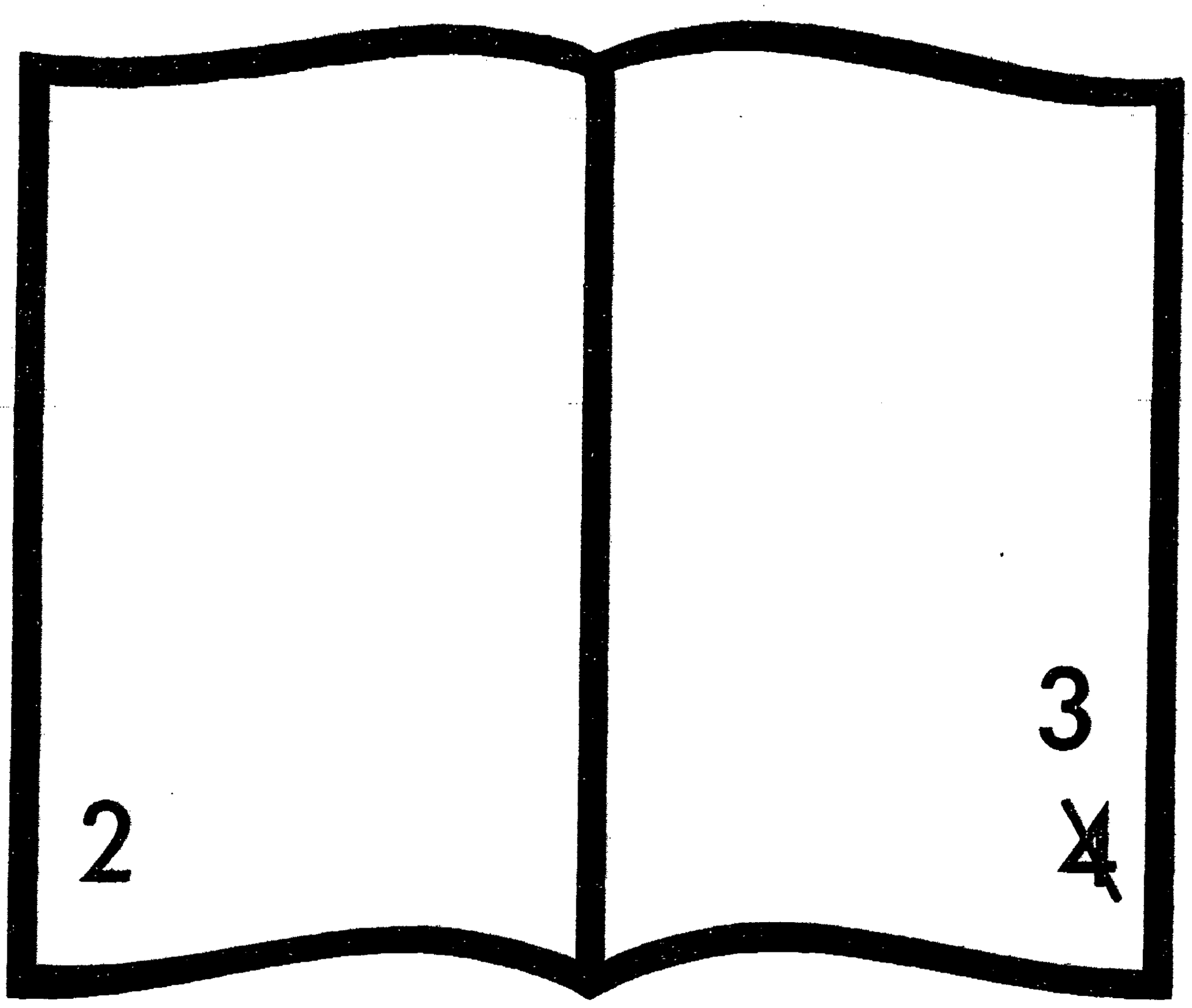
R. Mannesmann in Berlin. Verfahren und Apparat zur Erzeugung von Wassergas bezw. einer Mischung von Wasser- und Leuchtgas. (D. P. 66326 vom 24. Februar 1891, Kl. 26.) Aus dem oberen Theil eines schachtförmigen, mit dem zu vergasenden Brennmaterial gefüllten Ofens wird ein Theil des entwickelten Gases abgesaugt, mit Wasserdampf gemischt, durch einen Wärmespeicher geleitet und dann in das zu vergasende Brennmaterial

wieder zurückgeführt. Dies Absaugen, Erhitzen und Wiedereinführen des Gases wird so oft wiederholt, bis die Bildung des Wassergases beendet ist. Ist der Apparat dann in vollem Betriebe, so kann beständig ein Theil des gebildeten Gases abgeleitet werden, während der andere zur Vergasung in der angedeuteten Weise benutzt wird.

Acme Liquid Fuel Compagny in New York. Apparat zur Erzeugung von Leucht- und Heizgas aus Kohlenwasserstoffen und Wasserdampf bezw. Wasserstoff. (D. P. 66440 vom 16. December 1891, Kl. 26.) Der vorgewärmte flüssige Kohlenwasserstoff wird durch Berührung mit Dampfrohren und mit den durch die abziehenden Verbrennungsproducte bezw. überhitzten Kohlenwasserstoffgase geheizten Wandungen verdampft. In der Retorte des Ueberhitzungsofens werden die Kohlenwasserstoffdämpfe durch Ueberhitzung in ein unveränderliches Gas übergeführt und mittels einer Mischeinrichtung in dem einem Retortenarm mit überhitztem Dampf einer Dampfleitung des Ofens gemischt. Das aus dem Retortenarm austretende Gasgemenge wird nach Ausnutzung der Wärme in dem einen der Verdampfer abgekühlt und in einen Gasbehälter übergeführt.

A. Kiesewalter in Limburg a. d. Lahn. Anordnung von einzelnen, am äusseren Ofen regulirbaren Lufterwärmungskanälen an Retortenöfen. (D. P. 66912 vom 5. Juni 1891, Kl. 26.) Um bei Retortenöfen eine gleichmässige Wärmevertheilung bezw. Verbrennung zu erzielen, werden einzelne, am äusseren Ofen regulirbare Lufterwärmungskanäle angeordnet und zwar für jeden Verbrennungsluftschlitz im Heerde je ein Lufterwärmungskanal.

C. Westphal in Wahlershausen bei Cassel. Verfahren zur Trocknung und Vergasung feuchter Brennstoffe. (D. P. 67015 vom 24. Februar 1891, Kl. 26.) Feuchte Brennstoffe werden in einem verticalen Schacht aufgegeben und an hohlen Rosten oder Röhren, die in entsprechender Weise geheizt werden, entlang nach unten geführt. Das Brennmaterial wird hierdurch erwärmt und vorgetrocknet, wobei die sich aus ihm entwickelnden Wasserdämpfe durch entsprechende Oeffnungen in den Rosten oder Röhren abgesaugt und entfernt werden. Die auf diese Weise vorgetrockneten Brennmaterialien gelangen dann bei ihrem weiteren Herabsinken in den Ofenschacht zwischen ein durch Druckluft gespeistes Rohrsystem und ein als Abzugskanal für die erzeugten Gase dienendes Rohrsystem. Zwischen beiden Systemen erfolgt die vollkommene Vergasung der Brennstoffe und zwar in der Weise, dass zuerst die zugeführte Druckluft die Kohle vergast. Indem die erzeugten Gase dann die darunter befindliche glühende Schicht Kohle durchstreichen, werden sie wieder reducirt, so dass ein für Generatorzwecke geeignetes Gas entsteht, welches durch das Abzugskanalsystem abgeführt wird.


2
3
4

Nahrungsmitteln. Falcimagne & Co. in Paris. Apparat zum Schwefeln von Fleisch und Fett. (D. P. 66418 vom 28. Februar 1892, Kl. 53.) Der Apparat besteht aus einer Verbrennungskammer zur Herstellung von Schwefligsäuregas durch Verbrennen von Schwefelmaterial. Dieselbe ist von der das zu conservirende Material aufnehmenden Dämpfkammer durch einen Rost getrennt. Nach oben endigt der Apparat in einen vortheilhaft kegel- oder pyramidenförmigen Rauch- oder Gasfang mit äusserer Heizung behufs Erzeugung eines aufsteigenden Gas- oder Luftstromes. In die Verbrennungskammer führt ein Einschub mit Luftzugöffnungen, in welchem Porzellanuntersätze mit daraufgestellten Trägern sich befinden. Auf diesen Trägern ruhen kleine Roste, auf welche der zu verbrennende Schwefel aufgelegt wird. Der Rost, welcher die Verbrennungskammer überdeckt, wird mit einer Natrium- oder Calciumcarbonatschicht belegt, so dass die Schwefligsäuredämpfe gezwungen sind, diese Schicht zu durchstreichen, um nach der Dämpfkammer zu gelangen. Die Carbonatschicht hat die Wirkung, dass sich Polysulfite bilden können, welche schwefelige Säure so lose gebunden halten, dass diese Polysulfite allmählich und gleichmässig durch den ganzen Raum hindurch schweflige Säure abgeben, wodurch eine vollständige und gleichmässige Einwirkung der schwefligen Säure erzielt wird.

Th. Saggan in Kiel. Verschluss für Sterilisirflaschen. (D. P. 66847 vom 25. Februar 1892, Kl. 53.) Der Verschluss besteht aus einem winklig durchbohrten Gummistopfen. Das Charakteristische dieses Verschlusses ist, dass die Bohrung nicht durch die ganze Länge des Stopfens geht, sondern vorher in eine schräg zur Achse des Stopfens gerichtete zweite Bohrung ausläuft, welche am besten unter einem spitzen Winkel zur Achse steht. Auf diese Weise wird eine Verbindung des Flascheninnern mit der Luft hergestellt, und alle Gase u. s. w. können beim Sterilisiren aus der Flasche entweichen. Beim Erkalten tritt dann Luft von aussen in die Flasche hinein, jedoch keine Bacterien, weil dieselben nach Angaben des Erfinders durch eine derartige winklige Bohrung unter keinen Umständen in die Flasche gelangen können.

R. Rempel in Gelsenkirchen. Apparat zum selbstthätigen Schliessen und Entlüften von Sterilisirgefässen. (D. P. 66898 vom 24. April 1892, Kl. 53.) Der Apparat besteht aus einer Bodenplatte, in deren Mitte sich eine feststehende Stange befindet, in welch letzterer sich eine Druckstange verschieben lässt. Die Druckstange greift am unteren Ende einer (mit Druckarmen) in Verbindung stehenden Feder an. Die Druckarme tragen die Verschlussplatten, welche über den Gefässdeckeln angebracht sind. Durch Niederdrücken der Druckstange wird die Feder gespannt und hierdurch werden die Verschlussplatten auf die Deckel der Gefässe

gedrückt. In dieser Lage wird die ganze Vorrichtung dadurch festgestellt, dass mittels eines Stiftes die Druckstange mit der feststehenden Mittelstange fest verbunden wird, so dass nur die Feder noch eine Wirkung ausüben kann. Die Wirkung besteht darin, dass bei beginnender Erhitzung des Wasserbades, in welches die ganze Vorrichtung mit den zu sterilisirenden Gefässen gestellt wird, sich die durch ihre Windungen sehr lange Feder durch Erwärmung ausdehnt und infolge dessen ein mechanisches Lüften der Verschlussplatten der in Behandlung befindlichen Gefässe stattfindet, so dass die Luft, welche in dem Gefässe vorhanden und welche ausgetrieben werden soll, ungehindert zum Austritt gelangt, während sofort nach der Entfernung des mit den Gefässen beschickten Apparates aus dem Wasserbad auch ein Zusammenziehen der Feder stattfindet, so dass auch die Verschlussplatten auf die Deckel der Gefässe fester aufgedrückt werden, bis eine vollständige Condensation und Erkaltung des Gefässinhalts den äusseren Luftdruck derart zur Wirkung bringt, dass die Deckel auf den Gefässöffnungen ohne weitere Mitwirkung der Feder sicher festgehalten werden.

C. A. und J. Schneiblé in New-York und in Brooklyn (V. St. A.). Verfahren nebst Vorrichtung, um Flüssigkeiten mit luftförmigen Körpern zu imprägniren. (D. P. 66903 vom 11. Mai 1892, Kl. 53.) Das Verfahren besteht darin, dass man sowohl die Flüssigkeit als das Gas unter gleichförmigem Druck hält und in ruhigem, stetigem Strome zusammenleitet, an der Vermischungsstelle den auf dem Gas lastenden Druck möglichst gleich dem Flüssigkeitsdruck gestaltet und darauf das Gemisch dem gleichen Druck unterworfen hält. Die zur Ausführung des neuen Verfahrens anzuwendenden Vorrichtungen sind in der Hauptsache dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkeit und das Gas von ihren Vorrathsbehältern mittels von einander unabhängiger Leitungen durch eine Druckregulirvorrichtung nach dem Ort geleitet werden, wo die Mischung sich zu vollziehen hat, von wo aus dann das Gemisch nach einem Sammelbehälter geleitet wird.

I. A. F. Bang und M. Ch. A. Ruffin in Paris. Verfahren, Pflanzen gegen Parasiten zu schützen. (D. P. 67298 vom 3. Juli 1892, Kl. 45.) Um Pflanzen jeglicher Art sowohl vor vegetabilischen als auch animalischen Parasiten zu schützen, werden dieselben mit einer einprocentigen Lösung von Alkalinaphtolat begossen. Das letztere wird in der Weise dargestellt, dass man zu geschmolzenem Naphtol die berechnete Menge Kali oder Natron hinzufügt. Die Masse erstarrt nach dem Erkalten in Krystallen, welche sich in kaltem Wasser vollständig und leicht lösen.

Gährungsgewerbe. A. V. L. Bedout in Cazabou (Frankreich). Apparat zum Messen des specifischen Gewichtes

und der Menge des Alkohols in Branntweinbrennereien. (D. P. 66452 vom 7. Mai 1892, Kl. 42.) Das Abwiegen des den Apparat durchfliessenden Spiritus geschieht durch diesen selbst und zwar auf die Weise, dass er zuerst ein auf der einen Seite eines Wagebalkens angebrachtes Gefäss füllt. Bei weiterem Zufluss tritt der Spiritus von hier nach einem Kippgefäss, das auf dem anderen Ende des Wagebalkens ruht. Sobald eine genügende Belastung eingetreten ist, sinkt dieses Gefäss, kippt um und entleert seinen Inhalt in einen besonderen Raum, aus dem er zu weiterem Gebrauch entnommen wird. Die Drehaxe des Kippgefässes ist als Conus eines Hahnes ausgebildet, sodass bei jedesmaligem Herabsinken und darauffolgendem Ansteigen des entsprechenden Wagearmes ein kleiner, beständig gleicher und genau abgemessener Theil Spiritus in ein besonderes Gefäss mit Aräometer abgeführt wird. Während durch die beschriebenen Einrichtungen Volumen und Gewicht des Spiritus ermittelt wird, stellt ein Zählwerk die Summe der einzelnen Entleerungen des Kippgefässes fest, so dass sich hieraus auch die Gesammtmenge des den Apparat durchfliessenden Spiritus ergiebt.

J. Kettler in Opaleniza (Posen). Centrifugal-Gegenstrom-Condensator. (D. P. 66532 vom 30. October 1890, Kl. 6.) Der Apparat besteht aus einem in einem stehenden Cylinder um eine stehende Welle rotirenden Tellersystem, über welches die Kühlflüssigkeit, welche mittels einer kleinen Turbine die Welle treibt, herabfliesst. Von dem ersten Teller der rotirenden Welle wird sie auf einen zunächst darunter an der Cylinderwand befestigten Teller geworfen, der sie wieder auf den zweiten Teller der Welle befördert und so fort. Die zu condensirenden Dämpfe werden der Flüssigkeit entgegen geführt.

P. Bender und H. Stockheim in Mannhein. Apparat zum Mischen von flüssigen und festen Stoffen, insbesondere zum Auslaugen von Hopfen. (D. P. 66564 vom 14. April 1892, Kl. 6.) Die zu mischenden bezw. zu extrahirenden Stoffe werden in ein an beiden Enden conisch geformtes Gefäss eingebracht, welches eine mit schraubengangartig versetzten Rührflügeln und mit einer Scheibe versehene hohle Welle aufnimmt. Die Welle erhält eine rotirende und hin- und hergehende Bewegung, wobei die auf derselben befestigte Scheibe das Material in die conischen Theile presst und sie dadurch ausdrückt. Durch die hohle und perforirte Welle kann Extractionsflüssigkeit oder dergl. eingeführt werden.

O. Perrier in Paris. Verfahren zur fractionirten Condensation der Spiritusdämpfe bei der Rectification bezw. Destillation. (D. P. 67201 vom 4. September 1891, Kl. 6.) Um eine Trennung der aus der Brennblase in Dampfform entweichenden gemischten Producte zu erzielen, werden Condensationsapparate ver-

wendet, in welchen die Kühlflüssigkeit eine constante Maximaltemperatur nicht überschreitet. Zur Vervollständigung der Wirkung wird an jeden Condensator ein Analysator angeschlossen, welcher nur durch den Rücklauf des zugehörigen Condensators gespeist wird, und in welchem dieser Rücklauf in directe Berührung mit den einströmenden Dämpfen gelangt. Infolge dieser Anordnung erhält man bei continuirlichem Betriebe unveränderliche Temperaturgefälle, welche die Producte der Fractionirung nach ihrer Natur und Flüchtigkeit trennen. Als Kühlflüssigkeiten constanter Temperatur werden solche verwendet, deren Siedepunkt bei der Temperatur liegt, bei welcher sie im Condensator benutzt werden sollen.

K. Müller in Kehl (Baden). Bierklärspähne aus Aluminiumblech. (D. P. 67221 vom 27. Juli 1892, Kl. 6.) Zum Zweck der Klärung von Bieren werden dünne Blechstreifen aus Aluminium verwendet, welche nach Art der Holzspähne gekrümmt oder gekräuselt sind.

Sprengstoffe. R. Kron in Golzern (Sachsen). Waschapparat für kurzfaserige, körnige oder pulverige Massen, wie Nitrocellulose u. dergl. (D. P. 67142 vom 8. April 1892, Kl. 78.) In dem Waschbehälter rotirt langsam eine hohle, mit Rührflügeln versehene stehende Welle, die zum Abführen des Waschwassers bestimmt ist. An ihrem oberen Ende communicirt sie mit einer Waschtrommel von linsenförmigem Querschnitt, deren Oberseite von einem Sieb gebildet wird, während die untere Seite undurchlässig ist. Der Waschraum ist mit einer filtrirenden Wand in der Weise ausgekleidet, dass eine unter dem Apparat angeordnete Flügelpumpe, je nachdem eine Oeffnung im Boden des Apparates geschlossen oder offen ist, entweder Waschwasser in filtrirtem Zustande oder unfiltrirt sammt dem auszuwaschenden Material nach dem oberen Theil des Apparates emportreibt. Das zu waschende Material kann auf diese Weise mehrfach durch den Apparat geführt oder in demselben mehrfach mit frischem Waschwasser behandelt werden.

W. Ochsé in Köln. Knallgaspatrone. (D. P. 67153 vom 17. Mai 1892, Kl. 78.) In ein patronenartiges Gefäss wird eine gewisse Menge angesäuerten Wassers gebracht. Dann verschliesst man es gasdicht und entwickelt mittels Durchleitens eines elektrischen Stromes durch in das Gefäss luftdicht eingeführte Elektroden Knallgas, das sich durch eigenen Druck verdichtet. In diesem Zustande ist die Patrone gebrauchsfertig und wird zur Explosion gebracht, sobald man einen elektrischen Funken zwischen Spitzen der genannten Elektroden überspringen lässt. Letztere befinden sich zunächst unter Wasser und gelangen erst durch Zersetzung des letzteren über die Oberfläche desselben.

O. Wolff in Siemianowitz bei Kattowitz (O.-Schl.). Schutznadel für Sprengkapsel-Zündschnüre. (D. P. 66156 vom 25. October 1891, Kl. 78.) Die Schutznadel soll eine Beschädigung der Zündschnur beim Versetzen des Bohrloches verhüten. Sie ist zu diesem Zweck mit einer längs laufenden, rinnenförmigen Vertiefung versehen, in welche die Zündschnur eingelegt wird.

Photographie. P. Mercier in Paris. Verfahren zur Herstellung eines Positivpapiers, welches in einem Fixirbade gleichzeitig getont und fixirt wird. (D. P. 67016 vom 8. April 1891, Kl. 57.) Das Positivpapier wird dadurch erhalten, dass auf der Oberfläche des zur Anwendung gelangenden Papiers Chlorsilber und Goldoxyd sehr innig mit einander vereinigt werden. Diese innige Vereinigung wird durch Niederschlagen beider Verbindungen auf dem Papier bewirkt, und zwar durch Einwirkung von salpetersaurem Silber auf eine Mischung von Chloralkalien und einem löslichen Chlorsalz (z. B. Chlorgold). Bei Verwendung des so präparirten Papiers genügt das Eintauchen in eine 20 bis 25 procentige Lösung von unterschwefligsaurem Natron, um das Bild zu tonen und zu fixiren.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 12; ausgegeben am 10. Juli 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Rother Phosphor ist nicht amorph, von J. W. Retgers (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 399—403). Rother Phosphor ist so stark lichtbrechend, dass in Folge totaler Reflexion seine Theilchen im allgemeinen undurchsichtig erscheinen. Um ihn im durchfallenden Lichte zu untersuchen, muss man daher dies in einem möglichst stark lichtbrechenden Medium vornehmen. Als solches eignet sich Jodmethylen sehr gut. Befeuchtet man damit rothen Phosphor, so erscheinen die dünnsten Flitterchen desselben mit dunkel karmoisinrother bis scharlachrother Farbe durchsichtig. Im polarisirten Licht zeigten sich die Flittern stark doppelbrechend, sodass der rothe Phosphor nicht als amorph, sondern als krystallinisch anzusehen ist. Durch Auffindung dieser Thatsache ist der wesentlichste Grund für die Unterscheidung des rothen Phosphors von Hittorf's schwarzem Phosphor beseitigt, und es gewinnt die Ansicht an Wahrscheinlichkeit, dass diese beiden Modificationen des Phosphors identisch sind; ob dies wirklich der Fall ist, könnte durch einen genauen Vergleich ihrer physikalischen Eigenschaften leicht erforscht werden. Foerster.

Ueber die Holminerde, von K. Hofmann und G. Krüss (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 407—414). Vor einiger Zeit zeigten G. Krüss und L. F. Nilson auf Grund spectroskopischer Untersuchungen, dass das von Cleve als Holminerde bezeichnete Oxyd aller Wahrscheinlichkeit nach nicht einheitlich, sondern aus vielleicht 7 Substanzen zusammengesetzt sei (*diese Berichte* 20, 2134). Ein von L. F. Nilson zur Verfügung gestelltes Material von Holminerde (aus Gadolinit und Euxenit) wurde nun von den Verfassern in derselben Weise mittels salzsauren Anilins in Fractionen zerlegt, wie dies bereits für die Erbinerde geschehen ist (*diese Berichte* 26, Ref. 308). Nach zahlreichen Operationen gelangte man zu einer Reihe von Fractionen mit dem gleichen Aequivalentgewicht von etwa 162,

welche auch vollkommen das gleiche Absorptionspectrum zeigten und nach Ueberführung in neutrale Chloride durch Kaliumsulfat nicht weiter zerlegt werden konnten; es schien also in ihnen eine einheitliche Erde vorzuliegen. Wurde nun aber die Behandlung mit salzsaurem Anilin fortgesetzt, so erhielt man bald Fractionen von abwechselnd steigenden und fallenden Aequivalentgewichten, deren Unterschiede durch Weiterführung der Fractionirung noch vergrössert werden konnten. Die den einzelnen Fractionen entsprechenden Oxyde zeigen nun auch gewisse Verschiedenheiten in den Absorptionsspektren ihrer Lösungen. Durch ihre Spektren unterscheiden sich auch die Fractionen der Holminerde von denen der Erbinerde, während auf Grund der Werthe der Aequivalentgewichte der aus den beiden Erden schliesslich erhaltenen Fractionen man geneigt sein könnte, entsprechende Fractionen für unter einander identisch zu halten. Es ist also auch die Nichtexistenz einer einheitlichen Erde mit den der Holminerde zugeschriebenen Eigenschaften erwiesen. Foerster.

Ueber die Terbinerde, von K. Hofmann und G. Krüss (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 27—43). Wenn auch die Existenz einer Terbinerde von mehreren Forschern wiederholt in Abrede gestellt wurde, so führte doch das eigenthümliche Auftreten gelb gefärbter Erden, welche in ihrer Basicität zwischen Erbin-, bezw. Holminerde und Yttererde stehen, immer wieder zur Annahme einer besonderen Terbinerde. Zur Klarlegung der Frage nach der Existenz des Terbiums gingen die Verf. von dem bei der Darstellung der Erbinerde aus Gadoliniten (*diese Berichte* 26, Ref. 308) abfallenden Yttriamaterial aus; die schwächer basischen Fractionen dieser Oxyde erschienen tiefgelb und mussten das Terbium enthalten. Es gelang jedoch nicht, zu Fractionen von gleichem Aequivalentgewicht zu gelangen, auch versagte die von Marignac und Delafontaine auf Grund der Schwerlöslichkeit des Terbiumformiats angegebene Methode zur Abscheidung der Terbinerde bei der Aufarbeitung der genannten Fractionen, sodass dieselben jedenfalls nur sehr kleine Quantitäten einer Erde von den der Terbinerde zuertheilten Eigenschaften enthielten. Als geeigneteres Ausgangsmaterial erwies sich die von Nilson dargestellte Holminerde (vergl. das vorherg. Ref.). Als diese mit salzsaurem Anilin fractionirt wurde, erhielt man neben den schwächer basischen, anscheinend einheitlichen Holminfractionen stärker basische Antheile vom Atomgewicht R^{III} etwa = 158, welche die für Terbinerde angegebenen Reactionen sehr gut zeigten. Diese Oxyde wurden nun mit Ameisensäure wiederholt fractionirt gefällt, und schliesslich erhielt man ein Präparat, welches das von Lecoq de Boisbaudran für Terbium schon zu ähnlichem Betrage ermittelte Atomgewicht 158.4 zeigte und weder durch weitere Behandlung mit Ameisensäure, noch durch Darstellung des schwer

löslichen Kaliumdoppelsulfates weiter zerlegt werden konnte. Durch die Anilinmethode aber konnte gezeigt werden, dass kein einheitliches Oxyd vorlag; man gelangte durch systematisches Fractioniren dazu, das scheinbar einheitliche Terbiumoxyd in stärker basische Antheile von einem Atomgewicht etwa = 150 und in schwächer basische Theile von einem über 160 liegenden Atomgewichte zu spalten. Auch diese Oxyde sind keineswegs einheitlich, sondern lassen sich durch fortgesetztes Fractioniren noch weiter spalten. Dabei zeigt sich, dass die schwächer basischen Fractionen allmählich die für Terbinerde als eigenthümlich betrachtete gelbe Farbe verlieren und die röthlichgelbe Farbe der Holminerde annehmen, indem die Absorptionsspectren der Lösungen gleichzeitig die Holmiumlinien aufweisen. Es erschienen also zur Zeit keine Anhaltspunkte, die Existenz eines Elementes Terbium im Sinne der Angaben Delafontaine's, Marignac's oder Lecoq's anzunehmen. Foerster.

Ueber die Einwirkung von Chlor und Brom auf Gold, von G. Krüss und F. W. Schmidt (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 421—427; siehe auch *diese Berichte* 26, Ref. 264). Dem Verf. erscheinen die Beobachtungen Petersen's (*diese Berichte* 25, Ref. 849) nicht genügend, um die von Thomsen behauptete Bildung einer bei der Einwirkung von Chlor auf Gold entstehenden, einheitlichen Verbindung Au_2Cl_4 einwandfrei zu beweisen. Während ferner Petersen seine Ansichten über die Zusammensetzung des aus Chlor und Gold direct entstehenden Körpers dadurch zu stützen sucht, dass er durch Einwirkung von Brom auf Gold ein dem Chlorid analoges Bromid Au_2Br_4 darstellt, gelangen die Verf. auf dem gleichen Wege zu einem ganz anderen Ergebniss. Sie zeigen, dass das Bromid $AuBr_3$ entsteht, wenn bei gewöhnlicher Temperatur fein vertheiltes Gold bis zur Gewichtsconstanz wiederholt mit reinem Brom verrieben wird. Das Reactionsproduct löst sich, wie es $AuBr_3$ bekanntlich thut, mit fast schwarzer Farbe bis auf einen unbedeutenden Rückstand langsam in Wasser auf. Das Goldtribromid zersetzt sich theilweise schon bei 60—70°, so dass es stets bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wurde. Vielleicht ist der Grund für die zwischen den Angaben von Thomsen und Petersen und denen der Verf. bestehende Abweichung darin zu suchen, dass das letztgenannte Verhalten übersehen wurde. Foerster.

Neubestimmung des Atomgewichts von Baryum. I. Analyse von Baryumbromid, von Th. W. Richards (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 440—471). Der Verf. hat eine Neubestimmung des Atomgewichtes des Baryums vorgenommen, indem er sich dazu des Brombaryums bediente. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung desselben diente zumeist Baryumnitrat. Nachdem ermittelt war, dass

0.00007 mg Sr oder Ca noch deutlich durch das Spectroskop erkannt werden können, und sich auf diese Weise in 5 g krystallisirtem Chlorbaryum noch 0.01 mg Sr und erheblich weniger als 0.02 mg Ca nachweisen lassen, wurde das anzuwendende Baryumnitrat nach dem Verschwinden der Strontium- und Calciumreaction noch wiederholt umkrystallisirt, so dass es als frei von Sr und Ca anzusehen ist. Das Nitrat wurde auf drei verschiedene Weisen in Bromid übergeführt; ferner wurden noch zwei weitere Präparate von dieser Verbindung aus käuflichem Barythydrat und Baryumchlorid dargestellt, wobei durch eine grosse Reihe von Reinigungsoperationen für möglichst vollständige Entfernung von Verunreinigungen, namentlich Sr und Ca, gesorgt wurde. Das Baryumbromid krystallisirt mit $2 H_2O$, welche es beim Erhitzen auf Rothgluth vollkommen verliert; das geglühte Salz ist nicht hygroskopisch und ändert beim Schmelzen sein Gewicht nicht. Beim Glühen findet nur eine sehr geringe Zersetzung statt, in Folge deren sich Baryumhydrat bezw. -Carbonat im geglühten Bromid befinden. Die vorhandene Menge dieser Verbindungen lässt sich mit sehr grosser Schärfe durch Titriren mit Bromwasserstoffsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn neutralisiren; die dabei ermittelte Grösse der für das eingewogene Baryumbromid anzubringenden Correction wurde in mehreren Fällen noch dadurch controllirt, dass man trockenes, wasserhaltiges Salz auflöste und in einer besonderen Portion durch eine Wasserbestimmung die Menge des angewandten, wasserfreien Salzes ermittelte. Die Analyse des Baryumbromids geschah in der Weise, dass seine Lösung nach den Angaben von Stas mit Silberlösung titrirt, und dass dann das ausgeschiedene Bromsilber gewogen wurde; hierbei gab das Verhältniss von Silber und Bromsilber gleichzeitig ein Kriterium für Abwesenheit von Chlor und Jod. Aus dem Verhältniss von Silber und Baryumbromid wurde aus 17 Einzelbestimmungen, welche im Ganzen an den verschiedenen Präparaten von Brombaryum vorgenommen wurden, das Atomgewicht des Baryums zu 137.426 (grösste Abweichung vom Mittel + 0.030 bezw. — 0.040) und aus dem Verhältniss von Bromsilber zu Brombaryum zu 137.431 (grösste Abweichung vom Mittel ± 0.054) ermittelt; dieser Werth liegt also beträchtlich höher als der bisher angenommene 137,1. Foerster.

Methode zur Darstellung von wasserfreien Chloriden der seltenen Erdmetalle, von O. Petersson (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 1—9). Die Oxyde der Erdmetalle werden in ein aus einem Stück Gaskohle ausgebohrtes Kohlenrohr gebracht und dies in ein Porcellanrohr geschoben; in dieser Vorrichtung werden die Oxyde im Strome von trockenem Chlorwasserstoff 6 — 8 Stunden in einem Schlösing'schen Gebläseofen auf Weissgluth erhitzt. Dabei erfolgt eine der Gleichung $R_2O_3 + 6 HCl + 3 C = 2 RCl_3 + 3 CO + 3 H_2$

sehr nahe entsprechende Reaction, und die entstandenen Chloride sammeln sich als geschmolzene, grossblättrig-krystallinisch erstarrte Masse oder als amorphes Pulver im vorderen Theil des Kohlenrohres an. Die so erhaltenen Chloride sind ganz wasserfrei und neutral. In Betreff einiger Einzelheiten der angewandten Versuchsanordnung wird auf das Original verwiesen. Foerster.

Ueber die vermeintliche Zerlegbarkeit von Nickel und Kobalt und die Atomgewichte dieser Metalle, von Cl. Winkler (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 10—26). Verf. kann sich der Ansicht, zu welcher G. Krüss und F. W. Schmidt, sowie H. Remmler auf Grund ihrer Versuche gelangt sind (*diese Berichte* 26, Ref. 146), dass Nickel und Kobalt keine einheitlichen Körper seien, nicht anschliessen; hätte doch unter solchen Umständen bei der technischen Darstellung der Metalle oder vieler ihrer Verbindungen, welche auf einer fortgesetzten, weitgehenden Fractionirung beruht, kaum das Vorhandensein eines bisher unbekannten Bestandtheiles übersehen werden können. Es wird daher nach Fehlerquellen gesucht, welche die Resultate der genannten Forscher beeinflussen könnten. Der wesentlichste Irrthum dabei scheint dem Verf. dadurch veranlasst zu sein, dass die aus den angewandten Glasgefässen in die Lösungen des Nickels und daraus in die analysirten Verbindungen übergegangenen Bestandtheile des Glases nicht genügend berücksichtigt wurden; diese Thatsache scheint ihm ausreichend zur Erklärung des überraschenden Resultates, zu welchem Krüss und Schmidt gelangten. Verf. hat nun seinerseits, überzeugt davon, dass Kobalt und Nickel einheitliche Elemente sind, Atomgewichtsbestimmungen an diesen Metallen vorgenommen, und zwar hat er aus den Lösungen der gereinigten Metalle diese elektrolytisch auf Platinschalen niedergeschlagen, sie nochmals elektrolytisch gereinigt, wobei sich zeigte, dass elektrolytisches Nickel auch nach langer Zeit dem mit ihm in Berührung stehenden Wasser durchaus keine alkalische Reaction ertheilt, und die Metalle alsdann ausschliesslich in Platingefässen in neutrale Chloride übergeführt, welche erst bei 100° und dann bei 150° getrocknet wurden. In diesen wurde das Chlor sowohl gewichts- wie massanalytisch bestimmt, und daraus ergab sich für das Atomgewicht des Nickels im Mittel von 12 Bestimmungen 58,90, für dasjenige des Kobalts 59,67; danach bestände also zwischen beiden Werthen wirklich eine nicht unerhebliche Abweichung. Foerster.

Zur Kenntniss der basischen Metallsulfite, von K. Seubert und M. Elten (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 44—95). Wenn Metallsulfite durch doppelte Umsetzung in neutraler, wässriger Lösung etwa nach der Gleichung $M^{II}SO_4 + Na_2SO_3 = M^{II}SO_3 + Na_2SO_4$ entstehen, so kann, ähnlich wie wir es für viele Carbonate wissen, und wie es Seubert auch schon früher für Zinksulfit gefunden hat, nebenher ein

zweiter, durch die Gleichung $M^{II}SO_3 + 2H_2O = M^{II}(OH)_2 + H_2SO_3$ auszudrückender Vorgang stattfinden, welcher alsdann zur Bildung basischer Salze führt. Unter diesem Gesichtspunkte ist die auf nassem Wege erfolgende Bildung der Sulfite einer grösseren Reihe von Metallen sehr eingehend untersucht worden. Es ergab sich, dass Ag, Ca, Sr, Ba, Cd, Tl, Pb und das zweiwerthige Fe stets, unabhängig von der Temperatur und Verdünnung der Lösung, normale Sulfite geben; ihnen schliesst sich das Quecksilber an, von welchem das reine Sulfit nicht erhalten wurde, sondern nur das Doppelsalz $Hg(SO_3)Na_2SO_3 . H_2O$. Von Mg, Zn, Sn^{II}, (UO_2) und Mn können bei niederer Temperatur, und wenn die auf einander wirkenden Lösungen je ein Moleculargewicht der betreffenden Salze in Grammen enthalten, die neutralen Sulfite erhalten werden. Wendet man aber grössere Verdünnung an oder lässt die genannten Lösungen in der Wärme auf einander wirken, so entstehen verschiedenartige basische Sulfite, welche sich auch bilden, wenn man die normalen Sulfite der genannten Metalle mit heissem Wasser behandelt. Schliesslich erhält man unter allen Umständen durch doppelte Umsetzung in wässriger Lösung basische Sulfite bei Cu, Be, Al, Bi, Cr, Co, Ni und dem dreiwerthigen Fe. Wenngleich eine gewisse Analogie zwischen dem Verhalten der Sulfite und Carbonate des gleichen Metalles nicht zu verkennen ist, so ist dieselbe doch durchaus keine vollkommene. Im allgemeinen zeigt sich, wie ja auch zu erwarten ist, dass die Carbonate, und zwar oft sehr erheblich, stärker basisch sind, als die unter entsprechenden Verhältnissen gebildeten basischen Sulfite. Zur Feststellung dieser Beziehungen mussten gelegentlich, mangels sicherer Angaben in der Litteratur, die durch Soda unter bestimmten Umständen aus gewissen Metalllösungen gefällten Niederschläge in den Bereich der Untersuchungen gezogen werden. Foerster.

Ueber die Einwirkung von flüssigem Chlor auf Metallchloride, von A. Classen und B. Zahorsky (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 100—110.) Giebt man in einer Druckflasche zu einer Lösung von 25 g Bleichlorid in 200 ccm rauchender Salzsäure unter Anwendung einer Kältemischung flüssiges Chlor, verschliesst die Flasche und lässt 30—40 Stunden stehen, so ist alles Bleichlorid verschwunden und eine gelbe Flüssigkeit entstanden, welche nunmehr Bleitetrachlorid enthält. Man öffnet die Flasche, nachdem sie auf -30^0 abgekühlt ist. Fügt man zu dieser Lösung eine abgekühlte Lösung von Chlorammonium unter Vermeidung eines Ueberschusses an letzterem Salze, so erhält man einen gelben, pulverigen Niederschlag von Bleitetrachlorid-Chlorammonium, $2PbCl_4, 5NH_4Cl$, welcher rasch von der Flüssigkeit getrennt werden muss. Diese Verbindung, welche im Jahr 1885 schon von Nikoljukin in unreiner Gestalt erhalten wurde, lässt sich nach voraufgehendem Lagern im Exsiccator über Natron

bei 80° trocknen, und zersetzt sich bei 120°; in wenig Wasser löst sie sich auf, durch viel Wasser wird sie unter Abscheidung von Bleisuperoxyd zersetzt; das Bleitetrachlorid verhält sich also wie ein Säurechlorid. Fügt man die Lösung von Bleitetrachlorid unter starker Abkühlung zu einer solchen von Chinolinchlorhydrat, so entsteht krystallisirtes Bleitetrachloridchinolinchlorhydrat, $PbCl_4$, $2\,C_9H_7N\,.\,HCl$, welches beständiger ist als das Ammoniumsalz und sich aus einer heissen Lösung von salzsaurem Chinolin umkrystallisiren lässt. Mit Brom- bezw. Jodkalium setzt es sich um zu $PbBr_4$, $2\,C_9H_7N\,.\,HBr$, bezw. PbJ_4, $2\,C_9H_7N\,.\,HJ$. Bleitetrachloridpyridinchlorhydrat, $2\,PbCl_4\,.\,5\,C_5H_5N\,.\,HCl$, bildet gelbe Nadeln und kann auch aus dem Ammoniumsalz durch Umsetzung desselben mit heisser Pyridinchlorhydratlösung erhalten werden. Zum Vergleich wurden die Verbindungen $3\,PbCl_2$, $4\,C_5H_5N\,.\,HCl$ und $3\,PbCl_2$, $4\,C_5H_5N$ dargestellt, welche beide in weissen Nadeln krystallisiren. Die Darstellung von reinem Bleitetrachlorid gelang nicht; verdunstet man seine salzsaure Lösung, so scheidet sich Bleichlorid in grossen rhombischen Blättern ab; auch die andere von Schabus erhaltene Krystallform des Bleichlorids konnte dargestellt werden, wenn man dasselbe sich aus einer Lösung von Bleitetrachlorid in einer Chlorcalciumlösung ausscheiden lässt; so gewinnt man das Bleichlorid in Pyramiden. Vergl. hierzu H. Friedrich: Ueber Bleitetrachlorid, *diese Berichte* 26, 1434. Foerster.

Einige neue Doppelsalze der Oxalsäure, von F. Kehrmann und N. Pickersgill (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.*, 4, 133—137). Versetzt man eine wässrige Lösung von 1 Th. Kaliumferrioxalat mit einer gesättigten Lösung von 2—3 Th. Kochsalz, so entstehen nach mässigem Eindampfen grüne Krystalle des Salzes $K_2NaFe(C_2O_4)_3$; dieselben sind reguläre Octaëder, deren Kanten durch Rhombendodekaëder abgestumpft sind. Bei geeigneter Behandlung mit Chlornatrium bilden auch die Kaliumdoppeloxalate von Aluminium ($3\,K_2C_2O_4$, $Al_2(C_2O_4)_3$, $6\,H_2O$, farblose, monosymmetrische Säulen), Chrom und Kobalt (Co^{III}) unter Eintritt von Na Tripelsalze. Dieselben sind jedoch im Vergleich mit den Eisensalzen von etwas abweichender Zusammensetzung, nämlich: $KNa_2Al(C_2O_4)_3\,.\,4\,H_2O$, $KNa_2Cr(C_2O_4)_3$, $4\,H_2O$ und $KNa_2Co(C_2O_4)_3$, $4\,H_2O$; sie krystallisiren gleich jenem regulär, jedoch hemiëdrisch, und können auch gelegentlich aus ihren Componenten durch Krystallisation gemischter Lösungen erhalten werden. Setzt man zur Lösung von Kaliumkobaltioxalat Chlorbaryum, so fällt das schwerlösliche Salz, $3\,BaC_2O_4$, $Co_2(C_2O_4)_3$, $12\,H_2O$, in feinen dünnen Nädelchen aus. Aehnlich entsteht das analoge, leichter lösliche Strontiumsalz. Um zu den Salzen des Kobaltioxalates zu gelangen, kann man auch so verfahren, dass man eine mit überschüssigem Alkalioxalat versetzte Kobaltoxydul-

lösung mit Wasserstoffsuperoxyd auf 70—80° erwärmt und dann mit Essigsäure ansäuert; die Lösungen färben sich dunkelviolet und dann plötzlich unter heftiger Gasentwickelung grün. Foerster.

Zur Kenntniss der complexen anorganischen Säuren V, von F. Kehrmann (*Zeitschr. f. anorgan Chem.* 4, 138—144). Die Arbeit handelt auf Grund von Versuchen von Böhm über die Phosphorluteowolframsäure. Die Zusammensetzung dieser Säure und ihrer Salze entspricht, wie sich auf Grund neuer, sorgfältiger Analysen entgegen früheren Angaben (*diese Berichte* 20, 1808) herausgestellt hat, der Formel $3\,RO,\ P_2O_5,\ 18\,WO_3$; es wurden analysirt: $3\,K_2O,\ P_2O_5,\ 18\,WO_3 + 14\,H_2O$; $3\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 18\,WO_3 + 14\,H_2O$ und $3\,H_2O,\ P_2O_5,\ 18\,WO_3 + 38\,H_2O$. Behandelt man die Salze der Luteosäure mit Alkalibicarbonaten, so wird $1\,WO_3$ in Gestalt eines Wolframates abgespalten, und $2\,RO$ werden addirt. Es entstehen so weisse Salze vom Typus $5\,RO,\ P_2O_5,\ 17\,WO_3$, welche früher (a. a. O. 1810) unter unrichtiger Formulirung als Salze der »Hydrosäure« erwähnt wurden. Das Ammoniumsalz bildet tafelförmige Krystalle, bei deren Umkrystallisation aus heissem Wasser zu beachten ist, dass das Salz bei andauerndem Kochen seiner wässrigen Lösung Zersetzung erleidet. Beständiger ist das Kalisalz $5\,K_2O,\ P_2O_5,\ 17\,WO_3 + 22\,H_2O$, welches weisse, atlasglänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen bildet. Werden diese farblosen Salze mit Säuren behandelt, so entsteht als Hauptproduct das Salz der Phosphorluteowolframsäure; daneben aber entstehen stets Spuren von Phosphorsäure und von Duodeciphosphorwolframverbindungen (vergl. *diese Berichte* 24, 2326 und 25, 1966). Bei der Analyse von Kalisalzen der genannten und anderer complexer Säuren bewährte es sich, die Lösung derselben mit essigsaurem Chinolin zu fällen, wodurch die ganze Menge der complexen Säure niedergeschlagen wurde, während Kalium als Acetat in der Lösung blieb und in üblicher Weise bestimmt werden konnte. Nachdem die richtige Formel der Phosphorluteowolframsäure erkannt ist, ist folgende Reihe in ihrem Verhalten ganz analoger Verbindungsarten vollständig geworden:

$$3\,RO,\ P_2O_5,\ 18\,MoO_3;\qquad 3\,RO,\ P_2O_5,\ 18\,WO_3.$$
$$3\,RO,\ As_2O_5,\ 18\,MoO_3;\qquad 3\,RO,\ P_2O_5,\ 18\,WO_3.$$

Unter den Verbindungen mit $24\,MoO_3$ bezw. WO_3 fehlt nur noch die Reihe $3\,RO,\ As_2O_5,\ 24\,WO_3$. Foerster.

Ueber einen neuen Typus von Phosphoriten, von A. Gautier (*Compt. rend.* 116, 1022—1028). Die weitere Untersuchung der Minerva-Grotte im Departement Herault (vgl. *diese Berichte* 26, Ref. 393) hat ergeben, dass 3—4 Meter unter der Oberfläche der Boden Concretionen bildet und sich zu einem gelblichen, bröckligen Gestein von 5—9 m Mächtigkeit verdichtet. Die Analyse verschiedener Proben ergab, dass sie neben Calciumphosphat stets beträcht-

liche, meist überwiegende Mengen von Aluminiumphosphat enthalten; ausserdem werden freie Thonerde, stickstoffhaltige organische Substanz, Wasser, Fluorcalcium und Thon gefunden; Calciumphosphat und Aluminiumphosphat existiren neben einander oder sind nur äusserst locker mit einander verbunden, da man das Aluminiumphosphat mit kalter verdünnter Alkalilauge oder auch zum grössten Theile mit ammoniakalischer Ammoniumcitratlösung ausziehen kann. (Vgl. d. folg. Referat.) Gabriel.

Ueber einige natürliche neue oder seltene Phosphate, von A. Gautier (*Compt. rend.* **116**, 1171—1177). Verf. hat in der Minerva-Grotte (vgl. vorangeh. Referat) auch Brushit, $CaHPO_4 + 3 H_2O$, und ein neues mikrokrystallinisches Mineral gefunden, welches nach Abzug des beigemischten Thons und geringer Mengen von Phosphaten und Fluorcalciums der Formel $Al_2(PO_4)_2 + 7 H_2O$ entspricht und vom Entdecker Minervit genannt wird; es enthält etwa 1 pCt. stickstoffhaltige, organische Substanz, ist also organischen Ursprungs. Gabriel.

Flammenspectren einiger Metalle, von D. Cochin (*Compt. rend.* **116**, 1055—1057). Die Untersuchung betrifft die Alkali- und Erdalkalimetalle sowie das Thallium. Gabriel.

Ueber Basicität und Charakter des Mangandioxyds, von G. Rousseau (*Compt. rend.* **116**, 1060—1062). MnO_2 vereinigt sich mit 1 Mol. RO: so sind die Verbindungen $BaO . MnO_2$, $SrOMnO_2$ bekannt; es verbindet sich auch mit 2 RO: so kennt man z. B. $2 CaO . MnO_2$ und $2 MnO . MnO_2$. Verf. hat das noch unbekannte $CaO . MnO_2$ (schwarze, kurze Prismen, löslich in rauchender Salzsäure, unlöslich in verdünnter Salpetersäure) dargestellt, indem er 15 g Chlorcalcium bei Orangerothglath schmolz, 3—4 g Calciumcarbonat darin auflöste (Bildung von Calciumoxychlorid) und nun 2 g trockenes Chlormangan eintrug. Wurde die Calciumcarbonatmenge herabgemindert bezw. erhöht, so entstand $CaO . 2 MnO_2$ bezw. $CaO . 2 MnO_2$. In analoger Weise konnte $SrO . MnO_2$ in einer Schmelze von Chlorstrontium durch weiteren Zusatz von Strontian in $2 SrO . MnO_2$ verwandelt werden. Somit verhält sich MnO_2 in schwach basischer Schmelze wie eine zweibasische Säure; in stark alkalischer Schmelze nimmt es zwar noch 1 RO auf und bildet Salze der hypothetischen Säure $Mn(OH)_4$, welche der Verf. jedoch nicht als vierbasische, sondern als 2 basisch-vieratomige Säure auffasst, da das zweite Molekül RO viel lockerer, als das erste gebunden ist. Gabriel.

Ueber den Wassergehalt des Ackerbodens nach andauernder Trockenheit, von Demoussy und Dumont (*Compt. rend.* **116**, 1078—1080). Gabriel.

Ueber die Bodenbearbeitung und Salpeterbildung, von P. P. Dehérain (*Compt. rend.* **116**, 1091—1097). Wenn der Acker-

boden tüchtig gelockert wird, so findet gesteigerte Salpeterbildung statt, weil, wie bereits Schlösing bemerkt hat, durch die Bodenbearbeitung die nitrificirenden Fermente sich vertheilen und daher wirksamer werden. Verf. hat ähnliche Beobachtungen gemacht und überdies gefunden, dass die Wirksamkeit jener Fermente nicht in allen Jahreszeiten gleich stark ist: so zeigten Erdproben nach dem Umarbeiten im November sehr starke Salpeterbildung, während Erdproben derselben Herkunft nach derselben Behandlung im Januar und März nur wenig und im besten Falle halb so viel Nitrate erzeugten, als sie im November ergeben hatten. — Hieraus lassen sich Nutzanwendungen für die Landwirthschaft herleiten. Gabriel.

Ueber Eisenchloroborat und eine neue Darstellungsweise von Chloroboraten, die mit Boracit isomorph sind, von G. Rousseau und H. Allaire (*Compt. rend.* 116, 1195—1197). Verf. lassen zur Darstellung von Chloroboraten den Dampf von Metallchloriden bei Rothgluth auf natürliches Calciumborat oder besser auf Boronatrocalcit wirken. Auf diesem Wege haben sie mit Zink- und Cadmiumchlorid neue Boracite in pseudocubischen Krystallen erhalten. Da Eisenchlorür nur schwer flüchtig ist, so haben sie statt seiner Eisenchloriddampf über ein glühendes Calciumborat, dem metallisches Eisen beigemischt war, streichen lassen, worauf nach dem Auswaschen des Productes mit kochendem Wasser und Entfernung des überschüssigen Eisens graue, durchsichtige Würfel von $6\,FeO\,.\,8\,Bo_2O_3\,.\,FeCl_2$ zurückblieben; die Krystalle wirken ähnlich dem natürlichen Boracit auf polarisirtes Licht. Gabriel.

Ueber die Verflüchtigung der Kieselsäure und Zirkonerde und über die Reduction dieser Körper durch Kohle, von H. Moissan (*Compt. rend.* 116, 1222—1224). Bei Anwendung eines Stromes von 360 Ampère und 70 Volt schmilzt Zirkonerde, geräth ins Kochen und verflüchtigt sich nach 10 Minuten in weissen Dämpfen, welche nach der Verdichtung auf einem kalten Gegenstande einen feinen Staub darstellen; letzterer erscheint, nachdem man ihn mit Salzsäure von Kalk befreit hat, unter dem Mikroskop in undurchsichtigen, rundlichen Massen, welche alle Eigenschaften der Zirkonerde zeigen, Glas ritzen und die Dichte 5.10 besitzen. Im Tiegel bleibt geschmolzene Zirkonerde von krystallinischem Bruch zurück; reducirt man dies Product im Kohlentiegel, so bildet sich unter der geschmolzenen Zirkonerde ein Regulus von Zirkonmetall, welches weder Stickstoff noch Kohle, dagegen wechselnde Mengen Zirkonerde enthält. Wendet man dagegen überschüssige Kohle an, so entsteht kohlenstoff- (4.22—5.10 pCt.) haltiges Zirkonium, welches man durch Zusammenschmelzen mit Zirkonerde affiniren kann. Das Metall ritzt Glas und Rubin und hat die Dichte 4.25 (nach Troost: 4.15). — Unter den oben angegebenen Bedingungen verflüchtigt sich auch

Kieselsäure (Bergkrystall) in bläulichen Dämpfen, die sich zu opalisirenden Kügelchen und Stückchen verdichten; das Product hat die Dichte 2.4 und ritzt Glas. — Der Beschlag auf den Glocken der elektrischen Bogenlampen besteht aus denselben Kieselsäurekügelchen und rührt von den Verunreinigungen der Dochtkohlen her. — Im Anschluss hieran erwähnt P. Schützenberger (S. 1230) einige frühere, bisher unerklärte Beobachtungen, welche verständlich werden durch die Annahme, dass Kieselsäure sich merklich bereits bei Weissgluth im Windofen verflüchtigt. Gabriel.

Darstellung einiger strengflüssiger Metalle: Wolfram, Molybdän und Vanadium, mittels des elektrischen Ofens, von H. Moissan (*Compt. rend.* 116, 1225—1227). Aus einem Gemisch von Wolframsäure und Kohle erhält man bei Anwendung eines Stromes von 350 Ampère und 70 Volt in 10 Minuten einen Regulus von kohlenstoffhaltigem Wolfram, welcher sich durch Umschmelzen mit Wolframsäure affiniren lässt. Das glänzende Metall zeigt d = 18.7 und glänzenden Bruch und vermag viel Kohlenstoff — bis zu 18.81 pCt. wurden beobachtet — zu fixiren. — In analoger Weise wurde Molybdän gewonnen: der Regulus ritzte Glas und Stahl, zeigte glänzenden Bruch, hielt sich unverändert in feuchter Luft, zeigte d = 8.6 und enthielt 9.77—9.90 pCt. Kohlenstoff. — Auf demselben Wege, aber viel schwieriger (mit einem Strome von 1000 Ampère und 70 Volt), wurde Vanadinsäure reducirt und dabei ein Vanadiumkohlenstoff, welcher bis zu 25 pCt. Kohlenstoff enthielt, gewonnen. — Nach steigender Strengflüssigkeit geordnet bilden somit die schwerflüssigen Metalle folgende Reihe: Pt, Cr, Mo, Ur, Wo, V. Gabriel.

Ueber die Darstellung von Zirkonium und Thorium, von L. Troost (*Compt. rend.* 116, 1227—1230). Aus einem Gemisch von Zirkonerde mit einer zur Reduction nicht ganz ausreichenden Menge Zuckerkohle erhält man durch den elektrischen Flammenbogen (30—35 Ampère und 70 Volt) in kleinen Mengen eine metallische Masse, welche 77.6—76.9 pCt. Zr und 22.4—23.1 pCt. C enthält, also annähernd der Formel C_2Zr entspricht; war der benutzte Kohlentiegel mit Zirkonerde ausgeschlagen, so entsteht ein kohlenärmeres Metall; das Product ist stahlgrau und wird selbst von den härtesten Feilen nicht geritzt. — In analoger Weise, aber noch leichter, kann man ein Kohlenstoffthorium, ThC_2 (d_{15^0} = 10.15), und ein kohlenstoffärmeres Thorium bereiten; der Regulus ritzt nur schwierig Glas, ist sehr brüchig, liefert mit kaltem Wasser Wasserstoff und einen stark riechenden Kohlenwasserstoff, zerfällt an feuchter Luft zu einem Pulver, welches je nach dem Kohlenstoffgehalte des Metalls mehr oder minder schwärzlich grau resp. fast farblos erscheint. Nach dem Umschmelzen mit Thorerde ist das Metall luftbeständiger. (Vgl. die vorangehende Abhandlung von Moissan.) Gabriel.

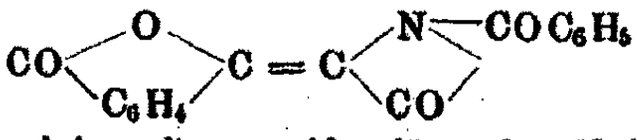
Ueber die Herstellung eines von niedrigeren Oxyden des Phosphors freien Phosphorsäureanhydrids, von W. A. Shenstone und C. R. Beck (*Journ. chem. Soc.* 1893, I, 475—478). Während Threlfall (*Phil. Mag.* Januar 1893) das Phosphorsäureanhydrid zum Zweck der Reinigung in einem Strom von Sauerstoff über platinirtes Porcellan oder platinirten Asbest destillirt, haben die Verf. an Stelle der beiden letzteren Mittel mit Vortheil Platinschwamm benutzt. Die Destillation wird aus einem Rohr im Verbrennungsofen ausgeführt, in einer im Original durch eine Skizze näher erläuterten Weise.

Schotten.

Organische Chemie.

Ueber die Condensation von Hippursäure mit Phtalsäureanhydrid und mit Benzaldehyd, von E. Erlenmeyer jun. (*Lieb. Ann.* 275, 1—8). Wird je 1 Mol. Phtalsäureanhydrid, Hippursäure und Natriumacetat mit 3 Mol. Essigsäureanhydrid ½ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, so erhält man nach der Gleichung

$$C_8H_4O_3 + C_9H_9NO_3 - 2H_2O = C_{17}H_9NO_4$$

ein Lactimid,  , welches aus heissem Nitrobenzol in gelben, seidenglänzenden Nadeln anschiesst, sich bei 240° zu bräunen und erweichen beginnt, aber erst bei viel höherer Temperatur sich völlig zersetzt. — Wendet man statt des Phtalsäureanhydrides Benzaldehyd an, so entsteht Benzoylamidozimmtsäurelactimid, $C_6H_5CH:C<^{CO}_{N.COC_6H_5}$, welches aus Benzol in gelblichen Nadeln vom Schmp. 165—166° krystallisirt.

Gabriel.

Ueber Benzoylamidozimmtsäure und deren Aethylester, von E. Erlenmeyer jun. (*Lieb. Ann.* 275, 8—13). Zur Darstellung der genannten Säure $C_6H_5.CH:C(CO_2H)NHCOC_6H_5$ kann man ihr Lactimid (s. vorangeh. Ref.) entweder mit Mineralsäuren oder zweckmässiger mit wässrigen Alkalien behandeln; die Säure krystallisirt aus Alkohol in Prismen und schmilzt je nach ihrem Reinheitsgrade zwischen 210—228°; beim Schmelzen liefert sie neben dem Lactimid auch Phenäthylaldehyd und Kohlensäure. Den Benzoylamidozimmtsäureester, $C_6H_5CH:C(CO_2C_2H_5)NHCOC_6H_5$ (Na-

deln vom Schmp. 149°), kann man entweder aus dem Lactimid, Alkohol und Schwefelsäure bei 100° oder aus Benzaldehyd und Hippurester durch Condensation mit Natrium und Natriumalkoholat bereiten.

Gabriel.

Ueber Benzoylamidophenylpropionsäure (Benzylhippursäure) und ihre Spaltung in Phenylalanin und Benzoësäure, von E. Erlenmeyer (*Lieb. Ann.* 275, 13—20). α-Benzoylamidophenylpropionsäure, $C_6H_5CH_2.CH.(CO_2H)NHCOC_6H_5$ (aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 182—183°) wird aus der Benzoylamidozimmtsäure (s. vorangeh. Ref.) durch Reduction mit wenig mehr als der berechneten Menge 2procentigen Natriumamalgams bereitet; die reducirte Säure ist gegen Natronlauge viel beständiger, als die nicht reducirte Säure und wird durch Salzsäure bei 150° in 15 Stunden gespalten in Benzoësäure und Phenylalanin, während bei der Spaltung der Benzoylamidozimmtsäure das Benzoyl am Stickstoff haften bleibt, d. h. Benzamid neben α-Hydroxyzimmtsäure resp. Phenylbrenztraubensäure entsteht.

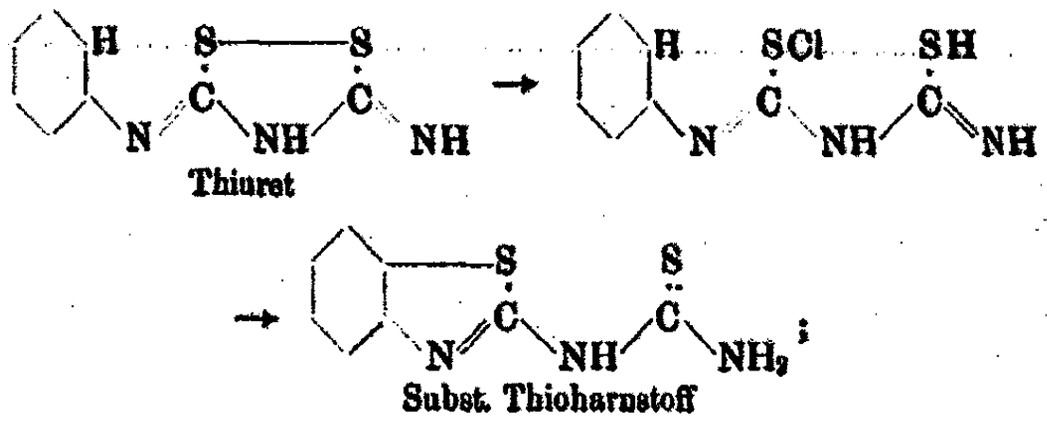
Gabriel.

Ueber Phenyldithiobiuret, von E. Fromm (*Lieb. Ann.* 275, 20—49). Das wichtigste Ergebniss der vorliegenden Untersuchung, die Bildung des α-Phenyldithiodi-c-methylketurets, $C_{11}H_{13}N_3S_2$ aus Aceton und Phenyldithiobiuret und seine Umsetzungen, ist bereits vom Verf. in *diesen Berichten* 25, 1277 mitgetheilt worden. Nachzutragen ist Folgendes:

α-Phenyl-c-phenyldithioalduret, $\begin{matrix} HS(NC_6H_5).C.N—C.SH \\ C_6H_5.CH.N \end{matrix}$,

wird analog dem genannten Keturet aus Benzaldehyd und α-Phenyldithiobiuret durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas gewonnen, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 227° und liefert ein Dibenzylproduct, $C_{29}H_{25}N_3S_2$, in Nadeln vom Schmp. 112°. — Durch Oxydation des Phenyldithiobiurets, $C_8H_9N_3S_2$, mit alkoholischer Jodlösung, oder Eisenchlorid und Salzsäure oder ammoniakalischer Ferricyankalium- oder salzsaurer Wasserstoffsuperoxydlösung entsteht Thiuret, $C_8H_7N_3S_2$, welches leicht Krystallwasser resp. -alkohol enthält, die Salze $R.HJ + C_2H_5OH$ (Schmp. 104° u. Zerf.), $RHJ + CH_3OH$ (Schmp. 110°), $RHCl + C_2H_6O$ (Schmp. 214°) etc. liefert. Das Thiuret wird 1) durch Zink und Salzsäure zu Phenyldithiobiuret reducirt, 2) durch Salzsäure bei 165° in H_2S, S, CO_2 und A. W. Hofmann's Amid des Methenylamidophenylmercaptans, $C_6H_4\langle{}^{S}_{N}\rangle C.NH_2$ vom Schmp. 132° (H. 129°) gespalten und 3) durch Destilliren mit verdünntem Alkali grösstentheils in Phenyldithiobiuret zurückverwandelt auf Kosten eines geringen Antheils von Thiuret, welcher dabei völlig in NH_3, $NH_2C_6H_5$ etc. zerlegt wird.

Die Entstehung des Hofmann'schen Amids aus dem Thiuret lässt sich unter Annahme einer intermediären Anlagerung von HCl, wie folgt, versinnlichen:



letzterer wird durch Säure weiter in das betr. Amid, CO_2, NH_3, H_2S zerfallen. Gabriel.

Ueber die Condensation von Desoxybenzoïn mit Aldehyden und Ketonen, von F. Klingemann (*Lieb. Ann.* 275, 50—83). I. Condensation von Desoxybenzoïn mit Benzaldehyd; siehe *diese Berichte* 26, 818. Zu dem loc. cit. bereits Mitgetheilten sei Folgendes nachgetragen: Das Benzamaron hat das Molekül $C_{35}H_{28}O_2$ (nicht $C_{70}H_{56}O_4$, Zinin); es entsteht aus 2 Mol. Desoxybenzoïn + 1 Mol. Benzaldehyd — 1 H_2O; analog wird aus *m*-Nitrobenzaldehyd das *m*-Nitrobenzamaron, $C_{35}H_{27}NO_4$, vom Schmp. 222° erhalten. — Aethyldesoxybenzoïn condensirt sich nicht in analoger Weise mit Benzaldehyd, folglich ist die CH_2-Gruppe an der Reaction betheiligt. — Ueber die Destillation des Benzamarons vgl. loc. cit.; die hierbei u. A. entstehenden beiden Isomeren $C_{21}H_{16}O$ geben mit Natriumäthylat (nicht -methylat) nach der Gleichung: $C_{21}H_{16}O + C_2H_6O + NaOH = H_2 + C_{23}H_{21}NaO_3$ amarsaures Natrium. — Die Spaltung des Benzamarons durch Natrium-*i*-butylat verläuft analog derjenigen durch Natriumäthylat (loc. cit.): man erhält Dimethylamarsäure, $C_{25}H_{26}O_3$, vom Schmp. 182°. — Amarsäureanhydrid und alkoholisches Ammoniak reagiren nach folgenden Gleichungen: 1. $C_{23}H_{20}O_2 + NH_3 = C_{23}H_{23}O_2N$, d. i. das Amid der Amarsäure, Schmp. 145—152°; 2. $C_{23}H_{20}O_2 + 2H_2O = C_{23}H_{24}O_4$, d. i. krystall(?)wasserhaltige Amarsäure vom Schmp. 127—135°, (Silbersalz: $C_{23}H_{23}O_4Ag$); 3. $C_{23}H_{20}O_2 + NH_3 + H_2O = C_{23}H_{25}NO_3$ vom Schmp. 124°, d. i. anscheinend das Amid der Säure $C_{23}H_{24}O_4$. — Die Spaltung des Amarsäureanhydrids durch Säuren ist noch recht unklar: mit Salpetersäure in Eisessig oder mit alkoholischer Salzsäure erhält man u. A. eine Verbindung $C_{21}H_{18}O_2$, welche durch alkoholisches Kali zu einem löslichen Salz verseift wird, aus dieser Lösung durch Säure unverändert wieder ausfällt und in mehreren chemisch und krystallographisch verschiedenen Formen auftritt; ihre

Oxydation ergab kein Resultat. — Durch Oxydation der Amarsäure mit Chromsäure oder Chamäleon erhält man α- und β-Dehydroamarsäure, $C_{23}H_{20}O_3$; die α-Säure (Schmp. 173°) verwandelt sich beim Schmelzen in die β-Säure (Schmp. 238°); beide geben im Vacuum destillirt ein Anhydrid, $C_{23}H_{18}O_2$ (Schmp. 129—130°), welches durch alkoholisches Kali in die β-Säure und durch Ammoniak in das unzersetzt destillirbare Amid, $C_{23}H_{23}O_2N$ (Schmp. 232°), übergeht. Durch Kalischmelze werden beide Dehydroamarsäuren glatt gemäss der Gleichung $C_{23}H_{20}O_3 + H_2O = C_{16}H_{16}O_2$ (Pyroamarsäure) + $C_7H_6O_2$ (Benzoësäure) gespalten, geben also — abgesehen von Wasserstoff — dieselben Producte, welche die Kalischmelze der Amarsäure liefert.

II. Die Condensation von Desoxybenzoïn mit Acetophenon vollzieht sich in alkoholischem Kali unter Luftzutritt gemäss der Gleichung $C_8H_8O + 2C_{14}H_{12}O + O_2 = 2H_2O + C_{36}H_{28}O_3$; das Product krystallisirt aus Alkohol und Essigester in Nadeln vom Schmp. 198°.

III. Desoxybenzoïn und Furfurol geben, durch Natriumäthylatlösung condensirt, u. A. kleine Mengen einer Verbindung $C_{33}H_{26}O_3$ in Nadeln vom Schmp. 196°. Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss der Diphenylessigsäure, von F. Klingemann (*Lieb. Ann.* 275, 83—89). Das Chlorid wird aus der genannten Säure in Chloroformlösung bereitet; daraus liess sich das Anilid (Schmp. 180°), das Phenylhydrazid (Schmp. 168°) und das Amid gewinnen. Aus dem Amid stellte Verf. das Nitril dar und führte es durch Jodäthyl und Natriumäthylat in Aethyldiphenylacetonitril [1]), $C_{16}H_{15}N$ (Sdp. 183° bei 13 mm), über, welches sich zu Aethyldiphenylessigsäure, $C_{16}H_{16}O_2$ (Schmp. 173—174°), verseifen liess. Letztere ist also gegen Vermuthung von der Pyroamarsäure (vgl. vorang. Ref.) vom Schmp. 95—96° verschieden. — Aus Diphenylacetylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid entstand nur spurenweise das gewünschte Phenyldesoxybenzoïn, $(C_6H_5)_2CH.CO.C_6H_5$ (Schmp. 125—128°), ferner ein Kohlenwasserstoff, $C_{38}H_{30}$ (Schmp. 168°) und als Hauptproduct Triphenylmethan. Gabriel.

Ueber eine in der Natur vorkommende stickstoffhaltige Säure, von F. Klingemann (*Lieb. Ann.* 275, 89—91). Stahlschmidt's Polyporsäure $(C_9H_7O_2)n$, welche violette Salze liefert, stammt vermuthlich aus Polyporus igniaria und ist wahrscheinlich kein normales, sondern ein pathologisches Ausscheidungsproduct. Dieser Pilz enthält nämlich stets eine organische Säure, die zwar von

[1]) Diese Aethylirung ist dem Verf. nur einmal geglückt, vgl. F. Zinsser, *diese Berichte* 24, 3556, nach welchem die Einführung eines fetten Alkyls in Diphenylacetonitril nicht gelingt.

der Polyporsäure verschieden, aber vielleicht in diese durch irgend welche Einflüsse überführbar ist. Verf. hat jene organische Säure, welche sich in Alkali mit tiefbrauner Farbe löst und durch Säuren als schlammige, kohleähnliche Masse gefällt wird, analysirt und darin 55.74 — 56.13 pCt. C, 5.13 — 5.25 pCt. H und 5.46 pCt. N (= $C_{36}H_{39}N_3O_{16}$? $C_{38}H_{39}N_3O_{16}$?) gefunden. Gabriel.

Zur Kenntniss der Terpene und ätherischen Oele, von O. Wallach, 23. Abhdl.[1]) (*Lieb. Ann.* 275, 103—133).

I. **Verhalten des krystallisirten Terpineols, $C_{10}H_{17}.OH$,** (mitbearbeitet von Fr. Kerkhoff). Terpineol (Schmp. 35°) liefert 1) beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat auf 180—190° als Hauptproduct Dipenten; 2) beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure: Terpinen, Cineol, Dipenten, Terpinolen; 3) beim Kochen mit 20procentiger Phosphorsäure: Terpinen, Cineol, Terpinolen und einen ein festes Bromid liefernden Kohlenwasserstoff; 4) beim Kochen mit Oxalsäurelösung entstehen Terpinen, Cineol und Terpinolen, und zwar erhält man die besten Ausbeuten an letzterem, wenn 20 g Terpineol mit 40 g Oxalsäure und 80 g Wasser ½ Stunde erhitzt werden; kocht man länger, so nimmt die Terpinenmenge auf Kosten des Terpinolens zu. — Hieraus folgt, dass die früheren Angaben über das flüssige Terpineol (*diese Berichte* 18, Ref 618) auch für das krystallisirte völlig zutreffen.

II. **Ueber Derivate des Carvols** (mitbearbeitet von H. Kruse und Fr. Kerkhoff). Das durch Reduction von + resp. — Carvol erhältliche Dihydrocarveol, $C_{10}H_{18}O$, siedet bei 112° [14 mm) resp. 224—225° [760 mm], hat $d_{90°} = 0.927$ und $n_D = 1.48168$; sowohl das aus + wie das aus — Dihydrocarveol und Carbanil bereitete Urethan, $C_{10}H_{17}O.CO.NHC_6H_5$, schmilzt bei 87°; eine Combination gleicher Mengen beider schmilzt dagegen erst bei 93°. — In seinem Gesammtcharakter ist Dihydrocarveol dem Terpineol sehr ähnlich, und so gelang es denn auch, aus letzterem durch Wasserabspaltung ein Terpen zu erhalten: damit ist die bisher noch fehlende directe und glatte Ueberführung von Carvol in ein Terpen gelungen. Durch Kochen von Dihydrocarveol mit verdünnter Schwefelsäure entsteht nämlich Terpinen. Durch Oxydation des Dihydrocarveols mit Chromsäure (in Eisessig) entsteht Dihydrocarvon, $C_{10}H_{16}O$, vom Sdp. 221 — 222°, $d_{19°} = 0.928$; $n_D = 1.47174$, welches, je nachdem es aus + oder — Dihydrocarveol bereitet ist, umgekehrt, also links resp. rechts dreht; es giebt eine krystallisirte Natriumbisulfitverbindung und liefert ein + resp. — Dihydrocarvoxim vom Schmp. 88—89° (während das inactive, ± Product bei 115—116° schmilzt). — Carvoxim (s. Darst. i. Orig.) wird in Alkohol durch Natrium redu-

[1]) 22 Abhdlg. vgl. diese Berichte 25, Ref. 861.

cirt nicht zu $C_{10}H_{15}NH_2$ (Goldschmidt, *diese Berichte* 20, 486), sondern zu Dihydrocarvylamin, $C_{10}H_{17}NH_2$, welches chemisch identisch ist mit der aus Carvol und Ammoniumformiat erhältlichen Base (vgl. *diese Berichte* 24, 3984). Aus dem Hydrocarvylamin, $C_{10}H_{17}NH_2$, entsteht auf verschiedenen Wegen, am besten durch Erhitzen ihres Chlorhydrates, ein Terpen, $C_{10}H_{16}$ (Terpinen), welchem Cymol, $C_{10}H_{14}$, beigemischt ist. — Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf eine Lösung von Dihydrocarvylaminchlorhydrat wurde die Bildung von Dipenten (inactives Limonen) beobachtet, so dass also die Rückverwandlung des Carvols in ein Limonen vollzogen ist; daneben wurde Dihydrocarveol (-nitrit) beobachtet. — Aus dem Vorangehenden ist zu schliessen, dass Terpineol und Dihydrocarveol sehr ähnlich constituirt sind und sich anscheinend nur durch die Stellung des Hydroxyls von einander unterscheiden; beide können in H_2O und z. Th. dieselben Kohlenwasserstoffe (Terpinen, Dipenten) sich spalten; Terpineol ist ein tertiärer, Dihydrocarveol ein secundärer Alkohol; Dihydrocarveol und Dihydrocarvylamin sind correspondirende, analog gebaute Körper. Gabriel.

Ueber die beiden isomeren Benzylderivate des Nitroso-β-benzylhydroxylamins, von R. Lindner (*Lieb. Ann.* 275, 133 bis 144). Gegen die Erwartung ist das Nitroso-α-dibenzylhydroxylamin (Nadeln vom Schmp. 73—74°), welches aus α-Dibenzylhydroxylamin nach der Gleichung

$$C_7H_7.NH.OC_7H_7 + HNO_2 = H_2O + C_7H_7N(NO)OC_7H_7,$$

hervorgeht, nicht identisch mit dem Benzylester des Nitroso-β-benzylhydroxylamins (Blättchen vom Schmp. 58—59°), welches aus Nitroso-β-Hydroxylaminnatrium gemäss der Gleichung

$$C_7H_7N(NO)ONa + C_7H_7Cl = NaCl + C_7H_7N(NO)OC_7H_7$$

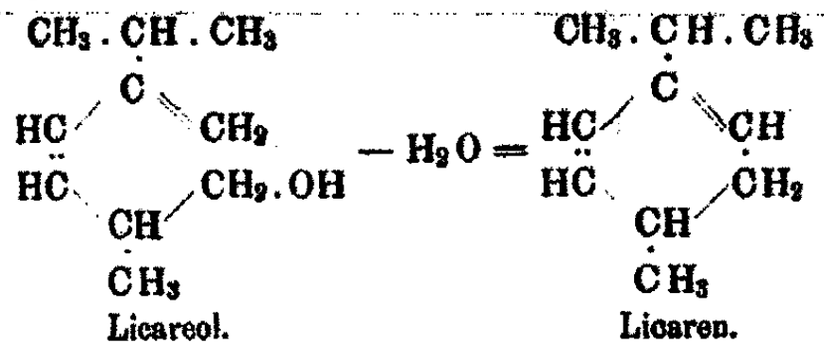
sich bildet. (Vgl. *diese Berichte* 24, Ref. 449). Beide Isomeren besitzen nachweislich das gleiche Moleculargewicht, zeigen die Liebermann'sche Nitrosoreaction und sind unlöslich in Alkali; sie unterscheiden sich zwar durch sehr ungleiche Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, Alkalien und Reductionsmittel und zwar sind die Blättchen (Schmp. 58—59°) weitaus angreifbarer als die Nadeln (Schmp. 73 bis 74°), doch geben beide, wenn Reaction eintritt, dieselben Producte. — Für die Beurtheilung der Constitution dieser Isomeren ist von Bedeutung, dass bei der Benzylirung des Nitroso-β-hydroxylamins neben den Blättchen vom Schmp. 59° auch in geringer Menge die bei 74° schmelzenden Nadeln neben Oel auftreten; letztere bilden ursprünglich wohl gar das Hauptproduct, werden aber beim Erwärmen ihrer alkoholischen Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat schnell in ölige Verbindungen verwandelt, während die Blättchen beständig

sind. Demnach dürfte das Nitroso-β-benzylhydroxylamin ein wahres Nitrosamin sein und als normales Product der Benzylirung das Nitrosamin des α-Dibenzylhydroxylamins liefern. Die Blättchen dagegen dürften die Constitution

$$C_7H_7.\underset{\underset{O}{\vee}}{N}.N.OC_7H_7 \quad \text{oder} \quad C_7H_7.\underset{\underset{O}{\ddot{}}}{N}:N.OC_7H_7$$

besitzen; für diese Auffassung ist maassgebend, dass 1) ein C_7H_7 an Sauerstoff, ein zweites C_7H_7 an ein mit Sauerstoff beladenes N gebunden ist, dass 2) ein N bei energischen Eingriffen in Form von Stickstoffoxyden austritt und dass 3) OH und NH wahrscheinlich nicht vorhanden sind. Gabriel.

Ueber die Constitution des Licareols, von Ch. Barbier (*Compt. rend.* 116, 1062—1065). Verf. stellt auf Grund seiner Untersuchungen (*diese Berichte* 26, Ref. 10) folgende Formeln auf:



(Vergl. das folgende Referat). Gabriel.

Ueber Licarhodol aus Licareol, von Ch. Barbier (*Compt. rend.* 116, 1200—1202). Lässt man Essigsäureanhydrid auf Licareol bei 150° im geschlossenen Gefäss einwirken, so entsteht neben activem Licaren eine reichliche Menge eines Esters $C_9H_{15}CH_2.O.C_2H_3O$, welcher stark nach Angelica riecht, bei 135° (21.5 mm) kocht, $d_{0°} = 0.9298$ und $n_r = 1.4594$, $n_b = 1.4734$ bei 19.5° zeigt; er dreht schwach links und wird durch alkoholisches Kali zu einem neuen Alkohol, Licarhodol, $C_{10}H_{18}O$, verseift. Letzterer löst sich nicht in Wasser, riecht stark nach Rosen, siedet bei 122° (19 mm), hat $d_{0°} = 0.8952$, zeigt $n_r = 1.4740$ und $n_b = 1.4893$ bei 15.3° und dreht links (— 1° 14' in 0.2 m Schicht bei 20.4°). Das Licarhodol wird 1. durch Oxydation in einen Aldehyd, $C_{10}H_{16}O_2$, verwandelt, der in seinen Eigenschaften mit dem aus Licareol erhaltenen Aldehyd übereinstimmt, und wird 2. durch Salzsäure in Licarendichlorhydrat, $C_{10}H_{18}Cl_2$, übergeführt. Verf. nimmt an, dass Licareol und Licarhodol zu den Stereoisomeren der allgemeinen Formel CHX : CHY gehören. (Vgl. die Constitutionsformel des Licareols im vorangehenden Referat; siehe auch das folgende Referat). Gabriel.

Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Linalol; Umwandlung desselben in Geraniol, von G. Bouchardat (*Compt. rend.*

116, 1253—1255). Linalol (aus Lavendelöl), welches alle Eigenschaften des Licareols (aus Licari Kanali) zeigt, wird durch Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur in den zugehörigen, d. h. wieder zu Linalol verseifbaren Ester, dagegen bei 100—120° in ein neues Acetat verwandelt, welches bei 120—125° (25 mm) kocht, in Folge geringen Camphergehalts schwach rechts dreht, rosenähnlich riecht, die Dichte 0.9377—0.9467 bei 0° zeigt und durch alkoholisches Kali verseift wird zu einer Verbindung $C_{10}H_{18}O$ (Sdp. 226—231°, $d_{0°}$ = 0.9061). Letztere hat sich identisch erwiesen mit dem Geraniol. (Ueber analoge Versuche mit Licareol, welche zu dem nämlichen Ergebniss geführt haben, vergl. das vorangehende Referat.) Gabriel.

Ueber die Synthesen mit Chloraluminium, von P. Genvresse (*Compt. rend.* 116, 1065—1067). Verf. hatte früher (*Bull. soc. chim.* [3] 9) beobachtet, dass aus Brompropyl, Toluol und Chloraluminium 2 *n*-Propyltoluole und 2 *i*-Propyltoluole entstehen. Er zeigt jetzt, dass unter analogen Bedingungen auch aus Benzol gleichzeitig *n*- und *i*-Propylbenzol sich bilden. Die Bildung des *n*-Propylbenzols wird wahrscheinlich durch Anwendung von relativ wenig Chloraluminium begünstigt, da sich alsdann die Umwandlung in *i*-Propylchlorid weniger schnell vollzieht. Gabriel.

Ueber ein flüssiges Isomeres des Hydrocamphens, von L. Bouveault (*Compt. rend.* 116, 1067—1070). Beim Sättigen von Terpentinöl mit Chlorwasserstoff erhält man neben künstlichem Campher flüssige Producte, in welchen nach Armstrong, Tilden und Flawitzky ein Gemisch von künstlichem Campher und Terpendihydrochlorid, nach Berthelot, Riban und Barbier ein Gemisch von künstlichem Campher mit flüssigem Terpenmono- und dichlorhydrat vorliegt. Verf. hat diese Flüssigkeit mit Natrium gekocht und aus dem so erhaltenen Producte durch wiederholtes Fractioniren schliesslich ein Gemisch (Sdp. 148—151°) von $C_{10}H_{18}$ und $C_{10}H_{16}$ gewonnen, welches nach Behandlung mit Brom und darauf folgender Destillation den Körper $C_{10}H_{18}$ (»Hydropinen«) als farblose, nach Orangen riechende Flüssigkeit vom Sdp. 148—149° ergab. Gabriel.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Niaouli-Oels, von G. Bertrand (*Compt. rend.* 116, 1070—1073). Das genannte Oel, aus Melaleuca viridiflora, einer Myrtacee, welche in Neucaledonien häufig vorkommt, enthält im Wesentlichen neben einem rechtsdrehenden Terebenten $C_{10}H_{16}$ drei Körper: Eucalyptol, einen Kohlenwasserstoff vom Sdp. 175° (wahrscheinlich Citren) und ein Terpilenol. Somit hat das Oel genau die Zusammensetzung von List's Terpinol, welches beim Erhitzen des Terpins, $C_{10}H_{16}2H_2O$, mit angesäuertem Wasser entsteht (vgl. *diese Berichte* 21, Ref. 238). Gabriel.

Ueber die substituirten Aepfelsäuren, von Ph. A. Guye (*Compt. rend.* 116, 1133 — 1136). Im Hinblick auf die Notiz von Colson (*diese Berichte* 26, 371) theilt Verf. mit, dass er schon im März (*Arch. Sc. phys. nat.* [3] 29, 430; *Chem. Ztg.* 1893, 436) die Beobachtung von Acetyl-, Propionyl- und Butyryläpfelsäure resp. deren Anhydride, welche sämmtlich gleich der Aepfelsäure links drehen, gemacht hat. Acetyläpfelsäureanhydrid, $C_6H_6O_5$ hat $[\alpha] = -26^0$ (in Chloroform), schmilzt bei 58° (53—54° nach Anschütz) und verwandelt sich schon durch die Luftfeuchtigkeit in die zugehörige Säure $C_6H_8O_6$, welche, langsam erhitzt, bei 120 — 125° erweicht, bei 130—131° schmilzt und $[\alpha]_D = -21$ bis -25.8^0 in Aceton resp. — 10.4 bis 10.7° in Wasser zeigt. Propionyläpfelsäureanhydrid, $C_7H_8O_5$ schmilzt bei 88—89° und hat $[\alpha]_D = -22.1$ bis — 20.4° in Chloroform; die zugehörige Säure zerfällt gegen 130° in Propion- und Maleïnsäure. Gabriel.

Wirkung des Chlorzinks auf Chlorcampher. Beziehung zwischen Campher und Carvacrol, von A. Étard (*Compt. rend.* 116, 1136 — 1139). Wenn man Chlorcampher mit 10 pCt. Chlorzink destillirt, so erhält man bis zu 65 pCt. der nach folgender Gleichung berechneten Ausbeute an Carvacrol:

$$\begin{matrix} CHCl . C(CH_3) . CH \\ CH_2 \quad . C(C_3H_7) . CH \end{matrix} > O = HCl + \begin{matrix} CH . C(CH_3) . CH \\ CH . C(C_3H_7) . CH \end{matrix} > O.$$

Ein Theil des Chlorcamphers zerfällt unter Bildung von Kohlenoxyd und einem Kohlenwasserstoff C_9H_{16} vom Sdp. 137°, $d_{15^0} = 0.795$ und $n_D = 1.434$, welcher identisch ist mit Campholen. Gabriel.

Ueber eine Anzahl metallorganischer, aromatischer Körper, von G. Perrier (*Compt. rend.* 116, 1140 — 1143). Verf. zeigt, dass ähnlich den Ketonen (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 724 — 725) auch Ester, Oxyketone und Phenole Verbindungen mit Chloraluminium eingehen. So erhält man durch Erwärmen in Schwefelkohlenstofflösung mit Chloraluminium aus Phenylbenzoat farblose Krystalle von $(C_6H_5CO_2C_6H_5)_2Al_2Cl_6$, aus *m*-Phenylendibenzoat die Verbindung $([C_6H_5CO_2]_2C_6H_4)_2Al_2Cl_6$, aus β-Naphtol und Benzoylchlorid Kryställchen von $(C_6H_5CO . C_{10}H_6OH)_2Al_2Cl_6$, welche durch Wasser unter Abscheidung eines Oxynaphtylphenylketons vom Schmp. 141° zerlegt werden, und ferner aus Phenol oder Thymol oder β-Naphtol krystallisirte Verbindungen mit Chloraluminium. Aus allen diesen Aluminiumchloridverbindungen wird durch Wasser das Metallchlorid wieder abgeschieden. Gabriel.

Inulase und indirecte alkoholische Gährung des Inulins, von Em. Bourquelot (*Compt. rend.* 116, 1143 — 1145). Das Inulin aus Dahlien, Artischocken, Topinambur etc. wird nach Green (1888) durch ein lösliches Ferment (Inulase) in Levulose verwandelt, ähn-

lich wie die Stärke durch Amylase (Diastase) in Glucose übergeht. Verf. hat nun im Anschluss an seine Beobachtungen über Trehalase (*diese Berichte* 26, Ref. 384) gefunden, dass in den Culturen von Aspergillus niger gleichfalls ein Ferment enthalten ist, welches die Umwandlung des Inulins in Levulose bewerkstelligt und anscheinend identisch mit Inulase ist, obgleich ein sicherer Unterschied von der Maltase bis jetzt nicht constatirt werden konnte. Bemerkenswerth ist, dass Inulin nicht durch Bierhefe allein, wohl aber bei gleichzeitiger Anwesenheit von Inulase zu Alkohol vergährt. Gabriel.

Einwirkung des Natriumsulfits auf Amidophenolsalze. Neue Darstellungsweise der Amidophenole aus ihren Salzen, von Aug. Lumière und A. Seyewetz (*Compt. rend.* 116, 1202—1205). Da sich die Amidophenole, wenn man sie aus ihren Salzen mit fixem oder kohlensaurem Alkali abscheidet, leicht oxydiren, so benutzen die Verf. zur Abscheidung neutrales Natriumsulfit, $Na_2SO_3.7$, welches schwach basische Eigenschaften besitzt und durch sein Reductionsvermögen die Basen vor Oxydation schützt. Auf diese Weise hat er aus den entsprechenden Chlorhydraten *p*-Amidophenol (Schmp. 184°) und 1.2.4-Diamidophenol isolirt; letzteres fällt nur bei Anwendung gesättigter Natriumsulfitlösung aus, bildet weisse Blättchen vom Schmp. 78—80° (unter Zerfall), färbt sich an der Luft schnell braunschwarz, bleibt aber in einer Atmosphäre von Schwefligsäure farblos und löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln. — Aus salzsaurem 1.2.4.6-Triamidophenol fällt auf Zusatz von gesättigter Natriumsulfitlösung das schwer lösliche Sulfit, $OH.C_6H_2(NH_2)_3, H_2SO_3$ in weissen Blättchen vom Schmp. 120—121°. Gabriel.

Zur Kenntniss der Xanthinkörper, von P. Balke (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 537—567). Bei der Einwirkung Fehling'scher Lösung auf eine alkalische Guaninlösung, welche salzsaures Hydroxylamin als Reductionsmittel enthält, bildet sich die milchweisse Verbindung $C_5H_5N_5O.Cu_2O$, welche sich an der Luft unter Grünfärbung zu $C_5H_5N_5O.CuO + CuO$ oxydirt. Ein Theil des Kupferoxyds geht dabei in Lösung. Wie das Guanin verhalten sich der Kupferlösung gegenüber auch Xanthin, Heteroxanthin, Paraxanthin, Carnin, Adenin, Hypoxanthin und Harnsäure, während Theobromin und Caffeïn nicht gefällt werden. Die Titration der genannten Xanthinkörper mit dem Auftreten von gelbrothem oder gelbem Kupferoxydulhydrat als Indicator liefert, in nicht allzu verdünnten Lösungen ausgeführt, ziemlich richtige Resultate. Zur Fällung der Xanthinkörper aus Extracten eignet sich die Fehling'sche Lösung besser als die ammoniakalische Silberlösung. — Das Xanthin, dessen leicht lösliches Dinatriumsalz bekannt ist, liefert bei der Behandlung mit wenig Natronlauge ein in Wasser weniger leicht lösliches, in Nadeln krystallisirendes Mononatriumsalz, $C_5H_3N_4O_2Na + H_2O$. Beim Um-

krystallisiren aus Wasser wird es allmählich dissociirt. — Das Protamin, welches wie die Xanthinkörper durch Fehling'sche Lösung gefällt wird, zeigt die Biuretreaction. — Im menschlichen Harn wurde bei der Darstellung der Xanthinkörper neben dem Hypoxanthin (Sarkin) ein neuer Xanthinkörper aufgefunden, das Episarkin, wahrscheinlich $C_4H_6N_3O$; es löst sich nur schwer in heissem und fast gar nicht in kaltem Wasser (1 : 13000), in Salzsäure leicht; das Chlorhydrat krystallisirt in Nadeln. Sättigt man die nur schwach ammoniakalische Lösung des Gemenges von Hypoxanthin und Episarkin mit Kohlensäure, so scheidet sich das Episarkin in oft 1 cm langen Nadeln aus. Ausser mit dem Hypoxanthin hat das Episarkin manche Aehnlichkeit mit dem Adenin. Was die Menge des im Harn enthaltenen Episarkins betrifft, so wurden aus 1600 Litern 0.4 g gewonnen; indessen dürften wegen der verhältnissmässig leichten Löslichkeit der Silberverbindung in Ammoniak nicht unbeträchtliche Mengen der Isolirung entgangen sein. Schotten.

Die Constitution des Morphins, von G. N. Vis (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 584—591). Nach der Auffassung des Verf. ist das Morphin kein Phenanthrenderivat, wie Knorr (*diese Berichte* 22, 1113) annimmt, sondern, wie das Narcotin und Papaverin, ein Phenylisochinolylmethanderivat; das Morphin enthält einen Atomcomplex, der sich bei gewissen Reactionen zum Phenanthrenkern schliessen kann. Die Begründung siehe im Original. Schotten.

Weiteres zur Kenntniss des Benzolazocyanessigäthers, von F. Krückeberg (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 591—592). Verf. bestätigt die die Schmelzpunkte der beiden Modificationen des Aethers betreffenden Angaben von Haller und Brancovici (Ref. 314). Während das Benzoylderivat des Aethers unter der Einwirkung der Kalilauge in Benzoësäure und das Kaliumsalz des Aethers gespalten wird, wird das Aethylderivat zu Aethylbenzolazocyanessigsäure, Schmp. 147°, verseift. Wie das Benzoylderivat verhält sich gegen Kalilauge auch das Carboxäthylderivat. Gleich dem Benzolazocyanessigäther tritt auch der *o*-Toluolazocyanessigäther als *α*- (Schmp. 85°) und *β*-Verbindung (Schmp. 133°) auf; ferner auch der *p*-Toluolazocyanessigäther als *α*- (Schmp. 118°) und *β*-Verbindung (Schmp. 74°). Die Bearbeitung des Gegenstandes wird vom Verf. fortgesetzt (vergl. Ref. 192). Schotten.

Ueber Isaconitin (Napellin), $C_{33}H_{45}NO_{12}$, von W. Dunstan und E. F. Harrison (*Journ. chem. Soc.* 1893, I, 443—452). Das Napellin (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 673) wird jetzt, nachdem das Aconitin aus der ammoniakalischen Lösung mit Aether extrahirt ist, mit Chloroform herausgenommen und die salzsaure Lösung des Abdampfrückstandes nach Neutralisiren mit Ammoniak bis zum Kry-

stallisiren des Chlorhydrats, Schmp. 268°, eingedampft. Dabei bleiben die Hydrochloride des Homonapellins und geringer Mengen von Aconitin in den Mutterlaugen. Napellin oder Isoaconitin ist nur im amorphen Zustand erhalten worden; in diesem schmilzt es bei etwa 125°. Isaconitin löst sich mässig leicht in Wasser; die wässrige Lösung hat den bitteren, aber nicht den brennend-kratzenden Geschmack des Aconitins; sie reagirt alkalisch auf Lacmus. Die alkoholische Lösung der Base ist rechtsdrehend, $(\alpha)_D = +4.48$, die wässrige Lösung des Chlor- und Bromhydrats linksdrehend, $(\alpha)_D = -28.74°$, bezw. $-30.47°$. Mit Goldchlorid scheint das Isaconitin ein Aurochloroderivat zu bilden. Isaconitin zerfällt bei der Hydrolyse wie Aconitin in Benzoësäure und Aconin, $C_{26}H_{41}NO_{11}$. In der Giftigkeit steht das Isaconitin hinter dem Aconitin weit zurück.

Schotten.

Ueber die Zusammensetzung einiger im Handel vorkommender Sorten von Aconitin, von W. Dunstan und F. Carr (*Journ. chem. Soc.* 1893, I, 491—495). Es wurden siebenzehn verschiedene Sorten von Aconitin bezw. Aconitinsalz untersucht. Die sehr verschiedene physiologische Wirksamkeit erklärt sich aus dem wechselnden Gehalt an Aconitin einerseits und an amorphen Basen andererseits. Nachdem festgestellt worden ist, dass das amorphe Isaconitin wie das Aconitin in Aconin und Benzoësäure zerfällt, muss der Vorschlag Wright's, die Güte der Droge nach der Menge der abzuspaltenden Benzoësäure zu beurtheilen, verworfen werden.

Schotten.

Ueber die Einwirkung des Phosphoräureanhydrids auf fette Säuren, von St. Kipping (*Journ. chem. Soc.* 1893, I, 452—464). Die fetten Säuren der Formel $C_nH_{2n+1}.COOH$ zerfallen unter der Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids in Kohlensäure, Wasser und ein Keton $(C_nH_{2n+1})_2CO$. Das letztere tritt dabei in einer Menge von 30—50 pCt. auf, die Ausbeute wächst mit dem Moleculargewicht (vergl. auch *diese Berichte* 23, Ref. 502 und 24, Ref. 156). Aus dem bereits bekannten Caprylon, Schmp. 40.5°, ist das Caprylonoxim, Schmp. 20°, und das Dicaprylcarbinol, Schmp. 50°, dargestellt worden. Das bei 12° schmelzende Nonylon, $(C_9H_{17})_2CO$, liefert ein bei derselben Temperatur schmelzendes Nonylonoxim und das bei 61° schmelzende Dinonylcarbinol; Myriston, $(C_{13}H_{27})_2CO$, das Myristonoxim, Schmp. 48°, das Dimyristylcarbinol, Schmp. 81°, und das Dimyristylcarbinylacetat, Schmp. 45°. Aus Capronsäure wurde ein gegen 230° siedendes Keton mit nur 27 pCt. Ausbeute gewonnen; und ganz gering ist die Ausbeute an Ketonen bei der entsprechenden Behandlung der Isobuttersäure und der gechlorten Essigsäuren. Aus einem Gemisch von Heptylsäure und Palmitinsäure wurden mit Hülfe von Phosphorsäureanhydrid Oenan-

thon, Palmiton und Hexylpalmitylketon, $C_6H_{13}.CO.C_{15}H_{31}$, Schmp. 57°, erhalten. Dieses Keton lieferte nur ein Oxim, Schmp. 36°. Schotten.

Notiz über die Schmelzpunkte ähnlich constituirter Verbindungen, von St. Kipping (*Journ. chem. Soc.* 1893, I, 465—468), betrifft die eben besprochenen bezw. erwähnten Säuren, Ketone, Oxime und secundären Alkohole. Schotten.

Synthese von Oxazolen aus Benzoïn und Nitrilen, von F. Japp und T. S. Murray (*Journ. chem. Soc.* 1893, I, 469—474). Benzoïn verbindet sich mit Nitrilen, aber nicht mit den entsprechenden Säureamiden, unter der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu Oxazolen. Nach diesem Verfahren wurden dargestellt: aus Benzoïn und Blausäure α-β-Diphenyloxazol, $\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CN \end{matrix}\!\!>\!\!CH$, Sdp. 192—195° unter 15 mm Druck, Schmp. 44°; aus Benzoïn und Acetonitril α-β-Diphenyl-μ-äthyloxazol, Sdp. 214° unter 17 mm Druck, Schmp. 28°; aus Propionitril α-β-Diphenyl-μ-äthyloxazol, Schmp. 32°; aus Benzonitril Triphenyloxazol oder Benzilam, Schmp. 115°. Das Diphenylmethyloxazol konnte von alkoholischem Ammoniak bei 300° nur zu einem kleinen Theil in Diphenylmethylimidazol übergeführt werden. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Nitrosylchlorid und von Stickstoffperoxyd (N_2O_4) auf einige Glieder der Olefinreihe, von W. Tilden und J. J. Sudborough (*Journ. chem. Soc.* 1893, I, 479—484). Die Neigung der Olefine, sich mit Nitrosylchlorid zu verbinden, scheint von dem Moleculargewicht der Kohlenwasserstoffe und von dem Vorhandensein von Kohlenwasserstoffradicalen in der unmittelbaren Nachbarschaft des die NO-Gruppe aufnehmenden Kohlenstoffatoms abzuhängen. Während das Aethylen die NO-Gruppe überhaupt nicht annimmt, sondern nur Aethylenchlorid bildet, liefern die höheren Glieder mit steigender Leichtigkeit und steigender Ausbeute Nitrosochloride. Die Untersuchung über die Constitution der Nitrosochloride und über die Bildung von Isomeren wird noch fortgesetzt. — Aus Propylen und Nitrosylchlorid entsteht neben Propylenchlorid das Propylennitrosylchlorid, Schmp. 155°; aus Isobutylen neben Butylenchlorid das Butylennitrosylchlorid als eine ölige, bei 120—130° unter Gasentwicklung zerfallende Flüssigkeit; aus Amylen ein bei 73—75° und ein bei 152° schmelzendes Amylennitrosylchlorid: aus Cinnamol oder Phenyläthylen Cinnamolnitrosylchlorid, Schmp. 97°. Bei der Behandlung der genannten Olefine mit Stickstoffperoxyd sind die Verf. zu ähnlichen Resultaten gelangt, wie andere Autoren. Schotten.

Ein neues Alkaloïd aus Corydalis cava, von J. Dobbie und A. Lauder (*Journ. chem. Soc.* 1893, I, 485—491). Das schon von Freund und Josephy (*diese Berichte* 25, 2411) erwähnte, in Alkali lösliche

Alkaloïd scheidet sich beim Erkalten des heissen, wässrigen, grünen, blau fluorescirenden Extractes des von Schuchardt bezogenen rohen Alkaloïds krystallinisch aus. Es hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{25}NO_4$ und erhält den Namen Corytuberin. Es bildet mit Salzsäure, Schwefelsäure, Platinchlorid, Jodmethyl meist gut krystallisirte Salze bezw. Verbindungen. Während das Corydalin beim Erhitzen mit Jodwasserstoff vier Methoxylgruppen abspaltet, spaltet das Corytuberin nur zwei ab. Schotten.

Die magnetische Rotation und das Refractionsvermögen des Aethylenoxyds, von W. H. Perkin (*Journ. chem. Soc.* 1893, 488—491). Die für die Molecularrotation gefundene Zahl 1.935 ist um nahezu 1 geringer, als die Rotationszahl des Glycols 2.943, während man nach den beim Aethyloxyd, Propionsäureanhydrid und Brenzweinsäureanhydrid gemachten Erfahrungen als Rotationszahl 2.943—0.751 = 2.192 erwarten musste. Die gefundene Zahl ist auch kleiner, als die für $2 \times CH_2$ berechnete 2.046. Auch die für das Refractions- und Dispersionsvermögen gefundenen Zahlen sind um ein Geringes kleiner, als die berechneten. Das angewendete Aethylenoxyd war von Kahlbaum bezogen; es kochte bei 12.5° corr.; d $4^0/4^0$ = 0.8909; d $10^0/10^0$ = 0.8824. Schotten.

Untersuchungen über Kohlenhydrate, von B. Tollens (*Landwirthsch. Versuchsstat.* 39, 401—453). Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung der Ergebnisse, zu welchen die Arbeiten des Verf. und seiner Schüler betreffs der Erkennung und zum Theil auch der Bestimmung der in der Natur frei oder gebunden vorkommenden Kohlenhydrate (Hexosen und Pentosen) geführt haben. Die Einzelheiten der zahlreichen darauf gerichteten Untersuchungen sind im Original und im Auszuge bereits im Wesentlichen während der letzten Jahre in *diesen Berichten* mitgetheilt worden. Foerster.

Die Cellulose und ihre Formen. Das Cellulosegummi, von W. Hoffmeister (*Landwirthsch. Versuchsstat.* 39, 461—468). Wird Holz durch 5-procentige Natronlauge extrahirt, so gehen bekanntlich Extractivstoffe in Lösung, welche man unter dem Collectivnamen Holzgummi zusammenfasst. Wird die nun zurückbleibende Cellulose zur Entfernung der inkrustirenden Substanz mit verschiedenen Reagentien behandelt, oder wird Cellulose in Kupferoxydammoniak gelöst und wieder gefällt, so erleidet sie bei jeder solchen Behandlung eine mehr oder weniger weitgehende Formänderung, ohne dass ihre Menge sich ändert. Ein Zeichen des Eintritts derartiger Aenderungen ist, dass die Cellulose theilweise oder ganz in 5-procentiger Natronlauge löslich wird. Die dabei in Lösung gehenden Bestandtheile werden zum Unterschiede von dem dem rohen Holze zu entziehenden Holzgummi unter der Bezeichnung Cellulosegummi zusammengefasst. Die Formänderungen, welche Cellulose unter dem Einfluss von Re-

agentien erleiden, sind je nach dem Ausgangsmaterial, aus welchem die Cellulose erhalten wurde, ganz verschiedene. Es scheint daher richtig, in den verschiedenen Pflanzen sehr mannigfache und untrennbare Uebergangsformen der Cellulose anzunehmen, die, wie ersichtlich, auch verschieden sein müssen von der aus Pflanzen künstlich abgeschiedenen Cellulose, und es möchte zweifelhaft sein, ob man überhaupt berechtigt ist, die Cellulose als einheitlich anzusehen. Den Formen der Cellulose entsprechen auch verschiedene solcher beim Cellulosegummi. Die schwierige und zeitraubende Bearbeitung dieses Gebietes hat der Verf. in Angriff genommen, und es hat sich zunächst gezeigt, dass zugleich mit der Cellulose auch Pentosen gebende Kohlenhydrate in Verbindung mit inkrustirender Substanz vorkommen. Vergl. hierzu auch E. Schulze, *diese Berichte* 24, 2277 Foerster.

Ueber eine neue, aus Quittenschleim entstehende Zuckerart, von R. W. Bauer (*Landwirthsch. Versuchsstat.* 39, 469—470). Behandelt man Quittenschleim mit kochender, verdünnter Schwefelsäure, so geht ein Zucker in Lösung, welcher nicht krystallisirt erhalten werden konnte, und welcher etwa das Drehungsvermögen der Glucose zeigt und auch ein bei 204° schmelzendes Osazon giebt. Foerster.

Ueber eine aus Birnenpektin entstehende Zuckerart, von R. W. Bauer (*Landwirthsch. Versuchsstat.* 41, 477). Die Versuche des Verf. lassen einen Rückschluss auf das Vorhandensein einer Galactingruppe im Birnenpektin berechtigt erscheinen. Foerster.

Zur Charakterisirung von Zuckerarten, von O. Loew (*Landwirthsch. Versuchsstat.* 41, 131—135). Der Verf. wendet sich gegen die von Tollens gemachte Eintheilung der Zuckerarten in echte und unechte, da derselbe unter den ersteren nur solche verstanden wissen will, welche beim Kochen mit Salzsäure Lävulinsäure liefern. Bei Besprechung seiner eigenen synthetischen Versuche zur Darstellung von Zuckern aus Formaldehyd (*diese Berichte* 21, 271 und 22, 470) erwähnt der Verf. eine Bemerkung von E. Fischer (*diese Berichte* 24, 2685) über die von ihm aufgestellte Formel der Fruktose, welche gleich der Fischer'schen Formel eine Projection einer Configurationsformel sein sollte. Die ebenfalls a. a. O. (S. 473) für die Formose gegebene Formel wird aufrecht erhalten. Foerster.

Zur Kenntniss der in den Leguminosensamen enthaltenen Kohlenhydrate, von E. Schulze (*Landwirthsch. Versuchsstat.* 41, 207—229). Die Arbeit beschäftigt sich mit dem β-Galactan (Lupeose) und Paragalactan, welche beide in Leguminosensamen vorkommen und besonders vortheilhaft aus Lupinensamen dargestellt werden, und mit den Spaltungsproducten dieser Kohlenhydrate. Der wesentlichste Inhalt der angeführten Versuche ist bereits in *diesen Berichten* (25, 2213 und 24, 2278 und 2283) kurz mitgetheilt worden. Foerster.

Physiologische Chemie.

Ueber den Zucker in den Muskeln, von A. Panormoff (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 17, 596 — 606). Die Muskeln vom Hunde enthalten zu verschiedenen Zeiten nach dem Tode 0.01 — 0.03 pCt. Dextrose, die Muskeln des Weises 0.1 pCt. Maltose konnte in den Muskeln nicht nachgewiesen werden. Die Dextrose entsteht nach dem Tode der Thiere aus dem Glycogen der Muskeln und liefert ihrerseits das Material für die Milchsäurebildung. Krüger.

Zur Kenntniss der Säuren der Rindergalle, von Lassar-Cohn (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 17, 607—615). Siehe *diese Berichte* 26, 146. Krüger.

Ueber den Einfluss täglich einmaliger oder fractionirter Nahrungsaufnahme auf den Stoffwechsel des Hundes, von C. Adrian (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 17, 616 — 633). Die an einer Hündin von 12 kg Gewicht angestellten Versuche ergaben, dass nach Verfütterung von täglich 750 g Pferdefleisch in einer Ration die Harnstoffausscheidung im Mittel 36.624 g, die Gesammt-N-Ausscheidung 19.79 g betrug, während das Körpergewicht im Wesentlichen unverändert blieb. Wurde dagegen dieselbe Menge Fleisch auf 4 Mahlzeiten vertheilt, so stieg die Harnstoffausscheidung auf 38.919 g, die Gesammt-N-Ausscheidung auf 21.089 g; gleichzeitig nahm das Gewicht des Thieres um 410 g zu, während des Verlaufes von 11 Tagen. Die Ausnutzung des Eiweisses ist also eine bessere, wenn dasselbe in mehreren Rationen, als auf ein Mal gegeben wird. Krüger.

Zum Nachweis der Harnsäure in den Organen, von C. Wulff (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 17, 634 — 643). Bei den Methoden zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure, in denen die Harnsäure schliesslich durch Salzsäure gefällt wird, muss nach Verf. etwa vorhandenes Xanthin gleichzeitig mit der Harnsäure ausfallen. Um in einem Gemisch von Harnsäure und Xanthin das letztere nachzuweisen und zu bestimmen, erwärmt man das Gemisch mit 5 Vol.-procentiger concentrirter Salpetersäure, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Dadurch wird Harnsäure oxydirt, während Xanthin unverändert bleibt. Die saure Lösung wird mit Ammoniak im geringen Ueberschuss versetzt, noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, mit Essigsäure angesäuert und mit dem gleichen Vol. Alkohol versetzt. Das nach 12 Std. vollständig abgeschiedene Xanthin ist rein. Es gelang auf diesem Wege, noch 5 mg Xanthin neben 1 g Harnsäure nachzuweisen. Bei den quantitativen Bestimmungen wurde das Xanthin bis auf 6—7 mg wiedergefunden. Krüger.

Selbstthätige Blutgaspumpe, von A. Kossel und A. Raps (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 17, 644–652). Der Apparat ist ohne Zeichnung nicht verständlich. Krüger.

Beiträge zur Kenntniss der β-Oxybuttersäure und ihres Verhaltens im Organismus, von J. Araki (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 1—12). Die Zersetzung von β-Oxybuttersäure in Crotonsäure beim Erhitzen mit Wasser findet erst bei Concentrationen von 10 pCt. und mehr in erheblichem Maasse statt. Die β-Oxybuttersäure wird durch Schlammfäulniss bei Abschluss von Luft zersetzt in 2 Mol. Essigsäure, 2 Mol. Wasserstoff und 1 Mol. Kohlensäure; die Essigsäure wird dann weiter gespalten in Kohlensäure und Methan. Kaninchen, denen β-oxybuttersaures Natron subcutan injicirt wurde und welche darauf mit Kohlenoxyd vergiftet wurden, schieden im Harn reichliche Mengen von Milchsäure und β-Oxybuttersäure aus. Da Milchsäure bei Kohlenoxydvergiftungen stets im Harne erscheint, ist sie nicht als Stoffwechselproduct der β-Oxybuttersäure aufzufassen. Nach Injection von β-oxybuttersaurem Natron ohne Anwendung von Kohlenoxyd schieden die Kaninchen die genannten Säuren nicht aus. Hunde liessen nach Injection des Natriumsalzes und Vergiftung mit Kohlenoxyd einen Harn, der ausser den Säuren noch Aceton enthielt; wurden die Thiere nicht vergiftet, so fanden sich im Harn weder Aceton, noch Acetessigsäure. Bei der Oxydation der β-Oxybuttersäure im Organismus tritt daher Acetessigsäure als Zwischenstufe auf. Krüger.

Zur Frage über die Wirkungsart der Eisenmittel, von C. Th. Mörner (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 13—20). Nach Einnahme von grösseren Mengen an Eisenpräparaten (täglich 1 g, resp. 3 g Eisenchlorür, resp. 3 g Ferrolactat) zeigt das Verhältniss der Aetherschwefelsäure zur Sulfatschwefelsäure im Harn keine Aenderung gegenüber dem normalen Werth. Da dieses Verhältniss als Maass für die Darmfäulniss angenommen wird, so kann die Wirkung der Eisenpräparate bei Chlorose nicht in einer Herabsetzung der Darmfäulniss bestehen. Krüger.

Beitrag zur Kenntniss des Leucins, von B. Gmelin (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 21—42). Zur Feststellung der Isomerieverhältnisse der Leucine vergleicht Verf. die aus Hefe, Caseïn und dem Eiweiss des Hämoglobins erhaltenen Leucine. Die Leucine aus Caseïn und Hämoglobin wurden nach der Methode von Hlasiwetz und Habermann durch Behandeln mit Salzsäure und Zinnchlorür erhalten. Die Krystallform der Leucine, die Zusammensetzung derselben, sowie die ihrer Kupfersalze und Chlorhydrate war bei allen 3 Präparaten dieselbe. Die Löslichkeit der Leucine in Wasser von 19° C. ist bei Leucin aus Hefe und Caseïn 1 : 28.8—29, bei dem aus Hämoglobin 1 : 45.8. Spec. Drehung: Hefe-Caseïn-Leucin = 17.45—17.17°;

Hämoglobin-Leucin 14.31°. — Die durch Behandeln der Leucine mit Natriumnitrit und Schwefelsäure erhaltenen Oxysäuren, welche durch Ueberführung in die schwer löslichen Kupfersalze gereinigt wurden, stellen weisse, harte, krystallinische Massen dar. Beim Erhitzen dieser Leucinsäuren im Röhrchen entstehen die Anhydride. Schmelzpunkt und spec. Drehung der Leucinsäuren:

Schmp. 72.5° (Hefe, Caseïn), 67—70° (Hämoglobin)
spec. Dreh. —(4.57—4.4°) » —10.5° »

Die Löslichkeit der Zinksalze in heissem und kaltem Wasser ist bei allen dreien die gleiche. — Alle drei Leucinsäuren gehen durch sechsstündiges Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Isobutylessigsäure über. Die Leucine aus Hefe und Caseïn sind identisch, das Leucin aus Hämoglobin ist mit den ersteren physikalisch isomer. Das Leucin ist nach Verf. α-Amidoisobutylessigsäure. — Die bei Leucin, Alanin und Glykokoll nach dem kryoskopischen Verfahren mit Wasser als Lösungsmittel erhaltenen Moleculargewichte stimmen mit den theoretischen annähernd überein. Krüger.

Zur Kenntniss der Thiercellulose oder des Tunicins, von E. Winterstein (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 43—56). Siehe *diese Berichte* 26, 362. Krüger.

Einige Bemerkungen über phosphorhaltige Blutfarbstoffe, von Y. Inoko (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 57—60). Eine weitere Stütze für die Vermuthung, dass der P-Gehalt des Gänseblutbämoglobins auf Nucleïn oder Nucleïnsäure zurückzuführen sei, sieht Verf. darin, dass es ihm gelungen ist, bei Behandlung des genannten Blutfarbstoffes mit heisser verd. Schwefelsäure das als Zersetzungsproduct der Nucleïnsäuren bekannte Adenin zu erhalten. — Aus Kalbsthymus dargestellte Nucleïnsäure fällt Oxyhämoglobin (Pferd) in Form eines klebrigen Niederschlages, ohne die optischen Eigenschaften des Farbstoffes zu ändern. Ausserdem bildet Oxyhämoglobin mit Nucleïnsäure eine in Wasser lösliche Verbindung, welche durch Lösen von 10 g feuchtem Oxyhämoglobin in 100 ccm 0.5procentiger Nucleïnsäure bei 40° und Fällen mit 25 ccm abs. Alkohols bei 0° hergestellt wurde. Sie krystallisirt in Prismen und enthält 0.413 pCt. P, ein P-Gehalt, welcher dem des Gänseblutfarbstoffes nahe kommt. Krüger.

Vergleich der Giftigkeit des Blutes und des Giftes der Kröte (Bufo vulg.), von Phisalix und G. Bertrand (*Compt. rend.* 116, 1080—1082). Das Blut, wie das Gift des genannten Thieres üben auf Frösche dieselbe Giftwirkung aus, welche sich in Herzstillstand, Paralyse der hinteren Extremitäten und Verengerung der Pupille äussert. Auch der alkoholische Auszug beider Flüssigkeiten zeigt dieselbe Wirkung. Trotzdem scheint in beiden nicht genau derselbe Stoff enthalten zu sein: denn aus dem alkoholischen Extract des Giftes lässt sich mit Aether und Chloroform (mit oder

ohne Zusatz von Ammoniak) der Giftstoff ausschütteln, während dies bei dem alkoholischen Auszug des Blutes nicht der Fall ist. Anscheinend ist daher derselbe giftige Kern im Blut mit einem anderen Complex verbunden als im Gifte. — Aus der Anwesenheit der wirksamen Bestandtheile des Giftes im Blut der Kröte erklärt sich jedenfalls hinreichend die Immunität des Thieres gegen sein eigenes Gift. Gabriel.

Beitrag zum Studium des chemischen Phänomens der Assimilation des Kohlendioxyds durch chlorophyllhaltige Pflanzen, von A. Bach (*Compt. rend.* 116, 1145—1148). Der Vorgang der Assimilation der Kohlensäure durch die grünen Pflanzentheile wird gewöhnlich durch die Gleichung $CO_2 + H_2O = CH_2O + O_2$ ausgedrückt, doch lässt sich der Mechanismus dieser Umsetzung durch keine der bekannten Thatsachen erklären. Verf. nimmt nun an, dass ähnlich wie die Schwefligsäure im Sonnenlicht nach der Gleichung

$$3\,H_2SO_3 = 2\,H_2SO_4 + H_2O + S$$

sich umsetzt, so vielleicht auch die Kohlensäure zunächst nach dem Schema

$$3\,H_2CO_3 = 2\,H_2CO_4 + \boxed{H_2O + C} \text{ (Formaldehyd)}$$

zerfällt, und dass dann die 2 Mol. Ueberkohlensäurehydrat H_2CO_4 in $2\,CO_2 + 2\,H_2O_2 = 2\,CO_2 + H_2O + O_2$ zerfallen. Um den auftretenden activen Sauerstoff nachzuweisen, hat Verf. Kohlensäure durch 1.5procentige Uranacetatlösung theils im Dunkeln, theils im Sonnenlichte strömen lassen, in der Erwartung, dass sich im Sonnenlichte durch den activen Sauerstoff braunes Uransuperoxyd bilden würde. In der That entstand nur in der belichteten Lösung eine Fällung, die jedoch aus einem Gemisch von Uranoxyd- und Uranoxydulhydrat bestand. Verf. glaubt aber, dass in erster Linie wirklich Superoxyd gefällt worden, aber dann durch den Formaldehyd zu den niederen Oxyden reducirt worden ist: dass der Formaldehyd eine solche Wirkung besitzt, wurde durch einen Versuch mit Uransuperoxyd erwiesen. Gabriel.

Ein Ptomaïn aus Urin bei Ekzem beschreibt A. B. Griffiths (*Compt. rend.* 116, 1205—1206) als eine farblose, krystallinische, schwach alkalisch reagirende, wasserlösliche, giftige Base, von der Formel $C_7H_{15}NO$; er nennt sie Ekzemin. Gabriel.

Ueber δ-Achroglobulin, ein respiratorisches Globulin aus dem Blute gewisser Mollusken, von A. B. Griffiths (*Compt. rend.* 116, 1206—1207). Der aus gewissen Doris-Arten gewonnene Körper hat die Rohformel $C_{659}H_{792}N_{165}SO_{153}$, absorbirt (pro 100 g) 125 ccm Sauerstoff, zeigt in Magnesiumsulfatlösung $[\alpha]_D = -54^0$ und geht mit Methan, Acetylen und Aethylen gefärbte Verbindungen ein, die sich im Vacuum dissociiren. Gabriel.

Analytische Chemie.

Eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff und Stickstoff in organischen Verbindungen, von F. Klingemann (*Lieb. Ann.* 275, 92—102). Die vom Verf. benutzte Methode besteht darin, die betreffende Substanz im hinten zugeschmolzenen, vorn ausgezogenen Verbrennungsrohr, welches man vor und nach der Operation mit der Sprengel'schen Luftpumpe evacuirt, mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale zu verbrennen und das entwickelte Gasgemisch zunächst im Ganzen und dann nach Absorption der Kohlensäure zu messen. Stickoxyd entsteht selbst bei schneller Verbrennung und kurzen Kupferspiralen nie in solchen Mengen, dass ein wesentlicher Fehler in die Analyse hineingebracht würde, und tritt bei vorsichtigem Arbeiten überhaupt nicht auf.

Gabriel.

Ueber die Bestimmung des Bors, von H. Moissan (*Compt. rend.* 116, 1087—1091). Verf. hat bei einer Prüfung der verschiedenen Methoden der Borbestimmung mit dem Verfahren von Gooch, welches sich auf die Einwirkung des Methylalkohols auf Borsäure gründet, die besten Resultate erzielt. Er beschreibt und erläutert durch eine Zeichnung einen für diesen Zweck construirten Apparat, in welchem die Borsäure mit Holzgeist destillirt und in einer Vorlage aufgefangen wird, an die zur Verhütung von Verlusten ein ammoniakgefülltes Kugelrohr sich anschliesst. Die borhaltigen Destillate werden nach vollendeter Operation auf eine gewogene Menge Kalk gegossen; letzterer wird nach dem Verdunsten des Holzgeistes geglüht und gewogen. Die Gewichtszunahme ist gleich der Borsäure.

Gabriel.

Ergebnisse einer neuen Methode der Butterprüfung zur Untersuchung der Mischungen von Butter mit verschiedenen Fetten, von A. Houzeau (*Compt. rend.* 116, 1100—1103). Fortsetzung von *diesen Berichten* 26, Ref. 415.

Gabriel.

Allgemeine Methode der Butterprüfung, von Raoul Brullé (*Compt. rend.* 116, 1255—1257). Wird eine Butter mit alkoholischer Silbernitratlösung erhitzt, so verrathen sich beigemischte Samenöle durch die auftretenden, sehr charakteristischen Farbenänderungen; lässt man nun erkalten, so kann durch mikroskopische Untersuchung der ausgeschiedenen Krystalle das Oliveuöl erkannt werden. — Um Verfälschungen mit thierischen Fetten zu erkennen, werden 5 g geschmolzene und filtrirte Butter bei 130° mit einer Prise Bimssteinpulver und 8 Tropfen rauchender Salpetersäure etwa 12 Minuten erhitzt und dann auf 21° abgekühlt: darauf prüft man die Festigkeit des erstarrten Fettes im Oleogrammeter: letzteres besteht aus einem in

einer Führung gehenden, senkrecht verschiebbaren Stab, welcher so lange belastet wird, bis er plötzlich in das untergestellte Fett eindringt: die hierzu nöthige Belastung beträgt für reine Butter 250 g, für reines Margarin 5000 g; aus den dazwischen liegenden Werthen lässt sich hinreichend genau das Mischungsverhältniss von Butter und Margarin abschätzen. Gabriel.

Gasvolumetrische Bestimmung organischer Säuren und der Jodsäure, von H. Kux (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 129—163). Die beschriebene Methode geht von der schon von Mohr gemachten Erfahrung aus, dass aus jodsaurem Kalium auch durch schwache Säuren die Jodsäure ausgeschieden wird und diese alsdann aus Jodkaliumlösungen Jod in Freiheit setzt. Lässt man freie organische Säuren, von denen Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure und Citronensäure bei den Versuchen zur Anwendung kamen, auf eine Lösung von ganz säurefreiem Jodkalium und jodsaurem Kalium einwirken, so vollzieht sich ein Vorgang im Sinne der Gleichung: $5KJ + JO_3K + 6HCl = 6J + 3H_2O + 6KCl$. Die Umsetzung geht entweder sofort vor sich oder bedarf mehr oder weniger langer Zeit, wie für jede Säure genau angegeben wird. Zur Bestimmung des Jods dient die von Baumann (*diese Berichte* 24, Ref. 789) angegebene, gasvolumetrische Methode. Werden die im Original bis ins einzelne gegebenen Vorschriften bei der Ausführung dieser Bestimmungen genau befolgt, so sind die erhaltenen Ergebnisse, wie zahlreiche Beleganalysen zeigen, sehr befriedigende; daher bezeichnet auch der Verf. die von Marchlewsky (*diese Berichte* 24, Ref. 791) gegen die Baumann'sche Methode erhobenen Einwände als unzutreffend, vorausgesetzt, dass genau nach Vorschrift gearbeitet wird. Dass nach der beschriebenen Methode auch eine Bestimmung der Jodsäure in Jodaten leicht ausführbar ist, braucht schliesslich kaum hervorgehoben zu werden. Foerster.

Zum mikrochemischen Nachweis des Schwefels. Notiz über die Anwendung gasförmiger Reagentien, insbesondere des Bromdampfes, in der mikrochemischen Analyse, von F. Emich (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 163—167). Benetzt man ein Sulfid in gut zerkleinertem Zustande mit einer 5—25procentigen Chlorcalciumlösung und bringt den Objektträger mit dem Tropfen nach abwärts auf die Oeffnung einer mit gesättigtem Bromwasser gefüllten Flasche, so wird der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt, und es erscheinen die charakteristischen Krystalle des Gypses. Diese sehr empfindliche Reaction gelang bei einer grösseren Anzahl natürlich vorkommender und künstlich hergestellter Sulfide, vorausgesetzt, dass die Räucherung mit Bromdampf, welche gewöhnlich nur kurze Zeit beansprucht, unter Umständen genügend lange fortgesetzt wurde. Von organischen Ver-

bindungen waren es die Rhodanmetalle und -äther, Schwefelharnstoff, Senföle und xanthogensaures Kalium, welche durch die beschriebene Reaction ihren Schwefelgehalt zu erkennen gaben. Die Anwendung dampfförmiger Reagentien dürfte, wie Verf. nachweist, auch in anderen Fällen in der mikrochemischen Analyse mit Vortheil verwendet werden; z. B. kann man einen Arsenspiegel durch Bromdampf oxydiren; bringt man eine Spur Bittersalz hinzu und räuchert mit Ammoniak, so entstehen die charakteristischen Krystalle von $MgNH_4AsO_4$. Foerster.

Neue Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch, von L. Liebermann und S. Székely (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 168—173). Wird zur Bestimmung des Fettgehaltes Milch mit Aether ausgeschüttelt, so gehen auch kleine Mengen nicht fettartiger Stoffe in den Aether mit über. Behandelt man jedoch die Milch mit Petroleumäther, so nimmt dieser ausschliesslich die Fettsubstanzen auf. Nach dieser Erfahrung wird zur Fettbestimmung in der Milch eine neue Methode genau angegeben, welche als Weiterführung des vor etwa 10 Jahren von L. Liebermann mitgetheilten Verfahrens zu betrachten ist. Foerster.

Zur gerichtlich-chemischen Untersuchung verdächtiger Flecken auf Blut, von H. Struve (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 174—178). Bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen sind häufig Blutflecken von solchen Flecken zu unterscheiden, welche von Fliegenexcrementen herrühren. Im Gegensatz zu den Angaben Janecki's (vergl. *Zeitschr. f. analyt. Chem.* 31, 236) findet Verf., dass die Fliegen selbst keinen Farbstoff enthalten, welcher die gleichen oder ähnliche Reactionen giebt, wie die bekannten Blutfarbstoffe. In Fliegenexcrementen findet sich nur dann Blutfarbstoff, wenn die Fliegen Gelegenheit hatten, sich mit Blut zu nähren. Foerster.

Zur Jodadditionsmethode, von F. Gantter (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 178—181). Das nach den Angaben von Hübl bei der von diesem ausgearbeiteten Jodadditionsmethode bei der Reaction zugesetzte Quecksilberchlorid verstärkt je nach der Menge, in der es angewandt wird, die Menge des von den Fetten absorbirten Jods. Das Quecksilberchlorid greift also bei der Hübl'schen Methode in die Reaction ein, die gefundenen Jodzahlen drücken also nicht das wahre Additionsvermögen der Fette aus. Nichtsdestoweniger sind sie, wenn bei ihrer Ermittelung stets in gleicher Weise gearbeitet wird, mit einander vergleichbare werthvolle Relativzahlen. Foerster.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Jodzahl in Fetten und Oelen, von F. Gantter (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 181 bis 184). Um das wirkliche Jodadditionsvermögen von Fetten und Oelen zu bestimmen (vergl. das vorhergeh. Ref.), schlägt Verf. vor, die

zu untersuchenden Fette 50 Stunden lang mit der 4- bis 5-fachen Gewichtsmenge von Jod in einer Lösung von Tetrachlorkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur zu behandeln und alsdann den Jodüberschuss durch Schütteln mit wässriger Natriumthiosulfatlösung zurück zu titriren. Foerster.

Zur Bestimmung des Kaliums, von E. W. Hilgard (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 184—185). Die Zersetzung von Kaliumplatinchlorid wird sehr beschleunigt, wenn man sie in einem Platintiegel vornimmt, dessen Wände innen vom Boden aus bis zur Hälfte mit einer Schicht von Platinschwamm überzogen sind. In einem so vorbereiteten Tiegel zersetzt man das Kaliumplatinchlorid durch heftiges Glühen, wobei sich der grösste Theil des Chlorkaliums verflüchtigt. Gegen die übliche Art der Reduction des Kaliumplatinchlorids (Ansammeln im Filterröhrchen auf Asbest und kurzes Erhitzen des Röhrchens in Wasserstoff) scheint das neue Verfahren um so weniger Vortheile zu bieten, als bei ihm gelegentlich die Zersetzung unvollständig bleibt. Foerster.

Absorptions- und Waschapparat, von C. Mann (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 186). Vergl. die Zeichnung im Original. Foerster.

Einfache Trennung des Eisens von der Thonerde, von H. Bornträger (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 187). Man löst das zuvor gewogene Gemenge von Eisenoxyd und Thonerde in Salzsäure, neutralisirt beinahe mit Kalilauge, fügt unter Vermeidung eines Ueberschusses neutrale, flüssige Kaliseife hinzu, filtrirt die ausgeschiedenen Oleate ab, trocknet über Chlorcalcium, bis die Hauptmenge des Wassers entfernt ist, und wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit heissem Petroleum; dadurch wird das Eisenoxyd gelöst und die Thonerde bleibt zurück. Foerster.

Rasche Reduction des Kaliumplatinchlorids, von H. Bornträger (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 188). Zur Reduction des in kochendem Wasser gelösten Kaliumplatinchlorids wird flüssige Kaliseife vorgeschlagen. Foerster.

Zum Nachweis des Ammoniaks mit Nessler'schem Reagens, von L. L. de Koninck (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 188). Nessler'sches Reagens giebt in alkoholischen, ammoniakhaltigen Lösungen keinen Niederschlag, nicht einmal eine Färbung. Die Bohlig'sche Reaction des Ammoniaks mit Quecksilberchlorid wird durch die Gegenwart von Alkohol nicht verhindert. Foerster.

Ueber die Trennung des Strontians vom Kalk, von R. Fresenius (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 189—203). Die Arbeit ist eine Fortsetzung der von R. Fresenius über die Trennung der Erdalkalien unternommenen Versuchsreihen (vergl. *diese Berichte* 23, Ref. 212 und 412, 24, Ref. 476 und 25, Ref. 290). Die Methode zur

Trennung von Strontian und Kalk, welche auf der verschiedenen Löslichkeit ihrer Nitrate in Aetheralkohol beruht, giebt bei richtiger Ausführung hinreichend befriedigende Ergebnisse. Von vollkommen trockenem Strontiumnitrat löst sich 1 Theil in etwa 83000 Theilen einer Mischung aus gleichen Volumen absoluten Alkohols und Aethers, während 1 Theil Calciumnitrat zur Lösung nur 1.81 Theile dieser Mischung braucht. Sorgt man dafür, dass die Nitrate vollständig wasserfrei sind, was man dadurch bewirkt, dass man ihre Lösung im Kolben ausdampft und den Rückstand auf dem Sandbade im trockenen Luftstrome erhitzt, oder besser, wenn man denselben in einer Porcellanschale andauernd im Luftbade bei 130° trocknet, so gelingt die Trennung nahezu vollständig. Zur gänzlichen Erschöpfung des Strontiumnitrates verfährt man am besten so, dass man die trockenen, fein zerriebenen Nitrate fünfmal rasch mit je 5 ccm Alkohol verreibt, die erhaltenen Lösungen abgiesst, den Rückstand mit Wasser aufnimmt, eindampft, wieder gut trocknet und nun mit Aetheralkohol in das die zuerst gewonnene Lösung enthaltende Kölbchen spült und darin unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen lässt, man filtrirt und wäscht das zurückbleibende Strontiumnitrat, im Wesentlichen durch Decantation, mit möglichst wenig Aetheralkohol; bei Anwendung von 0.5 g $SrCO_3$ und 0.5 g $CaCO_3$ wurden 60 ccm Aetheralkohol zum Auswaschen gebraucht. Immerhin bleibt eine sehr kleine Menge von Kalk beim Strontian, und auch von letzterem geht ein wenig in Lösung.

Die Trennung, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Sulfate zu schwefelsaurem Ammoniak beruht, ist eine unvollständige, da einerseits Strontiumsulfat in etwa 17000 Theilen einer Ammoniumsulfatlösung (1:4) löslich ist, und dies daher zum Theil mit dem Kalk in Lösung geht, andererseits stets eine beträchtliche Menge Calciumsulfat ungelöst bleibt. Ausserdem ist die Fällung des Kalkes als Oxalat aus einer an Ammoniumsulfat reichen Lösung auch bei starker Verdünnung derselben keine ganz vollständige.

Die von E. Fleischer vorgeschlagene Methode zur Trennung von Strontian und Kalk, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Oxalate zu schwefelsaurem Kali beruht, würde richtige Resultate geben, wenn in der That Strontiumoxalat durch Kochen mit concentrirter Kaliumsulfatlösung vollkommen in Sulfat umgewandelt würde, während Calciumoxalat durch jenes Reagens nicht verändert würde. Es zeigte sich aber, dass beim Kochen von Calciumoxalat mit Kaliumsulfatlösung sowohl Kalk als Oxalsäure sich lösen, indem ein Gleichgewichtszustand entsteht, welcher sowohl durch Zusatz von Ammoniumoxalat wie von essig-

saurem Kalk unter Abscheidung von Calciumoxalat gestört wird. Ferner hält der nach Behandlung von oxalsaurem Strontium mit Kaliumsulfatlösung erhaltene Rückstand stets nicht unerhebliche Mengen Oxalsäure zurück. Somit ist die Trennung keineswegs exact, und kann höchstens scheinbar genaue Trennungen zulassen, indem entgegengesetzt wirkende Fehler sich zufällig aufheben.

Bezüglich der Methode von Sidersky hat sich schon wiederholt ergeben, dass sie zu unbefriedigenden Ergebnissen führt (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 133). Die Grundlagen dieser Methode sind insofern unrichtige, als bei Zusatz einer Lösung von Ammoniumoxalat und Ammoniumsulfat zu einer salzsauren Lösung von Strontian und Kalk auch Gyps entsteht, welcher mit dem Strontiumsulfat ausfällt, während ein Theil des letzteren durch die Salzsäure in Lösung gehalten wird. Es wirken also auch hier zwei Fehlerquellen einander entgegen, wodurch gelegentlich scheinbar richtige Resultate erhalten werden können. Es ist somit zur Trennung von Strontian und Kalk unter den bisher vorgeschlagenen Methoden allein diejenige zu verwenden, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Nitrate dieser Basen zu Aetheralkohol beruht. Foerster.

Ueber die Trennung des Baryts, Strontians und Kalks, von R. Fresenius (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 312—317). Nachdem der Verf. in umfassender Weise die zur Trennung der alkalischen Erden vorgeschlagenen Methoden einer gründlichen Sichtung unterzogen hat (vergl. das vorhergeh. Ref.), ist er dazu gelangt, zuverlässige Methoden für die genannte Trennung angeben zu können. Bezüglich der zur leichten und sicheren qualitativen Erkennung von Baryum, Strontium und Calcium mitgetheilten Methode sei auf das Original verwiesen, vergl. hierzu auch: Lüdeking, *diese Berichte* 24, Ref. 48, Fileti, ebenda 25, Ref. 133; Grittner, ebenda 25, Ref. 594 und W. Fresenius und F. Ruppert, ebenda 25, Ref. 599. Hinsichtlich der qantitativen Trennung der Erdalkalien ergaben sich nur die Scheidung des Baryts als chromsaurer Baryt oder als Kieselfluorbaryum und diejenige der Nitrate des Baryums und Strontiums vom Calciumnitrat durch Aetheralkohol als brauchbare Methoden. Man kann daher entweder so verfahren, dass man den Baryt durch doppelte Fällung mittels Ammoniumchromat abscheidet, Strontium und Calcium im Filtrat als Carbonate fällt, diese in Nitrate überführt und durch Alkohol trennt, oder in der Weise, dass man die Nitrate von Baryum und Strontium von Calciumnitrat abscheidet und jene nach der Chromatmethode trennt. Die Einzelheiten für die Verfahren sind aus den angeführten Referaten und aus *Zeitschr. f. analyt. Chem.* 29, 413 zu entnehmen. Foerster.

Analyse des Tabaks und seiner Fabrikate, von V. Vedrödi (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 277—296). Es werden die von

Kosutány und von Kissling zur Bestimmung des Ammoniaks und des Nicotins im Tabak angewandten Methoden mit einander verglichen, wobei sich herausstellte, dass jeder derselben nicht unerhebliche Fehlerquellen anhaften. Bei einer grossen Zahl von Analysen zeigt es sich jedoch, dass der Nicotingehalt eines Tabaks nicht in unmittelbarer Beziehung steht zu seiner Stärke bezw. seiner scharfen oder milden Beschaffenheit. Hinsichtlich der Einzelheiten der vorliegenden Arbeit muss auf das Original verwiesen werden.

Foerster.

Aus dem Zinkpulver stammender Cadmiumspiegel bei der Untersuchung des Harns auf Quecksilber, von St. Bondzyński (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 302—303). Wird nach der Vorschrift von E. Ludwig Harn zur Erkennung etwa vorhandenen Quecksilbers mit Zinkpulver behandelt, so kann bei dem nachherigen Glühen, durch welches die Austreibung des Quecksilbers geschehen soll, dadurch ein Irrthum entstehen, dass Cadmium aus dem Zink sich verflüchtigt und sich als Spiegel ähnlich dem Quecksilber niederschlägt. Man hat daher solche Spiegel stets weiter zu untersuchen oder überhaupt Zinkpulver zu vermeiden und Kupferblech oder Kupferspähne anzuwenden.

Foerster.

Ueber eine neue Methode zum Nachweis von Baumwollsamenöl in Schweinefett und Olivenöl und über die annähernde Schätzung des Gehalts an Baumwollsamenöl im Schweinefett, von F. Gantter (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 303—308). Werden Schweinefett oder Olivenöl im 10fachen Volumen Petroleumäther gelöst und ein Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzugesetzt, so scheiden sich nach einiger Zeit rothgelbe, schwere Tropfen ab und die überstehende Flüssigkeit bleibt wasserhell. Wird Baumwollsamenöl ähnlich behandelt, so färbt es sich sofort braun oder schwarz. Durch diese Reaction kann das letztere Oel im Schweinefett oder Olivenöl leicht erkannt werden. Ist der Gehalt dieser Fette an Baumwollsamenöl beträchtlich, so kann man die Menge desselben auf Grund der Jodzahl des Fettgemisches annähernd schätzen (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 505).

Foerster.

Ueber die Brauchbarkeit der Fluoresceïnreaction zum Nachweis von Saccharin im Bier, von F. Gantter (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 309—312). Hinsichtlich der Schärfe und Sicherheit der Börnstein'schen Fluoresceïnreaction auf Saccharin (*diese Berichte* 21, Ref. 488; 21, 3395 und 3396) wurden sehr befriedigende Resultate erhalten. Zur Erkennung des Saccharins im Bier lässt sich diese Reaction jedoch nicht verwenden, da die im Bier vorhandenen harzartigen Stoffe für sich schon bei Behandlung mit Resorcin und Schwefelsäure eine starke Fluoresceïnreaction geben. Um im Biere das Saccharin aufzufinden, muss man es von anderen Stoffen mög-

lichst trennen, um es dann am zweckmässigsten an seiner überaus grossen Süssigkeit erkennen zu können. Ein hierfür geeignetes Verfahren wird vom Verf. beschrieben. Foerster.

Beiträge zur quantitativen Bestimmung der freien Salzsäure im Mageninhalt, von L. Graffenberger (*Landwirthsch. Versuchsstat.* 39, 455—459). Die von Sjöqvist (*diese Berichte* 28, Ref. 507) angegebene Methode zur Bestimmung der freien Salzsäure im Mageninhalt ist in der von v. Jaksch vorgeschlagenen Abänderung (*diese Berichte* 22, Ref. 704) leicht ausführbar und giebt unter den verschiedensten Verhältnissen, bei Anwesenheit organischer Säuren, von Chloriden, Pepton, Pepsin oder Stärke gute Resultate; nur Eiweissstoffe lassen, wie bekannt, von anwesender freier Salzsäure etwas zu wenig finden. Foerster.

Ueber die Sjöqvist'sche Methode zur Bestimmung der freien Salzsäure im Magensaft, von St. Bondzyński (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 296—302). Die Sjöqvist'sche Methode zur Bestimmung der freien Salzsäure im Magensaft besteht bekanntlich darin, dass die Salzsäure durch Behandeln des Magensaftes mit Baryumcarbonat und Eindampfen und Glühen der ganzen Masse an Baryum gebunden, und alsdann im Reactionsproduct das entstandene Chlorbaryum bestimmt wird. Während Chlorbaryum für sich durchaus glühbeständig ist, ist es dies nicht mehr, wenn es bei Gegenwart von Eiweiss an der Luft erhitzt wird. Aus dem Schwefel und Phosphor des Eiweiss entstehen nämlich Schwefel- und Phosphorsäure und diese treiben einen Theil der Salzsäure aus. So kommt es, dass die Sjöqvist'sche Methode bei Gegenwart von Eiweiss keine genauen Resultate giebt, trotzdem, dass stets ein Ueberschuss an Baryumcarbonat vorhanden ist. Man kann jedoch auch in solchem Falle zu befriedigenden Resultaten gelangen, wenn man das Baryumcarbonat in äusserst innige Mischung mit dem zu untersuchenden Präparat bringt. Man erreicht dies, wenn man 25 ccm des Magensaftes auf Baryumacetat (aus 1 g $BaCO_3$) giesst, mit Baryumcarbonat vermischt, eindampft und glüht, bis die schwarze, koblige Masse grau geworden ist. Im wässrigen Auszug des Reactionsproductes bestimmt man das Chlorbaryum am besten gewichtsanalytisch (vergl. das vorhergeh. Ref.). Die Anwendung des essigsauren Baryums dürfte die Abscheidung der lose an Eiweiss, Peptone, Amidosäuren und ähnliche Körper gebundenen Salzsäure, neben der wirklich frei vorhandenen befördern; doch haben beide nach Ansicht des Verf. physiologisch den gleichen Werth. Foerster.

Ueber Milchfettbestimmungen mit dem Lactobutyrometer von Demichel, von L. Graffenberger (*Landwirthsch. Versuchsstat.* 41, 43—54). Das von Demichel zumal hinsichtlich der Genauigkeit der Ablesung verbesserte Marchand'sche Lactobutyrometer

ermöglicht keine sehr genauen Einzelbestimmungen; doch kommen Mittelwerthe aus Reihen von solchen Einzelbestimmungen der Wahrheit ziemlich nahe. Bezüglich einiger Angaben über das Arbeiten mit dem Instrumente und über einige Abänderungsvorschläge an der vom Erfinder gegebenen Gebrauchsanweisung sei auf das Original verwiesen.

Foerster.

Bestimmung des Salpeterstickstoffs, von O. Böttcher (*Landwirthsch. Versuchsstat.* 41, 165—169). Zur Bestimmung des Salpeterstickstoffs wird so verfahren, dass etwa 0.5 g eines Salpeterpräparates in einem 400 ccm fassenden Destillationskolben des Kjeldahl'schen Apparates mit 120 ccm Wasser, 5 g ausgewaschenem Zinkstaub, 5 g Eisenpulver und 80 ccm Natronlauge von 32° R. versetzt werden. Man verbindet alsbald mit der Destillationsvorrichtung, nachdem man titrirte Säure vorgelegt hat, lässt 1—2 Stunden stehen, destillirt etwa 100 ccm ab und bestimmt das in die Vorlage übergegangene Ammoniak, welches allem vorhanden gewesenen Salpeterstickstoff entspricht. Die Methode giebt für reinen Salpeter, für käuflichen Chilisalpeter oder für salpeterhaltige Mischungen der verschiedensten Art gleich gute Resultate.

Foerster.

Zur Bestimmung des Stickstoffs nach der Kjeldahl'schen Methode, von O. Böttcher (*Landwirthsch. Versuchsstat.* 41, 170 bis 173). Unter den von Wilfarth zur Abkürzung der Zersetzungsdauer vorgeschlagenen Zusätzen bei der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung bewirkt Quecksilber unter Umständen, z. B. bei stickstoffreichen, schwer zersetzlichen Substanzen, wie Harnmehl, Fischmehl u. A., eine vollständigere Umwandlung des Stickstoffs in Ammoniak, als es Kupfersulfat thut. Bei der nachherigen Destillation mit Natronlauge ist der bisher übliche Zusatz von Schwefelkalium und Zink zu entbehren; es genügt, 1.5 g Zinkstaub zur Flüssigkeit hinzuzufügen, um das entstandene Ammoniak schnell und vollständig abdestilliren zu können.

Foerster.

Bericht über die Ergebnisse der nach der Citrat- und Molybdänsäuremethode von den Mitgliedern des Verbandes der Versuchsstationen im Deutschen Reiche und Vertretern der Phosphatindustrie ausgeführten Bestimmungen der löslichen Phosphorsäure, von M. Maercker (*Landwirthsch. Versuchsstat.* 41, 329—373).

Foerster.

Zur quantitativen Analyse durch Elektrolyse, von A. Classen (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 404—406). Polemische Bemerkungen gegen Rüdorff (*diese Berichte* 26, Ref. 252), welche sachlich durchaus nichts Neues enthalten.

Foerster.

Elektrolytische Trennungen, von E. F. Smith und J. C. Saltar (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 415—420). Aus salpetersaurer Lösung, welche freie Säure enthält, ist durch einen Strom, welcher 3—4 ccm

Knallgas in der Minute liefert, eine Trennung von Kupfer und Wismuth nicht möglich, da letzteres sich theils mit dem Kupfer, theils an der Anode als Superoxyd niederschlägt. Der letztere Umstand ist auch der Grund dafür, dass in salpetersaurer Lösung eine Trennung von Blei und Wismuth durch den elektrischen Strom (2—2.4 ccm Knallgas in der Minute) nicht gelingt. Es muss bemerkt werden, dass die Erfahrungen der Verf. hinsichtlich der Trennung von Wismuth und Kupfer im Gegensatz stehen zu den bezüglichen Angaben von Classen (Analyse durch Elektrolyse, 3. Auflage, S. 123 und 144; doch vergl. auch S. 80). Zu wünschen wäre gewesen, dass die Verf. Angaben über die Dichte des bei ihren Versuchen angewandten Stromes gemacht hätten. Foerster.

Ueber die Trennung des Quecksilbers vom Wismuth auf elektrolytischem Wege, von E. F. Smith und J. Bird Moyer (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 96—99). — Classen giebt früher (*diese Berichte* 19, 325) an, dass in salpetersaurer Lösung eine Trennung von Wismuth und Quecksilber nicht möglich sei. Im Widerspruch hierzu empfiehlt er in seiner »Quantitativen Analyse durch Elektrolyse«, S. 147 (3. Aufl.) die Trennung von Quecksilber und Wismuth in salpetersaurer Lösung durch den Strom. Durch die Versuche der Verf., welche mit verschiedenen Mengen Quecksilber und Wismuth und mit Strömen von 0.2 bis 1.5 ccm Knallgas in der Minute angestellt wurden, wird die erstere der Angaben Classen's bestätigt. Foerster.

Ueber die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Borsäure, von A. Reischle, mitgetheilt von G. Krüss (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 111—116). Es sind einige der bisher vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung der Borsäure auf ihre Zuverlässigkeit untersucht worden. Die von Marignac angegebene Methode, die Borsäure durch Verdampfen mit Magnesiumchlorid und Ammoniumchlorid in basisches Magnesiumborat zu verwandeln, giebt, wie auch Krüss und Moraht schon fanden (*diese Berichte* 24, Ref. 8), keine brauchbaren Resultate; hingegen führt das Rose'sche Verfahren bei Innehaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln zu annähernd stimmenden Ergebnissen (vergl. hierzu *diese Berichte* 23, 736). Mittels der Gooch-schen Methode (*diese Berichte* 20, Ref. 118) wurde stets zu wenig Borsäure gefunden; es zeigte sich nämlich, dass auch nach zwölfmaliger Destillation mit Methylalkohol noch nicht alle Borsäure verflüchtigt war. Als Absorptionsmittel für die zu wägende Borsäure diente Kalk, dessen hygroskopische Eigenschaften ihn jedoch für den genannten Zweck als wenig geeignet erscheinen liessen; die von Rosenbladt vorgeschlagene Magnesia (*diese Berichte* 20, Ref. 397), sowie die von Hehner als Absorptionsmittel für Borsäure vorgeschlagenen Körper (*diese Berichte* 24, Ref. 802) wurden nicht unter-

sucht. Vergl. über die Gooch'sche Methode auch die kürzlich erschienene Arbeit von Moissan (*diese Berichte* 26, Ref. 503). Von den maassanalytischen Methoden zur Bestimmung der Borsäure wurde nur diejenige von Parmentier (*diese Berichte* 24, Ref. 802), und zwar mit unbefriedigendem Resultat, geprüft; andere Vorschläge für die maassanalytische Borsäurebestimmung siehe *diese Berichte* 21, Ref. 146 und 545, 22, Ref. 69. Auch die Wägung der Borsäure in Gestalt von Borfluorkalium führte zu ungünstigen Ergebnissen; es ergab sich schliesslich als das geeignetste Verfahren zur Bestimmung von Borsäure ein solches, bei welchem die Borsäure als Borfluorid verflüchtigt und ihrer Menge nach aus der dabei gefundenen Gewichtsdifferenz bestimmt wurde. Man arbeitete so, dass man das zu analysirende borsaure Salz mit überschüssigem, reinem Fluorammonium mischte, vorsichtig das Borfluorammonium verjagte und alsdann mit Schwefelsäure abrauchte. Dies Verfahren ist also stets dann zulässig, wenn die Borsäure an Basen gebunden ist, deren Sulfate glühbeständig sind.

Foerster.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, 1. Juni 1893

Apparate. L. Damaze in Paris. Messapparat für höhere Temperaturen. (D. P. 67331 vom 15. Mai 1891, Kl. 42.) Die Wirkungsweise des Apparates beruht auf der Thatsache, dass die durch Temperaturänderungen bewirkte Ausdehnung des Glimmers der Zusammenziehung des Steinguts gleich ist und umgekehrt, sobald nur gewisse Temperaturgrenzen nicht überschritten werden und die beiden Körper eine bestimmte Länge haben. Eine derartig aus einzelnen cylindrischen Stücken zusammengesetzte Säule wird in ein Metallrohr gebracht, das der zu messenden Temperatur ausgesetzt wird. Hierbei ändert sich die Länge der umschlossenen Säule nicht, während das Metallrohr bei steigender oder sinkender Temperatur sich verlängert bezw. verkürzt. Da nun Rohr und Säule an dem einen Ende mit einander verbunden sind, findet an ihrem anderen Ende eine Verschiebung statt, die in geeigneter Weise auf einen Zeiger übertragen wird.

W. J. Rohrbecks Nachfolger in Wien. Bürette. (D. P. 67401 vom 31. März 1892, Kl. 42.) Der Ausfluss der Reagensflüssigkeit aus dem graduirten Bürettenrohr wird in der Weise geregelt, dass man einen Mikrometerhahn, welcher mit der Bürette oberhalb des Flüssigkeitsspiegels mittelst eines Gummischlauches in Verbindung steht, in entsprechender Weise lüftet. Hierdurch tritt Luft durch den Gummischlauch über die Reagensflüssigkeit und gestattet dieser dadurch den Austritt.

Metalle. C. Hoepfner in Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung eisenfreier Kupferchlorürlaugen. (D. P. 67925 vom 8. September 1892, Kl. 40). Um für das Verfahren nach D. P. 53782[1]) möglichst eisenfreie Kupferchlorürlaugen zu erhalten, werden dieselben entweder mit alkalischen Erden, deren Carbonaten oder Kupferoxychlorür versetzt, oder es wird Luft oder Sauerstoff eingeleitet, durch welche Mittel alles Eisen als Oxyd ausgefällt wird.

Alkalien und Thonerde. J. P. Roubertie in Bordeaux, V. Lapeyre in Paris und U. Grenier in Pouyand (Frankreich). Verfahren zur Darstellung von Aetzalkali und Salzsäure durch Elektrolyse von Alkalichlorid. (D. P. 67754 vom 26. August 1892, Kl. 75). Der am negativen Pol frei werdende Wasserstoff wird mittels einer Saug- und Druckpumpe nach dem positiven Pol gedrückt, um hier an den schräg angeordneten Elektroden aufwärts zu steigen und sich mit dem an diesen frei werdenden Chlor zu Chlorwasserstoff zu verbinden, dessen Lösung in Wasser continuirlich abgeführt wird. Um die vollständige Verbindung der entwickelten Mengen Wasserstoff und Chlor zu sichern, sind Reactionskammern vorgesehen; ausserdem sind zwecks Vergrösserung der chemischen Verwandtschaft der beiden Gase an geeigneten Stellen des Apparates starke Lichtquellen, beispielsweise Reflectoren, Glühlampen angebracht. Die gebildete Natronlauge wird zweckentsprechend abgeführt.

P. Römer in Nienburg a. d. S. Herstellung von Kaliumcarbonat aus Kaliumsulfat. (D. P. 67780 vom 18. Juni 1892; II. Zusatz zum Patente 66533[2]) vom 15. Januar 1892, Kl. 75.) Die Lösung von äquivalenten Theilen Kaliumsufat und Kaliumbichromat wird anstatt mit Kalk, wie im Hauptpatente, mit den kalk- und calciumchromathaltigen Rückständen neutralisirt, welche sich bei dem Aufschliessen von Chromerzen mit Alkalicarbonat und Calciumcarbonat oder -hydroxyd und darauf folgendem Auslaugen der Schmelze ergeben; dadurch wird einerseits der in den Rückständen enthaltene chromsaure Kalk durch Wechselwirkung mit dem Kaliumsulfat nutzbar gemacht und andererseits eine Ersparniss an Aetzkalk erzielt:

[1]) Diese Berichte 24, 3, 225. [2]) Diese Berichte 26, 3, 296 und 457.

$$(1 + x)K_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 + CaH_2O_2 + xCaCrO_4 = (2 + x)K_2CrO_4 + (1 + x)CaSO_4 + H_2O.$$

Die sich ergebende Kaliumchromatlauge wird alsdann nach dem Verfahren des Hauptpatentes durch Behandlung mit Kohlensäure auf Kaliumcarbonat weiter verarbeitet.

J. A. Bradburn und J. D. Pennock in Syracuse (V. St. A.) Verfahren zur Darstellung reiner Thonerde aus Bauxit. (D. P. 67504 vom 20. October 1891, Kl. 75.) Der gemahlene Bauxit wird mit einer Aetznatronlösung, die ungefähr 150 g Na_2O auf den Liter enthält, unter gleichzeitiger Erwärmung ungefähr 5 Stunden in einem Digestor behandelt, wodurch alles Thonerdehydrat in Lösung gebracht wird. Es wird filtrirt, der Rückstand mit Soda ungefähr in dem Verhältniss von $2^1/_2$ bis 3 Theilen Soda auf 2 Theile vorhandener Thonerde 5 Stunden lang auf Rothgluth erhitzt und hierauf mit der aus dem Digestor abfiltrirten Lösung ausgelaugt. Die so gewonnene rothe Flüssigkeit, welche Eisenhydroxyd in äusserst fein zertheiltem Zustande suspendirt enthält, wird von diesem durch die Fällung eines Theiles des Aluminiumhydroxyds (z. B. mit Kohlensäure), welches das Eisen mit niederreisst, befreit und schliesslich der Rest der Thonerde aus der vom Niederschlage getrennten Lauge ausgefällt. Enthält der Bauxit das Eisen als Ferroverbindung, so ist dieses zunächst durch die Behandlung des fein gemahlenen Pulvers mit einem unterchlorigsaurem Salze in die höhere Oxydationsstufe überzuführen.

Dünger. F. Draeger in Wilhelmshaven. Umwandlung von Fäcalien und anderen Abgängen in Dünger. (D.P. 67773 vom 29. Januar 1892, Kl. 16.) Animalische Abgangstoffe aller Art (Fäcalien, Abfälle der Schlachthäuser und Abdeckereien, Meerfänge der Seefischereien, Abfälle der Räucheranstalten u. s. w.) werden eventuell nach Zusatz von gebrannten Kalk der Einwirkung von überhitztem Dampf oder der trockenen Destillation unterworfen, wodurch das Ammoniak aus ihnen ausgetrieben wird. Letzteres dient zur weiteren Umwandlung der Rückstände. Die Rückstände werden mit alkalischen Basen und Phosphaten, ferner mit nassem Thon, Lehm, Seeschlick oder Kleierde vermischt und zu einer riesigen, teigartigen Masse vorgetrocknet, durch welche obiges Ammoniak und ozonisirte Luft geleitet wird. Hierdurch oxydirt sich das Ammoniak zu Salpetersäure, welche die vorgelegten Basen und Phosphate zu salpeter- und phosphorsauren Pflanzennährsalzen umsetzt.

Thonwaaren. Chr. Diesler und W. Maring in Coblenz und H. Hubaleck in Steeden a. d. Lahn. Verfahren und Vorrichtung zum Brennen von Kalk, Cement, Gyps u. dergl. mit Dampf. (D. P. 67306 vom 9. November 1890, Kl. 80.) Das

Verfahren zum Brennen von Kalk, Cement, Gyps u. dergl. mit Dampf besteht darin, dass das Brenngut durch Zuleitung von im Brennofen überhitztem Dampf in Vorwärmern zum Brennen vorbereitet wird, dass darauf das Brennen im Brennofen bis zur Rothgluth unter Abschluss des Dampfes stattfindet und dann durch Zuleitung überhitzten Dampfes die Kohlensäure aus dem Brenngut (Kalk) ausgetrieben wird zum Zweck der Beschleunigung des Brennens. Bezüglich des Brennofens wird auf die Patentschrift verwiesen.

M. Schreiber in Briesen i/M. und L. Oettinger in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Verblendsteinen aus Glas. (D. P. 67466 vom 20. September 1891, Kl. 80.) Unter Benutzung einer getheilten Form wird eine schwache undurchsichtige Glasschicht einer edleren Glassorte auf eine minderwerthige Glasunterlage gepresst.

M. Buchhold in Lauscha (Thüringen). Verfahren zum Färben von glasirten Thonwaaren mit wasserdurchlässigem Scherben. (D. P. 67728 vom 17. September 1892, Kl. 80.) Die Thonwaaren mit wasserdurchlässigem Scherben werden nach dem Aufbrennen der Glasur in Farblösungen getaucht, welche von der Oberfläche aus durch glasurfreie Stellen in das Innere zu dringen vermögen. Eine solche glasurfreie Stelle besitzt die Mehrzahl der mit einer Glasur überzogenen keramischen Erzeugnisse, zum mindesten an der Fläche, an welcher sie im Brenn- bezw. Glasurofen aufgelegen haben.

W. Heller in Berlin. Tränkung entwässerter Gypsgegenstände mit Härteflüssigkeiten. (D. P. 67831 vom 5. August 1891, Kl. 80.) Vor der Tränkung der entwässerten Gypsgegenstände mit den üblichen Härteflüssigkeiten (mit Kaliumboratlösung gemäss dem durch das Patent 57763 [1]) geschützten Verfahren) werden die gebrannten Gypse angewärmt mit temperirtem Wasser bestrichen, zum Zwecke, dadurch den Gyps für das Härtesalz aufnahmefähig zu machen. Um die Gypsgegenstände ausserdem noch wetterbeständig zu machen, werden sie nach eventuell vorhergegangener Evacuirung unter Druck mit Erdwachs, anderen Kohlenwasserstoffen oder Wasserglas imprägnirt.

Plastische Massen. Fr. B. Henke in Zittau i. S. Herstellung von Bielen für künstliche Blumen und ähnliche Gegenstände. (D. P. 67656 vom 29. April 1892, Kl. 39.) Die unter dem Namen »Bielen« in der Blumenfabrication zur Herstellung von Stengeln, Stielen und Zweigen verwendeten Röhren oder Stäbchen, welche bisher nur aus Kautschuk befriedigend her-

[1]) Diese Berichte 25, 3, 138.

gestellt werden konnten, werden nach diesem Verfahren aus einer billigeren, dem Kautschuk für diesen Zweck kaum nachstehenden Mischung von 1 Gewichtstheil Leim, 1 Th. Glycerin, 1/2 Th. Permanentweiss und einigen Gramm chromsauren Kalis hergestellt.

Offenbacher Celluloïdfabrik Schreiner & Sievers in Offenbach. Verfahren zur Herstellung von schildpattartigen Celluloïdgegenständen aus transparenten Röhren. (D. P. 67912 vom 24. Juli 1892, Kl. 39.) Die in bekannter Weise hohl geformten und schildpattartig gebeizten oder bemalten Gegenstände werden mit Colophonium, Harz oder einer ähnlichen leicht schmelzbaren transparenten Masse ausgefüllt.

O. Schwarz in Königsberg i. Pr. Fussbodenbelag. (D. P. 67951 vom 3. Mai 1892, Kl. 38.) Diesen holzartigen Fussbodenbelag erhält man dadurch, dass man ein mit Leinölfirniss mässig angefeuchtetes Gemenge von Sägespähnen und Schlemmkreide gleichmässig etwa 3/4 cm hoch über dem Fussboden ausbreitet und durch Stampfen mit einem polirten Brett oder einer Stampfe in eine feste Deckschicht verwandelt, welche nach 12 bis 24 Stunden trocken ist und noch mit Wachs gebohnt oder mit Oelfarbe gestrichen werden kann.

Brenn- und Leuchtstoffe. H. Williams in Manchester. Apparat zur Erzeugung von Leuchtgas. (D. P. 67322 vom 28. Mai 1892; Zusatz zum Patente 60448[1]) vom 25. März 1891, Kl. 26.) Die Generatorretorten werden in ein Gehäuse eingebaut. Zwischen diesem und den Retorten bleibt ein Zwischenraum, der mit Eisenstücken gefüllt wird und als Fixirkammer für das Gas dient.

Solvay & Co. in Brüssel. Verfahren, Gase von Kohlensäure zu befreien. (D. P. 67566 vom 21. August 1891, Kl. 26.) Die Gase werden bei der Temperatur der Umgebung über Natriumferrit geleitet, welches die Kohlensäure bindet. Das hierdurch in ein Gemisch von kohlensaurem Natron und Eisenoxyd umgewandelte Natriumferrit kann durch Erhitzung auf etwa 700° wieder regenerirt werden.

Fr. Krupp in Essen. Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff und Kohlensäure, sowie von Wassergas. (D. P. 67827 vom 3. April 1892, Kl. 26.) Kohlehaltige Materialien werden mit den Hydraten oder Carbonaten der Alkalien oder den entsprechenden wasserlöslichen Verbindungen der alkalischen Erden imprägnirt und sodann über die so vorbereiteten und in glühenden Zustand versetzten Substanzen unter Ausschluss von Luft und anderen Stickstoff enthaltenden Gasen Wasserdampf geleitet. Hierbei wird ein aus Wasserstoff und Kohlensäure bestehendes Gas erhalten, aus welchem

[1]) Diese Berichte 25, 3, 353.

durch Absorption der Kohlensäure Wasserstoff und Kohlensäure gesondert dargestellt werden.

M. Balcke in Düsseldorf. Vorrichtung zur Verhütung der Selbstentzündung von Kohlen. (D. P. 67583 vom 19. Juli 1892, Kl. 10.) Die Kohlenmasse wird mit Luft-Absauge-Rohren durchsetzt. Diese sind mit einem Exhaustor verbunden und mit Saugöffnungen versehen. Letztere sind durch Bleche derart überdacht, dass ein kohlenfreier Absaugeraum um die Rohre bleibt.

H. Zippert in Zwickau (Sachsen). Herstellung von Brikets aus Kohlenschlamm unter Anwendung von Gährungsproducten. (D. P. 67890 vom 26. November 1891.) Der Kohlenschlamm wird mit Gährungsproducten, wie Weinheferückständen, Kühlschleim, Schlempe gemengt und sodann in bekannter Weise in Pressen zu Brikets geformt.

Organische Verbindungen, verschiedene. J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Darstellung der *p*-Amidobenzoësäureester des Guajacols und Eugenols, sowie der Acetylderivate dieser Ester. (D. P. 67923 vom 2. August 1891, Kl. 12.) Guajacol bezw. Eugenol oder Alkali- oder Erdalkalisalze derselben werden mit *p*-Nitrobenzoylchlorid oder *p*-Nitrobenzoësäureanhydrid behandelt, oder man lässt auf ein Gemisch der Phenole bezw. deren Alkalisalze mit *p*-Nitrobenzoësäure oder deren Salzen Kohlenoxychlorid oder (unter Benutzung der in den Patenten 38973 und 43713[1]) bezeichneten Verfahren) Phosphorpentachlorid bezw. Phosphoroxychlorid oder Sulfurylchlorid oder saure schwefelsaure Alkalien einwirken. Die solcherart gewonnenen *p*-Nitrobenzoësäureester sind schwach gelb gefärbte und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Körper. Das *p*-Nitrobenzoylguajocol schmilzt bei 101 bis 102°, das *p*-Nitrobenzoyleugenol bei 80.5°. Durch Reduction liefern sie das bei 145° schmelzende *p*-Amidobenzoylguajacol bezw. das bei 156° schmelzende *p*-Amidobenzoyleugenol. Die entsprechenden Acetylverbindungen schmelzen bei 179° bezw. 160 bis 161°. Diese sind gleich den nicht acetylirten Amidoverbindungen im Organismus leicht spaltbar und besitzen werthvolle therapeutische Eigenschaften.

P. W. Hofmann in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Reinigung von organischen Säuren und Phenolen. (D. P. 67696 vom 27. März 1892; Zusatz zum Patente 65131[2]) vom 19. März 1892.) Das im Hauptpatente für die Reinigung von Salicylsäure beschriebene, in der Behandlung der Lösung dieser Säure mit Zinnchlorür bestehende Verfahren lässt sich auch auf die Reinigung an-

[1]) Diese Berichte 20, 3, 351 und 21, 3, 554.
[2]) Diese Berichte 26, 3, 70.

derer organischen Säuren (beispielsweise der *m*- und *o*-Kresotinsäuren, der Anissäure, Vanillinsäure, Veratrinsäure und Protocatechinsäure) und von Phenolen (beispielsweise Resorcin) ausdehnen.

P. W. Hofmann in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Reinigung von organischen Säuren und Phenolen. (D. P. 67893 vom 19. Mai 1892; II. Zusatz zum Patente 65131 vom 19. März 1892, Kl. 12, siehe vorstehend.) In dem Verfahren des Patentes 65131 bezw. 67696 zur Reinigung von Salicylsäuren bezw. organischen Säuren und Phenolen können an Stelle von Zinnchlorür auch andere lösliche Zinnsalze, wie z. B. schwefelsaures Zinnoxyd, verwendet werden. Das Verfahren bleibt dasselbe.

Farbstoffe. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung einer neuen Dioxynaphtalinsäure. (D. P. 67563 vom 11. Mai 1890, Kl. 22.) Wenn man die in der Patentschrift 56058[1]) beschriebene Naphtosultondisulfosäure oder die entsprechende Naphtoltrisulfosäure bezw. deren Salze mit Aetzalkalien mit oder ohne Anwendung von Druck auf Temperaturen von 170 bis 250° C. erhitzt, so erhält man eine einheitliche Dioxynaphtalindisulfosäure in nahezu quantitativer Ausbeute, welche die Constitution $\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$ besitzt. Sie verhält sich wie eine vierbasische Säure und bildet demgemäss 4 Reihen von Salzen; die wässrige alkalische Lösung fluorescirt stark violetblau; durch Eisenchlorid entsteht in neutraler Lösung eine grasgrüne Färbung. Mit Diazoverbindungen vereinigt sich die Säure auch in schwach saurer Lösung zu Beizenfarbstoffen, welche dadurch ausgezeichnet sind, dass man mit demselben Farbstoff auf verschiedenen Beizen Nüancen vom Scharlachroth bis zum tiefsten Blauschwarz erzeugen kann. Wegen dieser charakteristischen Eigenschaften werden diese Producte als »Chromotrope« und die beschriebene Dioxynaphtalindisulfosäure ($\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$) als »Chromotropsäure« bezeichnet.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i. H. Verfahren zur Darstellung eines Orange-Farbstoffes der Acridinreihe. (D. P. 67609 vom 7. Februar 1890; Zusatz zum Patente 59179[2]) vom 17. December 1889, Kl. 22.) Verwendet man in dem Verfahren des Hauptpatentes an Stelle von Tetramethyltetraamidodiphenylmethan das entsprechende Aethylderivat an, so erhält man einen Orangefarbstoff der Acridinreihe, der etwas röther färbt, wie der methylirte Farbstoff des Hauptpatentes, im Uebrigen jedoch ganz ähnliche Eigenschaften besitzt.

Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel in Fürstenberg a. O. Verfahren zur Darstellung von Amidoazokörpern

[1]) Diese Berichte 23, 3, 485. [2]) Diese Berichte 24, 3, 933.

aus Diamidodiphenylmethanbasen. (D. P. 67649 vom 9. November 1890, Kl. 22.) Durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen der Diamidodiphenylmethanbasen auf aromatische Amine, z. B. Anilin, Toluidin etc., erhält man zunächst Tetrazoamidoverbindungen, welche sich auf Zusatz von essigsaurem Natron in Form eines dicken, gelblichen Breies aus der Flüssigkeit abscheiden. Um diese Körper in die Amidoazoverbindungen überzuführen, werden sie mit einem Ueberschuss des angewendeten Amins unter Zusatz von salzsaurem Salz eine Zeit lang auf 20—40° erwärmt und die Masse dann mit Salzsäure angesäuert, wobei das salzsaure Salz der Amidoazoverbindung in feinen, violetten Krystallen sich abscheidet. Die so dargestellten Amidoazokörper sollen in Form ihrer Tetrazoverbindung zur Darstellung von Azofarbstoffen dienen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure. (D. P. 67829 vom 18. August 1889, Kl. 22.) Die α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes 40571[1]) lässt sich durch Verschmelzen in 3 Theilen Aetznatron bei etwa 250° quantitativ in eine Dioxynaphtalinmonosulfosäure überführen, welche die beiden Hydroxylgruppen in der $\alpha_1 \alpha_4$- oder Peri-Stellung enthält. Ihre wässrigen Salzlösungen werden auf Zusatz von 1—2 Tropfen Chlorkalklösung grün gefärbt; durch überschüssigen Chlorkalk verschwindet die Färbung. Eisenchlorid erzeugt einen schmutzig-grünen Niederschlag. Das saure Natronsalz krystallisirt in seidenglänzenden Blättchen; das saure Baryumsalz in haarfeinen Nädelchen. Die gesättigten Salze zeigen grosse Löslichkeit. Die freie Säure wird aus dem Baryumsalz durch Zusatz von Schwefelsäure abgeschieden und durch freiwilliges Verdampfen der Lösung isolirt. Mit Diazo- und Tetrazosalzen liefert die $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinmonosulfosäure Azofarbstoffe von grosser Lichtechtheit, welche zugleich als Beizenfarbstoffe Verwendung finden.

Actien-Gesellschaft für Anilinfabrication in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen aus Amidosulfo- bezw. Amidocarbonsäuren und *p*-Xylidin. (D. P. 67991 vom 30. Januar 1892, Kl. 22.) *p*-Xylidin verbindet sich mit den Diazoverbindungen gewisser Amidosulfosäuren und Amidocarbonsäuren direct zu Amidoazofarbstoffen, welche dadurch ausgezeichnet sind, dass sie Wolle nicht nur im sauren Bad färben, sondern auch auf chromgebeizter Wolle ziehen. Besonders werthvoll sind die Combinationen mit Sulfanilsäure, Metanilsäure und *m*-Amidobenzoësäure. Die Producte erzeugen orangegelbe Färbungen.

---

[1]) Diese Berichte 20, 3, 667.

Fette und Lacke. J. Soler y Vila und E. J. J. B. Benoit in Paris. Verfahren zur Gewinnung von Olein und Stearin aus Talg. (D. P. 67531 vom 10. April 1892, Kl. 23.) Der Talg wird in der Absicht, ihn zu reinigen, nach einander mit Braunstein und Weinstein erhitzt und darauf in einem vor Abkühlung geschützten Bottich mit zahlreichen verschliessbaren Abflussöffnungen 4 bis 6 Tage lang durch Gasheizung auf einer Temperatur von 30° C. gehalten. Bei dieser Temperatur wird das Olein des Talges flüssig und fliesst durch die Oeffnungen ab, während das erst bei 60° C. schmelzende Stearin im Bottich zurückbleiben soll.

W. Read in Needham (Grafschaft Norfolk, Staat Massachusetts, V. St. A.). Verfahren zur Herstellung eines Lösungsmittels für Schellack und ähnliche Harze. (D. P. 67971 vom 19. Juni 1892, Kl. 22.) Versetzt man ein Gemenge aus Petroleumnaphta (Benzin) und Kohlentheernaphta (Benzol) mit wenig Alkohol, so scheidet sich ein Niederschlag von harziger und etwas öliger Beschaffenheit aus, nach dessen Entfernung eine klare und farblose Flüssigkeit erhalten wird, welche nach Zusatz einer weiteren Menge Methyl- oder Aethylalkohol sich als ein sehr geeignetes Mittel zum Auflösen von Schellack und solchen Harzen erwiesen hat, die bei Anwendung von Methyl- oder Aethylalkohol allein nicht aufgelöst werden können. Zur Herstellung dieses Lösungsmittels vermischt man Petroleumnaphta (Benzin) und Kohlentheernaphta (Benzol) etwa zu gleichen Theilen und setzt der Mischung eine geringe Menge Oel (Ricinusöl) zu, um die Vereinigung zu beschleunigen. Zu diesem Gemenge fügt man etwa $^1/_8$ Gewichtstheil Alkohol, trennt die abgeschiedenen Oele und Harze und versetzt die klare Flüssigkeit mit einer weiteren Menge Alkohol.

Gespinnstfasern. O. Maurer in Lahr (Baden). Verfahren der Vorbereitung von Pflanzenfasern für die Bürstenfabrication und die Spinnerei. (D. P. 67830 vom 26. Juli 1890, Kl. 29.) Die Pflanzenfasern, namentlich die mexikanische Fiber (Itzle de Mexique), werden zuerst mit heisser 2procentiger Sodalösung, dann nach dem Abspülen und Trocknen mit englischer Schwefelsäure, endlich nach einander mit heissem Wasser und mit Seife behandelt. Die Faser wird dadurch glatt, glänzend und biegsam und behält auch beim Färben ihren Glanz.

Milch. J. E. Alén in Göteborg (Schweden). Verfahren, das Gerinnen einer zur Untersuchung bestimmten Milchprobe zu verhindern. (D. P. 67570 vom 25. November 1891, Kl. 53.) Die zur Untersuchung bestimmte Milchprobe wird mit einer

löslichen Chrom- oder Quecksilberverbindung oder mit beiden nacheinander versetzt. Hierdurch wird eine Coagulirung des Eiweisses und damit ein Gerinnen der Milch verhindert. Die Menge des Zusatzes richtet sich nach der Menge der Milch, sowie nach der Temperatur, welcher sie ausgesetzt wird, und ferner nach der Zeit, während welcher das Gerinnen verhindert werden soll. Soll das Gerinnen nur für eine kurze Zeit, z. B. für 24 Stunden verhindert werden, so bedarf es nur einer unbedeutenden Menge der Chrom- oder Quecksilberverbindung. Wenn die Milch bei höherer Temperatur aufbewahrt werden soll, so hat man etwas mehr von der genannten Verbindung zuzusetzen als gewöhnlich.

Gährungsgewerbe. J. Leugering in Dortmund. Verfahren, die Bierwürze bei Umgehung des Kühlschiffes auf dem Wege zwischen Braupfanne und Sammelbottich abzukühlen. (D. P. 67843 vom 24. Februar 1892, Kl. 6.) Zwischen Braupfanne und Gelägerbottich ist in die Heisswürzeleitung ein schnell wirkender Kühler eingeschaltet, um unter Ausschluss atmosphärischer Luft und Zuführung keimfreier Luft die kochende Würze plötzlich auf eine bestimmte Temperatur abzukühlen und eine grössere Ausscheidung des Pflanzeneiweisses zu bewirken, sowie das Nachdunkeln der Würze und eine Geschmacksveränderung des Bieres zu vermeiden.

G. Francke und O. E. Nycander in Berlin. Verfahren zur Bereitung von Presshefengut aus Melassen u. dergl. (D. P. 67998 vom 18. Juni 1892, Kl. 6.) Melassen, Syrupe und ähnliche dunkelgefärbte, nicht mittels Diastase oder Malz erzeugte Zuckersäfte werden behufs Entfärbung und Veränderung des Geruches, eventuell unter Zusatz von Protëin bei etwa 50—55° C. der Einwirkung von Milchsäure überlassen und schliesslich filtrirt.

Sprengstoffe. H. Hohl in Thun. Schiessscheibe zur Entzündung von Minen. (D. P. 67468 vom 1. März 1892, Kl. 78.) Die Scheibe ist so eingerichtet, dass sich ihr Inhalt entzündet, sobald auf die Vorderseite ein Schuss abgegeben wird, während eine von hinten aufschlagende und die Scheibe durchbohrende Kugel diesen Erfolg nicht hat. Zu dem Ende besteht die Vorderwand der Scheibe aus einer dünnen Holztafel, während die Hinterwand von einer starken Holzplatte gebildet wird. Ueber letztere ist ein behaarter Stoff, z. B. Barchent, gespannt, auf welchem ein Gemisch von chlorsaurem Kali und Schwefel aufgestreut ist. Der übrige Raum zwischen dieser Schicht und der Vorderwand wird mit Werg ausgefüllt. In Folge dieser Anordnung presst eine von vorn kommende Kugel, nach dem sie die dünne Vorderwand durchschlagen und die Wergschicht passirt hat, das entzündliche Gemisch gegen die starke Rückwand, sodass

ersteres in Brand geräth und durch Vermittlung einer Zündschnur die zu entzündende Mine auffliegen lässt. Trifft dagegen der Schuss von hinten auf, so durchbohrt die Kugel die Rückwand, bevor sie jedoch auf die Vorderwand gelangt, wird die Zündmischung von der Wergschicht abgestreift, sodass Entzündung beim Aufschlagen auf die dünne Vorderwand nicht erfolgt. Man hat es daher im Kriegsfalle in der Hand, zu jeder gewünschten Zeit eine Mine auffliegen lassen zu können, während der der Mine sich von der anderen Seite nähernde Feind weder absichtlich noch zufällig dieselbe zur Explosion bringen kann.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 15/46.

Referate

(zu No. 13; ausgegeben am 24. Juli 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Ammoniumbleihalogenide, von H. L. Wells und W. R. Johnston (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 117—127). Nach Methoden, ähnlich denjenigen, welche zur Darstellung von Kalium- und Cäsiumbleihalogeniden führten (*diese Berichte* 26, Ref. 226), also durch Auflösen der Bleihalogenide in verschieden concentrirten Lösungen der Ammoniumhalogenide, wurden folgende Salze dargestellt:

—	$3\,NH_4PbCl_3 . H_2O$	$NH_4Pb_2Cl_5$
$(NH_4)_2PbBr_4 . H_2O$	—	$NH_4Pb_2Br_5$
—	$NH_4PbJ_3 . 2\,H_2O$	—

Von diesen bilden die Chlorverbindungen farblose Prismen, das Bromid, $(NH_4)_2PbBr_4 . H_2O$, krystallisirt in strahlig angeordneten, dünnen Prismen, das Salz, $NH_4Pb_2Br_5$, in quadratischen Blättchen, und das Jodid bildet hellgelbe, haarähnliche Krystalle. Die Ammoniumbleihalogenide wurden schon von André bearbeitet, welcher von ihnen eine grosse Zahl von complicirter Zusammensetzung beschrieben hat. Bei Wiederholung der Versuche André's gelangten die Verf. zu der Ueberzeugung, dass kein einziges der von ihm angegebenen Salze wirklich existirt, da er offenbar stets Gemenge, zumal von Ammoniumbleihalogeniden mit Ammoniumhalogeniden, unter den Händen hatte. Foerster.

Ueber die Rubidiumbleihalogenide, sowie Uebersicht über die Doppelhalogenverbindungen des Bleis, von H. L. Wells (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 128—132). Mit Rubidiumhalogeniden konnten folgende Bleihalogendoppelsalze erhalten werden:

$2\,Rb_2PbCl_4 . H_2O$	—	$RbPb_2Cl_5$
$2\,Rb_2PbBr_4 . H_2O$	—	$RbPb_2Br_5$
—	$RbPbJ_3 . 2\,H_2O$	—

Die Salze sind mit Ausnahme des blassgelben Jodids farblos und krystallisiren gut. Mit dieser Reihe von Verbindungen sind die Doppel-

verbindungen der Bleihalogenide mit den Halogeniden von Cs, Rb, K und NH_4 durchuntersucht (vergl. das vorhergeh. Ref.), und wenn auch vielleicht noch nicht alle existenzfähigen Salze erhalten wurden, so hat sich doch als ganz allgemeines Resultat ergeben, dass die genannten Alkalisalze mit Bleihalogeniden ganz analoge und stets in sehr einfachen Verhältnissen zusammengesetzte Doppelsalze geben. Es hat sich auch in diesen Reihen die schon von Remsen (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 565) beobachtete Regelmässigkeit wiederfinden lassen, dass der Wassergehalt der analogen Doppelhalogenide mit dem Atomgewicht des Halogens wächst und mit dem des Alkalimetalles sinkt. Foerster.

Eisennickellegirungen, von Wedding (*Berg- und Hüttenmännische Ztg.* 1893, 149). Die Mittheilung bezieht sich auf Erfahrungen, welche für das Umschmelzen von Nickel gewonnen wurden, und auf die dabei beobachteten Aenderungen in der Zusammensetzung der angewandten Nickelsorten. Foerster

Die Legirungen des Eisens mit Chrom, von Hadfield (*Berg- und Hüttenmännische Ztg.* 1893, 155—157). Es werden die hinsichtlich der Darstellung und der Eigenschaften von Ferrochrom bezw. von Chromstahl gemachten Erfahrungen besprochen. Foerster.

Ueber die Meteorite von Knyahinya und Hainholz, von E. Přiwoznik (*Sonderabdruck aus d. Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen* 1892). Von dem bereits im Jahre 1867 beschriebenen Meteoriten von Knyahinya wurde eine neue Analyse ausgeführt. Ferner wurde u. A. das in dem bei Hainholz bei Paderborn gefundenen Meteoriten in Gestalt von Körnern eingesprengt vorkommende kohlenstofffreie Nickeleisen analysirt. Dabei spricht Verf. die Ansicht aus, dass hier, wie in manchen ähnlichen Fällen, aus dem Umstande, dass die Meteoriten kohlenstofffreies Eisen enthalten, nicht ohne Weiteres zu schliessen sei, dass dies den betreffenden Meteoriten von vornherein eigenthümlich war. Vielmehr sei anzunehmen, dass beim Durchfliegen der Erdatmosphäre an dem Meteoriten ein Frischen des ursprünglich kohlenstoffhaltigen Eisens zu kohlenstofffreiem stattfand. Bedingung für das Zustandekommen eines eigentlichen Frischprocesses würde ein gewisser Kieselsäurereichthum sein, welcher zur Bildung der nöthigen Schlacke führt. In der That zeigen Steinmeteoritenmassen und gewisse Schlacken mancherlei Aehnlichkeit. Foerster.

Ueber die Verbindungen von Arsentrioxyd mit Schwefeltrioxyd, von A. Stavenhagen (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 283 bis 284). In einem Kiesofen auf der »Germania« bei Schönebeck a. d. Elbe wurden in den Fugen ziemlich grosse, durchsichtige Krystalle gefunden, welche an der Luft unter Abscheidung von Schwefelsäure rasch sich in Pseudomorphosen von Arsensäure umwandelten; ihre Zusammensetzung ergab sich zu $As_2O_3(SO_3)_3$; es liegt also in

ihnen neutrales Arsensulfat vor. Damit ist die Bildung dieser schon von R. Weber (*diese Berichte* 19, 3186) künstlich dargestellten Verbindung in den Ofenkanälen nachgewiesen, in denen bisher nur das Salz As_2O_3, SO_3 von Reich aufgefunden war. Das letztere wird auch als glasartige Masse erhalten, wenn man As_2O_3 in concentrirter H_2SO_4 löst und die Lösung so lange erhitzt, als noch SO_3-Dämpfe entweichen. Foerster.

Zur Kenntniss der Nitrification, von E. Godlewski (*Anz. d. Akad. d. Wissensch. in Krakau* 1892, 408—417). Es zeigte sich, dass Nitromonadenculturen gedeihen und ihre nitrificirenden Wirkungen äussern in Flüssigkeiten, welche ausser Ammoniumsulfat nur Kaliumdihydrophosphat und Magnesiumcarbonat enthalten, und welche von der äusseren Luft durch concentrirte Schwefelsäure oder eine Permanganatlösung abgeschlossen waren; diente aber als Verschlussflüssigkeit Kalilauge, so fand kein Wachsthum der Monaden statt. Verf. schliesst hieraus, dass der für die Entwicklung dieser Mikroorganismen nöthige Kohlenstoff durch die Kohlensäure der Luft geliefert werde. Einige Versuche, bei denen dieser Vorgang quantitativ verfolgt werden sollte, müssen exacter wiederholt werden, ehe man aus ihnen etwas Endgültiges zur Beantwortung der obigen Frage schliessen kann. Bei letzteren Versuchen zeigte sich, dass, was übrigens schon T. Leone und O. Magnanini (*diese Berichte* 24, Ref. 674) fanden, die Oxydation des Ammoniaks nicht ausschliesslich zu Salpetersäure und salpetriger Säure führt; es ergab sich, dass ein Theil des Ammoniaks bei der Nitrification vielmehr in freien Stickstoff übergeht. Foerster.

Untersuchungen über das Eisen von Ovifak, von H. Moissan (*Compt. rend.* 116, 1269—1271). Im Anschluss an seine Arbeiten über die blaue Erde vom Cap und über den Meteorit von Cañon Diablo (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 181) hat Verf. drei Proben des in der Ueberschrift genannten grönländischen Minerals untersucht und in einer Probe Saphir, in allen dreien amorphen Kohlenstoff, in zweien aufschwellbaren und in einer Probe gewöhnlichen Graphit vorgefunden; Diamanten — schwarze oder durchsichtige — waren nicht nachweisbar. Gabriel.

Ueber die Entstehung natürlicher Phosphate, besonders solcher, deren Phosphor aus organisirten Wesen stammt, von A. Gautier (*Compt. rend.* 116, 1271—1276). Vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 480 u. 481. Gabriel.

Ueber die Absorption des Selenwasserstoffs durch flüssiges Selen bei hoher Temperatur, von H. Pélabon (*Compt. rend.* 116, 1292—1294). Bekanntlich verbinden sich Selen mit Wasserstoff oberhalb 250° theilweise zu Selenwasserstoff; lässt man nun das Digestions-

rohr erkalten, so zeigt das überschüssige Selen die Erscheinung des Spratzens (Ditte) und hält, wie Verf. zeigt, selbst nach dem Erkalten noch beträchtliche Mengen Selenwasserstoff eingeschlossen: wird nämlich eine Probe des wie angegeben behandelten Selens mit Wasser verrieben, so nimmt letzteres Selenwasserstoff auf, welcher durch den Luftsauerstoff unter Abscheidung von rothem Selen sehr bald zerlegt wird. Gabriel.

Ueber die Prüfung der Oxyde des Mangans mittels Wasserstoffsuperoxyds, von A. Carnot (*Compt. rend.* 116, 1295—1297). Verf. bestimmt den disponiblen Sauerstoff der Manganoxyde, indem er sie mit Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd behandelt und den entweichenden Sauerstoff auffängt und misst. Das so entwickelte Gas repräsentirt bekanntlich zur Hälfte den disponiblen Sauerstoff, zur anderen Hälfte stammt es aus dem Wasserstoffsuperoxyd, da die Reaction z. B. beim MnO_2, wie folgt, verläuft:

$$MnO_2 + H_2O_2 = MnO + H_2O + O_2.$$

Gabriel.

Ueber Dichte und Alkalinität des Wassers im Ocean und im Mittelländischen Meere, von J. Y. Buchanan (*Compt. rend.* 116, 1321—1324). Gabriel.

Notiz über die Einwirkung von Alkalihaloïden auf Blei- und Wismuthhaloïde, von E. Field (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 540—547). Analysen von unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Doppelsalzen. Schotten.

Die Elektrolyse des Wasserdampfs, von J. J. Thomsen (*Proc. Royal. Soc.* 1893, 90—110). Schotten.

Die Mineralwässer von Askern in Yorkshire, von C. H. Bothamley (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 685—696). Die Schwefelwässer von Askern enthalten hauptsächlich Carbonate und Sulfate von Kalk und Magnesia, viel Humussubstanz und erhebliche Mengen freien Schwefelwasserstoffs (bis zu 56 ccm pro Liter), wenig freie Kohlensäure, geringe Mengen Kieselsäure, Natriumchlorid und -sulfat, kein Kali, Spuren Jod, kein Brom. Schotten.

Notiz über die Vertheilung von Säuren und Basen in einer Lösung, welche Calcium, Magnesium, Kohlensäure und Schwefelsäure enthält, und die Zusammensetzung von Mineralwässern, von C. H. Bothamley (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 696—699). Die Versuche, in denen Magnesiumcarbonat und Calciumsulfat, Calciumcarbonat und Magnesiumsulfat mit Wasser geschüttelt, ferner Magnesiumsulfat- und Calciumbicarbonatlösung zusammengebracht wurden, zeigen, dass die Schwefelsäure das Magnesium dem Calcium vorzieht und diese Annahme wird durch die therapeutische Wirkung solche Salze enthaltender Wässer bestätigt. Schotten.

Ueber die Grenzen der Genauigkeit beim Probiren des Goldes, von T. K. Rose (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 700—713).

Schotten.

Die Flüchtigkeit des metallischen Goldes, von T. K. Rose (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 714—724). Die Flüchtigkeit wird anscheinend durch die Gegenwart eines anderen Metalls gesteigert, selbst wenn dieses Metall nicht flüchtig ist, wie z. B. Platin. Ein Luft- oder Gasstrom, der die Oberfläche des geschmolzenen Goldes nicht aufrührt, scheint die Flüchtigkeit nicht zu vermehren, während bekanntlich ein starker Strom, wie der eines Löthrohrs, erhebliche Mengen sich verflüchtigen lässt, sei es mechanisch mitgerissen, sei es durch Verdampfung.

Schotten.

Ueber die Lösung des Goldes in Cyankalium, von R. C. Maclaurin (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 724—738). Für die Auflösung des Goldes in Cyankalium ist Sauerstoff nothwendig und er verbindet sich mit dem Kalium gemäfs des Elsner'schen Gleichung: $4\,Au + 8\,KCN + O_2 + 2\,H_2O = 4\,AuCN, KCN + 4\,KOH$ (*Journ. f. prakt. Chem.* 37, 333). Die Löslichkeit des Goldes in Cyankaliumlösung passirt ein Maximum bei Anwendung fortschreitend concentrirterer Lösungen, und dieses Verhalten erklärt sich aus dem Umstand, dass die Löslichkeit des Sauerstoffs in Cyankalium mit der Concentration der Lösung abnimmt.

Schotten.

Ueber die allgemeine Theorie chemischer Wirkung, von E. Maumené (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 51). Verf. erhebt einen Prioritätsanspruch gegen R. Pictet.

Schertel.

Die Gesetze und die Natur der Cohäsion, von R. A. Fessenden (*Chem. News.* 66, 206 ff.). Durch Ueberlegungen und Berechnungen, welche hier keine Stelle finden können, gelangt Verf. zu folgenden zwei Sätzen: 1. Die Cohäsionskräfte in verschiedenen Metallen verhalten sich umgekehrt wie die Quadrate der Abstände zwischen den Mittelpunkten ihrer Atome. 2. In jedem Metalle ändert sich die Cohäsionskraft umgekehrt mit dem Quadrate des Abstandes der Mittelpunkte seiner Atome. — Die aus der Theorie berechneten Constanten für Starrheit, Elasticität u. s. w. zeigen gute Annäherung an die beobachteten.

Schertel.

Die Dissociation von Salzen in ihre Ionen durch das Krystallwasser, von C. E. Linebarger (*Americ. Chem. Journ.* 14, 604—606). Aus der Farbe der Krystalle wasserhaltiger Metallsalze, welche wie z. B. bei Kupfersulfat mit der Farbe der Lösungen übereinstimmen, wird geschlossen, dass dieselben auch im krystallisirten Zustande zum Theil in ihre Ionen zerfallen sind.

Schertel.

Einwirkung der Metalle auf Salpetersäure. 1. Reduction der Salpetersäure durch Kupfer, von P. C. Freer und G. O. Higley

(*Americ. Chem. Journ.* 15, 75—81). Die bei der Reaction entwickelten Gase wurden durch Schwefelsäure geleitet, die von derselben nicht absorbirten Antheile über Quecksilber aufgefangen. In der Schwefelsäure wurden mittels Nitrometer und durch Titriren mit Permanganat NO_2 und N_2O_3 bestimmt, die aufgesammelten Gase werden eudiometrisch untersucht. Aus Salpetersäure vom spec. Gew. 1.40 entwickelt Kupfer nur N_2O_3 und NO_2 im Verhältniss von 10 : 90; die Temperatur ist ohne Einfluss auf dieses Verhältniss. — Die Untersuchung wird fortgesetzt. Schertel.

Gemischte Halogendoppelsalze von Blei und Kalium, von H. Herty (*Americ. Chem. Journ.* 15, 81—104). Löst man Bromblei in einer wässrigen Lösung von Jodkalium, so wird nur Kaliumjodoplumbit, $KPbJ_3 . 2 H_2O$, erhalten. Wird Bleijodid von Bromkaliumlösungen aufgenommen, so scheiden sich bei der Abkühlung nadelförmige Krystalle aus, welche aus isomorphen Mischungen von $KPbJ_3 . 2 H_2O$ und $KPbBr_3 . H_2O$ in verschiedenen Verhältnissen bestehen. Daneben erhält man noch tafelförmige Krystalle, welche wasserfrei sind und einen Ueberschuss von Bleibromid enthalten. Schertel.

Organische Chemie.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele, von O. Wallach, 24. Abhdlg. [1]) (*Lieb. Ann.* 275, 145—183.)

I. Oxydationsversuche innerhalb der Terpenreihe. Carvol und Dihydrocarveol werden beim Schütteln mit Chamäleon schnell oxydirt; fügt man zu der filtrirten Flüssigkeit Jod und Natronlauge, so scheidet sich sofort Jodoform aus; wendet man aber Brom statt des Jodes an, so entsteht reichlich Tetrabromkohlenstoff statt des erwarteten Bromoforms. Die weitere Prüfung dieser Reaction lehrte, dass auch andere Körper der Terpenreihe (Terpineol, Limonen u. s. w.), ferner solche, die der Terpenreihe nicht angehören, wie Dehydracetsäure, Mesitonsäure, Lävulin- und Acetessigsäure, Mesityloxyd und Aceton mit Brom und Natronlauge ebenfalls Tetrabromkohlenstoff liefern können, und zwar entsteht letzterer aus den ein Acetyl enthaltenden Körpern immer dann, wenn man die Zersetzung verlangsamt (durch Verdünnung), also dem Brom Gelegenheit

[1]) 23. Abhdlg.; s. diese Berichte 26, Ref. 488.

giebt, auf nascentes Bromoform (welches in concentrirten Lösungen sich abscheiden würde) einzuwirken, ehe dieses sich ausscheiden und der weiteren Reaction entziehen kann. In den Verbindungen dagegen, welche selbst in verhältnissmässig starken Lösungen mit Brom und Alkali Bromkohlenstoff liefern, wird man demnach kein fertig gebildetes Acetyl anzunehmen haben.

Die Oxydation des Terpineols, $C_{10}H_{18}O$, mit Chamäleon (s. Bedingungen i. Orig.) lieferte eine bei 170—180° [11 mm] siedende bei 121—122° schmelzende Substanz, $C_{10}H_{20}O_3$, welche sich in warmem Wasser leicht löst und durch weitere Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure in einen Körper, $C_{10}H_{16}O_3$, übergeht; letzterer krystallisirt aus Wasser, schmilzt bei 62—63° und siedet gegen 330°; im Hinblick auf G. Wagner's Beobachtungen über die Bildung von Glycolen bei der Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe dürfte der Körper $C_{10}H_{20}O_3$ ein Hydroxyterpin, $C_{10}H_{17}(OH)_3$, sein. — Die Oxydation des Hydrocarveols verlief ähnlich wie die des Terpineols, ergab aber zunächst noch nicht krystallisirte Producte. Aus den Oxydationsproducten des Carvols konnten bisher isolirt werden: ein neutraler, wasserlöslicher Körper, $C_{10}H_{18}O_5$, vom Schmp. 129° und zwei Säuren vom Schmp. ca. 185° und ca. 100°.

II. Ueber die Beziehungen des Fenchons zum Campher. Verf. versucht zu zeigen, dass Fenchon und Campher, welche im gesammten chemischen Verhalten sich sehr ähneln (vgl. *diese Berichte* 25, Ref. 633), sich bei einer wichtigen Reaction wie Meta- und Para-Verbindung zu einander verhalten. Während nämlich Campher beim gelinden Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid in gewöhnliches Cymol (*p*-Methyl-*i*-propylbenzol) übergeht, erhielt Verf. aus Fenchon unter denselben Bedingungen Metaisocymol (Sdp. 175—176°, $d_{20} = 0.862$, $n_D = 1.49222$). Letzteres ergab bei der Oxydation mit Chamäleon eine mit Dampf flüchtige, ungesättigte Säure, $C_{10}H_{10}O_2$ (aus Aether in Prismen vom Schmp. 99°), und eine nicht flüchtige Säure, $C_{10}H_{12}O_3$ (aus Wasser in Blättchen vom Schmp. 123—124°), welche mit der aus Cymol erhältlichen Oxypropylbenzoësäure isomer ist; durch Oxydation des *m*-Isocymols mit Salpetersäure wurde *m*-Toluylsäure erhalten.

III. Ueber neue Derivate des Thujons. Ebenso wie die β-Säure — aber weniger glatt — giebt die α-Thujaketonsäure (*diese Berichte* 25, Ref. 862) bei der Destillation das Keton, $C_9H_{16}O$, vom Sdp. 182—185°; ausserdem lagert sie sich unter diesen Umständen theilweise in die β-Säure um. — Die Ueberführung des Thujaketons, $C_9H_{16}O$, in Hydropseudocumol, C_9H_{14}, lässt sich durch Erhitzen mit Chlorzink auf 100° bewerkstelligen. Das Hydropseudocumol (Sdp. ca. 160°, $d_{19°} = 0.844$, $n_D = 1.47194$) wird durch Brom resp. Salpetersäure in Mono-, Tribrom- und Trinitropseudocumol vom Schmp. 72° resp. 222—225° resp. 182° verwandelt. — Durch Alkohol

und Natrium wird das Keton, $C_9H_{16}O$, reducirt zu einem ungesättigten Alkohol, $C_9H_{17}.OH$ (Sdp. 185—187°, $d_{21°} = 0.848$, $n_D = 1.4458$), welcher Brom addirt und durch Erhitzen mit Chlorzink oder verdünnter Schwefelsäure in einen isomeren gesättigten Körper, $C_9H_{18}O$ (Sdp. 149—151°, $d_{20°} = 0.847$, $n_D = 1.42693$), übergeht; letzterer ist unverkennbar dem Cineol ähnlich und wird wie dieses als Oxyd anzusprechen sein. — Alkohol und Oxyd, $C_8H_{16}O$: Verf. hat bereits früher das Thujaketon, $C_9H_{16}O$, als Methylheptylenketon betrachtet und es in Parallele gestellt mit dem aus Cineolsäure gewonnenen Methylhexylenketon, $C_8H_{14}O$: denn durch Wasseraustritt geht das eine in Hydro-*m*-xylol, das andere in Hydropseudocumol über. Unter diesen Umständen war auf ein analoges Verhalten des niederen Homologen auch nach anderer Richtung zu rechnen: in der That wurde nun aus dem Keton, $C_8H_{14}O$, durch Alkohol und Natrium ein ungesättigter Alkohol, $C_8H_{15}OH$ (Sdp. 174—176°, $d = 0.85$, $n_D = 1.44889$), erhalten und dieser durch erwärmte, verdünnte Schwefelsäure in ein Oxyd, $C_8H_{16}O$ (Sdp. 127—129°, $d = 0.85$, $n_D = 1.4249$), umgelagert. —

Verf. formulirt die aus den Thujaketonsäuren erhältlichen Körper vorläufig wie folgt:

$C_9H_{16}O = (CH_3)_2CH.C(CH_3):CH.CH_2.CO.CH_3$ (Methylheptylenketon),

$C_9H_{18}O = (CH_3)_2CH.C(CH_3):CH.CH_2.CH(OH).CH_3$ (Methylheptylencarbinol) und

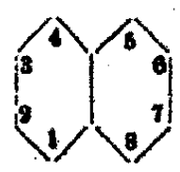
$$\begin{array}{l} (CH_3)_2:CH.\underline{C(CH_3).CH_2.CH_2.CH}.CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad O \\ CH_3.CO.CH_2.CH:C.CH_2.CO_2H \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH(CH_3)_2 \end{array}$$ Thujaketonsäure.

Letztere erscheint also als ungesättigte Säure, wenngleich ein directer Beweis für ihre ungesättigte Natur noch aussteht. Semmler's Formeln für die aus Tanaceton (= Thujon) gewonnenen Thujaketonsäuren (*diese Berichte* 25, 3343) hält Verf. für unannehmbar. Die Frage nach der Constitution des Thujons betrachtet er als noch nicht erledigt, und theilt schliesslich folgende Beobachtungen mit, welche zur Klärung des Sachverhalts beitragen können. Thujon (in Ligroïn) wird durch Brom in Thujontribromid, $C_{10}H_{13}OBr_3$, verwandelt, welches aus Essigester in Prismen anschiesst, bei 121—122° unter Zerfall schmilzt und auch bei gewöhnlicher Temperatur langsam zerfällt. Aus Thujon und Chlorkalk- oder alkalischer Bromlösung wird eine mit der Camphersäure isomere, gesättigte, anscheinend zweibasische Säure, $C_{10}H_{16}O_4$, vom Schmp. 146—147° erhalten, welche im rhombischen System krystallisirt. —

In den um 220° siedenden Antheilen des Thujaöls ist eine Substanz vorhanden, welche ein inactives Oxim (Schmp. 93 — 94°) bildet und vermuthlich inactives Carvol darstellt. Gabriel.

Die Constitution der isomeren Naphtalinderivate, von H. Erdmann.

III[1]). Allgemeines über Scheidung und Constitution der isomeren Naphtalinverbindungen, von H. Erdmann (*Lieb. Ann.* 275, 184—191). Die directe Scheidung indifferenter isomerer Naphtalinderivate muss im Allgemeinen als unmöglich gelten, und man ist für die quantitative Trennung auf ihre stark sauren Derivate, die Sulfosäuren, angewiesen. Letztere bieten nämlich hinsichtlich ihrer Löslichkeit, ihrer Affinitätsconstanten und der Löslichkeit ihrer Salze in Wasser und besonders in Alkohol oder Holzgeist sehr wesentliche Unterschiede; ferner treiben die meisten Sulfosäuren Salzsäure und Schwefelsäure aus ihren Salzen aus; diese starken Säuren geben mit ein- und zweisäurigen, aromatischen Basen gut krystallisirte, in Wasser und Essigsäure schwer lösliche Salze, die sich zur Abscheidung der Säuren vortrefflich eignen. (Abhdlg. XI.) Hierdurch ist ein Mittel geschaffen, um leichtlösliche Sulfosäuren — auch Sulfinsäuren (Abhdlg. XII) — von anorganischen Salzen zu trennen. — Naphtolsulfosäuren können als saure Alkalisalze, da diese meist in Mineralsäuren schwer löslich sind, abgeschieden werden. Zur Trennung der Sulfosäuren, welche keine sehr reactionsfähige Gruppe (OH, NH_2) enthalten, werden seit längerer Zeit die Chloride ($X.SO_2Cl$), weil sie gut krystallisiren und verschiedene Löslichkeit besitzen, herangezogen. — Nomenclatur; Verf. schlägt vor, neben den aus dem üblichen Schema

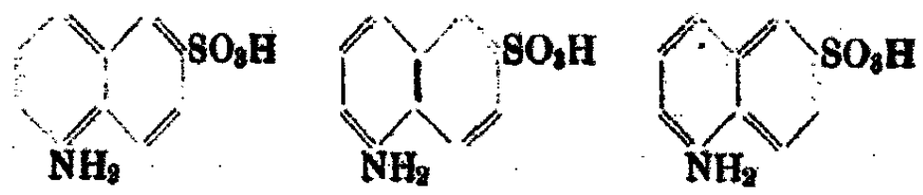


sich ergebenden Bezeichnungen für die Disubstitutionsproducte des Naphtalins auch folgende Vorsilben zu benutzen: 1.4 = Para; 1.5 = Ana, 1.8 = Peri, 1.2 = Ortho, 1.3 = Meta, 1.6 = Epi, 1.7 = Kata; 2.3 = Ortho[2]), 2.6 = Amphi, 2.7 = Pros. — Constitution des Naphtalins: Wegen der Asymmetrie der Ortho-, Meta-, Epi- und Katastellung müssen diese 4 Reihen in je zwei Isomeren auftreten, wenn die beiden Substituenten von einander verschieden sind; sind beide Substituenten gleich, so fallen diese 8 Isomere paarweise zusammen. In der That zeigte sich, dass je zwei Kata- und Epinaphtylaminsulfosäuren existiren und paarweise zusammenfallen, wenn die Verschiedenheit der Substituenten aufhört (Abhdlg. VII). Die genaue Untersuchung der 1-Naphtylamin-6-sulfosäure (Abhdlg. VI und VIII) ergab, dass diese asymmetrische Säure in drei verschiede-

[1]) I und II s. diese Berichte 21, Ref. 730 f.

[2]) Diese Reihe ist noch wenig bekannt, empfängt daher zunächst noch kein besonderes Präfix.

nen Formen auftritt, welche sich auch durch abweichenden Wassergehalt unterscheiden, und obgleich sie leicht in einander übergehen, doch in den Salzen der 1.6-Säure zum Theil anscheinend erhalten bleiben; ähnlich scheint sich die 1.7-Säure zu verhalten (Abhdlg. VIII): Die Naphtalinformel lässt in der That drei sehr ähnliche, stellungsgleiche, asymmetrische Disubstitutionsproducte voraussehen, welche sich z. B. für die 1.6-Säure wie folgt gestalten werden:



IV. **Die Sulfurirung des α-Naphtylamins**, von H. Erdmann (*Lieb. Ann.* 275, 192—224). Die Untersuchung hat ergeben, dass durch Einwirkung überschüssiger, englischer Schwefelsäure auf α-Naphtylamin bei 130° rasch 1-Naphtylamin-4-sulfosäure (Naphthionsäure) entsteht, aber beim längeren Erhitzen auf 130° wieder bis auf einen kleinen Rest verschwindet: und zwar tritt in dem Maasse, als die 1.4-Säure verschwindet, die 1-Naphtylamin-5-sulfosäure als Hauptproduct auf, aber auch diese verschwindet wieder theilweise, sodass sich das Product schliesslich nicht unbeträchtlich mit der 1-Naphtylamin-6-sulfosäure anreichert. Aus dem experimentellen Theile der Abhandlung sei Folgendes angeführt. Die durch 22stündige Digestion von 400 g α-Naphtylamin mit 2 kg Schwefelsäure bei 125—130° erhaltenen Sulfosäuren werden in die Kalksalze verwandelt, vom Gyps abfiltrirt und auf 1½ L. eingedampft, worauf 1-naphtylamin-5-sulfosaurer Kalk $(C_{10}H_8NSO_3)_2Ca + 9\ H_2O$ anschiesst, den man durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. Die Mutterlauge wird völlig eingetrocknet und mit absolutem Alkohol ausgekocht, wobei fast ausschliesslich eine weitere Menge des Kalksalzes der 1.5-Säure in Lösung geht; der alkoholunlösliche Rückstand giebt an Methylalkohol naphtylamindisulfosauren Kalk und alsdann an Wasser 1-naphtylamin-6-sulfosauren Kalk ab. Die aus letzterem mit Salzsäure abgeschiedene freie Säure krystallisirt in wasserfreien Würfeln resp. Blättern, oder in Tafeln, welche 2 Mol. H_2O enthalten; von 1000 Th. Wasser werden bei 16° 1, bei 100° 5—14 Th. Säure gelöst; sie liefert die Salze $ANa + H_2O$, $A_2Ca + 7\ H_2O$ resp. $2\ H_2O$, $A_2Mg + 12\ H_2O$, $A_2Zn + 12\ H_2O$, $A_2Cd + 4$ resp. $8\ H_2O$; ihre Constitution wurde durch Ueberführung in 1.6-Dichlornaphtalin (Schmp. 43—46°) festgestellt. Noch eine Sulfosäure (ν-Naphtylaminsäure, Kalksalz $+ 5\ H_2O$) wurde beim Sulfoniren von technischem (nicht von reinem) α-Naphtylamin beobachtet: sie scheint ein Derivat des β-Naphtylamins zu sein. — *Disulfosäuren* des α-Naphtylamins. Bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf α-Naphtylamin nach

Dahl's Verfahren (D. R.-P. 41957) konnte Verf. die sog. Disulfosäure I überhaupt nicht, dagegen die Disulfosäure II (Kalksalz: + 5 H_2O) und die Disulfosäure III (Kaliumsalz: + 2.5 H_2O) beobachten. Nur die letztere Disulfosäure tritt auch bei der eingangs erwähnten Sulfurirung des α-Naphtylamins mit englischer Schwefelsäure in namhafter Menge auf. Ferner wurde aus der Mutterlauge der des ν-sauren Kalks (s. oben) eine wahrscheinliche, ebenfalls vom β-Naphtylamin derivirende Disulfosäure (ξ-Säure: Kalksalz + 5 H_2O) beobachtet. — Nach dem Verf. ist die α-Naphtylamin-δ-sulfosäure von Hirsch (*diese Berichte* 21, 2370) unreine 1-Naphtylamin-6-sulfosäure gewesen.

V. Ueber das Verhalten von naphthionsaurem Kalium oder Natrium bei hoher Temperatur, von H. Erdmann (*Lieb. Ann.* 275, 225—230). Nach Landshoff und Meyer (D. R.-P. 56563, 1890) entsteht beim Erhitzen von naphtionsaurem Alkali auf 200 bis 250° 1-Naphtylamin-2-sulfosäure. Verf. zeigt, dass hier keine glatte Umlagerung in die isomere Säure stattfindet, dass vielmehr, ähnlich wie bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtionsäure, zunächst eine Abspaltung der Sulfogruppe und von Neuem Sulfurirung eintritt, wobei sich allmählich grosse Mengen der unter den obwaltenden Bedingungen beständigeren 1.2-Säure ansammeln können; daneben treten Disulfosäuren, Ammoniak und Dinaphtylamin auf. Die reine 1.2-Säure scheint — entgegen Cleve, *diese Berichte* 24, 3472 — wasserfrei zu krystallisiren und zeigte bei der Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit K = 2.23. Ihr Kalksalz ist wasserfrei und löst sich in 20 Th. Wasser von 100°.

VI. Die isomeren Monosulfosäuren des α-Nitronaphtalins, von H. Erdmann und C. Süvern (*Lieb. Ann.* 275, 230 bis 254). Durch Nitriren des α-Naphtalinsulfochlorids haben Verf. ein Gemenge von 1.5-Nitronaphtalinsulfochlorid und 1.8-Nitronaphtalinsulfochlorid erhalten und mittels Schwefelkohlenstoffs, in welchem ersteres löslich ist, von einander getrennt. Auf analogem Wege wurde aus β-Naphtalinsulfochlorid ein Gemisch der Chloride der 1.6-Nitronaphtalinsulfosäure (= Cleve's β-Säure) und der 1.7-Nitronaphtalinsulfosäure (= Cleve's θ-Säure) gewonnen und mittels Schwefelkohlenstoffs getrennt, welcher das 1.6-Säurechlorid auflöst. — 1.8-Nitronaphtalinsulfosäure krystallisirt mit 3H_2O und liefert die Salze AK + 1 resp. 2½H_2O, A.NH_4 + 2H_2O, A_2Ca + 4½H_2O, A_2Ba + 2½H_2O, A_2Zn + 9H_2O, AAg; ihr Chlorid zerfällt bei 161° unter Gasentwicklung. — 1-Nitronaphtalin-5-sulfosäure krystallisirt mit 4H_2O, giebt die Salze AK + H_2O, A_2Ca + 2H_2O. Die wichtigsten Eigenschaften dieser und der anderen bekannten 1-Nitronaphtalinsulfosäuren sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Bezeichnung[1]	1.3-	1.4-	1.5-	1.6-	1.7-	1.8-
Aeltere Bezeichnung .	γ-		Laurent's Säure	β	ϑ	
Zur Scheidung dient .	Ba-salz? Chlorid	K-salz Chlorid	Ca-salz	NH_4-salz	Chlorid	Chlorid
			sämmtlich schwer löslich			
Wassergehalt der Säure	?	?	$4\,H_2O$	?	?	$3\,H_2O$
Löslichkeit	leicht	leicht	rel. schwer	leicht	rel. schwer	sehr leicht
			Schmelzpunkte			
Chlorid	139.5	99	113	126	167	161
Amid	225	188	225	184	223	185
Me-ester	—	117	—	—	—	124
Ae-ester	114.5	93	101	114	106—7	113
Zugehörig. Dichlornaphtalin	61	67.5	107	48	62.5	83

Uebersicht über den Gang der Nitrirung bei den freien Naphtalinsulfosäuren:

Ausgangsmaterial	I. Hauptproduct[1]	II. Hauptproduct[1]	Nebenproduct[1]
α-Sulfosäure . . .	1.8-	1.5-	1.4-
β-Sulfosäure . . .	1.7-	1.6-	1.3-

VII. Ueber Epidichlornaphtalin (Schmp. 48°), Katadichlornaphtalin (Schmp. 62.5°) und Metadichlornaphtalin (Schmp. 61°), von H. Erdmann (*Lieb. Ann.* **275**, 255—261). Die Kataverbindung wird zweckmässig aus der Diazoverbindung der 2.8-Naphtylaminsulfosäure bereitet, und liefert ein Nitrokatadichlornaphtalin vom Schmp. 138—139°. — Metadichlornaphtalin lässt sich aus 2.4-Dichlor-8-naphtylamin (s. Abhdlg. IX) oder nach Cleve (*diese Berichte* **20**, 448) aus α-Naphtylamin bereiten und liefert ein Dinitroderivat vom Schmp. 240°. — Aus Epidichlornaphtalin entsteht nach Cleve ein Mononitroderivat vom Schmp. 119°.

VIII. Synopsis der Naphtylaminmonosulfosäuren, von H. Erdmann (*Lieb. Ann.* **275**, 262—282).

I. α-Naphtylaminsulfosäuren.

Constitution[2]	1.2-	1.3-	1.4-	1.5-	1.6-	1.7-	1.8-
Wassergehalt . .	0	0	0	$1\,H_2O$	$2\,H_2O$ od. wasserfrei	$1\,H_2O$	$1\,H_2O$
Löslichkeit in kaltem Wasser . .	1 : 225		1 : 4000	1 : 940	1 : 1000	1 : 220	1 : 4800
Verbrennungswärme pro 1 Mol.[3] . .	1258.1		1257.0	1255.2	1258.4	1259.5	1257.1
Leitfähigkeit . . .	2.23		0.255	0.0240	0.0196	0.0227	0.00102

[1]) NO_2 bei 1. [1]) NO_2 bei 1. [2]) NH_2 bei 1. [3]) Bei constantem Druck.

Die 1-Naphtylamin-6-sulfosäure (durch Reduction der entsprechenden Nitrosäure, s. oben, bereitet) giebt die Salze $AK + H_2O$, $ANa + 4\frac{1}{2}H_2O$, $A_2Ca + 7H_2O$, $A_2Ba + H_2O$, $A_2Zn + 12H_2O$, $A_2Mg + 12H_2O$, $A_2Cd + 6H_2O$.

II. β-Naphtylaminsulfosäuren.

2-Naphtylamin-5-sulfosäure (Dahl'sche Säure, D. R.-P. 29084, 32271, 32276) giebt ein Natriumsalz $+ 5H_2O$, welches in Wasser mit Benzaldehyd eine krystallisirte Benzalverbindung $C_7H_6 : N . C_{10}H_6SO_3Na + \frac{1}{2}H_2O$ liefert.

2-Naphtylamin-6-sulfosäure (Brönner'sche Säure) s. D. R.-P. 22547 und *diese Berichte* 16, 1931.

2-Naphtylamin-7-sulfosäure (δ-Säure, *F*-Säure), vergl. *diese Berichte* 21, 637.

2-Naphtylamin-8-sulfosäure (Badische Säure), s. D. R.-P. 20760 und *diese Berichte* 20, 2100 liefert ein wasserfreies Natriumsalz.

IX. Synthetische trisubstituirte Naphtalinderivate, von H. Erdmann und Ed. Schwechten (*Lieb. Ann.* 275, 283—291). Durch Destillation der früher (*diese Berichte* 24, Ref. 22) beschriebenen 2.4- resp. 2.5-Dichlorphenylparaconsäure haben Verf. 2.4-Dichlor-8-naphtol (Schmp. 132°; Acetylproduct: Schmp. 110°) resp. 1.4-Dichlor-8-naphtol vom Schmp. 114—115° (Acetylproduct: 144—145°) bereitet und aus 3.4-Dichlorphenylisocrotonsäure zwei Dichlor-α-naphtole vom Schmp. 149—150° resp. 83—84° erhalten, deren Acetylderivate bei 102—103° resp. 71—72° schmolzen. Wird 2.4-Dichlor-α-naphtol mit Ammoniak auf 150—200° und schliesslich 300° erhitzt, so erhält man 2.4-Dichlor-α-naphtylamin (Schmp. 116—117°, Chlorhydrat: Schmp. 204—205°); in analoger Weise lässt sich 1.4-Dichlor-8-naphtylamin (Blättchen vom Schmp. 68—69°) bereiten.

X. Einige Derivate des 3-Aceto-1-naphtols, von H. Erdmann und F. Henke (*Lieb. Ann.* 275, 291—296). Zur Reinigung wird das Acetonaphtol in das Oxim (welches entgegen der früheren Angabe, *diese Berichte* 22, Ref. 814, nicht bei 173—174° schmilzt, sondern ölig ist) übergeführt und daraus durch Salzsäure wieder abgeschieden. Es schmilzt bei 173—174° und liefert 1) mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung eine Benzalverbindung $C_7H_5 : CHCOC_{10}H_6 . ONa + 5H_2O$, in dunklen Prismen, 2) mit Brom ein Mono- und Dibromderivat vom Schmp. 149° resp. 124 bis 125° und ein Penta(?)bromproduct, und 3) mit Salpetersäure Dinitroacetonaphtol vom Schmp. 145—146°. Der Essigester des Acetonaphtols (l. c.) liefert ein Pentabromderivat vom Schmp. 110 bis 111.5°.

XI. Verbindungen der substituirten Naphtalinsulfosäuren mit organischen Basen, von H. Erdmann und C. Süvern (*Lieb. Ann.* 275, 297—305). Die betreffenden Salze organischer Basen (Anilin, Benzidin, *o*-Tolidin) sind meist schwerlöslich und gut krystallinisch und eignen sich zur Isolirung der leicht löslichen Sulfosäuren. Einzelheiten s. i. Orig.

XII. Perinitronaphtalinsulfinsäure, wird nach H. Erdmann und C. Süvern (*Lieb. Ann.* 275, 305—309) durch Einwirkung von Alkalisulfit auf 1-Nitronaphtalin-8-sulfochlorid gewonnen. Sie liefert das Salz $(C_{10}H_6NO_2 . SO_2)_2Ba + 6H_2O$. Gabriel.

Aromatische Organometallverbindungen, von G. Perrier (*Compt. rend.* 116, 1298—1300). Ausser mit den früher erwähnten Körpern (vgl. Perrier, *diese Berichte* 26, Ref. 492) verbindet sich Aluminiumchlorid mit Säurechloriden; so konnte in Schwefelkohlenstofflösung eine krystallisirte Verbindung mit Benzoylchlorid, $(C_6H_5COCl)_2Al_2Cl_6$, erhalten werden. Aus dieser Verbindung lassen sich durch Einwirkung von Kohlenwasserstoffen die vom Verf. und Louise beschriebenen metallorganischen Körper erhalten, nämlich mit Diphenyl: $(C_6H_5COC_{12}H_9)_2Al_2Cl_6$, mit Reten: $(C_6H_5CO . C_{18}H_{17})_2Al_2Cl_6$ und mit β-Naphtol: $(C_6H_5CO . C_{10}H_7)_2Al_2Cl_6$. — Aehnlich dem Benzoylchlorid scheinen sich Phtalyl- und Butyrylchlorid gegen Chloraluminium zu verhalten. Gabriel.

Ueber Saponin und das der Kornrade im Besonderen, von R. Kobert (*Pharm. Post* 1892). Es werden die verschiedenen Saponinsubstanzen und ihr bisher beobachtetes Vorkommen aufgezählt; daran schliesst sich eine Uebersicht der zur Darstellung verschiedener Saponine eingeschlagenen Verfahren und schliesslich wird das Agrostemma-Sapotoxin der Kornrade seiner Darstellung und seiner chemischen und mikroskopischen Erkennbarkeit nach beschrieben. Bei Besprechung der physiologischen Wirkung des Agrostemma-Sapotoxins wendet sich Verf. sehr entschieden gegen einige Angaben von Kornauth und Arche, da nach seinen Erfahrungen Kornraden weder unter allen Umständen als Viehfutter zu empfehlen sind, noch aber für Menschen ein 40 pCt. Kornradenmehl enthaltendes Mehl unschädlich sei, wie jene angeben. Foerster.

Zur Kenntniss der Thrane, von W. Fahrion (*Chem. Ztg.* 17, 684). Von festen, gesättigten Fettsäuren findet sich in Thranen hauptsächlich Palmitinsäure neben wenig Stearinsäure (Fischtalg, Fischstearin). Von ungesättigten, flüssigen Säuren kommen Linol-, Linolen- und Isolinolensäure in Thranen nicht vor, dagegen ist charakteristisch die der Linolensäure isomere Jecorinsäure. Als neu konnte eine in verschiedenen Thranen in wechselnder Menge vorkommende Heptadecylensäure, Asellinsäure, $C_{17}H_{32}O_2$, nach der vom Verf. angege-

benen, modificirten Hazura'schen Methode (vergl. Ref. S. 554) nachgewiesen werden. Diese Säure giebt nämlich mit Permanganat eine Dioxyheptadecylsäure, welche aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 114—116° krystallisirt, und in Aether schwer, in Petroleumäther nicht löslich ist; ihr Baryumsalz löst sich in 2000 Th. kochenden Wassers. Foerster.

Beiträge zur Kenntniss der Kautschuksurrogate, von R. Henriques (*Chem. Ztg.* 17, 634—638). Als Kautschuksurrogate kommen Producte unter dem Namen »Faktis« in den Handel, und man unterscheidet weisse und braune Faktis. Die ersteren entstehen, wenn man ungesättigte, fette Oele, wie Rüböl, Cottonöl, Leinöl mit Chlorschwefel übergiesst. Von letzterem wird zur Erzeugung von Faktis weniger gebraucht, wenn Oele der genannten Art vorher oxydirt werden. Es wird dabei Schwefel und Chlor von den Oelen in dem Verhältniss aufgenommen, in welchem sie im Chlorschwefel vorhanden sind; nebenher entstehen auch Schwefelsäurederivate der Oelsäuren, ähnlich wie solche im Türkischrothöl angenommen werden. Braune Faktis enthalten Chlor nicht als wesentlichen Bestandtheil und sind schwefelreicher als weisse Faktis. Sie entstehen durch Kochen von Oelen, wie sie eben genannt wurden, mit viel Schwefel. Foerster.

Bemerkungen zur Darstellung von Benzidin, von E. Erdmann (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 163—164). Die Bemerkungen des Verf. beziehen sich auf die Angaben von H. Teichmann (*diese Berichte* 26, Ref. 321) über die Herstellung von Benzidinsulfat. Es wurde als zweckmässig gefunden, in conc. Natronlauge zu arbeiten (auf 2 kg Nitrobenzol 6 l Natronlauge von 40° Bé, 2 l Wasser und 1 l Alkohol); alsdann wird bei langsamem Eintragen des Zinkstaubs (3.4 kg) so viel Wärme entwickelt, dass die Reaction von selbst vor sich geht, vorausgesetzt, dass man für gute Durchmischung der Reactionsmasse Sorge trägt. Auch empfiehlt es sich nicht, das rohe Reductionsproduct unmittelbar mit Salzsäure zu behandeln; es erschien besser, zunächst das Hydrazobenzol auskrystallisiren zu lassen, es mit gut abgekühlter Salzsäure vom Zink zu befreien und alsdann mit kochender Salzsäure die Umlagerung in Benzidin zu bewirken. Die Ausbeute an dieser Base beträgt nicht über 50 pCt. des angewendeten Nitrobenzols. Foerster.

Ueber die Elektrolyse des Natrium-*o*-äthylcamphorats, von J. Walker (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 495—510). Das Natrium-*o*-äthylcamphorat liefert bei der Elektrolyse Kohlensäure und die Ester der campholytischen Säure, $C_8H_{13}.COOH$, und der camphothetischen Säure, $C_{16}H_{28}(COOH)_2$. Da die campholytische Säure nach dem Verhalten ihres Dibromides die doppelte Bindung zwischen der α- und β-Stellung hat, muss für die Camphersäure die Formel von V. Meyer und Ballo verworfen und diejenige

von Collie (*diese Berichte* 25, 1116) angenommen werden. Die aus ihrem bei 212—213° siedenden, rechtsdrehenden ($\alpha_D = +5.04$) Aethylester abgeschiedene Campholytische Säure bildet ein bei 240—242° siedendes Oel; $\alpha_D = -5°$; spec. Gew. 1.017; die Salze sind in Wasser leicht löslich. Die Säure verbindet sich leicht mit Brom zu einem bei 106—107° schmelzenden Dibromid. Dieses zerfällt unter der Einwirkung von kaltem Ammoniak oder kalter Soda, gemäss der Gleichung $C_8H_{13}Br_2 . COONa = C_8H_{13}Br. + CO_2 + NaBr$, unter Bildung eines terpentinölartig riechenden, für sich nicht unzersetzt flüchtigen, gebromten Kohlenwasserstoffs, $C_8H_{13}Br$, der sich mit weiteren Mengen Brom verbinden kann. Auch der Aethylester der campholytischen Säure bildet ein Dibromid, welches in demselben Sinne zerlegt wird. — Der Diäthylester der camphothetischen Säure siedet unter 15 mm Druck bei 135—140°; $\alpha_D = +30.6°$. Die camphothetische Säure bildet farblose Krystalle, Schmp. 132°. Sie ist mit Wasserdampf flüchtig und lässt sich auch unzersetzt destilliren. Ihre Salze sind in Wasser mässig löslich bis unlöslich; sie sind grösstentheils im krystallisirten Zustand erhalten worden.

Schotten.

Ueber inactive und active Glycerinsäureester, von P. Frankland und J. Mac Gregor (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 511—538). Verf. beschreiben die Darstellung und die Eigenschaften der inactiven und activen Glycerinsäureester des Methyls, Aethyls, Normalpropyls, Isopropyls, Normalbutyls, primären Isobutyls und secundären Butyls. Ein Uebergang der activen Form in die inactive wurde auch dann nicht beobachtet, wenn die Darstellung durch Erhitzen der Säure mit Alkohol im Rohr auf 180° ausgeführt wurde. Sowohl in Berührung mit Wasser, als trocken, erleiden die Ester im Verlauf von Monaten eine theilweise Zersetzung. Die Ester sieden unter 14 mm Druck zwischen 120 und 130°. Die specifischen Gewichte sind dieselben für die inactive und die active Form; sie fallen mit steigendem Molecargewicht; die Molecularvolumina nehmen für jede CH_2-Gruppe regelmässig um 16—18 Einheiten zu. Das optische Drehungsvermögen steigt mit dem Molecargewicht von —5.43° beim Methylester bis —21.75° beim Isobutylester für α_D. Die sich an die Versuchsergebnisse anschliessenden theoretischen Erörterungen S. im Original.

Schotten.

Ueber eine isomere Form des Benzylphenylbenzylthioharnstoffs, von A. Dixon (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 538—540). Phenylsenföl und Dibenzylamin vereinigen sich zu einem bei 145—146° schmelzenden Phenyldibenzylthioharnstoff, während der aus Benzylsenföl und Benzylamin entstehende (*diese Berichte* 24, Ref. 856) bei 103° schmilzt. Der neue Harnstoff löst sich schwer in Aether, Schwefelkohlenstoff und siedendem Alkohol, leicht in Chloroform und

heissem Benzol; er ist unlöslich in Chlorwasserstoffsäure und in ätzenden Alkalien; löslich in concentrirter Schwefelsäure. Von alkalischer Bleilösung, von Alkali und Quecksilberoxyd und von ammoniakalischer Silberlösung wird er auch in der Wärme nicht entschwefelt, wenn sich auch im letzteren Fall allmählich ein Silberspiegel bildet. Von alkoholischem Ammoniak wird der Harnstoff bei 110° in seine Componenten gespalten, Dibenzylamin und Phenylsenföl, bezw. Phenylharnstoff. Schotten.

Studien über die Terpene und verwandte Verbindungen. Die Sulfonderivate des Camphers, von St. Kipping und W. J. Pope (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 548—604). Campharsulfonchlorid $C_{10}H_{15}O.SO_2Cl$, ist auf zwei Wegen hergestellt worden, einmal durch nur secundenlanges Behandeln von Campher mit 15 pCt. Anhydrid enthaltender rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, zweitens durch Digeriren von Campher mit Chlorsulfonsäure ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad, in beiden Fällen Aufgiessen auf Eis, Ueberführen in das Calciumsalz und in das Natriumsalz und Behandeln des letzteren mit Phosphorpentachlorid. Bei diesem Verfahren entsteht gleichzeitig rechts- und linksdrehendes Chlorid: aber es hat nicht festgestellt werden können, ob diese beiden eine wahre racemische Verbindung bilden können oder ob sie nur zusammen krystallisiren mit der Folge, dass eine derartige Verbindung beim Umkrystallisiren in ihre Componenten zerfällt. Durch häufiges Umkrystallisiren der nur schwach rechtsdrehenden, gegen 106° schmelzenden Verbindung aus Essigäther erhält man das rechtsdrehende Campharsulfonchlorid in Form von Tetraëdern des orthorhombischen Systems $\alpha_D = +128.7°$, Schmp. 137.5°. Das linksdrehende Chlorid konnte nicht rein gewonnen werden; es wurden nur bis zu $\alpha_D = -20.7°$ drehende Krystalle erzielt. Rechtsdrehendes Campharsulfonamid, $C_{10}H_{15}O.SO_2NH_2$, durch Schütteln des Chlorids mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak hergestellt, fällt aus Essigester in Krystallen des tetragonalen Systems, Schmelzp. 136—137°, $\alpha_D = +93.6°$. Aus dem inactiven, bezw. nur schwach rechtsdrehenden Chlorid erhält man ein inactives Campharsulfonamid in Krystallen des monosymmetrischen Systems. Dieses Amid schmilzt zunächst gegen 136°, dann nach dem Erstarren bei 122—123° und nach einiger Zeit bei 132°; es scheint also dimorph zu sein. Die aus dem inactiven Chlorid hergestellte Campharsulfonsäure bildet zerfliessliche Krystalle, Schmp. 56—58°. Von ihr ist eine Anzahl krystallisirter Salze dargestellt worden. — Bromcampharsulfonchlorid krystallisirt aus Chloroform in Octaëdern des orthorhombischen Systems, Schmp. 136—137°, $\alpha_D = +131°$, Bromcampharsulfonamid krystallisirt aus Wasser in Nadeln, Schmp.

145°, $\alpha_D = +112.4°$; Bromcampherſulfonsäure aus Wasser in tetragonalen Pyramiden, Schmp. 195—196°, $\alpha_D = +88.27°$. Die Säure bildet mit Basen gut krystallisirte Salze, welche beschrieben werden. — Chlorcampher, Schmp. 93.5°, liefert ein Chlorcampherſulfonchlorid, welches aus Chloroform in Octaëdern des orthorhombischen Systems krystallisirt, Schmp. 123—124°, $\alpha_D = +110.5°$. Chlorcampherſulfonamid krystallisirt aus Wasser in Nadeln, Schmp. 150°, $\alpha_D = +90.16°$. Chlorcampherſulfonsäure, die gegen 125° schmilzt, scheint ein bei etwa 185° schmelzendes Anhydrid zu bilden. Mit Basen vereinigt sie sich zu gut krystallisirten Salzen.

Schotten.

Ueber Citraconfluoresceïn. II, von J. T. Hewitt (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 677—684). Von dem Citraconfluoresceïn (*diese Berichte* 24, Ref. 763) wird das Dinatrium-, das Dikaliumsalz, der Dimethyläther, Diäthyläther, Diacetylester, Dibenzoylester beschrieben, sämmtlich amorph. In Eisessiglösung wird es von Brom in Tetrabromcitraconfluoresceïn, $C_{17}H_{10}Br_4O_5$, übergeführt; von Salpetersäure in Dinitrocitraconfluoresceïn, $C_{17}H_{10}(NO_2)_2O_5$, beides krystallinische Pulver.

Schotten.

Ueber Acetanhydrocitronensäure, von F. Klingemann (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 699—700). Verf. constatirt, dass er die von Easterfield und Sell (Journ. chem. Soc. 1892) dargestellten Derivate schon früher beschrieben und bei seinen Versuchen zu meistentheils reineren, weil höher schmelzenden, Producten gelangt sei; vergl. *diese Berichte* 22, 983.

Schotten.

Ueber die Unveränderlichkeit des Rohrzuckers in wässriger Lösung bei den gewöhnlichen Temperaturen und über die Ursache der scheinbar freiwilligen Inversion unter dem Einfluss des Lichtes, von A. Béchamp (*Bull. soc. chim.* [3], 9, 21—27). In Glasröhren eingeschmolzene Zuckerlösungen, welche vor dem Zuschmelzen zum Sieden erhitzt sind, erleiden im Dunkeln nach Monaten keine Veränderung; waren sie während der Aufbewahrung dem Sonnenlichte ausgesetzt, so ist häufig theilweise Inversion zu beobachten, auch wenn vorher einige Tropfen Carbolsäurelösung zugesetzt waren. Jedesmal wenn Inversion eingetreten war, konnte man auch geringe Mengen von Mikroorganismen beobachten. Ferner trat die Inversion viel seltener in Lösungen von Candiszucker auf, als in Brodzucker.

Schertel.

Einwirkung des Phenylhydrazins auf das Anhydrid und die Ester der Camphersäure, von C. Friedel und A. Combes (*Bull. soc. chim.* [3], 9, 27—30). In der — unabhängig von Chaplin (*diese Berichte* 25, 2565) — von den Verf. beobachteten Bildung von Campherylphenylhydrazin (Schmp. 119°), seiner Umwandlung in Camphorimid und Benzol durch längeres Erhitzen auf 200° und seiner Verwandlung

in die Säure $C_{18}H_{22}N_2O_2$ durch Erwärmen mit wässrigen Alkalien sehen dieselben eine Stütze für die Ketonformel der Camphersäure. Eine weitere wird in dem Verhalten des Phenylhydrazins gegen die Camphorsäureester gefunden. Diäthylcamphorsäureester bleibt auch bei mehrstündigem Kochen mit Phenylhydrazin unverändert. Monoäthylcamphorsäureester, durch directe Aetherificirung der Camphorsäure dargestellt, liefert das bei 119° schmelzende Hydrazid, $C_{18}H_{20}N_2O_2$; der durch theilweise Verseifung des Diäthylesters erhaltene Monoäthylester dagegen wird selbst durch langes Erwärmen mit Phenylhydrazin nicht verändert. Enthielte die Camphorsäure zwei Carboxylgruppen, so wäre es unverständlich, dass Phenylhydrazin nur auf die eine und nicht auch auf die andere einwirke. Schertel.

Ueber die Sulfonverbindungen des Camphers und ihre Derivate, Propylnitrophenol und Propylamidophenol, von P. Cazeneuve (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 30—38). Der früher (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 378 und 502) als Amethylcamphonitroketon beschriebene Körper wird nun als Propylnitrophenol mit der Gruppe $.CNO_2.COH.CH.$ angesehen, weil alle Versuche, das angebliche Keton mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin zu verbinden, vergeblich waren, und ferner weil die Bildung von Salzen und Aethern, sowie die Eigenschaft, Wolle und Seide zu färben, den Körper den Nitrophenolen nahe bringt. — Propylamidophenol. Wird Propylnitrophenol mit Zinn und verdünnter Salzsäure behandelt, so wird es langsam in die Basis $C_9H_{10}(NH_2)OH, HCl$ verwandelt. Dieselbe bildet in reinem Zustande eine scheinbar blättrige Krystallmasse, welche sich unter dem Mikroskop als feine, verfilzte Nadeln zu erkennen geben. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol; ihr Schmelzpunkt liegt bei 122°, ihr Siedepunkt bei 260° (*diese Berichte* 26, Ref. 6). Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid weinroth gefärbt; das Chlorhydrat in wässriger Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tief rothe Färbung. Dieses Verhalten ist beweisend für den Phenolcharakter. Mit Pikrinsäure verwandelt sich das Chlorhydrat der Base in eine schwer lösliche Verbindung, die in schönen Nadeln auftritt. Sulfat und Chlorhydrat sind krystallisch. Wird die Basis im Wasserstoffstrome über Zinkstaub geführt, welcher zur dunklen Rothgluth erhitzt ist, so erhält man einen Kohlenwasserstoff C_9H_{13}, welcher zwischen 150 und 157° siedet (Cumol siedet bei 152°, Propylbenzol bei 157°). Uebergiesst man Propylamidobenzol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so erhält man grosse, farblose Krystalle der Monoacetylverbindung, $C_9H_{10}(NHC_2H_3O)OH$. Dieselbe löst sich in kalten, wässrigen Alkalien, aber nicht in Säuren; ihr Schmelzpunkt liegt bei 95—96°. Wird Propylamidobenzol mit Essigsäureanhydrid gekocht, so erhält man blendend weisse, feine Nadeln

des bei 138—139° schmelzenden Triacetylderivates, $C_9H_{10}[N(C_2H_3O)_2]$. $O(C_2H_3O)$. Schertel.

Ueber die Constitution des Camphers, von P. Cazeneuve (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 38—45). Verf. sieht in den Ergebnissen seiner Untersuchungen (*diese Berichte* 23, Ref. 384 und 433; 24, Ref. 39 und 442; 25, Ref. 378 und 502) neue Stützen der von Kekulé gegebenen Constitutionsformel des Camphers. Doch glaubt er die von Haller vorgeschlagene Modification derselben vorziehen zu müssen, weil nach dieser die geringere Beständigkeit der einen Methylgruppe erklärlich wird. Schertel.

Zur Geschichte des arabischen Gummis, von A. Béchamp (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 45—51). Ueber die Anwesenheit eines fermentartigen Körpers im Senegal-Gummi und über die Einwirkung der Gummisäure auf Stärkekleister. Frühere Arbeiten des Verf. brachten den Nachweis, dass die löslichen Fermente, für welche er die Bezeichnung Zymase eingeführt hat, Producte lebender Zellen seien. Auch die Lösung des arabischen Gummis enthält eine stickstoffhaltige Substanz — nachweisbar durch Millon's Reagens und durch das Auftreten von Ammoniak nach Behandlung mit concentrirter Kalilauge — und in dieser ein lösliches Ferment. Stärkekleister wird bei 50° durch eine filtrirte Lösung von Senegalgummi rasch verflüssigt. In dem Augenblick, in welchem klare Lösung erfolgt ist, wird dieselbe von Jod gebläut; lässt man die Flüssigkeit dann noch längere Zeit in der Temperatur von 50° verweilen, so wird die Stärke in Dextrin und Glucose verwandelt. Bei 100° wird Stärke durch Gummilösung nicht verflüssigt. Rohrzucker wird durch das Ferment des Gummis invertirt. Die reine Gummisäure verflüssigt bei 50° den Stärkekleister nicht, weil bei der Darstellung derselben das Ferment zerstört wird, bei 100° jedoch in geschlossenem Gefässe wurde der Kleister langsam flüssig und übte dann bei Siedetemperatur eine schwach reducirende Wirkung auf die alkalische Kupferlösung aus. Schertel.

Ueber ein neues Diureïd der Oxalylmalonsäure, von C. Matignon (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 169—171). Löst man Alloxantin in der geringsten möglichen Menge concentrirter Schwefelsäure und verdünnt sodann mit dem gleichen Volumen Wasser, so erhält man einen gelben Niederschlag, welcher beim Kochen mit Wasser Barbitursäure liefert (Finck, *Lieb. Ann.* 182, 304). Dieser gelbe Niederschlag kann rein erhalten werden, wenn man die noch warme Lösung des Alloxantins in Schwefelsäure mit nur wenig Wasser versetzt; es scheiden sich dann langsam kleine, wohlgebildete Krystalle mit glänzenden Flächen aus, welche mit kaltem Wasser rein gewaschen werden können. Dieselben haben im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $C_7H_6N_4O_6$; bei 105° verlieren sie ein Mol. Wasser und gehen in $C_7H_4N_4O_5$ über. Unter Aufnahme von Wasser zersetzt sich dieser

Körper in Parabansäure und Barbitursäure. Die Bildung der neuen Verbindung, welche nach den Zersetzungsproducten als Diureïd der Oxalylmalonsäure bezeichnet wird, aus Alloxantin vollzieht sich nach der Gleichung: $C_8H_6N_4O_8 . 2H_2O = C_7H_4N_4O_5 . H_2O + CO_2 + 2H_2O$ Doch beträgt die Ausbeute nur etwa 60 pCt. der theoretischen. Schertel.

Die Additionsproducte von Benzo- und Toluchinon, von T. H. Clark (*Americ. Chem. Journ.* 14, 553—576). Diese Arbeit schliesst sich an frühere Untersuchungen von J. U. Nef (*diese Berichte* 23, Ref. 691 und 24, Ref. 963) an. Den Bromadditionsproducten des Chinons, welche von Nef beschrieben sind, entsprechen ein Dichlor- und ein Tetrachlorderivat. Chinondichlorid, $C_6H_4Cl_2O_2$, wird erhalten, wenn man Chinon in der sechsfachen Menge Chloroform löst und mit Chlor sättigt, während die Lösung in einer Kältemischung abgekühlt wird. Das Chlor wird rasch absorbirt und das Dichlorid als gelblichweisses, geschmackloses und fast geruchloses, krystallisches Pulver erhalten. Es schmilzt bei 146° und kann unzersetzt sublimirt werden. Aus Eisessig krystallisirt es in dünnen, durchsichtigen Tafeln. Erwärmt man die alkoholische Lösung nach Zusatz von Wasser, so spaltet sich Chlorwasserstoff ab und mittels Aether lässt sich Monochlorchinon ausziehen. — Chinontetrachlorid, $C_6H_4Cl_4O_2$, entsteht, wenn man einen raschen Chlorstrom in eine abgekühlte Lösung von 1 Theil Chinon in 40 Theilen trockenen Chloroforms einleitet. Es bildet rein weisse, mikroskopische Prismen, die in gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich sind. Von heisser, rauchender Salpetersäure wird etwas gelöst und auf Zusatz von Wasser unverändert abgeschieden. Gewöhnlich schmilzt das Tetrachlorid mit Zersetzung bei etwa 226°, bisweilen sublimirt es auch, ohne zu schmelzen, bei 236°. Mit verdünntem Alkohol etwa 5 Minuten erwärmt, spaltet es sich in Paradichlorchinon und Metadichlorchinon. Mit Zinkstaub und Essigsäure wird es in reines Hydrochinon verwandelt. Chinondichloriddibromid entsteht, wenn die Lösung von Chinondichlorid in Chloroform mit der berechneten Menge Brom versetzt wird. Die weisse, krystallische Substanz schmilzt bei 202—203° und vereinigt sich bei der Sublimation zu blättrigen Rosetten. Durch Erwärmen mit verdünntem Alkohol wird es theils zu Metachlorbromchinon, theils zu dem Chlorbromchinon von Levy und Schultz (*diese Berichte* 15, 656 umgewandelt). Beide Verbindungen wurden synthetisch dargestellt. Das Parabromchlorchinon wurde erhalten, als eine Lösung von Parachlorbromanilin in heisser, verdünnter Schwefelsäure mit Manganhyperoxyd versetzt und sofort im Dampfstrome abdestillirt wurde. Im Kühler scheidet sich ein schön gelber Körper aus, welcher bei 175° schmilzt und aus Chloroform in kleinen monoklinen Tafeln krystallisirt. Dieselben zeigen Pleochroismus (dunkelgelb und gelblich weiss). Zur

Darstellung des Metabromchlorchinons wurde Chlornitrophenol (Schmp. 111°) in Essigsäure gebromt und das krystallische Product (Schmp. 139,5°) mit Zinn und Salzsäure reducirt. Aus dem Metabromparamidophenol wurde Metachlorbromchinon vom Schmp. 114—115° in schwefelgelben, faserigen Krystallen gewonnen.

Additionsproducte des Toluchinons. Toluchinon wird mit guter Ausbeute durch Oxydation des Orthotoluidins mit Manganhyperoxyd erhalten. Das Dibromid wird gewonnen, wenn man zu der Lösung des Toluchinons in trockenem Chloroform die berechnete Menge Brom fügt. **Toluchinondibromid** bildet lichtgelbe, flache Nadeln, welche bei 61—62° schmelzen und durch Reduction mit Zinkstaub in Hydrotoluchinon übergehen. **Toluchinondichlorid** wird wie das Benzochinondichlorid dargestellt. Es bildet eine weisse, krystallische Masse, welche bei 135—136° schmilzt und anscheinend unzersetzt sublimirt. Wird Toluchinondibromid in 85-procentigem Alkohol gelöst und erwärmt, so spaltet es sich in ein Gemenge von *m*- und *p*-Bromtoluchinon; entsprechend verhält sich das Dichlorid.

Die Einwirkung der Halogensäuren auf die Chinone. Leitet man trockenes Chlorwasserstoffgas in eine 5-procentige Lösung von Chinon in Chloroform, so scheidet sich anfangs Chinhydron aus; nach einiger Zeit aber ist Alles in eine weisse Masse von reinem Chlorhydrochinon (Schmp. 106°) verwandelt. Chlorwasserstoff wirkt also auf Chinon nach der Gleichung $C_6H_4O_2 + 2HCl = C_6H_4(OH)_2 + Cl_2$. Das Hydrochinon vereinigt sich sofort mit unverändertem Chinon zu Chinhydron und dieses wird durch Chlorwasserstoff in 2 Mol. Hydrochinon gespalten, auf welche das freie Chlor einwirkt. Chinon vermag also aus Chlorwasserstoffsäure Chlor frei zu machen. Bromwasserstoffsäure wirkt dem Chlorwasserstoffe analog. Neben Bromhydrochinon tritt noch etwas Paradibromhydrochinon auf. Auf Toluchinon wirkt Chlorwasserstoff ebenso wie auf Chinon. — Mischt man Chinon und Chlorhydrochinon, so erfolgt eine langsame und complicirte Reaction. Durch Vermischen von Chlorchinon und Hydrochinon wird die Verbindung $C_6H_4(OH)_2 . C_6H_3ClO_2$ in broncegelben, metallglänzenden Nadeln erhalten. Schertel.

Die Zersetzung des chloressigsauren Silbers im Lichte von Ostwald's Affinitätstheorie, von J. H. Kastle (*Americ. Chem. Journ.* 14, 586—597). Die Zersetzung des chloressigsauren Silbers beim Erhitzen mit Wasser in Glycolsäure und Silberchlorid (vergl. Beckurts und Otto, *diese Berichte* 14, 576) vollzieht sich, wie die Versuche des Verf. zeigen, um so langsamer, je mehr Wasser zugegen ist. Die bei der Reaction entstehende Glycolsäure übt eine weit geringere, das Silberchlorid keine verzögernde Wirkung aus. Zur Erklärung des auffälligen Umstandes, dass mit der wachsenden Menge des zersetzenden Mittels die Geschwindigkeit der Zersetzung abnimmt,

wird auf Ostwald's Theorie der Affinität hingewiesen. Die Affinität der Chlorwasserstoffsäure erfährt durch Verdünnung so gut wie keine Steigerung mehr, während Monochloressigsäure in Zehntelnormallösung bereits fünfmal stärker ist als in Normallösung. Sie wirkt also mit wachsender Verdünnung stärker auf das Silber und setzt dem Angriffe des Chlors auf Silber Widerstand entgegen. Die Arbeit wird fortgesetzt. Schertel.

Darstellung und Constitution des Paraanthracens, von C. E. Linebarger (*Americ. Chem. Journ.* 14, 597—602). Um Paraanthracen darzustellen, löst man Anthracen am vortheilhaftesten in Xylol und setzt es dem Sonnenlichte aus. Man erhält dann sehr wohlgebildete) rhombische Täfelchen vom Schmp. 244°. Die Umwandlung in Paraanthracen geht in verschiedenen Lösungsmitteln vor sich, jedes übt einen bestimmenden Einfluss auf den Habitus der ausscheidenden Krystalle, wofür Beispiele angeführt werden. Ueber die Constitution des Paraanthracens, welches das doppelte Moleculargewicht des Anthracens hat, werden Vermuthungen aufgestellt. Schertel.

Die Anwendung der Reaction von Friedel-Craft's zu Synthesen in der Anthracenreihe, von C. E. Linebarger (*Americ. Chem. Journ.* 14, 602—604). Nur erfolglose Versuche. Schertel.

Die Jodquecksilberverbindungen organischer Basen, von A. B. Prescott (*Americ. Chem. Journ.* 14, 606—611). Die Jodquecksilberverbindungen der Alkaloïde werden vom Verf. als Verbindungen vom Typus der Chloroplatinate und Chloraurate angesehen. Das Chinindoppelsalz hat die Zusammensetzung $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2(HJ)_3(HgJ_2)_3 H_2O$, für die Pyridinverbindung wird die Formel $C_5H_5N(HgJ_2)_2$, für die Chinolinverbindung $C_9H_7NHgJ_2$ aus den Analysen berechnet. Schertel.

Trimethylxanthin und einige seiner Abkömmlinge, von M. Gomberg (*Americ. Chem. Journ.* 14, 611—619). Die Abhandlung führt eine Reihe von Versuchen zur Darstellung von Tetramethylxanthin vor, welche alle vergeblich waren. Beschrieben wird ein Jodocaffeïn $C_8H_9N_4O_2 . J_5$, welches das Additionsproduct eines unbeständigen Jodocaffeïns mit 4 Atomen Jod zu sein scheint. Schertel.

Ueber die Zersetzung der Diazoverbindungen. IV. Einwirkung von Aethylalkohol auf Paradiazotoluolsulfonsäure unter verschiedenem Drucke, von J. Remsen und P. J. Dashiell (*Americ. Chem. Journ.* 15, 105—125). Bei diesen Versuchen wurde theils die Stärke des Alkohols, theils der Druck, unter welchem die Reaction sich vollzog, abgeändert, und das Verhältniss der beiden Reactionsproducte der Orthotoluolsulfonsäure und *p*-Aethoxytoluolsulfonsäure bestimmt. Die Gegenwart von wenig Wasser beein-

flusst die Zersetzung wenig; bei Gegenwart von mehr als 15 pCt. Wasser treten Nebenreactionen auf. Mit wachsendem Drucke und Temperatur nimmt die Bildung von *p*-Aethoxytoluolsulfonsäure zu.

Schertel.

Paräthoxytoluolsulfonsäure und einige ihrer Derivate, von P. J. Dashiell (*Americ. Chem. Journ.* 15, 126—129). Folgende Salze wurden dargestellt: $[C_7H_6.OC_2H_5SO_3]_2Ba.4H_2O$, weisse, anscheinend monokline Blättchen. — $[C_7H_6.OC_2H_5.SO_3]_2Pb.3H_2O$, farblose, glänzende, radial zu Büscheln vereinigte Blättchen. $[C_7H_6.OC_2H_5SO_3]_2Ca.3H_2O$, glänzende, prismatische Krystalle. $[C_7H_6.OC_2H_5SO_3]_2Mg.5H_2O$, mehr als zolllange, schmale Tafeln mit Zwillingsstreifung. $[C_7H_6.OC_2H_5SO_3]_2Zn.6H_2O$, wohlausgebildete dicke, durchsichtige, gestreifte Tafeln. $[C_7H_6.OC_2H_5SO_3]_2Cu.6H_2O$, dicke, glänzende, blassgrüne Tafeln. $C_7H_6.OC_2H_5SO_3K.H_2O$, weisse Blättchen. Das Natriumsalz wurde seiner Leichtlöslichkeit wegen nicht krystallisirt erhalten. — Das Chlorid der Säure ist ein leicht bewegliches Oel.

Schertel.

Ueber einige Derivate des Amids der Pyroschleimsäure, von C. E. Saunders (*Americ. Chem. Journ.* 15, 130—137). *βδ*-Dibrompyroschleimsäureamid löst sich in Brom auf und kann durch Abdampfen unverändert aus der Lösung wiedergewonnen werden. Uebergiesst man die Lösung des Amids (1 Mol.) in Brom (6 Mol.) mit kalter 5proc. Natronlauge und lässt längere Zeit in der Kälte stehen, während die alkalische Reaction durch zeitweiligen Zusatz von kleinen Theilen Natronlauge erhalten wird, so scheidet sich allmählich an der Oberfläche ein unlösliches Product in geringer Menge aus, welches man mit Wasserdampf destilliren kann und welches *βδ*-Dibromfurfuronitril ist. Dieselbe Substanz wird durch Entwässerung des Amids mit Phosphorpentachlorid erhalten. Das Nitril bildet farblose Blättchen von charakteristischem, angenehmen Geruche. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und heissem (besonders unter Druck auf 100° erhitzten) Alkohol. Es schmilzt bei 88°, siedet bei 225° und ist sublimirbar. Lässt man es mehrere Tage mit conc. Chlorwasserstoffsäure in einem warmen Raume stehen, so verwandelt es sich in *βδ*-Dibrompyroschleimsäureamid, wird es mit conc. Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt, so bildet sich viel *βδ*-Dibrompyroschleimsäure. — Neben dem Nitril entsteht nach dem zuerst erwähnten Verfahren nur noch Monobrommaleïnsäure; das Amin, welches den Stickstoff direct an ein Kohlenstoffatom des Furfuranringes gebunden enthält, konnte nicht beobachtet werden. — Einwirkung von Brom auf Pyroschleimsäureamid. Trägt man gepulvertes Pyromucamid (1 Gew. Th.) in kleinen Portionen in 3.6 Theile Brom ein, welches unter 0° abgekühlt ist, so verdickt sich die Flüssigkeit. Man lässt den Bromüberschuss abrauchen und über-

giesst den wohlgekühlten Rückstand mit kaltem Alkohol. Beim Stehen scheidet sich aus der dunklen Masse ein blassgelber Körper aus, welcher durch mehrfache Reinigung in kleinen farblosen, glitzernden, geruchlosen Krystallen erhalten wird, welche das Tetrabromid des Pyroschleimsäureamides darstellen. Dieselben schmelzen durch rasches Erhitzen bei 121°, bei langsamem Erhitzen unter 100°. Durch alkoholische Kalilauge wird das Tetrabromid in $\beta\gamma$-Dibrompyroschleimsäure umgewandelt; die $\beta\delta$-Modification tritt nicht auf. — Einwirkung von Bromwasser auf Pyromucamid. Bromwasser löst Pyromucamid zu einer farblosen Flüssigkeit. Versetzt man dieselbe mit einem Alkali, so entsteht eine tiefblaue, bisweilen purpurrothe Färbung. Die substituirten Amide der Pyroschleimsäure zeigen die Reaction nicht. Versetzt man die Lösung in Bromwasser mit Phenylhydrazin, so erhält man einen prächtig rothen Niederschlag von der Formel $C_{11}H_{11}N_3O_2$. Schertel.

Die Condensationsproducte von Acetessigesterhydrazid und Oxalacetessigesterhydrazid, von Ch. Walker (*Americ. Chem. Journ.* 15, 576—586). Nef hat gezeigt, dass das Hydrazid des Acetessigesters durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure unter Verlust von Ammoniak in ein Indolderivat übergeführt wird (*diese Berichte* 25, Ref. 18). Durch Synthese wird gezeigt, dass dieses α-Methylindol-β-carboxylsäureester, $C_6H_4\langle\begin{matrix}C.CO_2.C_2H_5\\ NH\end{matrix}\rangle C.CH_3$ sei. Als das Silbersalz der α-Methylindol-β-carboxylsäure (vergl. Ciamician und Magnanini, *diese Berichte* 21, 1925) mit Jodäthyl behandelt wurde, erhielt man farblose, bei 131° schmelzende Nadeln, welche mit Nef's Indolderivat identisch waren. — (1)-Phenyl-(5)-äthoxypyrazol-(3)-carboxylsäureester entsteht als Hauptproduct, wenn das Hydrazid des Oxalacetessigesters mit wasserentziehenden Agentien behandelt wird. Er bildet farblose, bei 83—84° schmelzende Nadeln, welche unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln sind. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}C_2H_5.CO_2.C.NH.NHC_6H_5\\ \|\\ HC.COOC_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}C_2H_5CO_2.C:N\\ |\quad >NC_6H_5 + H_2O.\\ HC:C.OC_2H_5\end{matrix}$$

— Phenyläthoxypyrazolcarboxylsäure, $\begin{matrix}HO_2C:N\\ |\quad >NC_6H_5,\\ HC:COC_2H_5\end{matrix}$ wird durch Verseifen des beschriebenen Esters mit alkoholischer Kalilauge gewonnen. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in durchsichtigen Tafeln, welche bei 152—153° schmelzen. Sie färbt sich nicht mit Eisenoxyd. Mit Salzsäure bildet sie ein krystallisches Hydrochlorid,

welches durch Wasser zersetzt wird. Das Baryumsalz, $(C_{12}H_{11}N_2O_3)_2Ba.2H_2O$, bildet farblose Nadeln, welche bei 140—150° das Wasser verlieren; das Calciumsalz, $(C_{12}H_{11}N_2O_3)_2Ca.4H_2O$, bildet rhombische Tafeln. — Phenyloxypyrazolcarboxylsäure, $\begin{matrix} HO_2.C:N \\ | \\ H.C:COH \end{matrix} > NC_6H_5$, Erhitzt man die vorher beschriebene Säure mit Salzsäure auf 150°, so entweicht beim Oeffnen der Röhren Chloräthyl. Die neue Säure bildet farblose Nadeln vom Schmp. 252—253° (?); sie löst sich schwer auch in kochendem Wasser, die Lösung wird durch Eisenchlorid purpurblau gefärbt. Bei 205° verliert sie 1 Mol. Kohlensäure; es bleibt ein dunkelrothes Oel von schwach basischen Eigenschaften. Seine Lösung in alkoholischer Chlorwasserstoffsäure giebt mit Platinchlorid gelbe Tafeln eines Doppelsalzes, dessen Analyse für die Verbindung die Zusammensetzung $\begin{matrix} HC:N \\ | \\ HC:COC_2H_5 \end{matrix} >$, (1)-Phenyl-(5)-äthoxypyrazol, ergab. — Die von Freer (*diese Berichte* 25, Ref. 509) aus Acetessigester und Phenylhydrazinhydrochlorid erhaltene ölige Verbindung, welche er als Isomeres des Phenylmethylpyrazolon beschreibt, ist nach dem Verf. (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-äthoxypyrazol, $C_{12}H_{14}N_2O$, durch Austritt eines Moleküls Wasser aus den beiden Componenten entstanden. Schertel.

Physiologische Chemie.

Untersuchung der Proteïnsubstanzen in den lichtbrechenden Medien des Auges. I., von C. Th. Mörner (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 61—106). Die Krystalllinse des Auges vom erwachsenen Rinde enthält vier verschiedene Eiweisskörper: das unlösliche Albumoïd, α- und β-Krystallin und Albumin. Das Totaleiweiss gleich 100 gesetzt, beträgt die Menge der einzelnen Eiweisskörper: Albumoïd 48 pCt., β-Krystallin 32 pCt., α-Krystallin 19.5 pCt., Albumin 0.5 pCt. Die frische Linse enthält: 17 pCt. Albumoïd, 11 pCt. β-Krystallin, 6.8 pCt. α-Krystallin, 0.2 pCt. Albumin. Diese Proteïnkörper sind in der Linse nicht gleichmässig vertheilt; die Menge des Albumoïds nimmt von aussen nach innen, die Summe der 3 übrigen von innen nach aussen zu; von letzteren nimmt wiederum β-Krystallin von aussen nach innen, α-Krystallin in umgekehrter Richtung zu.

I. Albumoïd. Das Albumoïd wurde durch erschöpfende Extraction der frischen Linsen mit $^1/_4$ gesättigter Kochsalzlösung und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser als weisse, perlmutterartig glänzende Masse gewonnen. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Salzlösungen, giebt die Reactionen der Eiweisskörper, enthält lose gebundenen Schwefel und spaltet beim Kochen mit Salzsäure keine reducirende Substanz ab. Es ist schwer löslich in Essigsäure und Ammoniak, leicht in fixen Alkalien und Mineralsäuren. Beim Neutralisiren der sauren oder alkalischen Lösungen scheidet sich die Substanz vollständig aus, löst sich alsdann aber leicht auch in Ammoniak und Essigsäure. Eine schwach alkalisch reagirende Lösung wird gefällt durch Kohlensäure, Essigsäure, Salzsäure, durch Zusatz gleicher Volumina gesättigter Lösungen von Ammon- oder Magnesiumsulfat, durch Sättigung mit Kochsalz oder Natriumsulfat. Die Coagulationstemperatur ist bei einem Gehalt der Lösung von 5—10 pCt. NaCl 43—47°; $\alpha_{(D)} = -52.2°$ in 2.51 procentiger Lösung. Der durch Essigsäure aus alkalischer Lösung gefällte, mit Alkohol und Aether gereinigte Eiweisskörper enthält: 53.12 pCt. C, 6.80 pCt. H, 16.62 pCt. N, 0.79 pCt. S und eine geringe Menge P im Calciumphosphat der Asche.

α-Krystallin. Der wässrige, filtrirte Auszug der ganzen Linse oder nur der äusseren Hälfte wird mit verdünnter Essigsäure (0.02 bis 0.04 pCt. der Mischung) versetzt, der entstandene Niederschlag durch wiederholtes Lösen in 0.01 pCt. Ammon, Fällen mit Essigsäure gereinigt und mit Alkohol und Aether extrahirt. Das Krystallin enthält 16.68 pCt. N, 0.56 pCt. S, 52.83 pCt. C, 6.94 pCt. H. Coagulationstemperatur 72° C. $\alpha_{(D)} = 46.9°$. Eine Lösung in wenig Ammoniak wird durch Sättigen mit Magnesiumsulfat oder Natriumsulfat bei 30° vollständig gefällt, ebenso durch das $1^1/_2$fache Vol. gesättigter Ammonsulfatlösung, nicht durch Sättigen mit Kochsalz. Sie wird ferner gefällt beim Einleiten eines Kohlensäurestromes (unlöslich im Ueberschuss), durch Essigsäure und Salzsäure (löslich im Ueberschuss). Die Fällungen durch die genannten Säuren werden durch Neutralsalze leicht gelöst. Beim Verdünnen der ammoniakalischen Lösung mit Wasser tritt keine Fällung oder Trübung ein.

β-Krystallin. Das wässrige Extract der inneren Theile der Linse wird mit verdünnter Essigsäure versetzt, das Filtrat nach Neutralisation mit Magnesiumsulfat gesättigt und die entstandene Fällung durch Dialyse vom Salz befreit. Aus der entstandenen Lösung kann es durch Fällen mit Alkohol gewonnen werden. Es enthält: 17.04 pCt. N, 1.27 pCt. S. Coagulationstemperatur 63° C; $\alpha_{(D)} = 43.2°$. Eine durch Dialyse auf angegebenem Wege erhaltene Lösung des β-Krystallins verhält sich zu Neutralsalzen wie α-Krystallin. Die Fällungen durch Essigsäure und Kohlensäure sind dagegen bei β-Krystallin nicht

vollständig. α- und β- Krystallin sind zwei specifische Globulinsubstanzen der Linse. Krüger.

Ueber das Pepton Kühne's, von C. A. Pekelharing (*Centralbl. f. Physiol.* 1893, 7, No. 2). Die von Kühne als reines Pepton (Amphopepton) bezeichnete Substanz enthält nach Verf. noch beträchtliche Mengen von Albumose. Eine aus den Verdauungsproducten des Fibrins mit Pepsinsalzsäure hergestellte Amphopeptonlösung, welche weder bei neutraler noch saurer oder alkalischer Reaction durch Sättigung mit Ammonsulfat getrübt wurde, gab mit concentrirter Trichloressigsäurelösung oder auf Zusatz eines Gemisches von 100 ccm concentrirter Ammonsulfatlösung und 5 ccm concentrirter Trichloressigsäurelösung reichlichen klebrigen Niederschlag, der die von Kühne den Albumosen zugeschriebenen Reactionen zeigte. Dieselbe Erscheinung war bei dem Verdauungsproduct von Heteroalbumose zu constatiren. Krüger.

Weitere Mittheilungen über eine empfindliche Reaction auf Eiweiss im Harn, von E. Spiegler (*Centralbl. f. klin. Med.* 1893, No. 3). Um die Haltbarkeit seines Eiweissreagens zu erhöhen, wendet Verf. an Stelle von Rohrzucker (s. *diese Berichte* 25, 375) jetzt Glycerin an. Das Reagens hat demnach folgende Zusammensetzung: 8 g Sublimat, 4 g Weinsäure, 200 g Wasser, 20 g Glycerin. Es fällt Eiweiss noch in einer Verdünnung von 1 : 350000, es fällt Propepton, nicht aber Pepton. Die Reaction auf Eiweiss wird gestört durch die Anwesenheit von Jodkalium; Bromkalium ist ohne Einfluss. Auch im mucinhaltigen Harn tritt die Reaction prompt ein. Krüger.

Methode zur Aufbewahrung des Pankreas und zur Zubereitung des pankreatischen Saftes, von A. Capparelli (*Biolog. Centralbl.* 1893, 8, No. 9 und 10). Frisches Pankreas (einem soeben getöteten Thiere entnommen) wird mit viel gut gewaschener und getrockneter Talkerde so lange zerrieben, bis das Ganze ein trockenes Pulver geworden ist. Alsdann wird es 24 Stunden über Schwefelsäure vollständig getrocknet und in einem Mörser zu einem feinen Pulver gestossen. In diesem Zustande kann das Pankreas lange Zeit an der Luft aufbewahrt, selbst auf 130° erwärmt werden, ohne seine physiologischen Eigenschaften einzubüssen. Das wässrige Extract des Pulvers, welches eine durchsichtige, dünne Flüssigkeit darstellt, beim Kochen nicht getrübt wird, wenig oder kein Pepton enthält und nicht durch Fäulnissproducte verunreinigt ist, zeigt alle Eigenschaften (fermentativen) des frischen Pankreas. Um eine solche Lösung längere Zeit brauchbar zu erhalten, kann sie mit dem gleichen Volumen 99procentigen Alkohols versetzt werden, wodurch die proteolytische Wirksamkeit nicht verändert, die diastatische allerdings abgeschwächt wird. Krüger.

Ueber den Nachweis und die quantitative Bestimmung des Acetons im Harn, von Ad. Jolles (*Wiener med. Wochenschr.* 1892, No. 17, 18). Zum Nachweis des Acetons im Harn hat Verf. die Messinger'sche Probe in der Weise modificirt, dass er den Harn auf Zusatz von Essigsäure destillirt, das mit Schwefelsäure angesäuerte Destillat nochmals destillirt und das zweite Destillat mit Kalilauge und Jodlösung schüttelt. Der Ueberschuss an letzterer wird mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt. — Noch bessere Resultate liefert das folgende Verfahren. Das Aceton wird aus dem Harne in eine mit Phenylhydrazinlösung gefüllte U-Röhre destillirt, das Destillat auf ein bestimmtes Volumen gebracht, ein gemessener Theil desselben mit Fehling'scher Lösung gekocht und das hierbei entstehende Stickstoffgas mit Wasserdämpfen in eine Messröhre übergetrieben. Da nur Phenylhydrazin beim Kochen mit Fehling'scher Lösung unter Bildung von N-Gas zersetzt wird, nicht aber das Hydrazon des Acetons, so ergiebt sich, wenn der N-Gehalt der ursprünglichen Phenylhydrazinlösung bekannt war, aus der Differenz der bekannten und der beim Versuche gefundenen N-Menge das Gewicht des Acetons. Krüger.

Ueber die Grösse des respiratorischen Stoffwechsels unter dem Einflusse der Nahrungsaufnahme, von Magnus-Levy (*Arch. f. ges. Physiol.* 52, 475). Setzt man den 24 Stunden nach der letzten Nahrungsaufnahme erreichten Sauerstoffbedarf eines reichlich ernährten, täglich einmal gefütterten Hundes als untere Grenze an, so steigt der Sauerstoffbedarf nach Aufnahme jeglicher Nahrung. Die Steigerung beträgt bei eiweissreicher Nahrung 60—80 pCt. des unteren Grenzwerthes in der vierten bis siebenten Stunde nach der Mahlzeit, bei Kohlehydraten 40 pCt. in der fünften bis achten Stunde, bei Fettnahrung 5—15 pCt. während des ganzen Verlaufes der Verdauung. Krüger.

Beiträge zur Erforschung der Käsereifung, von F. Baumann (*Landwirthschaftl. Vers.-Stat.* 1893, 181—214). Schotten

---

Analytische Chemie.

Ueber die maassanalytische Bestimmung freien Chlors, von C. Friedheim (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 145—150). Wenn man zur Bestimmung des freien Chlors im Chlorwasser dieses zu einer Sodalösung fliessen lässt, so findet man beim Titriren mit arseniger Säure etwas zu wenig Chlor, wenn die Sodalösung zu concentrirt ist,

oder wenn man bei erhöhter Temperatur arbeitet. Dies rührt offenbar von der Bildung von Chlorat her. Absorbirt man dementsprechend das zu bestimmende Chlor in verdünnter Natriumcarbonatlösung, fügt nun Jodkaliumlösung hinzu und titrirt mit Thiosulfat, so findet man nur den kleineren Theil des angewandten Chlors wieder. Auf die Bildung von Sauerstoffsäuren des bei der Reaction in Freiheit gesetzten Jods ist dies nicht allein zurückzuführen, da nach dem Ansäuern der Lösung und dadurch erfolgter Zersetzung der Jodsäuren zwar noch Thiosulfatlösung verbraucht wird, aber bei weitem nicht soviel, als zusammen mit der zuerst zugesetzten Menge dem angewandten Chlor entsprechen würde. Es rührt der Fehler vielmehr daher, dass in alkalischer Lösung Thiosulfat durch Jod zum Theil zu Sulfat oxydirt wird, wie sich dadurch zeigen lässt, dass man richtige Werthe erhält, wenn man die mit Jodkalium und Chlorwasser versetzte Sodalösung alsbald ansäuert und nunmehr mit Thiosulfatlösung titrirt. Diese Thatsache ist schon von Topf festgestellt worden (*diese Berichte* 20, Ref. 397), welcher die Bildung von Thiosulfat durch Jod in Sodalösung auf die Wirkung von dabei entstehendem Hypojodid zurückführte. Verf. glaubt, aus seinen Versuchen schliessen zu dürfen, dass hierin nicht der Grund der beobachteten Erscheinung liege.

Foerster.

Ueber eine neue Methode der Fettuntersuchung, von W. Fahrion (*Chem. Ztg.* 17, 610). Die von Hazura auf Grund seiner Beobachtungen über die Oxydation ungesättigter Fettsäuren durch Permanganat (*diese Berichte* 21, Ref. 660) angegebene Methode (ebenda 21, Ref. 798) bietet den Nachtheil, dass die Extraction der Bleisalze mit Aether schwierig ist. Man vermeidet dies, wenn man das verseifte Fett unmittelbar mit Permanganat in der Wärme oxydirt (die Seife von 10 g Fett wird mit Wasser gelöst und je nach der Jodzahl des Fettes mit 10—15 g $KMnO_4$ in 5-procentiger Lösung behandelt), mit Salzsäure ansäuert und den alsdann nach dem Filtriren hinterbleibenden Rückstand von Säuren mit Petroleumäther von den nicht oxydirten Fettsäuren befreit. Es hinterbleiben ungelöst die Oxydationsproducte der ungesättigten Fettsäuren, welche weiter zu untersuchen sind. Ein besonderes Verfahren wird zur Erkennung von Linolsäure angegeben; nach demselben wurde dieselbe sowohl im Baumwollensamenöl, als auch im Schweineschmalz nachgewiesen.

Foerster.

Ueber den qualitativen Nachweis einwerthiger Alkohole, von Béla v. Bittó (*Chem. Ztg.* 17, 611). Zur Erkennung einwerthiger Alkohole versetzt man die zu untersuchende Flüssigkeit (mehrere Cubikcentimeter) mit 1—2 ccm von einer Lösung von 0.5 Methylviolett in 1 L Wasser und fügt dann ½—1 ccm Alkalipolysulfidlösung hinzu. Ist ein einwerthiger Alkohol vorhanden,

so färbt sich die Flüssigkeit kirschroth bis violettroth und bleibt klar; ist ein solcher Alkohol aber nicht vorhanden, so entsteht eine grünlichblaue Färbung, und es scheiden sich aus der gelb gewordenen Flüssigkeit röthlichviolette Flocken aus. Die Reaction trifft ein für primäre, secundäre und tertiäre einwerthige Alkohole, nicht aber für mehrwerthige Alkohole, Phenole oder Säuren. Foerster.

Ueber die directe Bestimmung von Kali und Natron mittels der Bitartrat-Methode, von A. Bayer (*Chem. Ztg.* 17, 686). Das vom Verf. vorgeschlagene Trennungsverfahren von Kali und Natron mittels des Kaliumbitartrates beruht darauf, dass dieses Salz in einer gesättigten Lösung von Natriumbitartrat in 25-procentigem Alkohol vollkommen unlöslich ist. Ist die Mutterlauge mit weinsaurem Natrium nicht gesättigt, so bedarf es für das in Lösung bleibende Kali einer Correction. Näheres ist im Original nachzusehen. Foerster.

Beiträge zur analytischen Untersuchung von Kautschukwaaren, von R. Henriques (*Chem. Ztg.* 17, 707—709.) Wie Verf. früher (*Chem. Ztg.* 16, 1595, 1623, 1644) gezeigt hat, kann man Kautschuk von solchen Surrogaten, welche durch Behandlung fetter Oele mit Schwefel oder Chlorschwefel entstehen, sogen. Faktis (vergl. Ref. 539), durch Auflösen von letzteren Körpern in alkoholischer Natronlauge leicht trennen. Durch gleichzeitige Prüfung auf Chlor gelingt es, das Vorhandensein der durch diesen Elementarbestandtheil charakterisirten und am häufigsten vorkommenden, weissen Faktis nachzuweisen. Diese Reactionen geben um so sicherere Resultate, als Kautschuk, auch wenn er nach Parker mit Chlorschwefel vulcanisirt ist, zwar Chlor und Schwefel etwa in gleicher Menge aufnimmt, dabei aber in alkoholischer Natronlauge nur in sehr geringen Mengen (etwa zu 2 pCt.) löslich ist. Nach diesen Erfahrungen konnte Verf. nachweisen, dass häufig auch in dem sogen. Patentgummischlauch Kautschuksurrogate in recht erheblicher Menge vorhanden sind. Foerster.

Methode zur vollständigen Analyse der Knollengewächse und die Zusammensetzung der Cetewayo-Kartoffel, von A. von Asbóth (*Chem. Ztg.* 17, 725—726). Die Arbeit bezieht sich auf die Ermittelung des Gehaltes an Wasser, Asche, Fett, Stärke, Dextrin, an löslichen und unlöslichen Proteïnen und an Amidosäuren in Kartoffeln. Es wird eine alle genannten Bestandtheile berücksichtigende Methode zur Analyse der Kartoffeln angegeben und danach die Cetewayo-Kartoffel untersucht. Foerster.

Ueber eine Fehlerquelle bei der maassanalytischen Chlorbestimmung nach der Mohr'schen Methode, von W. G. Young (*Analyst* 18, 125—129). Der Verf. stellt aufs Neue die bereits von A. Hazen (*diese Berichte* 22, Ref. 819) ermittelte Thatsache fest, dass man bei der Mohr'schen Chlorbestimmung auf eine bestimmte Menge

Chlor umsomehr Silberlösung braucht, in je verdünnterer Lösung das Chlor vorhanden ist. Neu ist, dass auch mit zunehmender Temperatur der Chloridlösung die Menge der anzuwendenden Silberlösung wächst. Beide Thatsachen, welche besonders bei Bestimmung geringer Chlormengen, wie z. B. bei Wasseranalysen, durchaus zu berücksichtigen sind, und deren Nichtbeachtung wohl gelegentliche fehlerhafte Bestimmungen verursacht hat (vgl. *diese Berichte* 26, Ref. 104), sind auf die Löslichkeit des chromsauren Silbers zurückzuführen; dieselbe wurde bei 15.5° (100°) zu 6 (18) Theilen des Chromats in 100000 Theilen Wasser bestimmt. Foerster.

Beitrag zur Bestimmung des Stickstoffs in Kali-Natronsalpeter und in Salpetersäure, von J. Stoklasa (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 161—163). Von den zur Bestimmung des Stickstoffes in Alkalinitraten oder in Salpetersäure zur Anwendung gelangenden Methoden geben diejenigen von Schlösing-Grandeau in der von Wagner angegebenen Form, ferner diejenige mit Lunge's Nitrometer und schliesslich die auf der Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak beruhenden Arbeitsweisen von Stutzer (*diese Berichte* 24, Ref. 96) und von Devarda (*diese Berichte* 26, Ref. 337) sehr genaue, gut übereinstimmende Resultate. Bei der letzteren dient eine gepulverte Legirung aus 50 Th. Kupfer, 45 Th. Aluminium und 5 Th. Zink als Reductionsmittel. Verf. beschreibt den Apparat, welchen er beim Arbeiten nach den Devarda'schen Methoden am zweckmässigsten gefunden hat. Ueberhaupt erscheint ihm die letztere Methode unter den verschiedenen Reductionsverfahren (vergl. auch *diese Berichte* 24, Ref. 585 und 26, Ref. 155 und 511) am meisten empfehlenswerth zu sein. Foerster.

Ueber die Anwendung von Glycerin im Soxhlet'schen Trockenapparat, von K. Seubert (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 223—224). In dem vor Kurzem von Soxhlet beschriebenen Trockenapparat (*diese Berichte* 24, Ref. 801) wird durch die siedende Kochsalzlösung das mit derselben in Berührung kommende Metallloth stark angegriffen. Deshalb ist die Anwendung einer etwa 60-proc. Glycerinlösung (Sdp. 109°) als Heizflüssigkeit vorzuziehen. Dieselbe hat sich auch bei längerem Gebrauch durchaus bewährt. Um zu verhüten, dass der kupferne Boden des Apparates zu rasch durchbrenne, empfiehlt es sich, unter dem Boden zunächst ein Aluminiumblech anzubringen. Foerster

Ueber Fettextractionen, von L. Gebek (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 253—255). Es wird empfohlen, zur Extraction des Fettes von Futtermitteln die lufttrockene Substanz mit »spanischer Erde« zu mischen, welche in geeigneter Weise vorzubereiten ist, und nun mit wasserfreiem Aether zu behandeln. Das erhaltene Extract

ist im Gegensatz zu dem nach der gewöhnlichen Methode gewonnenen fast oder ganz farblos. Foerster.

Ueber die Verwendung von Nitroso-β-naphtol in der quantitativen Analyse, insbesondere zur Trennung von Nickel und Kobalt, von G. v. Knorre (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 264—269). Die vom Verf. in Gemeinschaft mit M. Ilinski ausgearbeitete Methode zur Trennung von Kobalt, Eisen und Kupfer von Nickel, Aluminium, Mangan, Zink, Calcium und anderen Metallen mittels Nitroso-β-naphtol (*diese Berichte* 18, 699 und 2728 und 20, 283) ist seither wiederholt mit sehr günstigem Erfolge angewandt worden (vergl. Meineke, *diese Berichte* 21, Ref. 311 und 453, Kofahl, *Inaug.-Dissert. Berlin* 1890, R. Fischer, *Berg- u. Hüttenmänn. Ztg.* 1888, 453, Krauss, *Zeitschr. f. analyt. Chem.* 1890, 241 und Schleier, *diese Berichte* 25, Ref. 600). Zur Vervollständigung früherer Angaben wird in der vorliegenden Mittheilung u. A. bemerkt, dass der Nitrosonaphtoleisenniederschlag bei Anwesenheit von Phosphorsäure stets solche enthält und zwar die Gesammtmenge derselben, wenn er aus essigsaurer Lösung gefällt wird. Bei der Fällung von Kobalt bei Gegenwart von Phosphor- oder Arsensäure geht von diesen Säuren nichts in den Niederschlag über; auch zeigte sich, entgegen einer Bemerkung von Krauss (a. a. O.), dass das aus Nitrosonaphtolkobalt durch einfaches Glühen erhaltene Kobaltoxyd stets frei von Kohlenstoff ist. Schliesslich wird ein Verfahren zur Analyse von Rohnickel genau beschrieben. Foerster.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 15. Juni 1893.

Allgemeine Verfahren. O. A. Engels und F. Nickel in Barsinghausen bei Hannover. Verfahren zur Herstellung von gegen mechanische und chemische Einflüsse widerstandsfähigen Compoundkörpern unter theilweiser Benutzung des durch Patent No. 14673 geschützten Verfahrens. (D. P. 67802 vom 1. October 1891, Kl. 12.) Diese Körper bestehen im Wesentlichen aus einer metallenen Kernplatte, aus der hakenförmig umgebogene Theilchen herausgestanzt worden sind, so-

dass sich diese Platte mit widerstandsfähigem Material (auch Cement nach der Patentschrift 14673, Monier) umkleiden lässt. Kern und Hülle haften dann fest aneinander und schützen sich gegenseitig gegen mechanische bezw. chemische Einwirkungen.

S. Gruber in München. Einlage für nach dem Patent 14673 aus Cement herzustellende Böden, Wände u. dergl. (D. P. 67871 vom 23. Juli 1892, Kl. 80.) Die Einlage für die nach dem Monier-Patent aus Cement und Eisen herzustellenden Böden, Wände, insbesondere Gewölbe, besteht aus auf die Hochkante gestellten, parallelen, durch wellenförmig, trapezförmig gebogene Bänder verbundenen, eventuell entsprechend gebogenen Bandeisen.

Metalle. Hoerder Bergwerks- und Hütten-Verein in Hoerde i. W. Entfernung von Mangan aus flüssigem Roheisen, Flusseisen oder Stahl durch Einstreuen oder Beimengen von Schwefelkies. (D. P. 67978 vom 5. August 1892, Kl. 18.) Um Eisen, welches zu viel Mangan enthält, Mangan zu entziehen, wird dem flüssigen Metall feinkörniger Schwefelkies zugesetzt, wobei infolge der Einwirkung des letzteren auf das Metall die Bildung von Schwefelmangan als Schlacke stattfindet.

C. J. Mestern in Hamburg. Verfahren zum Verzinken eiserner Gegenstände. (D. P. 67927 vom 28. Oktober 1891, Kl. 48.) Die eisernen Gegenstände werden zunächst in einem Salzsäurebad gebeizt, sodann in einem wässrigen Salmiakbad abgespült und gelangen hiernach sofort in ein Zinkbad, dessen Decke durch Mischung von ca. 15 Theilen Salmiak mit 1 Theil Zinkchlorid hergestellt ist. Hierdurch erhalten die verzinkten Gegenstände ein blankes, silber- oder zinnähnliches Aeussere.

Schwefelsäure, Soda. G. Siebert in Hanau. Verdampf- und Concentrationsapparat, insbesondere zur Concentration von Schwefelsäure. (D. P. 67863 vom 28. Juni 1892, Kl. 75.) Der Apparat besteht aus einem schräg gelagerten flachen, geschlossenen Gefäss, dessen Boden die Gestalt einer derartig rückwärts geneigten Treppe hat, dass die in den oberen Theil des Apparates eingeführte Flüssigkeit die oberste Terrasse des so gebildeten Terrassenbodens in der ganzen Breite bis zur vordersten Kante ausfüllt und von hier aus, den beheizten Boden vollständig berührend, in derselben Weise auf die nächstfolgenden Terrassen bis zum untersten Ende des Apparates herabfliesst. Das Gefäss ruht auf einem in der Querrichtung horizontal ausgerichteten, hohlen, eisernen Rahmen, der, um ein Verwerfen des Rahmens und gleichzeitig des Terrassenbodens zu verhindern, von Kühlflüssigkeit durchflossen wird.

V. B. Drewsen in Bónsdalen (Norwegen). Verfahren zur Reinigung und Ausnutzung der bei der Sulfitstoff-

Fabrication abfallenden Kochlauge. (D. P. 67889 vom 20. August 1891, Kl. 55.) Die Lauge wird mit kaustischem Kalk oder anderen kaustischen Erdalkalien in geschlossenem Behälter auf eine über 100° C. liegende Temperatur erhitzt. Der dabei entstandene Niederschlag wird mit schwefliger Säure behandelt und die hierbei gebildete Sulfitlauge durch Filtration von der ungelöst bleibenden organischen Substanz abgetrennt.

A. S. Caldwell in Lasswade (Schottland). Vorrichtung zum Verdampfen und Veraschen von verbrauchten Alkalilaugen u. dergl. (D. P. 67876 vom 23. August 1892, Kl. 75.) Die Vorrichtung besteht im Wesentlichen aus einem Veraschungsofen, einer Zerstäubungskammer, in welcher die aus einem darüber befindlichen Behälter eingeführte Flüssigkeit mittels Schaufeln zerstäubt und durch die entgegen geleiteten Gasströme des Ofens verdampft wird, und aus einer Absetzkammer, in welcher die durch scharfen Zug der abziehenden Producte mitgerissenen Flüssigkeitstheilchen zur Abgabe gelangen. Diese Abscheidung der Flüssigkeitstheilchen kann dadurch unterstützt werden, dass man die Kammer im Innern mit einer Schnecke versieht, so dass der Strom in der Kammer eine Wirbelbewegung annimmt und durch die centrifugale Wirkung die Flüssigkeitstheilchen gegen die Seitenwände der Kammern geschleudert werden. Die in die Vorrichtung eintretende Luft wird durch Abhitze vorgewärmt.

Brenn- und Leuchtstoffe. G. A. Everett in London. Apparat zum Mischen von Gasen mit Luft. (D. P. 67623 vom 26. Januar 1892, Kl. 26.) Der Apparat besteht aus einer Mischkammer mit einer concentrisch in ihr angeordneten Siebkammer bezw. einem Siebrohr, an dessen Peripherie zahlreiche Auslassdüsen angebracht sind. Das durch ein gemeinschaftliches Druckrohr mittels Pumpen in die Siebkammer etc. eingedrückte Gemenge von Gas und Luft wird durch diese Düsen hinausgedrückt, erleidet dadurch eine ausserordentlich innige Mischung und trifft in diesem Zustande die inneren Wände der äusseren Kammer, aus welcher es als permanentes Gas nach der Verbrauchsstelle gelangt.

Schumann & Küchler in Erfurt. Verfahren und Einrichtung zur Abscheidung des Theers und Ammoniaks aus Gas. (D. P. 67767 vom 29. Juli 1892, Kl. 26.) Eine vollkommene Abscheidung des Theers und des Ammoniaks aus Gasen soll dadurch erzielt werden, dass der zu reinigende Gasstrom nicht, wie bisher üblich, in feine Einzelströme zerlegt oder mehrfach abgelenkt, sondern dass derselbe in seinem ganzen Querschnitt als voller Strom durch Aufstossen auf verstellbare, dicht vor der Austrittsöffnung des Gasstromes gelagerte Prellplatten ausgebreitet wird. Durch die hierbei

entstehende Stosswirkung, durch die Reibung und verschiedenartige Bewegungsrichtung der einzelnen Gastheilchen wird der Theer vom Gas getrennt. Durch Berieselung wird der abgeschiedene Theer von den Prellplatten abgespült, bezw. das Ammoniak von der Berieselungsflüssigkeit absorbirt und abgespült.

Organische Verbindungen, verschiedene. Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Piperazin. (D. P. 67811 vom 13. Juli 1892, Kl. 12.) Dinatriumglycolat und Säurederivate des Aethylendiamins (Diacetyl-, Oxalyl-, Dibenzoyläthylendiamin, Aethylenmethan oder Aethylenharnstoff) werden, am besten unter Luftabschluss, auf 250—350° erhitzt: $C_2H_4(ONa)_2 + C_2H_4(NH.OC\overset{1}{R})_2 = (C_2H_4NH)_2 + 2\,\overset{1}{R}COONa$. Das Piperazin wird aus dem Reactionsproduct mit Wasserdampf destillirt und aus dem Destillat auf bekannte Weise gewonnen.

I. Roos in Frankfurt a. M. Condensation von *as*-Methylphenylhydrazin mit Salicylaldehyd. (D. P. 68176 vom 28. Juli 1891, Kl. 12.) *as*-Methylphenylhydrazin, $\left(\begin{matrix}C_6H_5 . N . NH_2\\ CH_3\end{matrix}\right)$, und Salicylaldehyd werden entweder direct oder in einem Lösungsmittel gelöst mit oder ohne Zufuhr von äusserer Wärme auf einander zur Einwirkung gebracht. Unter Austritt von einem Molekül Wasser bildet sich das Salicylaldehyd-*as*-methylphenylhydrazon, $\left(\begin{matrix}C_6H_5 . N . N : CH . C_6H_4OH\\ CH_3\end{matrix}\right)$. Dieses schmilzt bei 72° C., ist in Alkohol, Benzol, Ligroïn u. s. w. löslich und dient zu therapeutischen Zwecken.

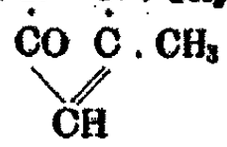
M. von Nencki in Bern und F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Neuerung in der Herstellung von Salolen. (D. P. 68111 vom 25. Februar 1892; IV. Zusatz zum Patente 38973[1]) vom 23. April 1886, Kl. 12.) Salicylsaures Isobutylphenol (Schmp. 66—68° C.), -Isoamylphenol (Schmp. 76—78° C.), -Benzylphenol (Schmp. 102° C.), -*o*-Thiokresol (Schmp. 36° C.) und -Kreosot (flüssig), zimmtsaures Eugenol (Schmp. 90° C.) und -Kreosot (von wechselndem Schmp.), benzoësaures Kreosot (flüssig) werden aus den betreffenden Säuren und Phenolen bezw. deren Salzen nach den in den Patentschriften 38973, 43713, 46756 und 57941 beschriebenen Verfahren mittels Phosphorchloriden, Phosphoroxychlorid, Sulfurylchlorid, Chlorkohlenoxyd und sauren oder mehrfach schwefelsauren Alkalien oder aus den betreffenden Phenolen durch schon vorher

[1]) Diese Berichte 20, 3, 351; 21, 3, 554; 22, 3, 309 und 25, 3, 184.

fertig gebildetes Chlorid oder Anhydrid der Benzoësäure bezw. Zimmtsäure hergestellt.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von 1-*p*-Aethoxyphenyl-3-methyl-5-pyrazolon. (D. P. 68159 vom 25. Mai 1892; II. Zusatz zum Patente 32277[1]) vom 25. November 1884, Kl. 12.) Nach dem Hauptpatent 32277, sowie nach dem Zusatzpatente 59126 wird durch Einwirkung von *p*-Aethoxyphenylhydrazin auf Acetondicarbonsäure *p*-Aethoxyphenylmethylpyrazoloncarbonsäure dargestellt und diese durch Abspaltung von Kohlensäure (bei 164°) in *p*-Aethoxyphenylmethylpyrazolon übergeführt. Dieses schmilzt bei 147° und liefert durch Methylirung *p*-Aethoxyantipyrin.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von *p*-Aethoxyantipyrin. (D. P. 68240 vom 31. Mai 1892, Kl. 12.) *p*-Aethoxyphenylmethylpyrazoloncarbonsäure (dargestellt durch Condensation von *p*-Aethoxyphenylhydrazin mit Acetondicarbonsäure) wird in der üblichen Weise methylirt und das Reactionsproduct einige Zeit auf 165 bis 170° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat. Das so gewonnene *p*-Aethoxyantipyrin, $C_2H_5OC_6H_4 . N—N . CH_3$ schmilzt nach



mehrmaligem Umkrystallisiren aus Essigäther bei 89 bis 90°, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich und giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung.

Gespinnstfasern. La Société La Ramen in Paris. Verfahren, Textilfasern, wie Ramie und Chinagras, von Rinde und gummiartigen Substanzen zu befreien. (D. P. 68115 vom 24. Juni 1891, Kl. 29.) Die Faserstoffe werden mit basischen Manganaten, Silicaten, Stannaten, Aluminaten, Boraten, Phosphaten, Arsenaten, Wolframaten oder Molybdaten in der Kälte oder in der Wärme eventuell unter Druck behandelt; hierauf werden sie mit Wasser und einer passenden Säure gewaschen. Die Faser soll hierdurch einen ausserordentlichen Seidenglanz bekommen und weich, geschmeidig und zähe werden. Die Menge der anzuwendenden Salze kann bis zu 10 pCt. betragen.

Holz. Sächsische Holzindustrie-Gesellschaft in Rabenau. Holzprägeverfahren. (D. P. 68060 vom 7. Mai 1892, Kl. 32.) Das Holz wird vor der Aufprägung der Muster mit einer der Wasseraufnahme entgegenwirkenden Flüssigkeit, z. B. geschmolzenem oder gelöstem Harz, Paraffin, Wachs, Oel oder Chromleim, d. h.

[1]) Diese Berichte 18, 3, 469 und 25, 3, 236.

Leim, welcher mit einem chromhaltigen Salz oder Chromsäure versetzt ist, getränkt, getrocknet und dann unter leicht gerillten Platten, besonders auf der Hirnholzseite, gepresst. Hierdurch werden die Fasern des Holzes gestaucht und in einander gewirrt oder gleichsam verfilzt. Presst man daher auf das so vorbereitete Holz die Musterprägestempel, so kann beim Eindringen der hervorragenden Theile des Stempels ein Spalten des Holzes wie früher nicht mehr vorkommen.

O. Lindheimer in Frankfurt a. M. Verfahren, Holzpfähle gegen den Einfluss der Erdfeuchtigkeit zu schützen. (D. P. 68075 vom 21. August 1892, Kl. 38.) Den untern Theil von Telegraphenstangen oder Weinbergspfählen umkleidet man mit Hülfe einer entsprechend gestalteten hydraulischen Presse mit einem Mantel von Papier- oder Pappdeckelbrei, tränkt diesen nach dem völligen Austrocknen mit einem conservirenden Stoff, wie Asphalt, Theer, Kreosot, Sublimat und versieht die erhaltene, den Pfahl umgebende Kruste, welche die Bodenfeuchtigkeit abhalten soll, schliesslich mit einem mehrmaligen Anstrich von Asphaltlack.

Farben und Farbstoffe. C. A. Stevens in New-York (V. St. A.). Verfahren zur Darstellung von Bleiweiss auf elektrolytischem Wege. (D. P. 68145 vom 23. September 1891, Kl. 22.) Das Verfahren besteht darin, dass man metallisches Blei in einem sauren Bade unter Anwendung einer äusseren Elektricitätsquelle elektrolysirt, wobei sich Bleioxydsalze bilden, dass alsdann das Elektrolyt, nachdem es mit dem Bleioxydsalz gesättigt ist, mit Alkalien neutralisirt, und dass das sich hierbei bildende Bleioxydhydrat schliesslich, durch Einführung von Kohlensäure in freiem oder gebundenem Zustande in das elektrolytische Bad, in basisches Bleicarbonat umgewandelt wird. Um bei diesem Verfahren ein silberhaltiges Werkblei verarbeiten zu können und dabei dennoch ein silberfreies Bleiweiss zu gewinnen, wird das Silber gleichzeitig mit dem Blei durch den elektrischen Strom in Lösung gebracht und nachdem die Lösung gesättigt ist, durch galvanischen Niederschlag entfernt.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines gelben basischen Farbstoffs der Auramingruppe aus symmetrischem Diäthyldiamidodi-*o*-tolylmethan. (D. P. 68004 vom 8. Juli 1892; I. Zusatz zum Patente 67478[1]) vom 10. Mai 1892, Kl. 22.) Wird an Stelle des symmetrischen Dimethyldiamidodi-*o*-tolylmethans in dem Verfahren des Hauptpatentes die entsprechende Aethylverbindung verwendet, so entsteht ein auraminähnlicher Farbstoff, welcher die Baum-

[1]) Diese Berichte 26, 3, 465.

wolle grünstichig gelb färbt. Das Diäthyldiamidodi-*o*-tolylmethan entsteht bei der Condensation von Monoäthyl-*o*-toluidin mit Formaldehyd und bildet schwach gelbliche Tafeln, welche bei 92—93° schmelzen. Der Auraminfarbstoff krystallisirt aus Alkohol in Blättchen und löst sich leicht in Wasser; beim Kochen mit Mineralsäuren tritt Entfärbung ein unter Ammoniakabspaltung. Durch Reduction entsteht Diäthyldiamidotolylhydrol und Ammoniak.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines gelben basischen Farbstoffs der Auramingruppe aus symmetrischem Dimethyldiamidodiphenylmethan. (D. P. 68011 vom 23. August 1892; II. Zusatz zum Patente 67478 vom 10. Mai 1892, Kl. 22; siehe vorstehend.) In dem Verfahren des Hauptpatentes kann auch symmetrisches Dimethyldiamidodiphenylmethan verwendet und durch Verschmelzen mit Schwefel bei Gegenwart von Ammoniak in ein Auramin übergeführt werden, welches Baumwolle etwas grünstichiger färbt als das gewöhnliche Auramin. Das Diphenylmethanderivat erhält man durch Condensation von Monomethylanilin mit Formaldehyd in weissen, bei 56—57° schmelzenden Tafeln. Der Farbstoff bildet ein gelbes, in Wasser und in Alkohol leicht lösliches Pulver; es wird mit verdünnter Säure in Keton und Ammoniak gespalten und giebt bei der Reduction eine Leukoverbindung.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin. (D. P. 68022 vom 30. Juni 1891; Zusatz zum Patente 67426[1]) vom 28. Juni 1891, Kl. 22.) Im Anschluss an das Verfahren des Hauptpatentes wurde gefunden, dass sich die gleichen Farbstoffe erhalten lassen, wenn man an Stelle des Acetnaphtylendiamins Nitronaphtylamin anwendet und dementsprechend an Stelle der Verseifung des Acetylfarbstoffes die Reduction der Nitrogruppe treten lässt. Die letztere gelingt ohne Zerfall der Azogruppe nur glatt bei Anwendung sogen. alkalischer Reductionsmittel, wie Traubenzucker, Zinnoxydul, Zinkstaub, Schwefelalkali u. dergl. Die Herstellung der Nitroazofarbstoffe erfolgt in der üblichen Weise; zur Reduction werden diese in warmem Wasser gelöst und z. B. bei 50—60° mit so viel Schwefelnatrium versetzt, bis beim Ansäuern reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff sich entwickeln. Die Reduction ist binnen kurzer Zeit beendigt; der Farbstoff wird durch Zusatz von Säure und Kochsalz ausgefällt.

Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines blaurothen Azofarbstoffes aus Dehydrothio-*m*-xylidin. (D. P. 68047 vom 30. November 1888;

[1]) Diese Berichte 26, 3, 463.

I. Zusatz zum Patente 63951 vom 20. October 1888[1]), Kl. 22.) Wird die im Verfahren des Hauptpatentes verwendete α-Naphtoldisulfosäure durch die α-Naphtoldisulfosäure S ersetzt, so erhält man einen Farbstoff, der sich ebenso wie derjenige des Haupt-Patentes durch grosse Beständigkeit gegen Licht, Seife und Säure auszeichnet; er erzeugt sehr blaustichige Nüancen.

Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin. Verfahren zur Darstellung von blaurothen Azofarbstoffen aus Dehydrothio-ψc-cumidin. (D. P. 68048 vom 30. November 1888; II. Zusatz zum Patente 63951 vom 20. October 1888, Kl. 22; siehe vorstehend.) Ersetzt man in dem Verfahren des Haupt-Patentes und des I. Zusatzes das Dehydrothio-*m*-xylidin durch das Dehydrothio-ψ-cumidin, so erhält man durch Combination dieser Base mit den α-Naphtoldisulfonsäuren *s* und S werthvolle blaurothe Baumwollfarbstoffe, welche mit den schätzenswerthen Eigenschaften der entsprechenden Farbstoffe aus Dehydrothio-*m*-xylidin den für manche Zwecke erwünschten Vorzug einer noch bläulicheren Nüance verbinden.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Farbstoffen der Alizarinreihe. (D. P. 68112 vom 27. Februar 1891; III. Zusatz zum Patente 62019[2]) vom 14. September 1890, Kl. 22.) Wie in der Patentschrift 66153[3]) gezeigt ist, entstehen durch Oxydation des Alizarinbordeaux verschiedene Anthradichinone, das Chinon des Alizarinpentacyanins und weiter ein Gemenge der Chinone des Alizarinhexacyanins mit dem des Alizarinhexaoxyanthrachinons. Lässt man auf diese Chinone nach dem Verfahren des Patentes 62019 Ammoniak einwirken, so entstehen verschiedene, aber einander sehr ähnliche Farbstoffe, welche wahrscheinlich Chinonimide sind. Zu ihrer Darstellung rührt man das Anthradichinon mit der 10fachen Menge 20procentiger Ammoniakflüssigkeit an und erwärmt in offenen oder geschlossenen Gefässen auf 50—100°. Die gleichen Farbstoffe entstehen, wenn man die Cyanine d. h. die Hydrochinonfarbstoffe bei Gegenwart von Ammoniak durch einen Luftstrom oxydirt. Die Producte erzeugen auf chromgebeizter Wolle grünstichig blaue Nüancen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Alizarinbordeaux und seinen Analogen. (D. P. 68113 vom 27. Februar 1891; V. Zusatz zum Patente 62018[4]) vom 12. Juni 1890, Kl. 22.) Durch Oxydation des in der Patentschrift 58480[5]) beschriebenen

[1]) Diese Berichte 25, 3, 836.
[2]) Diese Berichte 25, 3, 611; 26, 3, 32 und 166.
[3]) Diese Berichte 26, 3, 260.
[4]) Diese Berichte 25, 3, 611 und 612; 26, 3, 260.
[5]) Diese Berichte 25, 3, 303.

Chinolinderivates des Alizarinbordeaux sowie des Hexaoxyanthrachinons des Patentes 64418[1]) mit Braunstein und concentrirter Schwefelsäure bei einer Temperatur zwischen 20 und 30° nach dem Verfahren des Hauptpatentes werden dieselben in sog. Anthradichinone übergeführt. Dieselben Producte erhält man durch Oxydation in alkalischer Lösung beim Einblasen eines kräftigen Luftstromes. Beim Eingiessen in Eiswasser scheiden sich die Dichinone nach dem Abstumpfen der Säure durch Alkali als braunrothe Niederschläge aus. Die Anthradichinone werden durch Behandeln mit Reductionsmitteln in schwefliger Säure, wie schon durch blosses Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren in ihre Hydrochinone d. h. in die Ausgangsmaterialien umgewandelt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Alizarincyaninen und deren Chinonen aus Oxychrysazin. (D. P. 68114 vom 4. März 1891; VI. Zusatz zum Patente 62018 vom 12. Juni 1890, Kl. 22 siehe vorstehend.) Oxydirt man nach dem Verfahren des Hauptpatentes Oxychrysazin in schwefelsaurer Lösung mit Braunstein, so erhält man sogen. Anthradichinone und zwar zunächst das Chinon des Alizarinpentacyanins des Patentes 66153[2]), bei weiterer Oxydation ein Gemenge der Chinone des Alizarinhexacyanins und des hexaanthrachinons. Die Oxydation verläuft aber hier genau so, wie bei Anwendung von Alizarinbordeaux im Patent 66153 und man erhält Producte, welche mit den entsprechenden des genannten Patentes identisch sind.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Alizarin-Cyaninreihe. (D. P. 68123 vom 3. December 1891; VII. Zusatz zum Patente 62018 vom 12. Juni 1890, Kl. 22; siehe vorstehend.) In derselben Weise, wie durch Schwefelsäureanhydrid nach Patent 65375[3]), kann das Anthrachryson auch durch andere, Sauerstoff abgebende Substanzen, z. B. durch Braunstein oder Bleisuperoxyd, in Farbstoffe der Alizarincyaninreihe übergeführt werden. Man kann die Oxydation mit wechselnden Mengen von Braunstein je nach der Höhe der Temperatur und Dauer der Reaction vornehmen. Bei niederer Temperatur entsteht nicht direct das Cyanin, sondern ein sogen. Dichinon, als Zwischenproduct. Beide dürften mit den entsprechenden Verbindungen des Patentes 64418[4]) identisch sein. Durch Reductionsmittel verwandelt sich das Dichinon in das Cyanin; dieselbe Umwandlung erfolgt schon beim Erwärmen in der schwefelsauren Lösung wie mit Wasser oder verdünnten Säuren.

Färben. R. Flockenhaus in Berlin. Herstellung eines zur Bereitung einer Plüs- oder Nopptinctur geeigneten

[1]) Diese Berichte 25, 3, 886. [2]) Diese Berichte 26, 3, 260.
[3]) Diese Berichte 26, 3, 117. [4]) diese Berichte 25, 3, 886.

Pulvers. (D. P. 68055 vom 10. April 1892, Kl. 8.) Plüs- oder Nopptinctur dient zum Färben der bei Fabrikaten der Tuchbranche ungefärbt gebliebenen Leinen- oder Baumwollfäden und zum Egalisiren der durch ungleiches Weben und Scheeren entstandenen Banden oder Blenden und besteht aus für alle Farbschattirungen gelieferten Lösungen von Farbstoffen und Beizsalzen. Das neue Pulver, aus welchem man lediglich durch Zusatz von heissem Wasser Tinctur erhält, besteht aus einem Gemenge der pulverförmigen Farbstoffe und der diesen trocken zugesetzten Beizsalze und zeichnet sich vor der Tinctur durch grössere Haltbarkeit und bequemere Versendbarkeit aus. Die Extracte von Farbhölzern, wie Blauholz, Pernambuk, Gelbholz, Quercitron, Rothholz, Catechu oder aber Indigocarmin werden mit Quillayarinde, Soda, Seife oder präparirter Rindergalle und mit Carbol- oder Salicylsäuse entweder zusammen zur Trockne eingekocht und dann pulverisirt oder einzeln eingekocht, pulverisirt und dann mit den anderen Stoffen vermischt und erst dann werden die Beizsalze: Eisenvitriol, gelbes oder rothes chromsaures Kali und Soda, beigemengt.

Nahrungsmittel. G. Dierking in Waaren (Mecklenburg). Herstellung von Fettemulsionen. (D. P. 67634 vom 15. Mai 1892, Kl. 53.) Die Schwierigkeit einer Wiederzuführung von Fett zu entsahnter Milch liegt darin, dass die zugesetzten Fettstoffe sich nicht in genügend feiner Vertheilung erhalten lassen, sondern sich immer schnell aus der Milch wieder ausscheiden. Diesen Uebelstand kann man nun dadurch vermeiden, dass man das zu einer wässrigen Flüssigkeit zuzusetzende Fett mit einer Leim- oder Gelatinelösung behandelt. Hierbei erhält man einen Emulsionsbrei, den man auf einen bestimmten Fettgehalt verdünnen kann, ohne dass sich das Fett wieder ausscheidet.

H. Hübner in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines neuen Mineralwassers. (D. P. 67924 vom 16. August 1891, Kl. 53.) Künstliche Mineralwässer haben den Fehler, dass sie wegen ihres Luftgehaltes die Kohlensäure nicht fest gebunden halten und ausserdem bedeutend mehr Bacterien wie natürliches Mineralwasser enthalten. Diese Uebelstände werden auf folgende Weise vermieden. Nachdem man die zu verwendenden Salze im Wasser gelöst hat, bringt man dieses zum Kochen und erhält es solange darin, bis man annehmen kann, dass alle Luft entfernt ist. Dann lässt man die Lösung direct in ein mit Kohlensäure gefülltes, luftdichtes Bassin fliessen und darin erkalten. Hierauf erst imprägnirt man das Wasser in bekannter Weise mit Kohlensäure.

C. Strzemcka in Teschen (Böhmen) und G. A. Loibl in Ratibor. Verfahren zur Vertilgung von Insecten. (D. P.

67804 vom 15. März 1892, Kl. 45.) Zur Vertilgung von Insecten, insbesondere der Nonnenraupe und der Reblaus, auf Bäumen und Sträuchern, werden diese Pflanzen in eine künstlich erzeugte Wolke von Staub aus Kalkhydratpulver eingehüllt. Der zu diesem Zweck benutzte Zerstäubungsapparat besteht aus einem fahrbaren Gehäuse, in welchem ein Ventilator angeordnet ist, und auf welchem ein Einfülltrichter mit Rührwerk sich befindet. Vor dem Ausblasrohr des Ventilators ist ein langer Leinwandschlauch angebracht, welcher gestattet, den Kalkstaub nach jeder Richtung zu führen. Zur Vertilgung der Reblaus empfiehlt es sich, dieser Behandlung der Rebstöcke mit Kalkstaub ein Bespritzen mit einem Gemisch von Spiritus und Chlordampf voraufgehen zu lassen, wofür die Patentschrift einen geeigneten Apparat angiebt.

Zucker. O. Mengelbier in Penco (Chile). Batterie zum Abnutschen und Decken von Zuckerfüllmasse mit für jede Form abmessbarer und regelbarer Klärselmenge. (D. P. 67721 vom 10. Juni 1892; Zusatz zum Patente 64429[1]) vom 23. December 1891, Kl. 89.) Die Construction der im Hauptpatent beschriebenen Batterie ist dadurch vereinfacht, dass für das Ablauf- und Nutschrohr dieselbe Leitung verwendet wird. Sodann ist durch Schliessung der früher offenen Hauben der Formen die Batterie auch zum Betriebe mit Druckluft geeignet gemacht. Endlich ist auch in dem Klärselzuführungsrohre ein anderes Drehrohr oder verschiebbares Rohr mit Auslassöffnungen nach den einzelnen Batterieelementen angebracht, um die Verbindung der einzelnen Elemente bei Ausschaltung des einen oder anderen derselben vollständig zu unterbrechen.

H. Zscheye in Biendorf und C. Mann in Stassfurt. Fällung von Baryumsaccharat aus Zuckerlösungen mit Chlorbaryum und ätzendem Alkali. (D. P. 67904 vom 2. April 1892, Kl. 89.) Man vermischt die Zuckerlösung bei 50 bis 100° C. mit Chlorbaryum und Alkalilauge, wobei neben Chloralkali, welches in Lösung geht, Aetzbaryt entsteht, welcher im Entstehungszustande sich mit dem Zucker zu unlöslichem Baryumsaccharat verbindet. Letzteres wird durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, ausgewaschen, mit Wasser oder verdünnter Zuckerlösung aufgemischt und mit Kohlensäure in Baryumcarbonat und Zucker zerlegt. Das von der Zuckerlösung abfiltrirte Baryumcarbonat wird wieder durch Salzsäure in Chlorbaryum umgewandelt, welches aufs Neue benutzt wird.

[1]) Diese Berichte 26, 3, 123.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr 45/46.

Referate

(zu No. 14; ausgegeben am 25. September 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber Doppelhalogenverbindungen des Goldes, eine Replik von E. Petersen (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 88—91). Verf. hält gegenüber Krüss und Schmidt (*diese Berichte* 26, Ref. 264 u. 475) an seinen in *diesen Berichten* 25, Ref. 849, zum Ausdruck gebrachten Anschauungen fest. Schotten.

Ueber die Indifferenz des Aetzkalks, von V. H. Veley (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 1893, I., 821—833). Kohlendioxyd verbindet sich mit gebranntem Kalk in erheblicher Menge erst bei einer Temperatur von etwa 350°. Mit unvollkommen hydratisirtem Kalk verbindet sich das Kohlendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur nur in sehr geringem Maass und selbst mit Kalkhydrat, $Ca(OH)_2$, erst dann ausgiebig, wenn dem letzteren noch etwa 10 pCt. Wasser zugesetzt sind. Aehnlich wie das Kohlendioxyd verhält sich das Schwefeldioxyd, welches übrigens bei 350° zu einem kleinen Theil zersetzt wird, indem Schwefel sublimirt. Auch nitrose Dämpfe werden von gebranntem Kalk nicht absorbirt. Schotten.

Ueber den Siedepunkt des Stickoxyduls bei atmosphärischem Druck und über den Schmelzpunkt des starren Stickoxyduls, von W. Ramsay und J. Shields (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 1893, I., 833—837). Flüssiges Stickoxydul hat als Kälte erzeugendes Mittel vor starrer Kohlensäure oder einem Gemisch von Kohlensäure und Aether den Vorzug vollkommener Durchsichtigkeit und dass es im evacuirten Raum lange im flüssigen Zustand erhalten werden kann, ohne erheblichen Verlust durch Verdunstung. Der Siedepunkt wurde zu —89.8°, der Schmelzpunkt zu —102.3° bestimmt. Schotten.

Ueber die Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn, von C. H. H. Walker (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 1893, I., 845—852). Zinn löst sich bei niederer Temperatur (0—21°) in Salpetersäure unter Bildung von Stanno- und Stannisalz. Dabei ist

die Menge des vorhandenen Zinns kaum von Belang. Bei Anwendung sehr verdünnter Säure (14 pCt. HNO_3) fällt die Menge des gebildeten Stannosalzes nur wenig mit steigender Temperatur, während bei Anwendung 30—40 procentiger Säure sich die Menge schon bei etwa 21° bezw. bei 13° auf 0 reducirt. Unter übrigens gleichen Bedingungen fällt die Menge des Stannosalzes mit der Concentration der Säure. Der gelblich-weisse Niederschlag, der sich bei der Behandlung von Zinn mit concentrirter Salpetersäure von gewöhnlicher Temperatur bildet, ist ein basisches Zinnnitrat von wechselnder, der Formel $Sn(NO_3)(OH)_3$ nahe kommender Zusammensetzung. — Die Bestimmung des Stannosalzes wurde durch Titration mit Jodlösung ausgeführt, sobald das Zinn vollkommen in Lösung gegangen war.

Schotten.

Ueber die Darstellung von Chlor und Soda durch Elektrolyse, von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 11, 963—964). Die Verf. suchen durch Rechnung zu beweisen, dass die Processe von Greenwood und Le Sueur bei den heutigen Preisen für Chlorkalk und Soda gewinnbringend sind. Schertel.

Weitere Mittheilungen über die Bildung von Stickoxydulgas, von W. Smith (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 10—12). (Vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 268.) Die Mechanik der Reaction beim Erhitzen der vom Verf. vorgeschlagenen Mischung von Ammoniumsulfat und Natriumnitrat wird im Hinblick auf frühere Arbeiten von Veley (*diese Berichte* 16, 2489 und *Philos. Trans.* 1888, 257) besprochen.

Schertel.

Die Darstellung der Salpetersäure, von O. Guttmann (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 203—206). Ein neuer Condensationsapparat aus thönernen Röhren mit Wasserkühlung wird beschrieben. Mit Hülfe desselben werden 97—98 pCt. der theoretischen Säuremenge gewonnen. Die Säure enthält 96 pCt. Monohydrat. — Um die Quantität der Untersalpetersäure zu vermindern, wird auf die Retorte ein Injector aus Thon aufgesetzt, durch welchen in der Richtung der nach dem Condensator eilenden Dämpfe gepresste Luft eingeblasen wird. Dadurch wird Stickoxyd oxydirt und die Untersalpetersäure mittels der Wasserdämpfe in Salpetersäure und Stickoxyd verwandelt. Gleichzeitig wird durch den Injector der Druck in der Retorte vermindert.

Schertel.

Die rothe Färbung der Calciumchloratlösung, von T. L. Bailey und P. H. Jones (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 232). Durch Versuche wird dargethan, dass die rothe Färbung durch einen geringen Mangangehalt und nicht durch eisensaures Calcium bedingt sei.

Schertel.

Ueber die Einwirkung von Aetzkali und Aetznatron auf reines Gold und Silber, von W. Dittmar (†) und D. Prentice (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 248—251). Die Schmelzungen wurden

theils unter Zutritt von Luft, theils im Wasserstoffstrome ausgeführt; die Entwässerung des Alkalis war nach etwa 10 Minuten vollendet. Schmelzendes Kali wirkt im Wasserstoffstrome nur sehr schwach auf Gold, weit mehr, wenn auch noch nicht erheblich, bei Zutritt der Luft. Schmelzendes Natron greift Gold nicht an. Silber wird von schmelzenden Alkalien besonders bei Luftzutritt merklich angegriffen, durch Kali mehr als durch Natron. Schertel.

Ueber das Halbhydrat des Calciumsulfats, von A. Potilitzin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1], 207—210). Dieses Hydrat, $2(CaSO_4).H_2O$, kann sowohl durch unvollständige Entwässerung von Gyps, als auch durch Addition von Wasser zum wasserfreien Salz gewonnen werden. Das wasserhaltige Calciumsulfat, $CaSO_4.2H_2O$, (das zu den Versuchen durch Fällen des Chlorids mit Schwefelsäure und Trocknen über Schwefelsäure dargestellt war) beginnt an der Luft sein Wasser merklich bei 62—65° zu verlieren, zwar langsam, aber ununterbrochen, bis der Verlust auf 15.6 pCt. gestiegen, d. h. bis das Halbhydrat, $2(CaSO_4).H_2O$, entstanden ist. In einem Versuche mit 1.6 g Salz waren dazu 12 Tage nöthig. Dieselbe Grenze wurde bei 98° in 16½ Stunden erreicht. Lässt man bei 130° resp. 150° und 170° vollständig entwässertes Calciumsulfat an der Luft liegen, so absorbirt es anfangs schnell (im Laufe einiger Stunden) so viel Wasser, bis die Gewichtszunahme 6.2 pCt. erreicht, was gleichfalls dem Halbhydrate, $2(CaSO_4).H_2O$, entspricht. Letzteres unterliegt dann nur einer sehr langsamen Aenderung, indem sein Gewicht an trüben Tagen etwas zu-, an klaren wieder abnimmt. In mit Wasserdampf gesättigter Luft (unter einer beständig mit Thau bedeckten Glasglocke) absorbirt das Halbhydrat mehr Wasser, und zwar desto mehr bei je niedrigerer Temperatur die Entwässerung von $CaSO_4.2H_2O$ zu $2(CaSO_4).H_2O$ ausgeführt worden war. Hatte die Temperatur 98°, 115—120°, 165—170° und 185—190° betragen, so wurden von dem Halbhydrat (unter der Glasglocke) im Laufe von etwa 25 Stunden 6.1 resp. 6.0; 3.0 und 2.2 pCt. Wasser absorbirt. Geglühter Gyps, der an freier Luft keine Gewichtszunahme erleidet, absorbirte darunter 1.3 pCt. Wasser. Bei längerem Liegen unter der Glocke gingen die vier Proben des Halbhydrats schliesslich alle in das gewöhnliche Salz $CaSO_4.2H_2O$ über. Im Gyps ist also nicht alles Krystallisationswasser mit gleicher Festigkeit gebunden, denn beim Erwärmen scheiden sich ¾ desselben oder $3H_2O$ aus $2(CaSO_4).4H_2O$ relativ leicht aus und lassen sich nur schwer wieder addiren. Auch die Additionsfähigkeit des Halbhydrats zu Wasser ist verschieden und zwar in Abhängigkeit von der vorherigen Entwässerungstemperatur des Gypses. Dasselbe folgt aus den kalorimetrischen Bestimmungen. Die Bildungswärme des Hydrats $2(CaSO_4).4H_2O$ aus wasserfreiem Gyps beträgt 9.30 und aus dem Halbhydrate

$2(CaSO_4).H_2O$ 6.1 Cal. Es werden folglich bei der Addition des ersten Wassermoleküls 3.2 und der folgenden drei nur je 2.03 Cal. entwickelt. Jaweln.

Zur Frage der übersättigten Gypslösungen, von A. Potilitzin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1] 201—207). Die Eigenschaften des Halbhydrats $2(CaSO_4).H_2O$ (s. das vorhergehende Referat) können nach Verf. die Sonderheiten der übersättigten Gypslösungen erklären. Dieses Halbhydrat ist es, das sich beim Lösen von wasserfreiem Gyps zunächst bildet und dann in Lösung geht. Es ist leichter löslich als das Dihydrat, $CaSO_4.2H_2O$, in welches es im Wasser allmählich übergeht, wodurch dann die Concentration der Lösung vermindert wird. Die Geschwindigkeit dieses Ueberganges, also die Existenzdauer der übersättigten Lösung hängt von der Temperatur ab, bei welcher der zum Versuch benutzte Gyps entwässert worden war. Verf. betrachtet eine übersättigte Gypslösung als Lösung eines Gemisches von Hydraten verschiedener Zusammensetzung und möglicher Weise von verschiedener Modification des Calciumsulfats. Jaweln.

Eine Modification des Raoult'schen Gesetzes über die Dampfspannungen der Lösungen, von G. Guglielmo (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 290—295). Für concentrirtere Lösungen nimmt, wie sich zeigen lässt, das Raoult'sche Gesetz die Form: $\frac{\delta_1}{\delta} = \frac{p_1}{p+p_1} \cdot \frac{0.4343}{\log H - \log H_1} \cdot \frac{D}{d}$ an, wo p und p_1 die Gewichte des Lösungsmittels und des gelösten Körpers, H und H_1 die Dampfspannungen des Lösungsmittels und der Lösung, D und d die Dichte der Lösung und des Lösungsmittels, δ die Dampfdichte des Lösungsmittels und δ_1 die Dampfdichte des gelösten Körpers bezogen auf Luft unter einem Druck gleich dem osmotischen Druck der Lösung bedeuten. Es wird also vorausgesetzt, dass auch in concentrirter Lösung die gelösten Substanzen den Gasgesetzen folgen, und für die Berechnung obiger Formel sind nur die bei der üblichen Ableitung des Raoult'schen Dampfdruckgesetzes sonst mit Rücksicht auf die grosse Verdünnung der betrachteten Lösungen vorgenommenen Vereinfachungen unterlassen worden. Da sich zeigen lässt, dass obige Formel auch für den Fall anwendbar bleibt, dass der gelöste Körper flüchtig ist, indem man dann natürlich nur die Partialtension des Lösungsmittels als die Dampftension der Lösung für H_1 einzusetzen hat, so konnte obige Formel mit Hülfe der vom Verf. früher ausgeführten Messungen der Dampftensionen von Lösungen von Schwefelkohlenstoff in Aether, Benzol in Schwefelkohlenstoff und Chloroform in Aether (*diese Berichte* 25, Ref. 719), sowie auch ferner auf Grund der an Lösungen von Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff ermittelten Dampftensionen (*diese Berichte* 26, Ref. 82) geprüft werden.

Dabei ergab sich, dass obige Formel in den meisten Fällen für δ_1 Werthe liefert, welche den von der Theorie verlangten näher kommen, als die nach der Raoult'schen Formel berechneten. Foerster.

Ueber die Atombrechung des Bors, von A. Ghira (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 312—319 und *Gazz. chim.* 23, 1, 452—462). Die Atombrechung des Bors wurde aus den am Borchlorid und -bromid, sowie am Borsäuretriäthyl-, -triisobutyl-, -triisoamyl- und -triallyläther gemachten Messungen der Brechungsindices berechnet. Sie ergab sich für die untersuchten Verbindungen als sehr constant; für die n-Formel wurde als mittlerer Werth 5.40, für die n^2-Formel 3.08 gefunden. Bei der Berechnung dieses Werthes konnten auch die früheren Bestimmungen für das Brechungsvermögen des Borsäureanhydrids mit herangezogen werden, da sich aus diesen nach der n^2-Formel ein mit den übrigen annähernd übereinstimmender Werth für die Atomrefraction des Bors berechnen lässt, während sich dieselbe nach der n-Formel aus dem Brechungsvermögen des Borsäureanhydrids zu 4.44 ergiebt. Foerster.

Ueber das Molecularvolumen einiger Borverbindungen, von A. Ghira (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 358—361). Es wurden bei Untersuchung einiger Borverbindungen folgende Werthe für die Dichte bei 0° und das Molecularvolumen bei der gleichen Temperatur erhalten:

	Dichte	Molecularvolumen
Borchlorid	1.43386	81.94
Borbromid	2.64985	94.72
Borsäureäthyläther . . .	0.88633	164.72
Borsäureisobutyläther . .	0.86437	266.09
Borsäureisoamyläther . .	0.87112	312.24
Borsäureallyläther . . .	0.94209	193.19

Es zeigt sich auch hier, dass einer Differenz von CH_2 in der Zusammensetzung eine solche von etwa 16 im Molecularvolumen entspricht, wie dies von Horstmann früher schon für andere Reihen bei 0° angegeben wurde (*diese Berichte* 19, 1588). Hinsichtlich der weiteren Besprechung der erhaltenen Zahlen sei auf das Original verwiesen. Foerster.

Ueber die Hypothese der Färbung der Ionen, von G. Magnanini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 369—376). Reine Violursäure besitzt, wenn sie in ganz neutralem, reinen Wasser gelöst ist, keine Spur einer röthlichen, sondern nur eine schwach gelbliche Färbung, während ihr Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz lebhaft roth gefärbt erscheinen und zwar in Lösungen von äquivalenter Concentration gleich intensiv, wie aus Absorptionsmessungen hervorgeht. Es ist nun sowohl die freie Säure eine verhältnissmässig starke — in ihrer Affinitätsgrösse etwa der Lävulinsäure entsprechende

— mithin auch ziemlich stark in Lösung dissociirte Säure, als auch besitzen die Lösungen ihrer Salze einen ziemlich hohen Dissociationsgrad. Die letzteren haben die gleiche Färbung und doch enthalten sie, wie aus dem Aussehen der Lösung der freien Säure hervorgeht, ein gemeinsames, ungefärbtes Ion. Die von Ostwald (*diese Berichte* 25, Ref. 556) gemachte Beobachtung, dass Salze, welche das gleiche gefärbte Ion enthalten, in verdünnter Lösung das gleiche Spectrum darbieten, verlangt also nicht nothwendig den Schluss, dass dieses Spectrum von den Ionen herrühre. Andererseits lässt sich auch wiederum zeigen, dass eine Aenderung im Dissociationsgrade einer Lösung von violursauren Salzen, etwa durch geeigneten Zusatz der Nitrate der gleichen Basen, keine entsprechende Aenderung in der Intensität der Färbung der Lösung herbeiführt. Daraus folgt, dass die Färbung einer Lösung auch nicht von dem nicht dissociirten Antheil des gelösten Salzes herrührt, sondern vielmehr einfach nur im Zusammenhange mit der gesammten gelösten Salzmenge steht; sie ist mithin, wie Verf. bereits früher (*diese Berichte* 25, Ref. 151) betont hat, unabhängig von der elektrolytischen Dissociation der gelösten Substanzen. Foerster.

Ueber den osmotischen Druck, von A. Naccari (*Gazz. chim.* 23, 1, 535—537). Ein Referat über diese Arbeit ist aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* bereits in *diesen Berichten* 26, Ref. 395 erschienen (vergl. auch das folgende Referat). Foerster.

Ueber den osmotischen Druck, von G. Magnanini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 416—420). Naccari hat vor Kurzem einen Versuch beschrieben (vergl. das vorhergehende Referat), von welchem er glaubte, dass er gegen die Theorie der Analogie des Gaszustandes und des Zustandes in verdünnter Lösung spräche. Brachte er nämlich in eine Zelle mit halbdurchlässiger Wand eine einprocentige Zuckerlösung, und tauchte er dann diese Zelle in Wasser oder in eine Zuckerlösung von beliebiger Concentration, so musste er in einem mit dem Innern der Zelle in Verbindung stehenden offenen Manometer in jedem Falle eine Quecksilbersäule von anderer Höhe anwenden, um dem osmotischen Druck das Gleichgewicht zu halten und das Volumen der Zuckerlösung in der Zelle constant zu erhalten. Dann würde zu jedem beliebigen Druck das gleiche Volumen gehören, es würde also das Boyle'sche Gesetz für gelöste Stoffe nicht gelten. Der Verf. zeigt nun, dass diese Deutung des Versuchs auf einem Missverständniss beruht, dass Naccari nur in dem Fall, in welchem er die Zelle in reines Wasser tauchte, durch Erhöhung des Quecksilberdruckes im Manometer dem osmotischen Druck der Zuckerlösung in der Zelle einen gleichen Gegendruck gegenüberstellte; in jedem anderen Falle, in welchem die Zelle in eine Zuckerlösung von irgend welcher Concentration taucht, wird, wenn man durch Regulirung der Queck-

silberhöhe im Manometer das Volumen der Lösung in der Zelle constant hält, durch das mit der Zelle in Verbindung stehende Manometer nur die Differenz zwischen dem osmotischen Druck der Zuckerlösungen innerhalb und ausserhalb der Zelle gemessen, und diese Differenz kann allerdings jeden beliebigen und auch einen negativen Werth annehmen. Schliesst man aber auch das äussere Gefäss und versieht es mit einem Manometer, so gelangt man zu einer Versuchsanordnung, welche sehr deutlich die volle Analogie zwischen osmotischem Druck und Gasdruck zu zeigen gestattet. Foerster.

Das Phenanthren als Lösungsmittel bei den Moleculargewichtsbestimmungen nach der Raoult'schen Methode, von F. Garelli und A. Ferratini (*Gazz. chim.* 28, 1, 442—452).

Beziehungen zwischen der Lothar Meyer'schen und der Mendelejeff'schen Periode. Ueber die Anordnung der specifischen Gewichte der einfachen Körper im periodischen System der chemischen Elemente, von U. Alvisi (*Gazz. chim.* 28, 1, 509—517 und 518—523). Referate über vorstehende Arbeiten siehe *diese Berichte* 26, Ref. 394 und 395. Foerster.

Ueber das specifische Inductionsvermögen der Körper und über die Refractionsconstanten des Lichtes, von St. Pagliano (*Gazz. chim.* 28, 1, 537—552). Auf Grund der Versuchsergebnisse von Landolt und Jahn (*diese Berichte* 25, Ref. 840) sowie von Tereschin (*Wiedem. Ann.* 36) und von Anderen berechnet Verf., dass in analogen Verbindungsreihen häufig, wenn auch nicht allgemein, die Dielektricitätsconstante abnimmt, wenn das Molecularvolumen zunimmt. Es zeigt sich, dass die Ausdrücke $\frac{D-1}{D} \cdot \frac{N}{U}$ oder $\frac{D-1}{D} \sqrt{\frac{N}{M}}$ für Reihen analoger Verbindungen zu nahezu constanten Werthen führen; in ihnen bedeutet D die Dielektricitätsconstante, N die Atomzahl im Molekül, M das Moleculargewicht und U das Molecularvolumen. Die Constanz der nach obigen Ausdrücken erhaltenen Werthe zeigte sich grösser als für die mit Hülfe des Ausdruckes $\frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{1}{d}$ berechneten Zahlen. Die für verschiedene Verbindungsreihen nach den Formeln des Verf. gefundenen Constanten erweisen sich unter einander weniger verschieden als die nach dem älteren Ausdrucke berechneten. Die weitere Discussion, welche der Verf. bezüglich seiner Formeln anstellt, lässt sich nicht gut im Auszuge wiedergeben. Foerster.

Ueber das Mangansulfid, von U. Antony und P. Donnini (*Gazz. chim.* 28, 1, 560—567). Wird das rosa gefärbte Mangansulfid aus verdünnter Lösung gefällt, unter Ausschluss von Luft abfiltrirt, bei 70° im Kohlensäurestrom bis zu constantem Gewicht getrocknet

und schliesslich durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff von beigemengtem Schwefel befreit, so erscheint es bei starker Vergrösserung krystallisirt und besitzt genau die Zusammensetzung MnS. Dieselbe kommt auch dem grünen Mangansulfid zu, sowohl wenn es durch längeres Verweilen von rosa Mangansulfid unter Schwefelammonium und nachherige in der oben angegebenen Weise erfolgte Reinigung dargestellt ist, als auch, wenn es durch Erhitzen von rosa Mangansulfid gewonnen wurde. Diese Umwandlung, welche bei 300—320° schon erfolgt, ist also keineswegs auf eine Aenderung in der chemischen Zusammensetzung des Mangansulfids zurückzuführen, und auch nicht auf einen Uebergang eines amorphen Stoffes in einen krystallisirten, da beide Modificationen sich als krystallisirt erwiesen haben, wie es ja für die grüne schon lange festgestellt ist. In wie weit bei dieser Umwandlung eine Aenderung des specifischen Gewichtes statt hat, liess sich noch nicht mit Sicherheit ermitteln. Foerster.

Annähernde Bestimmung des Aequivalentes seltener Erden durch Titration, von G. Krüss und A. Loose (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 161—165). Um sich ein ungefähres Urtheil darüber zu verschaffen, ob in einer Reihe von Erdfractionen das Aequivalentgewicht zu- oder abnimmt bezw. constant bleibt, kann man so verfahren, dass man zu der nicht zu stark sauren Erdlösung einen möglichst geringen Ueberschuss von zehntelnormaler Oxalsäurelösung setzt und nach dem Abfiltriren der ausgefällten Oxalate im Filtrat den Ueberschuss an Oxalsäure mit Permanganat zurücktitrirt. Ein nennenswerther Fehler durch die mögliche Löslichkeit der Erdoxalate ist hierbei nicht zu befürchten. Geht man bei der Berechnung der Aequivalentgewichte von der bisherigen allgemeinen Annahme aus, dass die ausgefällten Erdoxalate neutrale Salze sind, so gelangt man zu Zahlen, welche von den gewichtsanalytisch ermittelten nicht unerheblich abweichen. Es hat sich gezeigt, dass obige Annahme nicht genau ist, und dass die gefällten Erdoxalate schwach basisch sind. Dieselben enthalten nämlich auf 17 Basisäquivalente 16 Säureäquivalente, wenn man von den noch stärker basischen Ytterbin- und Yttriumoxalaten absieht. Unter Berücksichtigung dieser Thatsache giebt obige Methode im Allgemeinen annähernd genaue Zahlen.

Foerster.

Ueber einige neue Alkaliborate, von A. Reischle (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 166—177). Wird eine kohlensäurefreie, wässrige Lösung von Lithiumoxyd mit wechselnden Borsäuremengen versetzt und in vacuo eingedampft, so scheidet sich stets dasselbe Salz in dünnen, hexagonalen Platten von der Zusammensetzung $Li_2O . B_2O_3 . 16 H_2O$ ab. Da bei 110° nur $16 H_2O$ entweichen, und der Rest erst über 160° abgeschieden wird, so ist das Salz als $(BO_3)_2Li_2H_4 + 14 H_2O$ aufzufassen. Wird Lithiumoxyd in alkoholischer Lösung mit Borsäure

versetzt, so scheidet sich ein krystallinisches, Krystallalkohol enthaltendes Salz aus, welchem nach Entfernung des letzteren die Formel $LiBO_2$ zukommt. Das Rubidiumborat, $Rb_2O . B_2O_3 . 6H_2O$, ist bereits bekannt; ein wasserfreies, krystallinisches Salz entsteht aus alkoholischer Lösung und hat, abgesehen von leicht auszutreibendem Krystallalkohol, die dem wasserfreien Borax entsprechende Zusammensetzung $Rb_2B_4O_7$; es wird festgestellt, dass auch Borax unter ähnlichen Bedingungen erhalten werden kann. Die Cäsiumborate sind in Wasser so leicht löslich, dass ihre Reindarstellung Schwierigkeit bereitet. Aus alkoholischer Lösung wurde das auch in Alkohol reichlich lösliche, feinkrystallinische Salz $Cs_2B_6O_{10}$ erhalten. Dasselbe lässt sich nicht, wie die anderen beschriebenen Alkaliborate, in die vier von Le Chatelier (*diese Berichte* 25, Ref. 102) aufgestellten Klassen von Boraten einreihen. Foerster.

Ueber normale Sulfophosphate, von E. Glatzel (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 186—226). Auf trockenem Wege wurden nach den Gleichungen: $3 R^{I}Cl + P_2S_5 = R_3^{I}PS_4 + PSCl_3$ bezw. $3 R_2^{I}S + P_2S_5 = 2 R_3^{I}PS_4$ eine Anzahl von normalen Sulfophosphaten durch Erhitzen von Metallchloriden oder -sulfiden mit überschüssigem Phosphorpentasulfid dargestellt. Die Sulfophosphate von K, Na, Ca, Sr und Ba konnten freilich auf diese Weise nicht erhalten werden, doch gelang die Darstellung von Mangan-, Zink-, Ferro-, Nickel-, Cadmium-, Blei-, Thallo-, Stanno-, Wismuth-, Kupro-, Silber-, Merkuri-, Antimon- und Arsensulfophosphat. Dieselben sind krystallinisch und von schwarzer oder gelber Farbe, nur das Mangansalz ist grün, Zink- und Cadmiumsalz sind weiss und das Merkurisalz ist orangeroth. Die Flamme wird durch diese Salze fahl gefärbt. An der Luft verbrennen sie mit Flamme unter Entwickelung von Schwefeldioxyd und Hinterlassung verschiedenartiger Rückstände. Beim Erhitzen unter Luftabschluss lassen sich das Merkuri- und Arsensulfophosphat unzersetzt destilliren, das Blei-, Stanno-, Thallo-, Wismuth-, Silber- und Antimonsulfophosphat leicht umschmelzen, während die Sulfophosphate von Mn, Zn, Fe, Ni, Cd und Cu sich mehr oder weniger leicht in Metallsulfide und Phosphorpentasulfid zersetzen. Das aus dem Nickelsalz dabei entstehende Schwefelnickel bildet metallglänzende, messinggelbe Kryställchen. Die Sulfophosphate sind in verdünnten Säuren nicht löslich und lassen sich dadurch von beigemengten Sulfiden trennen. Von starken Säuren, besonders leicht von einem Gemisch von Salpetersäure und Brom, werden sie zersetzt und durch Kalilauge und Ammoniak zum grössten Theil nicht verändert. Bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf wasserfreies Eisenchlorid, bezw. Stannisulfid, Cuprichlorid oder -sulfid und Merkurochlorid entstehen statt der entsprechenden Sulfophosphate Schwefelkies (*diese Berichte* 28, 37), Stanno-, Cupro- und Merkurisulfophosphat. Foerster

Einige Reactionen mit Ammoniak bei niedrigen Temperaturen, von O. T. Christensen (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 227 bis 233). Der Verf. hat in Erkenntniss der neuerdings von Werner (*diese Berichte* 26, Ref. 351) ausführlich untersuchten Analogie der Metallammoniakverbindungen mit wasserhaltigen Salzen und mit Doppelsalzen Versuche darüber angestellt, ob das flüssige Ammoniak Reactionen, ähnlich solchen, wie sie durch Wasser unter Umständen bewirkt werden, veranlassen könne. Er fand, dass das sonst so stabile violette Chromchlorid durch flüssiges Ammoniak bei einer dem Siedepunkte des letzteren naheliegenden Temperatur sich sehr lebhaft verändert, indem es in eine rothe Masse übergeht. Dieselbe besteht neben geringen Mengen von Luteochromchlorid im Wesentlichen aus Purpureochromchlorid. Die Reaction ist an ziemlich enge Temperaturgrenzen gebunden und hört sowohl bei — 70° bis 77° wie bei 0° auf. Lässt man flüssiges Ammoniak auf Kaliumchromchlorid, $3\,KCl,\,CrCl_3$, einwirken, so wird Chlorkalium abgeschieden, und an seine Stelle tritt Ammoniak unter Bildung von Chromammoniakverbindungen. Auch Eisenchlorid reagirt in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether mit flüssigem Ammoniak unter sofortiger Bildung einer orangefarbenen Ammoniakverbindung, deren Reindarstellung aber bisher nicht gelang, da sie bei steigender Temperatur stetig Ammoniak entwickelt. Alle diese Versuche zeigen die grosse Analogie der oben genannten Arten von Verbindungen auf das Deutlichste. Foerster.

Ueber die Einwirkung der Haloïdsäuren in Gasform auf Molybdänsäure, von E. F. Smith und V. Oberholtzer (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 236—246). Die von Debray aufgefundene, durch Ueberleiten von Salzsäuregas über erhitzte Molybdänsäure bei 150—200° entstehende, sehr flüchtige Verbindung $MoO_3 . 2\,HCl$ oder $MoO(OH)_2Cl_2$ eignet sich, wie Péchard gezeigt hat (*diese Berichte* 25, Ref. 216), sehr gut zur Trennung der Molybdänsäure von der Wolframsäure. Dies wird von den Verf. bestätigt, welche auch sehr kleine Verunreinigungen an Molybdänsäure in Wolframverbindungen nach dieser Methode auffinden konnten (vergl. H. Traube, *diese Berichte* 25, Ref. 47). Leitet man Bromwasserstoffgas über erhitzte Molybdänsäure, so entstehen rothe, dem Kaliumpermanganat ähnlich gefärbte, in Wasser unter Wärmeentwicklung farblos lösliche Blättchen von der Zusammensetzung $Mo_2O_3Br_4$ und eine gelbe, beim Erkalten in Nadeln erstarrende Flüssigkeit $MoO_3 . 3\,HBr$ oder $Mo(OH)_3Br_3$. Die letztere zerfliesst an der Luft, krystallisirt aber wieder im Vacuum über Schwefelsäure. Sie entsteht auch, wenn man über das Oxybromid MoO_2Br_2 Bromwasserstoffgas leitet. Hierbei muss durch Nebenreactionen Wasser entstehen, welches dann im Sinne der Gleichung: $MoO_2Br_2 + H_2O + HBr = MoO_3 . 3\,HBr$

zur Entstehung des genannten Körpers führt. Auch die violettrothe Verbindung kann neben MoO_2Br_2 erhalten werden, wenn man MoO_3 unter Ausschluss von Luft im Bromstrom erhitzt. Jodwasserstoff reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Erwärmung mit Molybdänsäure, doch zeigen die erhaltenen, nicht flüchtigen, blauen Producte je nach der Darstellungsweise wechselnde Zusammensetzung. Erhitzt man dieselben auf 105°—120° oder setzt man sie der Luft aus, so entweicht alles Jod, und es hinterbleibt ein blaues Product $Mo_4O_{10} . 3 H_2O$, aus welchem das Wasser erst bei Rothgluth unter Hinterlassung von braunem Mo_4O_{10} entweicht. Ein gleich zusammengesetztes Oxyd entsteht, wenn man 4 Th. Molybdänsäure mit 1 Th. Jodkalium erhitzt; das erhaltene Product ist stahlblau, metallglänzend und krystallinisch. Im Strome von Fluorwasserstoffgas geht Molybdänsäure bei 300°—400° vollständig in ein flüchtiges Product $Mo_2O_3Fl_4$ über, welches in eigenthümlich roth gefärbten, flachen Nadeln sublimirt. Daneben entsteht in geringer Menge ein farbloses, flüssiges Reactionsproduct, welches jedoch nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte. Foerster.

Zur Kenntniss der Palladiumsulfide, von P. Petrenko-Kritschenko (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 247—250). Palladiumsulfid wurde aus einer Palladiumoxydsalzlösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschen und bei 150° im Kohlensäurestrom getrocknet. Bei der Analyse des so dargestellten Präparates wurden Zahlen erhalten, welche von den für die Formel PdS berechneten erheblich abweichen. Wird Kaliumpalladiumcyanür im Schwefelwasserstoffstrom auf 150° erhitzt, so findet Zersetzung statt; bei weiterem Erhitzen erfolgt bei etwa 240° eine neue Reaction. Zwei Palladiumsulfidpräparate, von denen das eine bei 190°, das andere bei 290° dargestellt war, zeigten verschiedene Zusammensetzung; das letztere erwies sich als reicher an Metall und zwar um so mehr, je langsamer die Erwärmung stattgefunden hatte. Verf. glaubt, dass unter den verschiedenen Versuchsbedingungen verschiedenartig zusammengesetzte Gemische von PdS_2 und Pd_2S entstehen. Foerster.

Behelfe zum Schmelzen und zur richtigen Dichtebestimmung des Tellurs, von E. Přiwoznik (*Sonderabdr. aus der Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen* 1892). Um Tellur im Laboratorium zu schmelzen, bringt man es unter allen Umständen zweckmässig in eine Wasserstoffatmosphäre, da auch das durch schweflige Säure gefällte Tellur stets noch tellurige Säure einschliesst, welche sein Zusammenschmelzen verhindert. Ein Theil des Tellurs setzt sich dabei an den über dem Regulus befindlichen Theilen der Glasröhre in Tropfen an, ein anderer, durch Dissociation von Tellurwasserstoff entstandener Antheil erscheint an einer ent-

fernteren Stelle des Rohrs in Gestalt sechsseitiger Säulen, welche einen Kantenwinkel von 60° besitzen. Die Dichte des geschmolzenen Tellurs wurde bei 18.2° zu 6.2459, also sehr nahe dem von Berzelius beobachteten Werthe 6.245 gefunden. Foerster.

Ueber Vorkommen von Tellur und dessen Gewinnung aus seinen Erzen nach verschiedenen Methoden, von E. Přiwoznik (*Monographien des Museums für Geschichte der Oesterr. Arbeit*, Heft 2, 1893). In der vorliegenden interessanten Monographie werden zunächst die Tellur führenden Erze genannt, und dann werden im Wesentlichen die von A. Löwe und die später von v. Schrötter ausgearbeiteten Methoden zur Aufarbeitung der Tellurerze eingehend beschrieben, welche technisch allein Anwendung finden. Die Scheidung des Tellurs vom Selen geschieht am besten durch partielle Fällung mit schwefliger Säure, durch welche das Selen zuerst abgeschieden wird; dass Tellur bleibt um so vollständiger in der Lösung, je mehr Salzsäure dieselbe enthält. Auch wenn man Tellur bei dunkler Rothgluth im Wasserstoffstrom schmilzt (vergl. das vorhergehende Referat), entweicht darin vorhandenes Selen als Selenwasserstoff. Ausser im Oesterreichischen Generalprobiramte und im Wiener Polytechnicum wurden bis vor einiger Zeit auch in der Hütte zu Zalathna erhebliche Mengen Tellur aus den Erzen gewonnen und zumeist an Vertreter der Wissenschaft abgegeben. Gegenwärtig werden alle Tellurerze in der Königl. Ungarischen Central-Gold-, Silber- und Bleihütte in Schemnitz aufgearbeitet. Es werden drei Arten Rohtellur mit 28, 40 bezw. 60 pCt. Tellur hergestellt, doch steht zu erwarten, dass ganz neuerdings auch bedeutend reinere Rohtellursorten in den Handel kommen werden, da man seit Kurzem von der Fällung des Tellurs durch Zink zu derjenigen mittels schwefliger Säure übergegangen ist. Foerster.

Bemerkung über die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Kohle, von R. J. Friswell (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 9—10). Uebergiesst man feingepulverte, bituminöse Kohle mit ihrem doppelten Gewicht 49-procentiger Salpetersäure, so findet eine heftige Reaction statt, und es wird, je nach der Art der angewandten Kohle die ganze Menge oder der grösste Theil derselben in eine in verdünnter Sodalösung lösliche Substanz verwandelt, welche durch Salzsäure wieder gefällt, nach dem Trocknen als glänzendschwarze Masse von muscheligem Bruch erscheint. Dieselbe ist in heissem Wasser etwas löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in tiefbraunen Flocken aus. Beim Erhitzen bläht sich die Substanz auf und giebt einen Rückstand, dessen Volumen das des ursprünglichen Körpers übertrifft (vergl. über ein ähnliches Verhalten des Graphits: Luzi, *diese Berichte* 24, 4085). Der Körper ist stickstoffhaltig; bei der Destillation mit

Zinkstaub treten Cyan und Blausäure, sowie pyridinartig riechende Körper auf; er ist sehr wahrscheinlich eine Nitroverbindung.

Foerster.

Eigenschaften alkoholischer und anderer Lösungen von Quecksilberchlorid und anderen Chloriden, von S. Skinner (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 27). Die durch gelöstes Quecksilberchlorid hervorgebrachte Erhöhung des Siedepunktes von Alkohol wurde proportional der zugesetzten Menge des Salzes gefunden; bei den Chloriden von Lithium, Magnesium und Calcium zeigte sich, dass die Beziehung zwischen Siedepunktserhöhung und Salzmenge keine einfache, sondern eine solche höheren Grades war. Foerster.

Masrit, ein neues Egyptisches Mineral und das mögliche Vorkommen eines neuen Elementes in demselben, von H. Droop Richmond und Hussein Off (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 87). Masrit ist ein Alaunmineral, welches 1 bis 4 pCt. Kobalt enthält, und aus welchem die Verf. eine kleine Menge eines Oxydes von bisher unbekannten Eigenschaften isolirt haben. Das diesem Oxyd entsprechende Element, »Masrium«, giebt ein schwerlösliches Oxalat, ist sonst dem Beryllium in vieler Hinsicht ähnlich und ergab ein Atomgewicht R^{II} etwa = 228. Foerster.

Die Bildung von Trithionat durch die Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Sulfit und Thiosulfat, von W. Spring (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 91—92). Werden zu einer durch Eis abgekühlten Lösung von 50.4 g Na_2SO_3 und 49.6 g $Na_2S_2O_3$ 25.4 g Jod, also die Hälfte der zur vollständigen Oxydation nöthigen Menge, hinzugefügt, und die Lösung nach Zusatz von 95-procentigem Alkohol fortgesetzt sorgfältig gekühlt, so scheiden sich Krystalle aus, welche Natriumtrithionat enthalten, während das Hauptproduct der Reaction auch unter diesen für die Trithionatbildung besonders günstigen Bedingungen aus Natriumsulfat besteht. Verf. neigt zu der Ansicht, dass die Entstehung des Trithionats möglicherweise auf eine vorangehende Bildung von Tetrathionat zurückzuführen sei, welches sich alsdann nach der Gleichung: $Na_2S_4O_6 + Na_2SO_3 = Na_2S_3O_6 + Na_2S_2O_3$ umsetzt. Die Behauptung von Colefax (*diese Berichte* 25, Ref. 369), dass bei der Einwirkung von Natriumsulfit und -thiosulfat kein Trithionat entstehe, ist daher nicht uneingeschränkt richtig.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von Jod auf ein Gemisch von Sulfit und Thiosulfat, von A. Colefax (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 155; *Journ. Chem. Soc.* 1892, 1083—1087). Wenn Jod auf ein Gemenge gleicher Moleküle Sulfit und Thiosulfat einwirkt, so entsteht, sowohl bei Anwendung von Kalium- wie von Natriumsalzen, primär kein Trithionat, sondern dasselbe bildet sich secundär durch Einwirkung von Tetrathionat und Sulfit, ähnlich wie dies auch Spring (vergl. das vorher-

gehende Referat) für möglich hält. Die Reactionsproducte sind vielmehr Sulfat und Tetrathionat, und zwar erfolgt die Oxydation des Sulfits durch Jod zu Sulfat nur wenig rascher als diejenige von Thiosulfat zu Tetrathionat. Foerster.

Die Bestimmung der Temperatur des Dampfes, welcher aus siedenden Salzlösungen aufsteigt, von J. Sakurai (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 92—94; *Journ. Chem. Soc.* 1892, 495—508). Bei den Versuchen des Verf. wurde es sorgfältig vermieden, dass auf der Kugel des im Dampf befindlichen Thermometers oder auf den umgebenden Gefässwänden sich Theile des Dampfes condensirten. Da auch eine lebhafte Erneuerung des entweichenden Dampfes nothwendig ist, um die Wärmestrahlung der Thermometerkugel möglichst belanglos zu machen, da aber andererseits ein starkes Sieden der Lösungen wegen der damit verbundenen Concentrationsänderungen nicht anging, so wurde ein gut regulirter Dampfstrom von aussen in die siedende Flüssigkeit eingeleitet; dabei kann die Temperatur der kochenden Lösung selbst beliebig lange sehr constant gehalten werden. Bei solcher Versuchsanordnung ergab sich, dass die Temperatur des Dampfes, welcher aus einer kochenden Lösung entweicht, dieselbe ist, wie diejenige der Lösung selbst. Dies Ergebniss stimmt, im Gegensatz zu denen anderer Forscher, deren Versuche nicht einwandfrei waren, mit der Ansicht überein, zu welcher Faraday und Magnus schon auf Grund von freilich auch nicht ganz zweifelfreien Beobachtungen gelangten. Foerster.

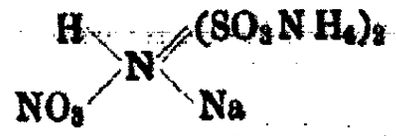
Bemerkung über eine Beobachtung von Gerlach über den Siedepunkt von Glaubersalzlösungen, von J. Sakurai (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 94—96). Gerlach beobachtete bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Siedetemperaturen von Salzlösungen (*diese Berichte* 20, Ref. 673), dass eine Glaubersalzlösung, welche ein Magma von Krystallen des wasserfreien Salzes enthielt, bei 82°, unter Umständen auch schon bei 72° siedet, während der entweichende Dampf 100° heiss war. Diese Beobachtung, welche der Verf. bestätigen konnte, erklärt sich dadurch, dass an den Wänden des Gefässes die Lösung ins Sieden geräth, und der Dampf durch die Kanäle des Krystallmagmas schon entweicht, während der innere Theil der Lösung, welcher in Berührung mit der Thermometerkugel ist, in Folge des mangelhaften Austausches der Wärme durch Strömung noch erheblich kälter ist. Dass der Dampf nicht heisser als 100° gefunden wird (vergl. das vorhergehende Referat), folgt ohne Weiteres aus der von Gerlach gewählten Versuchsanordnung. Foerster.

Ueber Imidosulfonate, von E. Divers und T. Haga (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 147—151; *Journ. Chem. Soc.* 1892, 943—988). Bringt man krystallisirtes Natriumnitrit und Natriumcarbonat mit

wenig Wasser in eine Flasche und leitet unter Umschütteln, zuletzt unter Kühlung, durch das Magma einen raschen Strom von schwefliger Säure, welchen man verlangsamt, wenn die Lösung neutral, und den man unterbricht, wenn die Lösung eben deutlich sauer geworden ist, so geht zunächst eine Reaction im Sinne der Gleichung vor sich: $2NaNO_2 + 3Na_2CO_3 + 8SO_2 = 2N(SO_3Na)_3 + Na_2S_2O_5 + 3CO_2$. Das so entstandene nitrilosulfosaure Natrium setzt sich aber alsbald in Dinatriumimidosulfonat und Natriumbisulfat um, und letzteres giebt mit dem Natriummetasulfit schweflige Säure und Natriumsulfat. Man vertreibt nun die schweflige Säure durch einen Luftstrom, macht schwach alkalisch, dampft bei gelinder Wärme ein und scheidet durch Krystallisation das schwerer lösliche Sulfat vom Dinatriumimidosulfonat. Das letztere, $HN(SO_3Na)_2, 2H_2O$, bildet grosse rhombische Prismen von schwach saurer Reaction, welche in vacuo langsam ihr Wasser verlieren. Wird die Lösung des Salzes mit Natronlauge versetzt oder mit Soda- oder Natriumacetatlösung eingedampft, so entsteht Trinatriumimidosulfonat, $NaN(SO_3Na)_2, 12H_2O$, welches dünne, in kaltem Wasser wenig lösliche Blättchen bildet, sehr stabil ist und in vacuo 11 Mol. H_2O verliert, während das letzte derselben erst in der Hitze entweicht. Aus der Lösung des Dinatriumimidosulfonats fällt Chlorkalium das schon bekannte schwerlösliche Kaliumsalz; mit Ammoniak entsteht ein Natriumammoniumdoppelsalz, und nur aus sehr concentrirter Lösung erhält man Triammoniumimidosulfonat, während durch Ammoniak bei Gegenwart von Natronsalzen ausschliesslich Trinatriumimidosulfonat sich bildet. Von den Ammoniumsalzen vereinigt sich trockenes Diammoniumimidosulfonat mit trockenem Ammoniak zu wasserfreiem Triammoniumsalz, Rose's Sulfatammon. Auf nassem Wege wurde auch ein mit Trikaliumimidosulfonat isomorphes Triammoniumsalz mit 1 Mol. H_2O erhalten. Durch Zusatz von Barytlösungen zu Alkaliimidosulfonaten entsteht Baryumimidosulfonat oder Doppelsalze mit jenen. Bleiessig fällt die basischen Salze $(HOPb)_3N(SO_3)_2$ und $HO(HOPb)_4N(SO_3)_2$. Fügt man Silbernitrat zu der Lösung von Trinatriumimidosulfonat, so werden nach einander die in ihrem Aeusseren sehr verschiedenen Verbindungen $AgNa_2N(SO_3)_2$, $Ag_2NaN(SO_3)_2$ und $Ag_3N(SO_3)_2$ gefällt. Mit Quecksilberlösungen wurden folgende, gut definirte Doppelsalze erhalten:

$$Hg<\begin{matrix}N(SO_3Na)_2\\N(SO_3Na)_2\end{matrix},\quad Hg<\begin{matrix}N(SO_3Na)_2\\N(SO_3HgO)_2\end{matrix}:Hg,\quad HN(SO_3HgO)_2:Hg.$$

Reine, nicht basische Merkuri- oder Merkuroimidosulfonate konnten nicht dargestellt werden. Die Imidosulfonate besitzen noch die Eigenschaft des Ammoniaks, dass in ihnen der dreiwerthige Stickstoff in fünfwerthigen überzugehen vermag. So ist z. B. das aus Diammoniumimidosulfonat und Natriumnitrat entstehende Doppelsalz ent-

sprechend der Formel  constituirt zu denken.

Beim Erhitzen schmilzt und siedet Diammoniumimidosulfonat fast unzersetzt gegen 357°, während das entsprechende Kali- oder Natronsalz viel höhere Hitzegrade vertragen, vorausgesetzt, dass die Feuchtigkeit der Luft sorgfältig ausgeschlossen wird. Ist letzteres nicht der Fall, so findet über 130° langsame Hydrolyse statt. Von den anderen untersuchten Imidosulfonaten zersetzen sich die Blei-, Silber- und Quecksilbersalze durch Hitze weit leichter als die Alkalisalze, das Baryumsalz explodirt. Foerster.

Eine Abänderung der Beckmann'schen Siedepunktsmethode zur Moleculargewichtsbestimmung gelöster Substanzen, von J. Sakurai (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 151—153; *Journ. Chem. Soc.* 1892, 989—1002). Die der Beckmann'schen Siedepunktsmethode anhaftenden experimentalen Schwierigkeiten, welche in der Inconstanz der Angaben eines in eine siedende Flüssigkeit tauchenden Thermometers bestehen, lassen sich dadurch überwinden, dass man einen gut regulirten Strom von dem Dampfe des Lösungsmittels durch die siedende Flüssigkeit hindurchleitet. Diese einfache Einrichtung führt eine sehr vollkommene Constanz des Siedepunktes (bis auf 0.001°) herbei und gewährt daneben den Vortheil, dass die Bestimmung des Siedepunktes einer Lösung erfolgt, kurz bevor man ihre Zusammensetzung bestimmt. Die nach diesem abgeänderten Siedepunktsverfahren ausgeführten Moleculargewichtsbestimmungen haben zu sehr befriedigenden Resultaten geführt. Die Beobachtungen Beckmann's, dass der Unterschied der Farbe von Jodlösungen in Aether oder in Schwefelkohlenstoff einem Unterschiede im Molecularzustande des gelösten Jods nicht entspräche, und dass ferner die Moleculargrösse des in Schwefelkohlenstoff gelösten Schwefels genau = S_8 ist, konnten auch vom Verf. nach seiner Arbeitsweise voll bestätigt werden. Foerster.

Bemerkung über die Einwirkung von Jod auf Kaliumchlorat, von T. E. Thorpe und G. H. Perry (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 161; *Journ. Chem. Soc.* 1892, 925—926). Wirkt Jod auf Kaliumchlorat, so findet der Hauptsache nach ein einfacher Austausch im Sinne der Gleichung $2KClO_3 + J_2 = 2KJO_3 + Cl_2$ statt; verfährt man beim Erhitzen der Mischung sorgfältig, so gelingt es, sämmtliches vorhandene Jod in Kaliumjodat überzuführen. Foerster.

Organische Chemie.

Ueber Piperidinbasen der β-Reihe, von C. Stöhr (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 17—18). Als Nachtrag zu der Abhandlung *in diesen Berichten* 25, Ref. 157 wird mitgetheilt, dass das Platinsalz des β-Methylpyridins in Wasser ziemlich schwer löslich ist und daraus in rothen Prismen des rhombischen Systems krystallisirt, Schmp. 207°; ferner dass das Goldsalz des β-Aethylpiperidins sich aus verdünnten wässrigen Lösungen in tetragonalen Tafeln abscheidet. Schotten.

Doch noch einmal Hantzsch, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 80—87,) bezieht sich auf *diese Berichte* 26, 931.

Schotten.

Ueber Derivate des o-Amidobenzamids, von H. Finger (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 92—94). o-Amidobenzäthylenamid, aus Isatosäure (Anthranilcarbonsäure) und wässriger Aethylendiaminlösung erhalten, krystallisirt aus Alkohol-Amylalkohol in Blättchen, Schmp. 245°; es hat basische Eigenschaften; in saurer Lösung mit Kaliumnitrit behandelt, geht es in Aethylenbenzazimid, Schmp. 216° über. Diese, in Alkalien unlösliche Substanz liefert, mit Salzsäure im Rohr auf 160° erhitzt, die bei 138° schmelzende Chlorbenzoësäure. o-Amidobenzhydrazid, durch Eintragen von Anthranilcarbonsäure in eine heisse Lösung von Hydrazinsulfat und Kalilauge dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in Prismen, Schmp. 121°. Sein Verhalten zu Benzaldehyd und cyansaurem Kali wird noch untersucht; ebenso das Verhalten des o-Amidobenzthiamids, des Imidoäthers und des Amidins.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Diazobenzolimid auf Acetylendicarbonsäuremethylester, von A. Michaël [vorl. Mitth.] (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 94—95). Ueberlässt man eine ätherische Lösung äquivalenter Mengen der genannten Substanzen längere Zeit der Wirkung des Sonnenlichtes, oder vortheilhafter, erhitzt man die Lösung im Rohr auf 100°, so verbinden sich die Substanzen zu einem Phenyltriazoldicarbonsäureester, Schmp. 126—127°, aus dem sich durch alkoholisches Kali die bei 149—150° schmelzende Säure abspalten lässt. Das Diazobenzolimid verbindet sich auch mit anderen Säureestern der Acetylenreihe, wobei allerdings je nach den Bedingungen stickstoffhaltige oder stickstofffreie Körper entstehen. Schotten.

Reduction von α-Diketonen, von F. Japp und F. Klingemann (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 770—774). Bei mässigem Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure wird Benzil zu Desoxybenzoïn, Phenanthrenchinon zu Phenanthron reducirt. Bei der Reduction von in Eisessig gelöstem

Phenanthrenchinon mit Phosphor und Jodwasserstoff entsteht Mono-Acetylphenanthrenchinol. Während sich das Diacetylphenanthrenchinol unter vermindertem Druck fast ohne Zersetzung destilliren lässt, zerfällt das Monoacetylphenanthrenchinol unter Bildung von Tretraphenylenfurfuran, $C_{28}H_{16}O$, Schmp. 296° und eines rothen bei 155° schmelzenden Körpers $C_{28}H_{18}O_3$, welcher auch bei der Reduction von Phenanthrenchinon mit Zink und alkoholischer Salzsäure und Destillation des Reactionsproductes entsteht. β-Naphtochinon wird von Jodwasserstoffsäure zu β-Naphtol reducirt. Schotten.

Ueber die Einwirkung fetter Säuren auf Thioharnstoff und einige seiner Haloïdderivate, von A. Dixon (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 815—821). Bei der Einwirkung von Dichloressigsäure auf Thioharnstoff in warmer, wässriger oder verdünnt-alkoholischer Lösung entsteht Thiohydantoïnchlorhydrat, nicht aber ein Chlorsubstitutionsproduct. α-Brom- und α-Chlorpropionsäure wirken auf Thioharnstoff unter Bildung von Methylthiohydantoïn, Schmp. 205 — 206°. Dieses löst sich mässig leicht in heissem Wasser, wenig in heissem Alkohol, leicht in Salzsäure; es giebt den Schwefel an neutrale Silberlösung und an alkalische Bleilösung nicht ab. Anhaltend mit Barytwasser gekocht, zerfällt es in Ammoniak, Kohlensäure und Methylthioglykolsäure; mit Salzsäure gekocht in Ammoniak und β-Methyldioxythiazol oder Methylthiocarbimidglykolid. Schotten.

Die Wechselwirkung zwischen Alkalicellulose und Schwefelkohlenstoff. Cellulose-Thiosulfocarbonat, von C. F. Cross, E. Bevan und C. Beadle (*Journ. Chem. Soc.* 1893, 1, 837—845). Vergl. *diese Berichte* 26, 1090. Schotten.

Ueber gechlorte Phenylhydrazine, von J. T. Hewitt (*Journ. Chem. Soc.* 1893, 1, 868—873). Verf. beschreibt einige Salze des *o*- und *m*-Chlorphenylhydrazins. Weiter wurde aus *o*-Chlorphenylhydrazinhydrochlorid und cyansaurem Kali *m*-Chlorphenylsemicarbazid, Schmp. 155°, dargestellt; aus dem Hydrazin und Phenylsenföl das *m*-Chlorphenylphenylthiosemicarbazid, Schmp. 138°; durch Erhitzen des Hydrazins mit Biuret das *m*-Chlorphenylurazol, Schmp. 227°; aus Hydrazin und Benzaldehyd das Benzaldehyd-*m*-chlorphenylhydrazon, Schmp. 133; durch Einwirkung von Brenztraubensäure auf eine wässrige Lösung des Chlorhydrats das Brenztraubensäure-*m*-chlorphenylhydrazon, Schmp. 163°; ferner aus *p*-Chlorphenylhydrazin: *p*-Chlorphenylsemicarbazid, Schmp. 233°, Benzaldehyd-*p*-chlorphenylhydrazon, Schmp. 127°, Brenztraubensäure-*p*-chlorphenylhydrazon, Schmp. 199°, und dessen Aethyläther, Schmp. 138°. Schotten.

Bildung von Pyridinderivaten aus ungesättigten Säuren: Dihydroxypyridine, von S. Ruhemann (*Journ. Chem. Soc.* 1893, 1, 874—883). Concentrirtes, wässriges Ammoniak führt schon bei

gewöhnlicher Temperatur den Methyldicarboxyglutaconsäureester in Methylmalonamid und Amidoäthylendicarbonsäureester über, Phenylhydrazin in Gegenwart von etwas Wasser in Methylmalonsäureester und das schon *diese Berichte* 26, Ref. 9 beschriebene Pyrazolonderivat. Der Methylglutaconsäureester wird von Ammoniak bei 100° in β-Methyl-αα'-dihydroxypyridin, Schmp. 190—191°, übergeführt. Eisenchlorid vereinigt zwei Moleküle des letzteren unter Wegnahme von zwei Atomen Wasserstoff. Beim Destilliren über Zinkstaub wird es zu β-Pikolin reducirt. Das aus Aethylglutaconsäureester und Ammoniak hergestellte Aethyldihydroxypyridin, Schmp. 175°, wird von Eisenchlorid in gleicher Weise oxydirt. Vergl. *diese Berichte* 26, 1559 und Ref. 318. Schotten.

Synthese aromatischer Oxyketone, von M. Nencki (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, 1, 110—125). Nachdem Verf. die ersten Oxyketone durch Erwärmen von Phenolen und Säuren mit Chlorzink dargestellt hatte, fand er später ein besseres Kondensationsmittel im Phosphoroxychloride (*diese Berichte* 14, 677 und 15, 2908). Lässt man direct auf Phenole oder auf Oxyketone gleichzeitig Chlorzink und Phosphoroxychlorid einwirken, so treten in den Benzolkern an Stelle des Wasserstoffs noch weitere Säureradicale ein, und man erhält Diketone. Auf Verf.'s Veranlassung erhielt auf diese Weise Crépieux Resodiacetophenon und Gallodiacetophenon (*diese Berichte* 24, Ref. 770) und Vogelsanger Gallacetobenzophenon. Letzterer setzte der Lösung von 15 g Chlorzink in 40 g Eisessig 10 g Gallobenzophenon zu, erwärmte auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler fast bis zu erfolgter Lösung des Ketons und tropfte dann vorsichtig 10 g Phosphoroxychlorid zu. Das beim Ausgiessen in kaltes Wasser als Harz ausfallende Product wurde mit Wasser ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Elementaranalyse und Bestimmung des Moleculargewichts nach Raoult der bei 165° schmelzenden, farblosen, rhombischen Nadeln zeigten, dass hier der Ester, d. h. das Acetylgallacetobenzophenon, $C_{17}H_{16}O_6$, entstanden war, entsprechend der Gleichung: $C_6H_2(OH)_3CO\,C_6H_5 + 2\,C_2H_4O_2 = C_6H(OH)_2 . OCOCH_3 . CO\,C_6H_5 . CO\,CH_3 + 2\,H_2O$. Das Phenylhydrazon dieses Ketons entsteht durch Ersetzung nur eines Sauerstoffs desselben durch Phenylhydrazin. Es fällt aus alkoholischer Lösung in gelben, bei 248—249° schmelzenden Nadeln von der Zusammensetzung $C_{23}H_{20}O_5N_2$ aus. Die Verseifung ging besser in saurer Lösung (mit 20 Th. 70proc. Schwefelsäure auf 1 Th. Acetylgallacetobenzophenon) als in alkalischer vor sich, wobei unter Abspaltung von Essigsäure das Gallacetobenzophenon, $C_{15}H_{12}O_5 = C_6H(OH)_3 . CO\,C_6H_5 . CO\,CH_3$, erhalten wurde. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung gab dieses das Phenylhydrazon,

$C_{27}H_{27}O_3N_4$, das unbeständige, gelbe Nadeln vom Schmp. 233—234° bildete. Gleich dem Galldiacetophenon ist auch das Gallacetobenzophenon ein Farbstoff, der mit Thonerdebeizen gelb färbt. Merkwürdiger Weise wird, wie Verf. bereits früher durch Crépieux (l. c.) am Gallacetophenon und Resacetophenon hat feststellen können, auch aus dem Acetylgallacetobenzophenon beim Einwirken von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nur das Monoacetylderivat erhalten. Dagegen giebt das Gallobenzophenon bei derselben Einwirkung den zu erwartenden Triacetylester, $C_{19}H_{16}O_7$. Es kann also in den Oxyketonen, in deren Benzolkern sich Acetyl befindet, die Anzahl der Hydroxyle durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nicht bestimmt werden. Nachdem es festgestellt war, dass durch gleichzeitiges Einwirken von Phosphoroxychlorid und Chlorzink auf Oxyketone Diketone entstehen, haben Frey und Horowitz denselben modus procedendi an Gemischen von Fettsäuren und aromatischen Kohlenwasserstoffen ausgeführt (*diese Berichte* 24, Ref. 266). Die weiteren Versuche des Verf. waren auf die Gewinnung der Oxyketone aus Phenolen und halogensubstituirten Fettsäuren gerichtet. Gleiche Theile Chloressigsäure, Phenol und Chlorzink wurden unter Umrühren etwa 10 Minuten lang in offenem Kolben auf 140° erwärmt und dann mit kaltem Wasser gefällt. Das ausgefallene Oel erstarrte zu farblosen Krystallen, die nach dem Krystallisiren aus verdünntem Alkohol sich nicht als ein Keton, sondern als der bei 44° schmelzende Ester $C_6H_5OCOCH_2Cl$ erwiesen, den bereits Prévost erhalten hatte (Beilstein, *Organ. Chem.* 2, 426). Derselbe Ester entsteht auch, wenn an Stelle von Chlorzink Phosphoroxychlorid angewandt wird. Dagegen wurde aus Pyrogallol bei der gleichen Behandlung mit Chloressigsäure und Phosphoroxychlorid Gallochloracetophenon, $C_6H_2(OH)_3COCH_2Cl$, erhalten, dessen lange, farblose Nadeln bei 167—168° schmolzen und sich in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht lösten, aber bei längerem Kochen der wässrigen Lösung Chlor abspalteten. Das entsprechende Phenylhydrazon, $C_{20}H_{20}O_3N_4$, bildet gelbe Krystalle vom Schmp. 197—198°. Beim Erwärmen mit Anilin in alkoholischer Lösung geht das Gallochloracetophenon fast quantitativ in das Anilid $C_{14}H_{13}O_4N$ über, das aus Alkohol in glänzenden, rhombischen Blättchen krystallisirt, die bei 132° schmelzen. Beim Kochen des Gallochloracetophenons mit Calciumcarbonat entsteht, unter Abspaltung des Chlors als Salzsäure, allem Anschein nach ein Anhydroglykogallol, $C_8H_6O_4$, das aus wässriger Lösung in kleinen, prismatischen, bei 224° schmelzenden Krystallen erscheint. Aus Pyrogallol und Bromessigsäure entsteht mit Phosphoroxychlorid Gallobromacetophenon vom Schmp. 159°. Jawein.

Synthese einiger Ketone und Ester aus Phenolen und halogensubstituirten Fettsäuren, von S. Dzierzgowski (*Journ. d.*

russ. phys.-chem. Gesellsch. 1893 [1] 154—163). Man schmilzt Pyrokatechin und Chloressigsäure in molecularem Verhältniss auf dem Wasserbade und setzt die der letzteren gleiche Menge von Phosphoroxychlorid zu (s. Nencki, das vorhergehende Referat). Wenn nach erfolgtem, reichlichem Ausscheiden von Chlorwasserstoff der Kolbeninhalt braun und dick geworden ist, so giesst man ihn in das dreifache Volum Wasser. Beim Abkühlen krystallisirt das entstandene Chloracetopyrokatechin, $C_6H_3(OH)_2 . CO . CH_2Cl$, (dessen Ausbeute bis zu 80 pCt. der theoretischen steigt) in farblosen Prismen, die bei 173° schmelzen und ein Molekül bei 110° entweichenden Krystallisationswassers enthalten. Es besitzt stark saure Eigenschaften, giebt in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die durch Sodazusatz purpurroth wird und reducirt Silber-, nicht aber Kupfersalze. Dasselbe Chloroketon wird auch aus Pyrokatechin und Chloracetylchlorid erhalten. Bei der Einwirkung des letzteren auf Pyrogallol entsteht in analoger Weise Chlorgallacetophenon. An Stelle des Phosphoroxychlorids lassen sich weder Zink- oder Aluminiumchlorid, noch Schwefelsäure anwenden, weil sie auch auf die entstehenden Ketone einwirken, wohl aber trocknes Chlorwasserstoffgas, wobei aber nur eine geringe Ausbeute erhalten wird. Das Chloracetopyrokatechin wird durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem, essigsaurem Natrium in seinen Essigester $C_6H_3(C_2H_3O)_2 . CO . CH_2Cl$ übergeführt, dessen schuppenförmige, glänzende Krystalle bei 95° schmelzen, und durch Zink und Salzsäure lässt es sich leicht mit theoretischer Ausbeute zu Acetopyrokatechin reduciren, das farblose, zu Kugeln gruppirte, prismatische Nadeln bildet und bei 116° schmilzt (Neitzel giebt den Schmp. 96—98° an, *diese Berichte* 24, 2863). Beim Einwirken von Zinnchlorür auf das Chloracetopyrokatechin entsteht kein Diketon, sondern gleichfalls das Acetopyrokatechin, dem die Constitutionsformel $C_6H_3(OH)(OH)(CO . CH_3)$ = 1:2:4 zukommt, analog dem Acetovanillon (l. c.). Weiter stellte Verf. durch die gleiche Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf Pyrokatechin und die entsprechenden substituirten Säuren die folgenden Ketone dar: Bromacetopyrokatechin — farblose, bei 167° schmelzende Nadeln; α-Chlorpropiopyrokatechin, $C_6H_3(OH)_2 . CO . CHCl . CH_3$ — farblose Prismen vom Schmp. 120°; α-Brompropiopyrokatechin — farblose, bei 141° schmelzende Nadeln und α-Brombutyropyrokatechin, gleich farblose prismatische Nadeln vom Schmp. 135°. Dagegen erhielt er beim Einwirken von Phosphoroxychlorid auf Guajakol und Chloressigsäure den Chloressigester des Guajakols, $C_6H_4(OCH_3)(O . CO . CH_2Cl)$, in farblosen, rhombischen Prismen, die bei 50° schmolzen und bei 258—259° destillirten. Die alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid keine Färbung. In Alkalien löste sich der Ester nur beim Kochen

und zwar unter Zersetzung, denn Salzsäure fällte daraus reines Guajakol aus. Auf ganz analoge Weise wurde auch der Chloressigester des Hydrochinons, $C_6H_4(OCOCH_2Cl)_2$, erhalten, dessen farblose, fettglänzende Blättchen bei 123° schmolzen und bei 300° unter theilweiser Zersetzung destillirten. Als Resultat der Arbeiten von Verf. und Nencki ist also zu resumiren, dass bei der Kondensation von Phenolen mit halogensubstituirten Fettsäuren durch Phosphoroxychlorid aus Pyrokatechin und Pyrogallol — halogensubstituirte Ketone entstehen, aus Phenol, Hydrochinon und Guajakol dagegen — Ester der halogensubstituirten Säuren. Jawein.

Untersuchung einiger Derivate des Succinylbernsteinsäureesters, von N. Kishner (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1], 125—132). In der Voraussetzung, dass durch Ueberführung des Succinylbernsteinsäureesters in den Kohlenwasserstoff C_6H_{12} die Frage der Identität des Hexamethylens mit dem Hexahydrobenzol entschieden werden könnte, versuchte Verf. Succinylbernsteinsäure durch Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 225° zu reduciren, erhielt jedoch, als er den hierbei ausgeschiedenen Kohlenwasserstoff nach dem Auswaschen und Trocknen destillirte, nur zwischen 200 und 220° Uebergehendes. Gleichfalls nur Kondensationsproducte ergab die gleiche Reduction des Diketohexamethylens. Das Chlorid dieses letzteren wurde in zu geringer Menge erhalten, um damit weitere Reductionsversuche machen zu können. Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das Diketohexamethylen geht in Chloroformlösung (wobei abzukühlen ist) unter fortwährender Ausscheidung von Chlorwasserstoff vor sich, aber aus dem zunächst entstehenden Oel erhält man nur eine geringe Menge der bei 125.5° schmelzenden, prismatischen Krystalle des Tetrachlorids $C_6H_8Cl_4$, dagegen hauptsächlich Paradichlorbenzol, $C_6H_4Cl_2$.

Zu analogen Schlüssen wie Nef (*Lieb. Ann.* 258, 261) gelangte Verf. bei seinen weiteren Versuchen. Wird das Natriumderivat des Succinylbernsteinsäureesters mit Chlorkohlensäureester gekocht, so erfolgt Substitution des Natriums durch die Carbäthoxylgruppe, und man erhält die Verbindung $C_{12}H_{14}O_6(CO_2C_2H_5)_2$ aus alkoholischer Lösung in schön ausgebildeten, farblosen Krystallen vom Schmp. 127°, die leicht löslich in Chloroform sind. Beim Kochen der alkoholischen Lösung entsteht ein rosafarbiger Niederschlag des Natriumderivats, das beim Einwirken von Säuren wieder in den Succinylbernsteinsäureester übergeht. Beim Einwirken von Phenylhydrazin entsteht das Pyrazolderivat, dessen gelbe Nadeln sich in Alkalien mit röthlicher Farbe lösen. Wird die Verbindung mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung behandelt, so findet eine reichliche Ausscheidung von Bromwasserstoff statt und die durch den Verlust von zwei Wasserstoffatomen entstandene Verbindung $C_{12}H_{12}O_6(CO_2C_2H_5)$ kry-

stallisirt aus Alkohol in langen, bei 129° schmelzenden Nadeln. Dieselbe ist ein Chinonhydrodicarbonsäurederivat, wie aus allen ihren Reactionen und der leichten Synthese aus dem Natriumderivat des Chinonhydrodicarbonsäureesters (durch Kochen mit überschüssigem Chlorkohlensäureester) hervorgeht. Jawein.

Ueber die Zersetzungsproducte der trocknen Destillation des Jalappins, von E. Klimenko und J. Bandalin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1], 136—142). Bei der trocknen Destillation des Jalappins wird eine dicke, rothbraune Flüssigkeit von brenzlichem Geruch erhalten, deren Menge am grössten ist (= 285 g aus 600 g), wenn nicht mehr als 20 g Jalappin auf einmal genommen werden. Die Fractionirung dieser Flüssigkeit ergab die folgenden drei Antheile. Einen wässrigen, constant bei 102—103° siedenden, der sich als das Hydrat der Essigsäure $C_2H_4O_2 + 9\,H_2O$ herausstellte. Sodann einen zwischen 170 und 220° übergehenden, braungefärbten Antheil, aus dem nach der Behandlung mit Sodalösung und dem Zersetzen des Natriumsalzes durch Salzsäure Tiglinsäure erhalten wurde, und einen über 220° siedenden, der schon im Kühler und in der Vorlage krystallinisch erstarrte und sich nach der gleichen Behandlung erst mit kohlensaurem Natrium, dann Salzsäure und dem Extrahiren mit Aether, als Palmitinsäure erwies. Jawein.

Ueber die Zusammensetzung russischer Brauer-Gerste, von W. Tistschenko (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1], 163—170). Der Stickstoffgehalt der Gerste aus den verschiedenen Gegenden Russlands zeigt scharfe Unterschiede, dagegen ist er ziemlich constant für denselben Ort in verschiedenen Jahren. Verf. unterscheidet drei Grenztypen russischer Gerste: 1. Polnische, die im trockenen Zustande 10—11 pCt. Eiweissstoffe (N × 6.25) enthält und am meisten geschätzt wird. 2. Czariczinsche mit 13—15 pCt. und 3. Tscheremissche, die kleinste und leichteste Sorte, mit 12 pCt. Eiweissstoffen. Jawein.

Weitere Mittheilung über Sesamin, von J. F. Tocher (*Pharm. Journ. and Trans.* 52, 700 [No. 1183]). Wird Sesamöl mit 90procentiger Essigsäure oder Alkohol geschüttelt, so wird neben Spuren von Oel ein krystallinischer Körper gelöst, welchen der Verf. Sesamin genannt hat. Derselbe wird rein erhalten, wenn man das Lösungsmittel auf dem Wasserbade verjagt, das dem Rückstande anhaftende Oel durch Kalilauge verseift, das Sesamin absetzen lässt, wiederholt mit heissem Wasser wäscht und aus Alkohol umkrystallisirt. Die reine Substanz schmilzt bei 118°. Die Analyse führt zur Formel $C_{18}H_{18}O_5$. Sesamin hat das spec. Gew. 1.305. 100 Th. kochenden Alkohols lösen 8.07 Gewichtstheile. Es ist ferner löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Von alkoholischer Kali-

lauge wird es nicht angegriffen und zeigt überhaupt keine sauren Eigenschaften. Starke Salpetersäure löst Sesamin; eines der Oxydationsproducts ist Pikrinsäure. In Berührung mit Salpeterschwefelsäure nimmt Sesamin erst eine grüne und dann eine schön rothe Färbung an. Es ist dieses die von Behrens beobachtete, charakteristische Reaction des Sesamöls, welche also eigentlich dem Sesamin angehört. Das Oel enthält nur 0.04—0.06 pCt. Sesamin. Schertel.

Die Alkaloïde von Aconitum napellus, von W. R. Dunstan (*Pharm. Journ. and Trans.* 52, 765 [No. 1186]). Das Neue in diesem Vortrage wird in *diesen Berichten* 26, Ref. 494 gefunden.

Schertel.

Beobachtungen über die Zersetzung des Chloroforms, von D. Brown (*Pharm. Journ. and Trans.* 52, 792 [No. 1187]). Chloroform erleidet im Sonnenlichte bei Gegenwart von Sauerstoff eine Zersetzung, bei welcher Chlor, Chlorkohlenoxyd, Wasser und Salzsäure und vermuthlich auch ein Chlorkohlenstoff entstehen. Die beginnende Zersetzung ist mit Jodzink und Stärkelösung am besten zu erkennen. Später tritt der Geruch von Chlorkohlenoxyd auf.

Schertel.

Xanthalin, ein neues Alkaloïd des Opiums, von T. und A. Smith & Co. (*Pharm. Journ. and Trans.* 52, 793 [No. 1187]). Das Alkaloïd findet man in den Mutterlaugen, welche nach Krystallisation der rohen Chlorhydrate von Morphium und Codeïn bleiben, und wird aus denselben mit Narcotin und Papaverin durch Verdünnung und sorgfältige Neutralisation niedergeschlagen. Der Niederschlag wird durch Waschen mit verdünnter Natronlauge und heissem Wasser und darauf folgender Behandlung mit schwachem Weingeist gereinigt. Die zurückbleibenden Krystalle werden in kochendem Wasser gelöst, welchem soviel Salzsäure zugesetzt ist, dass drei Viertel der Masse in Lösung gehen. Mit dieser Lösung wird das letzte Viertel einige Zeit zum Sieden erhitzt. Der unlösliche Rückstand wird filtrirt, mit heissem Wasser und Weingeist gewaschen, dann in verdünnter Salzsäure gelöst und noch heiss filtrirt. War die Lösung concentrirt, so wird sie als schwammige Masse erstarren, welche nach Entfernung der dunklen Mutterlauge dem Narceïn gleicht, aber eine leuchtend gelbe Farbe besitzt. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure und Waschen mit starkem Weingeist wird das Salz rein erhalten. Durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt und das Alkaloïd abgeschieden; dasselbe bleibt auch als weisses Pulver zurück, wenn das Chlorhydrat einige Stunden auf 150° erhitzt wird. Der Schmelzpunkt des Alkaloïdes, welchem der gelben Farbe der Salze wegen der Name Xanthalin (ξανθός = gelb und ἅλς = Salz) gegeben wurde, liegt bei 206°. Die Analysen führen zur Formel $C_{37}H_{36}N_2O_9$. Aus heisser alkoholischer Lösung wird die Basis durch ein Alkali als

weisses, krystallisches Pulver gefällt, welches in Wasser und Alkalien unlöslich, in kochendem Weingeist schwer löslich ist, von Benzol reichlicher, sehr reichlich von Chloroform aufgenommen wird. Das Chlorhydrat bildet voluminöse, gelbe Nadeln von der Zusammensetzung $C_{37}H_{36}N_2O_9 . 2 HCl + 4 H_2O$. — In concentrirter Schwefelsäure löst sich Xanthalin mit tief orangeröther Farbe wie Thebaïn. Es wird aber ohne Erwärmung nicht zersetzt. Beim Stehen oder rascher auf Zusatz von Wasser verändert sich das dunkle Orange in Blassgelb, und Xanthalinsulfat krystallisirt in gelben Nadeln aus. — Auch von Salpetersäure wird Xanthalin in der Kälte ohne Zersetzung gelöst. Lösungen in einem grossen Ueberschuss von verdünnter Salpetersäure können sogar bis zum Sieden erhitzt werden. Das Nitrat bildet schöne, glänzende, orangegelbe Nadeln. Schertel.

Hydroxanthalin, von T. und H. Smith & Co. (*Pharm. Journ. and Trans.* **52**, 794 [No. 1187]). Wird die heisse Lösung von Xanthalinsulfat, welche einen Ueberschuss von freier Säure enthält mit Zinkgranalien versetzt, so entsteht eine heftige Reaction, durch welche die gelbe Farbe verschwindet. Die abgekühlte Lösung erstarrt zu einer weissen Krystallmasse, welche das Sulfat einer neuen Base, des Hydroxanthalins in Verbindung mit Zink enthält. Dampft man die Masse zur Trockne ein und behandelt den Rückstand mit kochendem Alkohol, so wird das Sulfat reichlich gelöst und beim Abkühlen krystallisch ausgeschieden. Aus der wässrigen Lösung des Sulfats wird die Basis als harzartiger Körper gefällt, welcher aus Alkohol in weissen, harten Krystallen gewonnen wird. Dieselben schmelzen bei 137°, sind wasserfrei und haben die Formel $C_{37}H_{38}N_2O_9$. Hydroxanthalin bildet farblose, leichtlösliche und gut krystallisirende Salze. Die geringste Spur des Alkaloïdes giebt mit concentrirter Schwefelsäure sofort eine tiefviolette Lösung, welche auf Zusatz von Wasser verschwindet, aber durch Zugabe von mehr Säure wieder hervorgerufen wird. Schertel.

Weitere Mittheilungen über Gnoskopin, von T. und H. Smith & Co. (*Pharm. Journ. and Trans.* **52**, 794 [No. 1187]). Dieses bereits im Jahre 1878 entdeckte Alkaloïd (*Pharm. Journ. and Trans.* [3] **9**, 82) ist, wie die Analysen reinen Materiales ergeben haben, isomer mit Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$. Es schmilzt bei 228° (Narcotin bei 178°). Ferner unterscheidet es sich von Narcotin durch die weit geringere Löslichkeit in kochendem Alkohol, aus welchem es sich beim Erkalten fast vollständig in langen Nadeln ausscheidet und durch die Eigenschaften des Chlorhydrats, welches aus schwach angesäuerter, wässriger Lösung in flachen, farblosen, glasglänzenden Prismen krystallisirt, während Narcotinchlorhydrat harte Krusten weisser, nadelförmiger Krystalle bildet. Gnoskopinchlorhydrat, $C_{22}H_{23}NO_7 . HCl + 3 H_2O$, verliert sein Krystallwasser an der Luft; bei 120° schwellen die

Krystalle auf und das Alkaloïd bleibt schwammig zurück. Mit Schwefelsäure und Salpetersäure geben Gnoskopin und Narcotin die gleichen Reactionen und bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein die gleichen Producte. Wird Narcotin mit Eisessig im geschlossenen Rohre einige Stunden auf 130° erhitzt, so wird es theilweise in Gnoskopin umgewandelt. Schertel.

Ueber die Darstellung von Essigsäure aus den Kohlenhydraten, von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 11, 966—969). Die Quantität Essigsäure, welche bei der Behandlung der Kohlenhydrate mit einem in dem Minimum von Wasser gelösten Alkali bei verschiedenen Temperaturen entsteht, wurde bestimmt. Aus Rohrzucker erhielt man bei 100—110° unter Anwendung von Kaliumcarbonat 7.5 pCt., aus Hydrocellulose 14 pCt. Essigsäure, bei 120—150° lieferte Rohrzucker 9 pCt., Hydrocellulose 11 pCt., Jute 37 pCt. und Holzwolle 18 pCt. Essigsäure; unter Anwendung von Kaliumhydroxyd gab Zucker bei 150° 46 pCt., Hydrocellulose 19.5 pCt., Jute 15 pCt. und Holzwolle 18 pCt. Essigsäure. Bei 200—250° gaben die genannten Kohlenhydrate zwischen 28 pCt. (Fichtenholz) und 37 pCt. (Jute) Essigsäure. Nimmt man an, dass diesen Verbindungen eine Gruppe $COCH_2$ (auf C_6) gemeinsam ist, und dass diese die Essigsäure bildende sei, dann ist die zu erwartende Ausbeute ungefähr 33 pCt. Die Menge Oxalsäure, welche durch achtstündiges Erhitzen mit Alkali in geschlossenem Gefässe entstand, betrug 12.5 pCt. aus Rohrzucker, 41.7 pCt. aus Hydrocellulose, 53.3 pCt. aus Jute, 58 pCt. aus Buchenholz. Setzt man der Mischung ein Oxydationsmittel zu, z. B. rothes Blutlaugensalz oder Eisenoxydhydrat, so erhöht sich die Ausbeute an Essigsäure beträchtlich. Als eine Mischung von Rohrzucker mit Kali und Kalisalpeter und etwas Wasser einige Stunden auf 130° und dann noch auf 200—250° erhitzt wurde, erhielt man 40 pCt. des Zuckers an Essigsäure und 2.5 pCt. Cyanwasserstoffsäure. Als die Mischung rasch auf 140—150° erhitzt worden war, fand Verpuffung statt. Schertel.

Eine Reaction der Lignocellulosen und die Theorie des Färbens, von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 104—106). Vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 378. Schertel.

Ueber die Oxydation der Baumwolle in alkalischen Bädern, von K. O. Weber (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 118—119). Durch Versuche wird zu erweisen gesucht, dass Baumwolle durch die in der Färberei gebrauchten alkalischen Bäder, wenn der Luftzutritt gestattet ist, weit stärker angegriffen wird als bei Abschluss der Luft. Kaliumhydroxyd und Kaliumcarbonat wirken weit energischer als die Natriumverbindungen. Schertel.

Die Ursache der rothen Färbung des Phenols, von Charles A. Kohn und A. F. Fryer (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 107—112).

Das sogenannte absolute Phenol des Handels sowie die aus demselben durch einmalige bis fünfzehnmalige Destillation oder durch Sublimation daraus gewonnenen Producte und ein aus Gaultheriaöl durch Erhitzen mit Wasser auf 200° dargestelltes Phenol wurden der Einwirkung von Ammoniak und Kaliumhydroxydlösungen verschiedener Concentration, von Wasserstoffhyperoxyd und der vereinten Wirkung von Wasserstoffhyperoxyd und der alkalischen Lösungen ausgesetzt. Mit stärkerem Ammoniak erhielt man stets eine blaue Färbung (Phipson's Blau), mit den übrigen je nach der Dauer der Berührung gelbe bis tiefrothe oder tiefbraune Lösungen. Die Gegenwart gewisser Metalle, besonders des Kupfers, beschleunigt den Eintritt der Färbung. Bei Ausschluss der Luft und Feuchtigkeit färbt sich Phenol im Lichte nicht, ebenso wenig bei Berührung mit trockener Luft; Feuchtigkeit bei Ausschluss von Luft verändert Phenol auch nicht, durch feuchte Luft aber wird die Färbung hervorgerufen. Die Röthung kann nach diesen Versuchen nicht einer Verunreinigung beigemessen werden. Das Ergebniss ist im Einklang mit dem von Hankó (*diese Berichte* 25, Ref. 386) gewonnenen. Schertel.

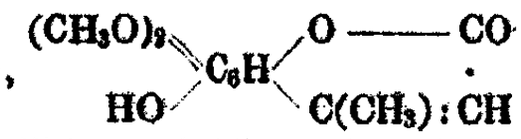
Zusammensetzung des dem Petroleum ähnlichen Bitumen aus japanischer Kohle, von Watson Smith und J. C. Chorley (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 221). Aus der Kohle der Miike-Gruben in Japan kann man mit Benzol etwa 10 pCt. Bitumen ausziehen, welches bei etwa 95° zu sieden beginnt. Es enthält Spuren von Pyridin oder Chinolin, sehr geringe Mengen Phenole und aromatischer Kohlenwasserstoffe. Schertel.

Einige Versuche zur Darstellung roher Carbolsäure, von George E. Davis (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 233—236). Man bestimmte die Menge Aetznatron, welche zur Lösung des »light oil« der Theerdestillationen erforderlich ist, und behandelte dann das Oel 3 Mal nach einander mit je einem Drittel der ermittelten Menge Lauge von 20° Tw. Das bei jeder Behandlung gewonnene rohe carbolsaure Natron wurde für sich weiter verarbeitet. Das Natron löst zuerst die Phenole, später die Kresole. Aus den beiden ersten Portionen gewinnt man krystallisirbare Producte, aus der letzten nicht, weshalb dieselbe zu Desinfectionspulvern verwendet wird. Anstatt des Aetznatrons kann man sich auch nach dem Verfahren von West-Knight und Gall der Mischung von Kalkmilch mit Natriumsulfat bedienen. Das Natriumsulfat wird von der Kalkmilch allein so gut wie nicht angegriffen. In Gegenwart von Phenolen oder Kresolen findet jedoch eine Umsetzung statt, indem sich Calciumsulfat und carbolsaures Natrium bilden. Da letzteres mit Schwefelsäure zerlegt wird, so kehrt das Natriumsulfat wieder in den Process zurück. Schertel.

Ueber die Reinigung des käuflichen Alkohols, von J. Charter Bell (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 236). Der käufliche Alkohol ent-

hält häufig Unreinigkeiten, welche verursachen, dass er durch ätzende Alkalien braun gefärbt wird. Diese Beimengungen werden nach folgendem Verfahren entfernt. 500 ccm Alkohol von 85—90 pCt. werden in einer Flasche von 1 L Inhalt mit 25 g Kali in Stücken versetzt; wenn dieselben sich gelöst haben, giebt man etwa 250 g Schweinefett oder ein verseifbares Oel hinzu, verbindet die Flasche mit einem aufrechten Kühler und stellt sie in heisses Wasser, um das Kali zu verseifen. Darauf destillirt man etwa 450 ccm ab, welche auch nach mehrtägiger Berührung mit Kali keine Färbung zeigen. Der grosse Ueberschuss an Fett ist nothwendig. Schertel.

Ueber ein Isomeres des Fraxetins und Derivate desselben, von P. Biginelli (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 307 bis 311). Ein Derivat eines Isomeren des Fraxetins, welches selbst ja ein Cumarinderivat ist (*diese Berichte* **24**, Ref. 955), wird erhalten, wenn man zu einer erwärmten Lösung von 10 g Dimethoxyhydrochinon (vergl. W. Will, *diese Berichte* **21**, Ref. 609) in 50 g Acetessigäther vorsichtig 80 g Schwefelsäure hinzufügt und das Reactionsgemisch nach 2 Stunden in kaltes Wasser giesst. Das sich ausscheidende

β-Methyldioxymethyloxycumarin, 

wird aus Alkohol oder Benzol krystallisirt und bildet rhombische Tafeln vom Schmp. 191 — 191.5°. Beim Methyliren mit Jodmethyl und Kali wird nur ein kleiner Theil β-Methyltrioxymethylcumarin erhalten, welches aus Alkohol in monoklinen Prismen ($a:b:c = 0.9187:1:1.2551$, $\beta = 84^0 19'$) vom Schmp. 113—113.5°, aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 116 — 117° krystallisirt. Der grösste Theil dieser Verbindung vereinigt sich mit Jodkalium zu der Doppelverbindung: $(C_{13}H_{14}O_5)_2KJ$, welches aus absolutem Alkohol in monoklinen Prismen ($a:b:c = 0.5942:1:0.3658$, $\beta = 85^0 48'$) krystallisirt und durch heisses Wasser in ihre Componenten zerlegt wird. Foerster.

Ueber ein Isomeres des Fraxetins und Derivate desselben. II., von P. Biginelli (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 361 bis 366). Wird β-Methyltrimethoxycumarin (vergl. das vorhergehende Referat) mit einem geringen Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure erwärmt, so entsteht β-Methyltrioxycumarin, welches aus Alkohol in Schüppchen vom Schmp. 244—246° krystallisirt. Wendet man bei seiner Darstellung einen zu grossen Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure an, so entweicht Kohlensäure, und es entsteht eine complicirt zusammengesetzte Verbindung $C_{19}H_{18}O_9$, welche aus Alkohol in glänzenden, triklinen Tafeln ($a:b:c = 0.483:1:0.622$, $\alpha = 95^0 13'$, $\beta = 107.14$, $\gamma = 101.41$) vom Schmp. 253—254° krystallisirt. Zur Ueberführung der genannten Cumarinverbindungen in Oxyzimmtsäurederivate werden 5 g β-Methyltrioxymethylcumarin mit 15 g einer

24-procentigen, absolut methylalkoholischen Kalilösung zur Trockne verdampft, der auf 115—120° erhitzte Rückstand mit möglichst wenig Methylalkohol aufgenommen und diese Lösung mit 9 g Jodmethyl 2 Tage auf 90—100° erhitzt. Aus dem Reactionsproduct werden die beiden entstandenen isomeren β-Methyltetraoxyzimmtsäuremethyläther abgeschieden; ihre Trennung erfolgt durch fractionirte Krystallisation aus Petroleumäther (Sdp. 34—38°). Der eine Aether schmilzt bei 77.5—78° und bildet glänzende, monokline Prismen (a : b : c = 0.6045 : 1 : 0.4590, β = 56.29), der andere schmilzt bei 67—68° und bildet lange Nadeln. Die dem ersteren Aether entsprechende β-Methyltetramethoxyzimmtsäure (Schmp. 148 bis 149°) krystallisirt aus Spiritus in monoklinen Prismen (a : b : c = 1.7223 : 1 : 2.3075, β = 57° 23'), die dem zweiten Aether entsprechende Säure (Schmp. 132—133°) bildet trikline Prismen (a : b : c = 0.7217 : 1 : 0.8834, α = 100° 37', β = 101° 29', γ = 61° 15'). Bei der Verseifung der genannten Aether entstehen beim Ansäuern stets gewisse Mengen auch der isomeren, ihnen nicht entsprechenden Säuren, indem dieselben durch Mineralsäuren zum Theil in einander umgelagert werden können.

Foerster.

Ueber einige Reactionen ungesättigter Verbindungen, von A. Angeli (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 319—324). Die Umwandlung von Allylgruppen in der Seitenkette von Benzolderivaten in Propenylgruppen lässt sich bequemer als durch alkoholisches Kali durch trockenes Natriumäthylat bewerkstelligen, wenn man eine Allylverbindung (es wurde mit Safrol gearbeitet) mit 5 pCt. desselben mischt und alsdann einige Stunden auf 200° erhitzt. Die früher (*diese Berichte* 24, 3994) für Propenylverbindungen als charakteristisch gefundene grosse Verbindungsfähigkeit mit salpetriger Säure geht auch — unter bestimmten Bedingungen — den Allylverbindungen und anderen ungesättigten Substanzen nicht völlig ab. So erhält man, wenn man in eine ätherische Lösung von Safrol salpetrige Säure einleitet, eine krystallinische Substanz (Schmp. 130° unter Zersetzung) von der der Formel $C_{10}H_{10}N_2O_5$ entsprechenden Zusammensetzung. Diese Substanz ist in Kalilauge unlöslich; kocht man sie aber mit Alkohol, so geht sie in eine isomere Verbindung über, welche aus Benzol in farblosen Nädelchen vom Schmp. 93° krystallisirt und in Kalilauge löslich ist. Aehnlich verbindet sich Sorbinsäure in ätherischer Lösung mit salpetriger Säure; es entstehen weisse Nädelchen (vom Schmp. 110°), welche der Formel $C_6H_8O_2 . N_2O_3$ entsprechend zusammengesetzt sind. Auch aus Stilben konnte ein krystallisirtes Additionsproduct (Schmp. 132°) erhalten werden, während dies bei Crotonsäure und Diallyl nicht gelang.

Foerster.

Ueber die Umwandlung des Acetylacetons in Pyrrolderivate, von C. U. Zanetti (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 324

bis 327). Aehnlich wie nach Knorr (*diese Berichte* 20, Ref. 57) ein Gemisch von Acetessigäther und Nitrosoacetessigäther durch Zinkstaub in $\alpha\beta'$-Dimethyl-$\alpha'\beta$-pyrroldicarbonsäure übergeführt wird, so kann man auch aus Acetylaceton und Nitrosoacetylaceton zu $\alpha\beta'$-Dimethyl-$\alpha'\beta$-diacetylpyrrol gelangen, wenn man 10 g Acetylaceton in 60 ccm 90-procentiger Essigsäure löst, gut mit Eis kühlt, 4.3 g KNO_2 in 10 ccm Wasser und alsdann in kleinen Antheilen allmählich 25 g Zinkstaub einträgt, die Masse eine Stunde sich selbst überlässt, mit Wasser verdünnt, die filtrirte Lösung mit Soda nahezu neutralisirt und die dabei ausgeschiedene Substanz aus einem Gemisch von Essigäther und Petroleumäther umkrystallisirt. Der Körper bildet flache Nädelchen vom Schmp. 136° und besitzt schwach basische Eigenschaften (vergl. *diese Berichte* 26, 1713), indem er aus stark salzsaurer Lösung durch Goldchlorid gefällt wird. Das entstehende Goldsalz zerfällt in feuchtem Zustande an der Luft rasch, hält sich aber ziemlich gut, wenn es trocken ist. Durch Benzaldehyd und Kali entsteht nach der Dennstedt'schen Methode aus dem beschriebenen Diacetylpyrrol $\alpha\beta'$-Dimethyl-$\alpha'\beta$-cinnamylpyrrol, welches aus Alkohol oder Eisessig in Nädelchen vom Schmp. 215—216° krystallisirt. Das Nitrosoacetylaceton, welches bei dem oben beschriebenen Vorgange in der Lösung vorhanden war, wird rein dargestellt, indem man Acetylaceton in möglichst wenig 12-procentiger Kalilauge löst, Kaliumnitrit unter Kühlung hinzufügt, alsdann in verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) giesst und mit Aether ausschüttelt. Es krystallisirt aus einem Gemenge von Essigäther und Petroläther in langen, perlmutterglänzenden Nadeln vom Schmp. 75° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser in Ligroïn leicht löslich. Foerster.

Einfluss der Halogene auf den optischen Werth der doppelten Bindungen, von G. Carrara (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 353—358). Vinylbromid und α-Isobrompropylen, $CH_3 . CH : CHBr$, zeigen dasselbe Verhalten hinsichtlich ihres Brechungsvermögens, wie es von Gladstone (*diese Berichte* 24, Ref. 763) und von Weegmann (*diese Berichte* 21, Ref. 341 und 390) an Di- und Tribromäthylen, sowie an Perchloräthylen beobachtet worden ist, indem die Molecularrefraction dieser Verbindungen nach der n- wie der n^2-Formel geringer gefunden wird, als sie nach der Rechnung sein müsste, wenn der optische Werth der doppelten Bindungen in den genannten Verbindungen der sonst allgemein angenommene wäre. Es scheint also, als wenn Halogene, welche an doppelt gebundene Kohlenstoffatome gekettet sind, den optischen Werth der Doppelbindung vermindern. Foerster.

Einwirkung von Jod auf Acetondicarbonsäure, von A. Angeli und E. Levi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 366—369). Lässt man auf 1 g Acetondicarbonsäure 1 g Jodsäure,

gelöst in 15 g Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur einwirken und trägt Sorge, dass die Lösung sich nicht erwärmt, so scheidet sich ein reichlicher, gelber Niederschlag ab, welcher, aus Eisessig krystallisirt, in schönen, gelben Nadeln vom Schmp. 142° anschiesst. Der Körper ist Tetrajodaceton, und zwar sehr wahrscheinlich das symmetrische; er ist, ausser in Wasser, in den gewöhnlichen Lösungemitteln löslich, besonders leicht in Aceton. Die Entstehung dieses Körpers ist analog derjenigen von Dijodessigsäure unter der Einwirkung von Jodsäure auf Malonsäure (*diese Berichte* 26, 595). Foerster.

Ueber die Reduction des Santonins. Vorläufige Mittheilung, von A. Andreocci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 376). Bequemer als durch Jodwasserstoff und Phosphor gelangt man vom Santonin zur santonigen Säure, wenn man dasselbe in der Kälte in einer Lösung von Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure bei Gegenwart von metallischem Zinn auflöst: es scheidet sich alsbald die santonige Säure im Zustande der Reinheit, und zwar vollständig, aus. Erhitzt man jedoch das Santonin mit Zinnchlorür und Zinn in salzsaurer Lösung am Rückflusskühler, so entsteht neben santoniger Säure ein flüssiger, bei 247° siedender Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{14}H_{22}$ oder $C_{15}H_{24}$. Foerster.

Einige Versuche über Pyrazolverbindungen, von L. Balbiano und G. Marchetti (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 398—403.) Behandelt man 3, 5-Dimethylpyrazol nach der Schotten-Baumann'schen Methode mit Natron und Benzoylchlorid, so entsteht ähnlich wie aus Pyrazol (Buchner und Fritsch, *diese Berichte* 26, Ref. 283) ein öliges Reactionsproduct, offenbar 3, 5-Dimethylbenzoylpyrazol, welches in Berührung mit der alkalischen Lösung rasch verseift wird. Lässt man ätherisches Benzoylchlorid auf das genannte Pyrazol 5—6 Stunden bei 250—260° einwirken, macht das mit Wasser versetzte Reactionsproduct schwach alkalisch und zieht mit Aether aus, so erhält man 3, 5-Dimethyl-4, N-Dibenzoylpyrazol, welches aus Alkohol in kleinen Prismen vom Schmp. 124 bis 125.5° krystallisirt. Durch eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat wird die am Stickstoff haftende Benzoylgruppe abgespalten, und es entsteht das aus Spiritus mit 2 Mol. H_2O in langen Nadeln krystallisirende 3, 5-Dimethyl-4-benzoylpyrazol vom Schmp. 59°—60°. Dass in der That in dieser Verbindung der Imidwasserstoff frei ist, folgt aus der Bildung einer Silberverbindung. Obgleich durch die Benzoylgruppe in das Dimethylbenzoylpyrazol eine CO-Gruppe eingeführt ist, reagirt dasselbe weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin, insofern sie, wie manche ähnliche, von Hantzsch (*diese Berichte* 23, 2772) untersuchte Substanzen, in den Orthostellungen zur Benzoylgruppe Alkylgruppen als Substituenten hat. Das gleiche ist der Fall, wenn diese letzteren Phenylgruppen

sind; denn auch das durch Benzoylirung bei 250°—260° aus 1-Phenyl-3, 5-diphenylpyrazol entstehende 1-Phenyl-3, 5-diphenyl-4-benzoylpyrazol, welches aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 172° bis 173° krystallisirt, reagirt nicht als eine Ketonverbindung. Dass in obigen Körpern die Benzoylgruppe an Stelle 4 steht, folgt aus den Versuchen von O. Severini mit einem Acetylpyrazol (*diese Berichte* 25, Ref. 164), und konnte auch noch besonders dadurch erwiesen werden, dass 1-Phenyl-4-methyl-5-äthylpyrazol auch bei 280° nicht mit Benzoylchlorid reagirt. — Versuche, in den Pyrazolkern noch ein Kohlenstoffatom einzuführen oder ihn durch Reduction zu öffnen, schlugen fehl. Foerster.

Ueber das polymere Thiophosgen, von G. Carrara (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 421—425). Durch die kryoskopische Moleculargewichtsbestimmung wird die von Rathke (*diese Berichte* 21, 2538) für das unter dem Einfluss des Sonnenlichtes aus Thiophosgen entstehende Polymere aufgestellte Formel $(CSCl_2)_2$ bestätigt. Das Brechungsvermögen dieses Polymeren wird neben dem des einfachen Thiophosgens und des Perchlormethylmerkaptans bestimmt. Wenn die Rathke'sche Constitutionsformel für polymeres Thiophosgen $S = C.(Cl) - S - CCl_3$ richtig wäre, so müsste das molekulare Brechungsvermögen von Thiophosgen gleich der Summe der molecularen Brechungsvermögen von Thiophosgen und Perchlormethylmercaptan vermindert um die doppelte Atombrechung des Chlors sein. Es wurde jedoch erheblich niedriger gefunden, und dies könnte auf eine ringförmige Constitution des polymeren Thiophosgens hinweisen, da z. B. im Thiophen der Schwefel eine geringere Atombrechung besitzt als in den Sulfiden. Foerster.

Ueber die Einwirkung der aromatischen Orthodiamine auf einige Anhydride zweibasischer Säuren, von F. Anderlini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 425—433). Lässt man in der Kälte gleiche Moleküle eines aromatischen Orthodiamins und des Anhydrids einer zweibasischen Säure in benzolischer Lösung auf einander wirken, so werden zunächst Additionsproducte gefällt, welche durch Säuren oder Alkalien leicht wieder gespalten werden. Sie sind in Benzol unlöslich, in Alkohol und Wasser meist leicht löslich, zum Theil sogar zerfliesslich. Werden sie mit Alkohol oder mit Benzol gekocht, so werden zwei Moleküle Wasser abgespalten, und es entstehen Condensationsproducte vom Schema $R<\begin{smallmatrix}NH.CO\\NH.CO\end{smallmatrix}>R'$. Dieselben sind meist gut krystallisirt, schmelzen unter Zersetzung und geben mit Essigsäureanhydrid krystallisirbare Verbindungen. Unter den Additionsverbindungen, welche dargestellt wurden, bildet diejenige aus *o*-Phenylendiamin und Maleïnsäureanhydrid gelbe Krystalle vom Schmp. 124°—125° und sind diejenigen aus Phtalsäureanhydrid und

o-Phenylen- sowie *o*-Toluylendiamin krystallinisch; das erstere schmilzt bei 144°—145°. Von den Condensationsproducten wurden diejenigen aus *o*-Phenylendiamin mit Bernsteinsäureanhydrid (Schmp. 237°) und mit Phtalsäureanhydrid (Schmp. 278°) und aus *o*-Toluylendiamin mit Bernsteinsäureanhydrid (Schmp. 185°—186°) und mit Phtalsäureanhydrid dargestellt. Die Additionsverbindungen von Maleïnsäureanhydrid mit *o*-Phenylen- und *o*-Toluylendiamin geben beim Kochen mit Alkohol keine einfache Condensation im Sinne des obigen Schemas, sondern eine complexere. (Vergl. auch *diese Berichte* 25, Ref. 945 und 26, 324.) Foerster.

Merkurammoniumbasen, welche sich vom Dimethylanilin ableiten, von L. Pesci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 433—440). Vermischt man alkoholische Lösungen von Quecksilberacetat und Dimethylamin, so scheiden sich alsbald dünne Nadeln eines Merkurammoniumacetates (Schmp. 162°) aus, welches beim Behandeln mit geeigneten Chloriden in ein entsprechendes, aus Alkohol in sechsseitigen Blättern krystallisirendes Chlorid und unter dem Einflusse kaustischen Kalis in ein in mikroskopischen Prismen krystallisirendes Hydrat übergeht. Dem letzteren kommt die Constitutionsformel: $Hg\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2OH\\C_6H_4N(CH_3)_2OH\end{matrix}>Hg$ zu, wie aus folgenden Reactionen hervorgeht: Löst man das Hydrat in Methylalkohol und fügt Jodmethyl hinzu, überlässt die Lösung 24 Stunden sich selbst und kocht dann am Rückflusskühler, so entsteht ein Reactionsproduct, welches durch Schwefelbaryum in Quecksilbersulfid und eine krystallisirte Substanz verwandelt wird. Letztere wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt und ist das Merkuriodiphenylenhexamethyldiammoniumjodid, $Hg[C_6H_4N(CH_3)_3J]_2$; dasselbe hat alle Eigenschaften des Jodids einer quarternären Base, insofern es durch Silberoxyd in ein Hydrat übergeht, welches die Kohlensäure der Luft anzieht; das entsprechende Chlorid bildet dünne Nadeln und ein Quecksilberchloriddoppelsalz vom Schmp. 225°. Das rohe Reactionsproduct war das Quecksilberjodiddoppelsalz obigen Jodids. Wird dieses Jodid auf dem Wasserbade mit einer 50-procentigen Lösung von Schwefelnatrium behandelt, so wird Quecksilber als Sulfid abgespalten, und es krystallisirt Trimethylphenylammoniumjodid aus. Lässt man auf das ursprüngliche, in Wasser suspendirte Hydrat eine mässig verdünnte Schwefelnatriumlösung einwirken, so erhält man ein Reactionsproduct, aus welchem siedendes Benzol das von Schenk und Michaelis (*diese Berichte* 21, 1501) dargestellte Paramerkuriodimethylanilin extrahirt. Da ferner das Merkuriodiphenylenhexamethyldiammoniumchlorid beim Behandeln mit 4 At. Brom in alkoholischer

Lösung in Parabromtrimethylphenylammoniumchlorid übergeht, dessen Platinsalz aus siedendem Wasser in durchsichtigen Nadeln krystallisirt, und dessen entsprechendes Jodid von Wurster und Beran (*diese Berichte* 12, 1820) schon dargestellt wurde, so folgt, dass in obigem Hydrat das die beiden Benzolkerne verknüpfende Quecksilberatom zu den Stickstoffatomen in Parastellung steht, dass in ihm also, entsprechend obiger Formel, ein Paramerkuriodiphenylentetramethylmerkuriodiammoniumhydrat vorliegt. Nach dieser Erkenntniss erfordert auch die Constitution des Merkuriophenylamins und des Merkuriomethylphenylammoniums (*diese Berichte* 25, Ref. 642 und 909) neue Untersuchungen. Foerster.

Ueber die Hydrirung der substituirten 1-Phenylpyrazole, von G. Marchetti (*Gazz. chim.* 23, 1, 425—430)

Einwirkung des Acetylacetons auf Bromaceton in Gegenwart von Natriumalkoholat, von G. Magnanini (*Gazz. chim* 23, 1, 462—469).

Synthesen von Homologen des 1-Phenylpyrazols, von S. Balbiano und G. Marchetti (*Gazz. chim.* 23, 1, 485—492). Ueber die vorliegenden Arbeiten wurde bereits aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* in *diesen Berichten* 26, Ref. 246, 411 und 327 referirt. Foerster.

Ueber die Homoterephtalsäure, von M. Fileti und G. Baldracco (*Gazz. chim.* 23, 1, 433—436). Vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 409. Foerster.

Ueber das sogenannte Leukotin und das Cotogenin, von G. Ciamician und P. Silber (*Gazz. chim.* 23, 1, 469—483). Die Arbeit ist eine ausführlichere Mittheilung über die Versuche, welche von den Verff. in *diesen Berichten* 26, 777 kurz zusammengefasst wurden. Foerster.

Ueber einige isomere Thetine, von G. Carrara (*Gazz. chim.* 23, 1, 493—509).

Ueber die Platopyrazolverbindungen, von L. Balbiano (*Gazz. chim.* 23, 1, 524—529).

Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Aethylenchlorhydrin, von U. Alvisi (*Gazz. chim.* 23, 1, 529—535). Referate über vorstehende Arbeiten siehe *diese Berichte* 26, Ref. 409—411. Foerster.

Ueber die Isoeugenolglycolsäure und die Eugenolzimmtsäure, von M. Denozza (*Gazz. chim.* 23, 1, 553—559). Eugenolglycolsäure geht beim Kochen mit alkoholischem Kali in Isoeugenolglycolsäure über, welche von dem unveränderten Ausgangsmaterial durch fractionirte Lösung und Krystallisation aus Wasser getrennt wird. Sie krystallisirt in Nadeln vom Schmp. 116° und löst sich in 172 Th. Wasser, während die Eugenolglycolsäure dazu 856

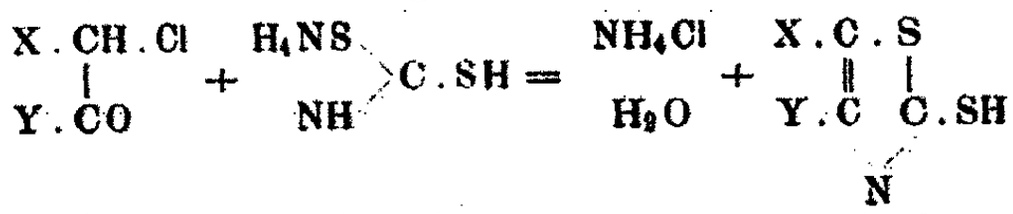
braucht. Die Isoeugenolglycolsäure entsteht auch aus Isoeugenol (Tiemann, *diese Berichte* 24, 2870) mittels Natron und Monochloressigsäure. Ihr Ba-Salz krystallisirt mit 2 H_2O; ihr Methyläther schmilzt bei 90°, ihr Amid bei 213°, und beim Nitriren entsteht ein bei 105° schmelzendes, krystallinisches Nitroproduct. Bei der Bearbeitung dieser Säure wurde die Beobachtung gemacht, dass Diisoeugenol bequemer als nach der von Tiemann angegebenen Methode (a. a. O. S. 2875) durch Behandlung von Isoeugenol mit Säuren dargestellt werden kann. — Wird eugenolglycolsaures Natrium mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid erhitzt, das Reactionsproduct in die Natriumsalze verwandelt, und werden diese zunächst mit heissem Wasser und alsdann mit Aether extrahirt, so hinterbleibt das in Wasser unlösliche eugenolzimmtsaure Natrium, aus welchem die Eugenolzimmtsäure leicht gewonnen wird. Dieselbe bildet dicke, trikline Prismen, welche in Wasser und Essigsäure unlöslich sind (Schmp. 142°). Ihr Ba-Salz krystallisirt aus Spiritus mit ½ Mol. Wasser, das Na-Salz enthält kein Krystallwasser. Foerster.

Bemerkung über die Arbeit von E. Buchner: Ueber die 3, 5-Pyrazoldicarbonsäure, von G. Marchetti (*Gazz. chim.* 23, 1, 567—569). Der Verf. (*diese Berichte* 25, Ref. 744) sowohl wie E. Buchner und A. Papendick (*diese Berichte* 26, Ref. 283) haben eine 3, 5-Pyrazoldicarbonsäure beschrieben; ihre Angaben weichen jedoch hinsichtlich des Wassergehaltes des Baryumsalzes dieser Säure von einander ab. Dieser Umstand erklärt sich dadurch, dass das genannte Baryumsalz bald 4 Mol., bald 1 Mol. Wasser enthält, je nachdem es bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Hitze gefällt wird. Foerster.

Ueber ein Keton, welches sich vom Dihydrocollidindicarbonsäureäther ableitet, von F. Garelli (*Gazz. chim.* 28, 1, 569 bis 575). Bei der Behandlung des Dihydrocollidindicarbonsäureäthers mit Salzsäure entsteht, wie Hantzsch schon fand, neben dem Dihydrocollidin eine ketonartige Substanz von der Formel $C_8H_{12}O$. Hantzsch giebt an, dass ihr auch noch ein Körper von der Zusammensetzung $C_8H_{14}O_2$ beigemengt sei, doch zeigte sich, dass bei nochmaliger Behandlung jener Verbindung mit Salzsäure der Körper $C_8H_{12}O$ rein und vom Sdp. 208° erhalten wird. Dieses Keton lässt sich mit Benzaldehyd zu der Verbindung $C_{15}H_{16}O$ (Schmp. 99°) condensiren; es gelingt dies am besten, wenn man beide Substanzen bei Gegenwart von Alkali und ziemlich viel Wasser bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirken lässt. Die neue Verbindung besitzt noch ketonartige Eigenschaften, indem sie ein in gelben Nadeln vom Schmp. 180° krystallisirendes Hydrazon und ein Oxim vom Schmp. 133—134° giebt. Letzteres, aus einem Gemenge von Benzol und

Petroleumäther krystallisirt, besitzt nicht die gewöhnlichen Eigenschaften eines Oxims, insofern es in kaustischen Alkalien unlöslich ist und keine Acetylverbindung giebt. Es hat daher vielleicht eine Constitution analog derjenigen, welche Stockhammer und Gattermann den von ihnen dargestellten Oximen zuschreiben (*diese Berichte* 25, 3536). Foerster.

Synthese von Merkaptothiazolen, von A. Miolati (*Gazz. chim.* 23, 1, 575—580). Merkaptanderivate von Thiazolen entstehen, wenn man α-halogenirte Ketone mit sulfocarbaminsaurem Ammonium behandelt, nach der Gleichung:



Chloracetessigäther verbindet sich in dieser Weise unter Erwärmung mit sulfocarbaminsaurem Ammonium zu Methylmerkaptothiazolcarbonsäureäthyläther, welchen man reinigt, indem man ihn wiederholt in wenig Eisessig löst, mit Wasser fällt und schliesslich aus Alkohol krystallisirt; er bildet weisse Nädelchen vom Schmp. 141°. Die Methylmerkaptothiazolcarbonsäure ist in Wasser unlöslich, löslich aber in Alkohol und Aether und schmilzt bei 211—212°. Um Chloraceton oder Bromacetophenon mit sulfocarbaminsaurem Ammonium zu condensiren, kocht man eine alkoholische Lösung dieser Substanzen mehrere Stunden am Rückflusskühler, verjagt den Alkohol, nimmt den Rückstand mit Aether auf und leitet in die ätherische Lösung Salzsäuregas, um auch gewisse noch nicht umgewandelte Zwischenproducte, vielleicht $RCOCH_2SCSNH_2$, zu den Thiazolverbindungen zu condensiren. So wurden Methylmerkaptothiazol (Schmp. 89—90°) und Phenylmerkaptothiazol dargestellt, welches letztere monoklin krystallisirt und bei 168° schmilzt. Foerster.

Die saure Reaction von Zeichenpapier verschiedener Herstellung, von W. N. Hartley (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 19—22). Eine Reihe von Zeichenpapieren verschiedener Herkunft zeigten durchweg eine schwache, von freier Schwefelsäure herrührende, saure Reaction, welche, wie Verf. glaubt, nur darauf zurückgeführt werden kann, dass dem Papier von seiner Herstellung her hartnäckig Spuren von Säure anhaften. Foerster.

Die saure Reaction von Zeichenpapieren, von C. Beadle (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 34). Der Verf. tritt der Ansicht von Hartley (vgl. das vorhergehende Referat) entgegen, da es seiner Erfahrung widerspricht, dass der Papierstoff nach dem Waschen noch Säure zurückbehalten könne. Die saure Reaction der Zeichenpapiere gegen

Lakmus wird vielmehr nach Ansicht des Verf. durch die Anwesenheit des beim Leimen des Papiers zugesetzten Alauns zu erklären sein. Foerster.

Ueber die in Flammen sich abspielenden Reactionen enthält ein Briefwechsel zwischen G. G. Stokes und H. E. Armstrong in den *Proc. Chem. Soc.* 1892, 22—27 einen interessanten Meinungsaustausch. Während Stokes im Wesentlichen die von Smithells aufgestellten Ansichten (*diese Berichte* **25**, Ref. 563) theilt und die rein chemischen, mit Hülfe der von ihnen selbst entwickelten Wärmemengen sich abspielenden Reactionen von solchen unterschieden wissen will, welche ohne stete äussere Wärmezufuhr nicht weiter verlaufen können, so glaubt Armstrong, dass man die in der Flamme vor sich gehenden Processe nicht auf so einfache Weise darzulegen vermöge. Dieselben seien vielmehr höchst complicirter Natur, indem gleichzeitig eine ganze Reihe umkehrbarer Reactionen neben und durch einander verlaufen, und vorübergehend die verschiedenartigsten Gleichgewichtszustände zwischen den Atomen sich herstellen; aus den zu beobachtenden Endproducten sei daher ein Schluss auf den Reactionsmechanismus nicht ohne Weiteres zulässig. Ferner komme der bisher noch zu wenig beachtete Einfluss der mit den Gasen in Berührung stehenden Oberflächen in Betracht, welcher zuerst von Victor Meyer bei dessen Versuchen über die Wasserbildung in seiner Bedeutung erkannt wurde. Diese Oberflächenwirkung aber darf nicht als nur durch die lebendige Kraft der erhitzten Theile der Oberfläche hervorgebracht angesehen werden, sondern es finden offenbar eigenartige Wechselwirkungen zwischen Gas und der damit in Berührung befindlichen Oberfläche des festen Körpers statt. So nimmt glühendes Silber aus Sauerstoffverbindungen Sauerstoff auf, während glühendes Kupfer, trotz seiner viel grösseren Verwandtschaft zum Sauerstoff, Wasser nicht zu zersetzen vermag. Aehnliche Wirkungen, wie hier von Oberflächen fester Körper ausgehen, dürften auch den Oberflächen glühender Gase, wie wir solche in Flammen kennen, zuzuschreiben sein. Auf Grund solcher Betrachtungen kann Armstrong nicht zugeben, dass, nachdem sich gezeigt, dass der Wasserstoff bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen nicht zuerst oxydirt wird, man dadurch nun zu dem Schluss berechtigt sei, der Kohlenstoff sei der verbrennlichere Bestandtheil der Kohlenwasserstoffgase; die ganze Frage lasse eine so einfache Auffassung nicht zu. Foerster.

Der Ursprung des Acetylens in Flammen, von V. B. Lewes (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 47—48). Um zu entscheiden, ob das in Leuchtgasflammen entstehende Acetylen (*diese Berichte* **25**, Ref. 563) der dort herrschenden hohen Temperatur oder einer unvollständigen Oxydation von gesättigten Kohlenwasserstoffen seine Entstehung verdankt, wurde Methan für sich oder gemischt mit anderen Gasen durch ein

auf etwa 1100° erhitztes Platinrohr geleitet. Aus Methan allein entstanden so 3.2 pCt. ungesättigte Kohlenwasserstoffe und 1.8 pCt. Aethylen; bei Zumischung anderer Gase wurden auf 100 Theile Methan folgende Mengen an ungesättigten Kohlenwasserstoffen bezw. Acetylen gefunden:

Zugemischt:	3 pCt. Sauerstoff	15 pCt. Luft	50 pCt. Kohlenoxyd	60 pCt. Wasserstoff
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe . . .	2.0	2.0	1.0	1.47
Acetylen	1.426	0,656	0.887	0.473

Auch bei Aethan wird die Menge des aus dem reinen Gase durch starke Hitze entstehenden Acetylens jedenfalls nicht vermehrt, wenn dem Aethan Luft (bis 25 pCt.) beigemischt ist. Daraus folgert Verf., dass die Bildung des Acetylens aus Kohlenwasserstoffen lediglich durch hohe Temperaturen bedingt ist (vgl. hierzu das vorhergehende Referat). Foerster.

Ueber die Herstellung von Glycolsäure, von H. G. Colman (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 72). Glycolsäure stellt man rasch und in einer Ausbeute von 85 pCt. der theoretischen folgendermaassen dar: Es wird eine concentrirte Lösung von monochloressigsaurem Kali 24—30 Stunden am Rückflusskühler gekocht; die dadurch erhaltene Lösung von Glycolsäure wird unter vermindertem Druck destillirt, wobei die Temperatur nicht über 70° ansteigen darf. Den Rückstand übergiesst man mit viel Aceton, welches die Glycolsäure aufnimmt. Man filtrirt vom ungelösten Chlorkalium ab und erhält, nachdem die Lösung concentrirt wurde, die Glycolsäure in gut ausgebildeten Krystallen, welche dem rhombischen System angehören, a : b : c = 0.774 : 1 : 0.368. Da Groth fand, dass die aus wässriger Lösung krystallisirte Glycolsäure monosymmetrisch ist, so scheint die Glycolsäure dimorph zu sein. Zur Darstellung von Glycolsäureanilid erhitzt man zunächst die Glycolsäure für sich einige Zeit auf 240°, kocht dann den Rückstand mit Anilin und krystallisirt aus Wasser um. Versuche, dem Glycolsäureanilid, $C_6H_5NH.CO.CH_2OH$, durch Phosphorpentoxyd die Elemente des Wassers zu entziehen und es dadurch in Oxindol zu verwandeln, führten nur zu dem krystallisirten Phosphat, $PO(OCH_2.CO.NHC_6H_5)_3$. Foerster.

Sulfonsäurederivate von Anisol und Phenetol, von G. T. Moody (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 90—91). Wird Anisol mit seinem gleichen Volumen Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, so geht es nur zum Theil in eine Sulfosäure über; zum anderen Theil entsteht eine durch Wasser zersetzliche Zwischenverbindung wie beim Sulfoniren von Phenol. Bei 80° erfolgt vollständige Sulfonirung, und es entsteht, ebenso wie bei gewöhnlicher Temperatur, ausschliesslich Paraanisolsulfosäure, deren Kalksalz mit $4H_2O$ in

langen, glänzenden Nadeln krystallisirt; das Sulfochlorid (Schmp. 40.5°) bildet gestreckte, hexagonale Platten, das Amid schmilzt bei 108°. Auch Phenetol giebt, gleichgültig, ob es bei gewöhnlicher oder bei erhöhter Temperatur sulfonirt wird, nur Paraphenetolsulfosäure; das Sulfochlorid krystallisirt in monosymmetrischen Tafeln (Schmp. 39°), und das Amid bildet Nadeln vom Schmp. 150°; das Natriumsalz der Säure krystallisirt wasserfrei in Nadeln. Die vorliegenden Versuche bestätigen also die Angaben von Kekulé und von Opl und Lippmann (*diese Berichte* 2, 311) nicht, welche aus Anisol und Phenetol nicht ausschliesslich die Parasulfosäuren erhielten. Foerster.

Zur Chemie der Thioharnstoffe. II, von E. A. Werner (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 95—97). Die vorliegende, vorläufige Mittheilung ist veranlasst durch die Arbeit von Bertram (*diese Berichte* 25, 48) über Monophenylthioharnstoff und daraus durch Alkylhaloïde entstehende Imidocarbaminthiosäureester, da sich der Verf. in Verfolgung seiner früheren Versuche (*diese Berichte* 23, Ref. 498) mit der Einwirkung von Alkylhaloïden auf unsymmetrische disubstituirte und trisubstituirte Thioharnstoffe beschäftigt hat. Unsymmetrischer Diphenylthioharnstoff, aus Diphenylaminthiocyanat, bildet kleine Nadeln vom Schmp. 198° und wird durch ammoniakalisches Silbernitrat sofort entschwefelt. Das entstehende Diphenylcyanamid, $CN.N(C_6H_5)_2$, isomer mit Diphenylcarbodiimid, $C(N:C_6H_5)_2$, bildet grofse Prismen vom Schmp. 73—74°. Der unsymmetrische Diphenylthioharnstoff vereinigt sich mit Benzylchlorid zu einem bei 182—183° schmelzenden Chlorid; die entsprechende freie Base $\begin{matrix} NH:C.N(C_6H_5)_2 \\ \dot{S}.CH_2C_6H_5 \end{matrix}$ schmilzt bei 125°. Benzyldiphenylthioharnstoff (Schmp. 103°) wurde aus Phenylsenföl und Benzylanilin gewonnen; seine alkoholische Lösung wird durch ammoniakalisches Silbernitrat nicht entschwefelt; es entsteht vielmehr die charakteristische Silberverbindung $(C_6H_5)(CH_2.C_6H_5).N.CS.N.Ag.C_6H_5$ (Schmp. 93°). Das durch Einwirkung von Benzylchlorid entstehende Additionsproduct krystallisirt langsam; die entsprechende Base ist eine viskose Flüssigkeit von grünlicher Fluorescenz. Aus Benzylanilinthiocyanat (Schmp. 138°) entsteht unsymmetrischer Benzylphenylthioharnstoff (Schmp. 136.5°), welcher augenblicklich durch ammoniakalisches Silbernitrat entschwefelt wird. Foerster.

Ueber die Bildung eines Kohlenwasserstoffs, $C_{18}H_{12}$, aus Phenylpropionsäure, von F. St. Kipping (*Proc. Chem. Journ.* 1892, 107—109). Wird Phenylpropionsäure mit Phosphorpentoxyd erhitzt, so entsteht ein braunrothes, harziges Reactionsproduct, aus welchem bisher dreierlei Substanzen isolirt werden konnten: nämlich zunächst ein Kohlenwasserstoff, $C_{18}H_{12}$, welcher in den gewöhnlichen Lösungs-

mitteln unlöslich und nur in siedendem Xylol löslich ist, daraus in hellgelben Platten anschiesst und bei 250° noch nicht schmilzt. Mit Chromsäuremischung geht er in das tiefgelbe Chinon $C_{18}H_{10}O_2$ über, für welches ein Lösungsmittel bisher noch nicht gefunden wurde; durch Brom entsteht das aus Xylol in mikroskopischen Nadeln krystallisirende Dibromid, $C_{18}H_{10}Br_2$. Die zweite, neben dem Kohlenwasserstoff dargestellte Verbindung entsteht in sehr geringer Menge; sie hat Keton- oder Aldehydnatur und wurde in Gestalt ihres nadelförmigen Hydrazons (Schmp. 127—128°) isolirt. Sie ist vermuthlich das Ketohydrinden $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CO\end{smallmatrix}>CH_2$. In dritter Linie wurde neben den beiden genannten Verbindungen ein organisches Derivat der Phosphorsäure aufgefunden.

Foerster.

Metallderivate des Acetylens, von R. T. Plimpton (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 109—111). Die Silberverbindung des Acetylens fällt aus verdünnter ammoniakalischer Silbernitratlösung hellgelb aus; die aus stärkeren Lösungen sich abscheidende gelbe, käsige Substanz hat die Neigung, weiss und weniger voluminös zu werden. In beiden Fällen reisst der Niederschlag leicht Silberoxyd mit nieder. Reiner entsteht er, wenn man Acetylen in eine Silberacetatlösung leitet, welche dadurch vollständig zersetzt wird. Die Analysen des so gewonnenen und über Schwefelsäure getrockneten Acetylensilbers führen zu Werthen, welche zwischen den für die Formeln $C_2Ag_2 . \frac{1}{2}H_2O$ und $C_2Ag_2 . \frac{1}{3}H_2O$ berechneten liegen. Aus wässriger, zehntelnormaler Silbernitratlösung setzt Acetylen $\frac{4}{5}$ der darin vorhandenen Salpetersäure in Freiheit, während auch der ausfallende Niederschlag salpetersäurehaltig ist; in noch viel höherem Maasse ist dies für die aus alkoholischer Silbernitratlösung durch Acetylen ausfallenden Niederschläge der Fall. Die Zusammensetzung der aus Silbernitratlösungen entstehenden Fällungen wurde als zwischen den Formeln $3C_2Ag_2, 2AgNO_3, Aq$ und $C_2Ag_2, 2AgNO_3, Aq$ liegend gefunden; der letzteren Formel entspricht der aus alkoholischer Lösung erhaltene Niederschlag. Aus einer Silbersulfatlösung, welche 0.2 g Ag_2SO_4 in 100 ccm enthielt, wurde durch Acetylen die Verbindung $2C_2Ag_2, Ag_2SO_4, Aq$ niedergeschlagen. — Aus Mercuriacetatlösung fällt Acetylen einen weissen, gegen Ende der Fällung grau werdenden Niederschlag, welcher, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, der Formel $3HgO, 2C_2H_2$ entspricht und weder explosiv ist, noch durch Salzsäure unter Abscheidung von Acetylen zersetzt wird. Anders verhält sich Merkuroacetat. Wird dieses frisch bereitet und in Wasser suspendirt, so geht es durch eingeleitetes Acetylen in eine graue Substanz über, welche beim Erhitzen detonirt, und aus welcher durch Salzsäure Acetylen in Freiheit gesetzt wird. Durch Einwirkung von Jod entsteht aus diesem Körper, wie aus Acetylensilber, Dijodacetylen.

Foerster.

Aethylenderivate von Diazoamidoverbindungen, von R. Meldola und F. W. Streatfield (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 119—120). Aehnlich wie Alkylhaloïde bei Gegenwart von Alkali substituirend auf Diazoamidoverbindungen einwirken (vergl. *diese Berichte* 21, Ref. 714; 22, Ref. 739 und 23, Ref. 590), so giebt auch Aethylenbromid Körper vom Typus: $\begin{matrix}X\\X\end{matrix}>N_4<\begin{matrix}N<\begin{matrix}X\\C_2H_4\end{matrix}\\N<X\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}>N_4<\begin{matrix}N<\begin{matrix}Y\\C_2H_4\end{matrix}\\N<X\end{matrix}$. Es wird vorläufig mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Diazoamidoparatoluol dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 116 bis 117°, aus Aethylenbromid und Diazoamidoparabrombenzol gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 147° erhalten wurden, und dass die aus Metanitranilin und Parabromanilin entstehende gemischte Diazoamidoverbindung durch Aethylenbromid in bräunliche Nadeln vom Schmp. 152° verwandelt wird. Diese neuen Verbindungen sind sehr stabil, werden aber durch starke Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, indem wahrscheinlich substituirte Aethylendiamine entstehen. Foerster.

Beiträge zu einem internationalen Nomenclaturprincip. Nomenclatur ringförmiger Verbindungen, von H. E. Armstrong (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 127—131). Nach kurzer Kritisirung einiger Beschlüsse der Genfer Nomenclaturconferenz macht der Verf. einige Vorschläge zur Benennung ringförmiger Verbindungen. Die Namen aller ungesättigten, ringförmigen Verbindungen sollen darnach auf »phen«, die der gesättigten auf »phan« endigen, wobei die Zahl der Ringglieder durch ein Präfix anzugeben wäre. Das Benzol würde dann Hexaphen, oder zweckmäfsiger einfach Phen zu nennen sein, das Hexamethylen Hexaphan, das Trimethylen Triphan. Als weitere Beispiele für die Anwendung des vorgeschlagenen Nomenclaturprincips können folgende dienen: Pyridon wäre 1.4-Imidoketophen, Chinon 1.4-Diketophen, Anthrachinon Dipheno-1.4-diketophen, Thiophen Thiopentaphen, Indol Phenazopentaphen, γ-Butyrolacton 1.2-Oxyketopentaphan zu nennen. Foerster.

Eine Methode zur Bestimmung der NH_2-Gruppen in gewissen organischen Basen, von R. Meldola und E. M. Hawkins (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 133—134). Die üblichen Methoden zur Bestimmung der Anzahl der NH_2-Gruppen in organischen Basen geben nicht immer befriedigende Resultate. Unter solchen Umständen empfiehlt es sich gelegentlich, zu dem genannten Zwecke die zu untersuchenden Basen in Azoimide überzuführen, deren hoher Stickstoffgehalt sehr geeignet ist, einen Schluss auf die Anzahl der vorhandenen NH_2-Gruppen zuzulassen. In diesem Sinne wurde das *p*-Diamidoazobenzol untersucht, welches durch Diazotirung von *p*-Nitranilin, Combinirung mit β-Naphtoldisulfosäure und Reduction des erhaltenen

Farbstoffs mit Soda und Traubenzucker dargestellt wurde. Das Tetrazoperbromid bildet ein orangefarbenes, krystallinisches Pulver, welches durch mehrstündige Behandlung mit verdünntem Ammoniak in das Didiazoimid übergeht. Dasselbe (Schmp. 142°) krystallisirt aus Alkohol in silberglänzenden Blättchen, besonders schön aus heissem Eisessig. Foerster.

Die Existenz zweier Acetaldoxime. II. Mittheilung, von W. R. Dunstan und T. S. Dymond (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 135—137). Die Verf. haben die beiden von ihnen aufgefundenen Acetaldoxime vom Schmp. 46.5 und 13° (vergl. *diese Berichte* **25**, Ref. 676) weiter untersucht. Dabei zeigte sich, dass die bei 13° erstarrende Substanz nicht einheitlich war, indem der fest gewordene Antheil das α-Acetaldoxim vom Schmp. 46.5 war; man muss also die früher beschriebene, sogen. β-Modification als eine Lösung von α-Acetaldoxim in der β-Verbindung auffassen. Sobald man versucht, die letztere rein darzustellen, lagert sich stets ein Theil in die α-Verbindung um, indem die bei 13° erstarrende Mischung entsteht. Wird ein viel von der β-Verbindung enthaltendes Acetaldoxim mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid behandelt, so bildet sich Acetonitril, eine Beobachtung, welche für das flüssige Acetaldoxim nicht neu ist. Wird aber α-Acetaldoxim bei guter Abkühlung in Essigsäureanhydrid langsam eingetragen und die Flüssigkeit nach einigen Stunden in eine schwache Alkalilösung gegossen, so scheidet sich eine nicht krystallisirbare Flüssigkeit ab, welche offenbar die Acetylverbindung des α-Acetaldoxims ist. Es liegen also bei den Acetaldoximen ganz ähnliche Verhältnisse vor, wie bei den Benzaldoximen, nur dass hier die beiden Isomeren viel beständiger sind. Foerster.

Die Dissociationsconstanten organischer Säuren, von J. Walker (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 137). Die Einführung einer Alkylgruppe in die Kohlenstoffkette der Pimelinsäure hat geringen Einfluss auf die Stärke der Säure. Schliesst man eine Kohlenstoffkette, indem man also zu Polymethylenderivaten übergeht, so ist eine solche Veränderung von keiner nennenswerthen Aenderung in der Dissociationsconstanten begleitet. Die Constanten von Tricarballylsäure, Aconitsäure und Citronensäure bilden eine ähnliche Reihe wie diejenigen von Bernsteinsäure, Fumarsäure und Aepfelsäure, nur sind jene entsprechend der grösseren Zahl vorhandener Carboxylgruppen erheblich höher als diese. Ferner zeigte sich, dass die Gruppe $.COOCH_3$ einen etwas ausgeprägter sauren Charakter besitzt als $.COOC_2H_5$. Foerster.

Ueber eine Untersuchung der Producte, welche bei der trockenen Destillation von Kleie mit Kalk erhalten werden, ist eine vorläufige Mittheilung von W. F. Laycock und F. Klingemann (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 138) gemacht worden. Foerster.

Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Acetorthotoluidid und Acetparatoluidid, von W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 139—140, *Journ. Chem. Soc.* 1892, 1042—1082). Wird Acetorthotoluidid in Schwefelkohlenstoff suspendirt, so entsteht unter der Einwirkung von Sulfurylchlorid fast ausschliesslich 1, 2, 5-Metachloracetorthotoluidid. Das entsprechende 1, 2, 5-Dichlortoluol (Sdp. 200° bei 700 mm Druck) wird rein erhalten aus dem gereinigten Kaliumsalz der 1, 2, 5-Dichlortoluolsulfosäure. Bei der Sulfonirung mit 10 pCt. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure bei 70—100° giebt 1, 2, 5-Dichlortoluol nur eine Sulfosäure, deren Baryumsalz mit $1 H_2O$, deren Kalium- und Natriumsalz mit $1^1/_2 H_2O$ krystallisiren, und deren Chlorid breite Tafeln vom Schmp. 43° giebt. — Wird Acetparatoluidid mit dem gleichen Gewicht Sulfurylchlorid in Schwefelkohlenstoff behandelt, so entsteht hauptsächlich 1, 3, 4-Metachloracetparatoluidid neben kleinen Mengen 1, 3, 4, 5-Dichloracetparatoluidid und höher chlorirten Producten. Führt man das rohe Reactionsproduct in die entsprechenden Chlortoluidine und diese nach der Sandmeyer'schen Methode in Chlortoluole über, so kann man in dieser Gestalt die einzelnen Verbindungen des Reactionsproductes theils durch Destillation, theils durch Sulfonirung von einander trennen. Parachlortoluol nämlich lässt sich schon durch Behandeln mit reiner Schwefelsäure sulfoniren, während 1, 3, 4-Dichlortoluol erst durch eine 5 pCt. Anhydrid enthaltende Schwefelsäure, 1, 3, 4, 5-Trichlortoluol dagegen erst durch eine solche mit 10 pCt. Anhydrid sulfonirt wird. Beide geben hierbei nur je eine Sulfosäure, 1, 3, 4-Dichlortoluolsulfosäure giebt ein Ba-Salz + $2H_2O$, ein K- bezw. Na-Salz + H_2O und ein Chlorid vom Schmp. 82°. 1, 3, 4, 5-Trichlortoluolsulfosäure ist durch ein Ba-salz mit $1 H_2O$, ein K- und Na-salz mit je $^1/_2 H_2O$ und ein Chlorid vom Schmp. 88° charakterisirt. Aus den gereinigten Kalisalzen dieser Säuren wurden 1, 3, 4-Dichlortoluol (Sdp. 207° bei 764 mm Druck) und 1, 3, 4, 5-Trichlortoluol (Schmp. 42.5°, Sdp. 245.5—247° bei 768 mm Druck) im Zustande der Reinheit dargestellt. — Ortho- und Metachlortoluol scheinen bei Behandlung mit reiner Schwefelsäure bei 60° nur je eine Sulfosäure zu bilden: die Orthochlortoluolsulfosäure giebt ein Ba-Salz + $2 H_2O$, ein K-(Na-)Salz mit $^1/_2 H_2O$ und ein Chlorid vom Schmp. 59° und die Metachlortoluolsulfosäure ein Ba- (K- und Na-) Salz mit $1 H_2O$ und ein bei 53° schmelzendes Chlorid. Parachlortoluol wird schwerer sulfonirt als seine Isomeren; es giebt dabei zwei Sulfosäuren, unter denen 1, 2, 4-Parachlortoluolsulfosäure in geringerer Menge vorhanden ist. Foerster.

Studien über die Einwirkung von Brom auf Toluol. Darstellung und Eigenschaften von Ortho- und Parabromtoluol und von den davon sich ableitenden Dibromtoluolen. Ortho-

und Parabromtoluolsulfosäuren, von A. K. Miller (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 155, *Journ. Chem. Soc.* 1892, 1023—1035). Beim Bromiren von Toluol unter gänzlichem Ausschluss des Lichtes gelang es, ein von Benzylbromid ganz freies Reactionsproduct zu erhalten. Die Trennung des darin enthaltenen *o*- und *p*-Bromtoluols mittels ihrer Sulfosäuren ist keine vollständige; zu reinem *p*-Bromtoluol (Schmp. 28.5°, Sdp. 185—185.5°) gelangte Verf. aus sorgfältig umkrystallisirten *p*-bromtoluolsulfosauren Salzen, zu reinem *o*-Bromtoluol durch Bromirung von *p*-Toluolsulfosäure und durch Hydrolyse der dabei allein entstehenden *o*-Bromtoluol-*p*-sulfosäure, deren K-Salz wasserfrei und deren Ba-Salz mit $2H_2O$ krystallisirt. Sulfonirt man *o*-Bromtoluol, so entsteht, wie schon früher von Hübner und Post gefunden wurde, *o*-Bromtoluolmetasulfosäure ($CH_3, Br, SO_3H = 1, 2, 5$), daneben entsteht aber in geringer Menge noch eine isomere Sulfosäure, deren leichter lösliches Ba-Salz $1H_2O$ enthält, und welche die Constitution $CH_3, Br, SO_3H = 1, 2, 6$ hat. — Wird *p*-Bromtoluol bromirt, so entsteht hauptsächlich *m*-*p*-Dibromtoluol, daneben *o*-*p*-Dibromtoluol. Letzteres bildet sich auch aus *o*-Bromtoluol in geringerer Menge; das Hauptproduct dabei ist *o*-*m*-Dibromtoluol ($CH_3, Br, Br = 1, 2, 5$). Neben diesen Dibromtoluolen wurde aus *p*-Bromtoluol auch 1, 2, 4, 5-Tribromtoluol erhalten. Foerster.

Bemerkung über die Constitution von Neville und Winther's Orthotoluidinsulfosäure und über die Säuren, welche durch Sulfonirung von Orthochlor- und Orthobromtoluol entstehen, von W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 155, *Journ. Chem. Soc.* 1892, 1036—1042). Wird Neville und Winther's *o*-Toluidinsulfosäure nach der Sandmeyer'schen Methode in die entsprechende chlorirte bezw. bromirte Säure verwandelt, so sind diese identisch mit denjenigen Säuren, welche durch Sulfonirung von *o*-Chlor- bezw. *o*-Bromtoluol entstehen. Wird in die genannte *o*-Toluidinsulfosäure ein Atom Brom eingeführt und diese Monobromtoluidinsulfosäure alsdann nach der Sandmeyer'schen Methode in Dibromtoluolsulfosäure verwandelt, so lässt sich die letztere durch Eliminirung der SO_3H-Gruppe in 1, 2, 3-Dibromtoluol verwandeln. Da nun Nevile und Winther ihre *o*-Toluidinsulfosäure in *m*-Toluolsulfosäure überführen konnten, und da ferner, wie eben gezeigt ist, der Ort 3 durch Brom ersetzt werden kann, so muss in der in Rede stehenden Säure die SO_3H-Gruppe den Ort 5 einnehmen; damit ist die bisher schon als wahrscheinlich erachtete Constitution von Nevile und Winther's *o*-Toluidinsulfosäure: $CH_3, NH_2, SO_3H = 1, 2, 5$ sicher bewiesen, und in der *o*-Toluidinbromsulfosäure ist das Brom an Stelle 3 im Benzolkern getreten. Gleichzeitig ist hierdurch angesichts der eingangs erwähnten Thatsache auch dargethan, dass die aus *o*-Chlor-

bezw. *o*-Bromtoluol entstehenden Sulfosäuren (vergl. die beiden vorhergehenden Referate) die Constitution $CH_3, Cl(Br)SO_3H = 1, 2, 5$ besitzen. Foerster.

Anhydroderivate der Citronensäure und der Aconitsäure, von T. H. Easterfield und W. J. Sell (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 153, *Journ. Chem. Soc.* 1892, 1003—1012). Wird Anhydrocitronensäure mit Acetylchlorid behandelt, so entsteht Acetanhydrocitronensäure, $COOH.CH_2.C(OC.OCH_3)CO$, welche aus Aether in kurzen

$$CH_2COO$$

Prismen vom Schmp. 115° krystallisirt, und bei weiterem Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in Citraconsäureanhydrid, unter einem Druck von 30 mm jedoch in Itaconsäureanhydrid übergeht. Lässt man Anilin auf die ätherische Lösung der Substanz einwirken, so entsteht Citrodianilsäure vom Schmp. 183°. Die Angabe von Pebal, dass diese Säure bei 153° schmilzt, ist zu berichtigen, da auch ein nach seinem Verfahren hergestelltes Präparat der Säure den oben genannten Schmelzpunkt besass. Vergl. hierzu auch Klingemann (*diese Berichte* 22, 983 und 26, Ref. 542), welcher die Acetanhydrocitronensäure schon darstellte und in ihrem Verhalten zu Anilin untersuchte. Diese Säure giebt bei der Hydrolyse Acetylcitronensäure; durch alkoholisches Kali wird sie in Aconitsäure verwandelt, worin beiläufig die beste Methode zur Darstellung dieser Säure besteht. Kocht man Aconitsäure mit überschüssigem Acetylchlorid, so geht sie in Aconitsäureanhydrid über, welches farblose, zerfliessliche Octaëder bildet. Dieses Anhydrid giebt ebenso wie die Acetanhydrocitronensäure beim Behandeln mit Ammoniak Citrazinsäure, welche aber aus Tricarballylsäure und Ammoniak nicht erhalten werden konnte, offenbar, weil in diesem Falle die Entstehung einer doppelten Bindung schwierig ist. Foerster.

Disubstituirte Thiocarbazide, von A. E. Dixon (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 153—154, *Journ. Chem. Soc.* 1892, 1012—1023). Die von W. Marckwald (*diese Berichte* 25, 3098) mitgetheilte Beobachtung, dass gewisse Thiocarbazide in zwei, bei verschiedenen Temperaturen schmelzenden Modificationen existiren, ist bei der Fortsetzung der früheren Untersuchungen des Verf. (*diese Berichte* 22, Ref. 750 und 23, Ref. 498) auch von diesem wiederholt gemacht worden. Hinsichtlich des *p*-Tolylphenylsemithiocarbazids und des Phenyl-*p*-tolylsemithiocarbazids wurden die Beobachtungen Marckwalds bestätigt. *o*-Tolyl-*p*-tolylsemithiocarbazid schmilzt, bei gelinder Wärme dargestellt, bei 130—131°, wird dann alsbald wieder fest und schmilzt nun bei 162—163°. Letztere Modification erhält man direct, wenn man bei der Darstellung des Semithiocarbazids *o*-Tolylsenföl und *p*-Tolylhydrazin in siedender, alkoholischer Lösung auf einander wirken lässt. Di-*p*-Tolylsemithiocarbazid zeigt ein gleiches

Verhalten, und die beiden Modificationen schmelzen bei 125° bezw. 153—154°. Benzylphenylsemithiocarbazid schmilzt bei 115—116°; erhitzt man aber seine alkoholische Lösung mit einer Spur Salzsäure, so steigt der Schmp. der Verbindung auf 163°. Weiterhin wurden noch folgende Semithiocarbazide dargestellt, an denen jedoch stets nur ein Schmelzpunkt beobachtet wurde: *p*-Tolyl-*o*-semithiocarbazid, Schmp. 141—142°; Di-*o*-tolylsemithiocarbazid, Schmp. 148—149°; *α*-Naphtylphenylsemithiocarbazid, Schmp. 183°; Phenyl-*β*-naphtylsemithiocarbazid, Schmp. 184—184.5° (die beiden letzteren Körper wurden schon von Freund [*diese Berichte* 24, 4190 und 4180] dargestellt, doch hat derselbe von den genannten weit abweichende Schmelzpunkte an ihnen beobachtet); *β*-Naphtylphenylsemithiocarbazid, Schmp. 190—191°; Benzyl-*p*-tolylsemithiocarbazid, Schmp. 120—121°. Foerster.

Ueber die Methyläther der Camphersäure, von J. Walker (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 156, *Journ. Chem. Soc.* 1892, 1088—1096). Es sind die beiden Camphersäuremonomethyläther, sowie der Camphersäuredimethyläther dargestellt worden und dabei die darüber schon gemachten Angaben von Brühl und Braunschweig und von Haller bestätigt worden. Die Grösse der Dissociationsconstanten der Camphersäuremonomethyläther und der Camphersäure stimmt zu der Annahme, dass die Camphersäure eine Dicarbonsäure ist (siehe auch *diese Berichte* 26, 600). Foerster.

Die hydrolytische Function der Hefe. II, von J. O'Sullivan (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 147; *Journ. Chem. Soc.* 1892, 926 bis 943). Die bei der Fortsetzung der früheren Untersuchungen (*diese Berichte* 25, Ref. 689) gewonnenen Ergebnisse werden folgendermaassen zusammengesetzt: 1. Die hydrolytische Wirkung der Hefe verläuft zwischen 12° und 20° wie eine einfache chemische Umsetzung, unbeeinflusst durch Luft oder Kohlensäure. 2. Eine Kurve, welche die hydrolytische Wirkung der Hefe in ihrer Beziehung zur Zeit darstellt, verläuft ähnlich wie diejenige, welche das gleiche Verhältniss für Invertase unter den günstigsten Bedingungen der Acidität ausdrückt (*diese Berichte* 28, Ref. 748). Diese Kurve weicht ab von der geraden Linie, durch welche der zeitliche Verlauf der alkoholischen Gährung dargestellt wird. 3. Irgend welcher Eingriff, welcher die natürliche Acidität der Hefezelle vermehrt oder vermindert, beeinträchtigt ihre Wirkung. Doch kann die Hefe eine Quantität Kali, welche ihre hydrolytische Wirkung ganz aufzuheben im Stande ist, neutralisiren; alsdann stellt die Hefe ihre Acidität wieder her, und die Hydrolyse beginnt auf's Neue. 4. Die gesammte Invertase der Hefezellen gelangt zur Wirkung, sobald der Rohrzucker mit der Hefe in Berührung gebracht ist, und fährt fort zu wirken, solange die Hydrolyse weiter vor sich geht. 5. Die Kraft, welche Hefe besitzt,

alkoholische Gährung hervorzurufen, wird nicht beeinflusst dadurch, dass dieselbe schon zur Hydrolyse von Rohrzucker verwendet wurde. Dies ist jedoch der Fall, wenn die hydrolytische Wirkung der Hefe im ersten Augenblick in Gegenwart von Luft oder Kohlensäure vor sich ging. Foerster.

Physiologische Chemie.

Ein Beitrag zur Chemie und Physiologie der Blätter, von H. Brown und H. Morris (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 604—677). In der vorliegenden Abhandlung, in welcher eine vollständige Uebersicht der einschlägigen Literatur gegeben wird, kommen die Verf. zu dem Resultat, dass, wenn auch das lebende Protoplasma an den ersten Stadien der Umsetzung der Stärkekörner betheiligt ist, doch, nachdem die Stärke in den Zustand der löslichen Stärke übergeführt ist, die weitere Umsetzung durch ein diastatisches Ferment oder Enzym vollzogen wird. Zu dieser Annahme zwingt vor Allem die Auffindung von Maltose neben Rohrzucker, Dextrose und Lävulose. Bezüglich der Reihenfolge der im Blatt verlaufenden Processe wird angenommen, dass der Rohrzucker das erste Product ist, und dass dieser, wenn er sich bis zu einer gewissen Menge im Zellsaft und im Protoplasma angehäuft hat, in Stärke umgewandelt wird, welche, ein beständigerer Reservestoff als der Rohrzucker, erst dann, wenn der letztere fast aufgebraucht ist, umgesetzt wird, u. z. zu Maltose. Neben diesen Processen würde die Umwandlung von Rohrzucker in Invertzucker hergehen. Schotten.

Analytische Chemie.

Ueber Fleitmann's Nachweis von Arsen, von J. Clark (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 884—885). Arsensäure liefert beim Erhitzen mit Natronlauge und Aluminium keinen Arsenwasserstoff, und die von H. Fresenius (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 12, 312) beobachtete Reaction dürfte von einer Beimengung von arseniger oder phosphoriger Säure herrühren. Auch bei der Behandlung mit Natriumamalgam liefert Arsensäure keinen Arsenwasserstoff. Schotten

Verbesserungen von Reinsch's Nachweis von Arsen, von J. Clark (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 886—889). Das zu prüfende Material wird mit Salzsäure und einem Streifen Kupfer erwärmt, der Kupferstreifen in der Kälte mit Kalilauge und Wasserstoffsuperoxyd behandelt, der ganze Process mit dem abgewaschenen Kupferstreifen sammt Waschflüssigkeit wiederholt, die filtrirte und eingedampfte alkalische Lösung mit starker Salzsäure und Eisenchlorür destillirt und in dem Destillat das Arsen durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen und eventuell colorimetrisch bestimmt. Auch kann das abfiltrirte Schwefelarsen mit Lauge und Aluminium in Arsenwasserstoff übergeführt werden. Aus dem Rückstand von dem Arsendestillat wird vorhandenes Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag mit heisser Lauge von Schwefelkupfer befreit und aus der filtrirten und angesäuerten Lösung das Antimon wieder als Sulfid gefällt. Die salzsaure Lösung des Sulfids kann im Marsh'schen Apparat weiter geprüft werden. Die angegebenen Methoden führen in jedem Fall zum Ziel, und es dürfte überflüssig sein, für den Nachweis von Arsen und Antimon in thierischem Gewebe das letztere zuvor zu zerstören. Schotten.

Ueber die qualitative Analyse der Theerfarben, von A. G. Green (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 3—7). Der Verf. giebt einen systematischen Gang der Untersuchung, nach welchem die bisher bekannten Theerfarben erkannt werden. Derselbe schliesst sich dem Systeme Weingärtner's an (vergl. *Chem. Ztg.* 1887, 135 und 165), indem er die Unterscheidung basischer und saurer Farben, je nachdem sie durch Tanninlösung gefällt oder nicht gefällt werden, beibehält, ebenso die Trennung in wasserlösliche und in Wasser nicht lösliche. Zu einer weiteren Scheidung wird der Umstand benutzt, dass die Abkömmlinge des Triphenylmethans nach der Reduction mit Zinkstaub höchst langsam wieder oxydirt werden, während die Azine, Oxazine, Thiazine und Acridine sehr rasch den Sauerstoff der Luft aufnehmen. Die Chinolin- und Primulinfarben unterscheiden sich von den übrigen durch den grossen Widerstand, welchen sie der Reduction entgegensetzen. Das Schema der Analyse ist auf Tafeln dargestellt. Schertel.

Ueber den Nachweis und die Bestimmung des Bleis in Weinsäure und Citronensäure, von R. Warington (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 97—104). Die geringsten Mengen Blei in Weinsäure und Citronensäure lassen sich nachweisen, wenn man die Lösungen der Säuren mit reinem Ammoniak übersättigt und dann mit einem Tropfen Schwefelammonium versetzt. 0.0001 pCt. Blei sind auf diese Weise noch erkennbar. Dieselbe Reaction eignet sich zu einer colorimetrischen Bestimmung der Bleimenge. Der mittlere Bleigehalt käuflicher Weinsäure wurde = 0.0066 pCt., der Citronensäure = 0.0088 pCt. gefunden. Schertel.

Die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in mineralischen Phosphaten, von A. Smetham (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 112—116). Die Abhandlung enthält eine Vergleichung von Glaser's Verfahren mit dem in Amerika verbreiteten von Wyott und einem vom Verf. befolgten. Schertel.

Ueber die Bestimmung von Arsen und Phosphor in Eisenerzen etc., von J. und H. S. Pattinson (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 119—121). Das übliche, etwas langwierige Verfahren kann dadurch abgekürzt werden, dass die Reduction des Eisenchlorids durch Natriumthiosulfat, die Fällung des Arsens statt durch Schwefelwasserstoff durch Zinksulfid und die Fällung der Phosphorsäure als Ferrisulfat mittels Calciumcarbonat geschieht. Etwa 3 g Erz werden in Salzsäure gelöst, nach Abscheidung der Kieselsäure mit möglichst wenig Salzsäure aufgenommen und die Lösung auf 30—50 ccm gebracht. In diese giebt man tropfenweise eine concentrirte, kalte Lösung (1 : 2) von Natriumthiosulfat, bis keine violette Färbung mehr auftritt. Man erhitzt nun die Flüssigkeit, welche 50—60 ccm betragen soll, zum Sieden, bis die schweflige Säure ausgetrieben ist, lässt abkühlen und versetzt mit 5 ccm concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Nun streut man mit dem Spatel etwa 0.1 g gepulvertes Zinksulfid ein. Bei Gegenwart von Arsen entsteht sofort ein Niederschlag von Arsentrisulfid, welcher durch Umrühren zum Absetzen gebracht wird. Zeigt die Flüssigkeit, nachdem man das darüberstehende Gas aus dem Becherglase geblasen hat, keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff, so giebt man mehr Zinksulfid hinzu. Der Arsenikniederschlag wird filtrirt und das Arsen nach einer passenden Methode bestimmt. Das Filtrat wird, nachdem der Schwefelwasserstoff durch Kochen ausgetrieben worden ist, auf 200—250 ccm gebracht, mit soviel Eisenchlorid versetzt, dass alle Phosphorsäure gebunden werden kann, und das Eisenphosphat mit Calciumcarbonat gefällt. Versucht man, zuvor die Säure mit Ammoniak abzustumpfen, so erhält man einen reichlichen Niederschlag von Schwefel, vermuthlich wegen Gegenwart von Pentathionsäure.

Schertel.

Mittheilung über eine passende Form eines Versuchsapparates zur Filtration und anderen Verrichtungen, von Chr. Cl. Hutchinson (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 216). Der Apparat kann als Filter, Filterpresse und Dialysator benutzt werden. Schertel.

Ueber die Bestimmung von Jod in Halogensalzen durch Einwirkung von Arsensäure, von F. A. Gooch und P. E. Browning (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 178—185). Die Verf. haben einige neue Versuchsreihen über die Genauigkeit ihrer früher (*diese Berichte* 28, Ref. 436, 703 u. 777) angegebenen Methode zur Bestimmung von Jod neben Chlor und Brom angestellt und bestätigen im Gegensatz zu

Friedheim und Meyer (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 1, 407) die Genauigkeit ihrer früheren Angaben, welche keinerlei Abänderung bedürfen. Foerster.

Zur Trennung des Kupfers vom Wismuth, von A. Classen (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 234—235). Die Angaben von E. Smith und J. Saltar (*diese Berichte* 26, Ref. 511) werden bestätigt. Foerster.

Elektrolytische Trennungen, von E. F. Smith und J. B. Meyer (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 267—272). Es werden die Stromstärken, welche man benutzen muss, sowie die Mengen von Salpetersäure angegeben, welche man zusetzen muss, um die Trennung des Bleis von Quecksilber und Silber, ferner des Kupfers und des Wismuths von Kadmium, Zink, Kobalt, Nickel und Eisen zu bewerkstelligen. Die Anwendung salpetersaurer Lösungen giebt jedoch, wie sich gezeigt hat, bei Weitem nicht so zufriedenstellende Resultate, als in schwefelsauren Lösungen bei Gegenwart von freier Schwefelsäure erhalten werden. Foerster.

Ueber die elektrolytische Trennung des Kupfers vom Antimon, von E. F. Smith und D. L. Wallace (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 273—274). Aus ammoniakalischen, mit Weinsäure versetzten Lösungen von Antimon wird dieses durch den Strom leicht niedergeschlagen. Dies ist jedoch nicht mehr der Fall, wenn man das Antimon zunächst durch Brom in eine höhere Oxydationsstufe überführt und alsdann Weinsäure und Ammoniak hinzusetzt. Unter solchen Bedingungen gelingt auch eine Trennung von Kupfer und Antimon in sehr zufriedenstellender Weise. Es wurden bei einer Gesammtverdünnung von 175 ccm 15 ccm Ammoniak (spec. Gew. 0.932) und 3—4 g Weinsäure zugesetzt und mit einem Strom von 1.0 bis 1.4 ccm Knallgas in der Minute elektrolysirt. Foerster.

Berichtigungen.

Jahrgang 25, S. 800, Z. 11 v. o. lies: »R. Otte« statt »R. Otto«.
» 25, Registertheil, S. 1188, Z. 4, rechts, ist einzuschieben: »Otte, R., Ueber Nichtexistenz der sog. Emmensäure«.
» 25, » S. 1188, Z. 13 ist vorstehender Titel zu tilgen.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 1. Juli 1893.

Allgemeine Verfahren und Apparate. Schott & Gen. in Jena. Thermometer mit vergrössernd wirkender Glaslamelle. (D. P. 68140 vom 12. October 1892, Kl. 42). Bei Quecksilberthermometern mit kleinem Gefäss wird die Scaleneintheilung so fein, dass sie nur schwer erkennbar wird. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes wird nun vor das Thermometerrohr eine vergrössernd wirkende Glaslamelle angeordnet, sodass die durch diese Lamelle betrachtete Scala vergrössert erscheint.

C. Kellner in Hallein bei Salzburg. Verfahren zur Herstellung eines säurefesten Belags aus Glasplatten. (D. P. 68168[1]) vom 29. September 1892, Kl. 12). Die Belagsmasse des Hauptpatentes besteht aus einer Mischung von Cement, kieselsaurer Thonerde und Wasserglas, oder von Glasmehl, Quarzpulver und Wasserglas. Dabei hat sich nicht selten gezeigt, dass infolge der Porösität der angewendeten Schutzmasse Säure zwischen den Glasplatten hindurch bis zu dem umgebenden Eisen gelangte. Diesem Uebelstand wird nun nach vorliegender Erfindung dadurch begegnet, dass auf den genannten Belag ein Bleimantel aufgepresst wird, den man seinerseits wieder mit dem genannten Belag versieht.

C. Ullmann in Frankfurt a. M. Verfahren zur Verhütung des Springens von Einschmelzröhren. (D. P. 68536 vom 9. December 1891, Kl. 12.) Der häufigsten Ursache des Zerspringens gläserner Einschmelzröhren kann man dadurch erfolgreich begegnen, dass man von aufsen einen Druck auf dieselben ausüben lässt. Die Röhren haben dann nur die Differenz zwischen Innen- und Aussendruck auszuhalten und sind somit viel widerstandsfähiger. Zur Ausführung des Verfahrens bringt man die wie gewöhnlich gefüllte und zugeschmolzene Einschmelzröhre in eine weitere aus Metall, füllt den Zwischenraum etwa zur Hälfte mit Aether, Benzin oder pergl. an und verschraubt die umhüllende Röhre. Das weitere Verfahren ist das sonst übliche. Hierbei übt der sich entwickelnde Aether- u. s. w. -Dampf einen den inneren zum grossen Theil paralysirenden Druck aus.

[1]) Diese Berichte 24, 3, 981.

A. Müller in Gestüthof an der Staatsbahn (Böhmen). Apparat zum Reinigen von Flüssigkeiten. (D. P. 68463 vom 4. August 1891, Kl. 12.) Bringt man eine Flüssigkeit mit darin enthaltenen leichteren und schwereren Körperchen in Rotation, so bilden diese zwei mit den Spitzen einander zugewandte Kegel, von denen der untere die specifisch schwereren, der obere die specifisch leichteren Körperchen umschliesst. Unter Benutzung dieser Erscheinung ist ein Apparat construirt worden, mittels dessen man Senkstoffe aller Art, Milchfett u. s. w. leicht absondern kann. Aus der durch einen Rührflügel in Rotation versetzten Flüssigkeit können die specifisch schwereren Beimengungen aus dem unteren Kegel, oder durch die dargestellte Vorrichtung die leichteren Theile aus dem oberen Kegel in ein darunter befindliches absperrbares Gefäss abgezogen werden.

Wasser. H. Nordtmeyer in Celle. Versteifter Hohlkörper zum Filtriren. (D. P. 68260 vom 4. Februar 1892, Kl. 85). Aus fester, poröser Masse bestehende, hohle Filterkörper, die häufig gereinigt werden müssen, sind wegen ihrer Zerbrechlichkeit schwer zu handhaben. Dieselben können nun dadurch in wirksamer Weise stabiler gemacht werden, dass man in ihnen der Länge nach ein Rohr anordnet und dasselbe zwischen den beiden Enden des Filterkörpers ausspannt. Das Rohr dient dann ausser zur Versteifung gleichzeitig noch zum Abziehen der filtrirten Flüssigkeit sowie zur Lagerung des Filters. Die Versteifung lässt sich, unter entsprechenden Abänderungen, auch durch eine massive Stange oder eine Kette bewirken.

E. Devonshire in London. Apparat zum Reinigen von Wasser. (D. P. 68289 vom 2. September 1891, Kl. 85). Der Apparat besteht aus einem drehbar gelagerten Behälter, an dessen innerem Umfange eine Anzahl durchlochter Platten derart angebracht sind, dass zwischen ihnen und dem Behältermantel ein zur Aufnahme von Luft dienender Hohlraum verbleibt. Innerhalb des von den durchlochten Platten umschlossenen Raumes sind Roste angebracht, welche geneigt zur Drehaxe des Behälters und so nahe bei einander stehen, dass die zwischen den Rosten befindlichen, zum Blankhalten der letzteren dienenden Eichenabfälle oder dergl., bei jeder halben Umdrehung des Behälters auf die gegenüberliegende Seite des nächstliegenden Rostes fallen. Zur Oxydation organischer Beimengungen des Wassers kann durch ein Sternrohr Luft in die jeweilig unten befindlichen Hohlräume geführt werden.

Kohlensäure. A. Knoop in Minden (Westfalen). Verfahren zur Darstellung von Kohlensäure aus Mineralien. (D. P. 68556 vom 26. October 1892; II. Zusatz zum Patent 60460[1]) vom

[1]) Diese Berichte 25, 3, 349, 391 und 921.

30. Januar 1891, Kl. 12). Nach dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren werden die zu erhitzenden Materialien in senkrecht oder schräg stehende Retorten gebracht. Da sich nun aber die verschiedenen Mineralien beim Glühen verschieden verhalten, so ist es vortheilhaft, um die Arbeit nach Belieben regeln zu können, die Retorten wagerecht anzuordnen. Die Bewegung der Masse erfolgt dann durch irgend eine bekannte Vorrichtung, z. B. eine Förderschnecke.

Metalle. A. Mühle in Berlin. Doppelpuddelofen mit Gasfeuerung. (D. P. 67571 vom 20. Februar 1892, Kl. 18). Die beiden den Puddelofen bildenden Herdöfen von cylindrischer Form sind durch einen schrägen bezw. tangential zu ihnen angeordneten Kanal verbunden. Jeder Herdofen ist mit einem durch Schieber absperrbaren Abzugskanal versehen. Die Oeffnungen zur Einführung des Luft- und Gasgemisches befinden sich dicht unter der Decke eines jeden Herdes. Beim Gebrauch wird jeder der beiden Herde mit der abgehenden Wärme des andern geheizt, d. h. während in der einen Periode der eine Herd direct mit Gas geheizt wird, wird der andere Herd durch die heissen Verbrennungsproducte des ersteren geheizt; in der nächsten Periode arbeitet der zweite Herd direct mit Gas und der erste empfängt die Verbrennungsproducte des zweiten.

H. H. Frei in Hirzel (Kanton Zürich). Ofen zur elektrolytischen Metallgewinnung. (D. P. 67981 vom 1. September 1892, Kl. 40). Im Gegensatz zu den bis jetzt gebräuchlichen elektrolytischen Zersetzungsapparaten, bei welchen die erforderliche Wärme nur von aussen zugeführt wurde, ist bei diesem Ofen die Heizung innen und zwar innerhalb des Bades selbst angeordnet.

C. Hoepfner in Frankfurt a/M. Ferrosiliciumanoden. (D. P. 68748 vom 13. November 1890, Kl. 40). Die Kohlensubstanz elektrolytischer Anoden wird theilweise oder ganz durch Ferrosilicium ersetzt, welches haltbarer wie Kohlen- und billiger wie Platinanoden ist.

J. Stoerk in Paris. Vorrichtung zur Elektrolyse geschmolzener Chloralkalien. (D. P. 68335 vom 24. August 1892, Kl. 40). Bei dieser Vorrichtung bestehen die die Kathode umschliessenden Zellwände aus Kohlenplatten, welche am unteren Ende der Zelle durch in einander gesetzte V-förmige Leisten aus Kohle ersetzt werden, um ein Eindringen von Chlor in den Kathodenraum zu verhindern. Die Anoden bestehen aus Kohle und besitzen Rinnen und Löcher, in Folge dessen das Chlor nach der Aussenseite derselben abgeleitet wird. Die Kathoden bestehen aus Eisen oder Nickel.

N. Lébédeff in Petersburg. Verfahren zur Trennung von Schwefel, Phosphor und Arsen von Metallen. (D. P. 68725 vom 8. Mai 1892; Zusatz zum Patent 57768 [1]) vom 30. No-

[1]) Diese Berichte 25, 3, 180.

vember 1899, Kl. 40). Das Schwefel, Phosphor oder Arsen enthaltende Metall wird eingeschmolzen und sodann mit Scheidewänden aus Graphit überdeckt, durch welche das in den Flammengasen enthaltene Kohlenoxyd diffundirt und auf das Metall zersetzend und reinigend einwirkt.

N. Lébédeff in Petersburg. Verfahren zur Zerlegung oxydischer oder anderer Metallverbindungen. (D. P. 68732 vom 13. Juli 1892, Kl. 40.) Die zu zerlegenden Metallverbindungen werden in einem Flammofen eingeschmolzen und mit einer Kohlenstoffschicht bedeckt. In das Schmelzbad taucht ein Saugkanal ein, durch welchen man die in der geschmolzen Masse befindlichen Gase durch Erzeugung einer geeigneten Luftverdünnung absaugt. Hierdurch wird das auf der Oberfläche des Bades aus den Flammofengasen und der Kohlenstoffschicht sich bildende Kohlenoxydgas angetrieben, durch das Metallbad zu dringen, wodurch eine Reduction der Metalle aus ihren Oxyd- sowie sonstigen Verbindungen bewirkt wird. In dem genannten Saugekanal sind Vorsprünge angebracht, um ein Emporreissen von Schlacke, Asche etc. nach Möglichkeit zu vermeiden.

H. L. Herrenschmidt in Petit Queville (Frankreich). Trennung der in den Laugen der nassen Nickelgewinnung enthaltenen Metalle. (D. P. 68559 vom 7. Mai 1891, Kl. 40.) Nach diesem Verfahren werden Eisen, Kupfer, Kobalt und Nickel in der Weise von einander getrennt, dass das Eisen durch Kupferoxyd oder Kupfercarbonat, das Kupfer durch Kobalt- oder Nickeloxydul oder -carbonat und das Kobalt durch Nickeloxyd ausgefällt wird.

Siemens & Halske in Berlin. Elektrolytische Gewinnung von Antimon und Arsen. (D. P. 67973 vom 29. Juni 1892, Kl. 40.) Die natürlichen oder künstlichen Sulfide des Antimons und Arsens werden in Alkalisulfhydraten unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff gelöst und nur in den Kathodenabtheilungen der Elektrolyse unterworfen. Hierbei scheiden sich Antimon bezw. Arsen an den Kathoden ab, während gleichzeitig das Sulfhydrat zu neuen Extractionen regenerirt wird. An der Anode wird ein Nebenprocess eingeleitet, welcher unter Verwendung des bei der Extraction entweichenden Schwefelwasserstoffes die Gewinnung fremder Metalle im Erze (Au, Ag, Cu, Hg, Bi, Ni, Co, Zn) ermöglicht.

Elmore's German Austro-Hungarian Metal Company Limited in London. Herstellung während der elektrolytischen Ablagerung geglätteter Ueberzüge. (D. P. 67947 vom 29. September 1892, Kl. 48.) Den Glättwerkzeugen wird mittels dieser Vorrichtung eine curvenartige Bewegung ertheilt, wodurch möglichst dichte Ueberzüge erhalten werden sollen.

E. Tweedy in Danbury (Fairfield, Connecticut, V. St. A.) Härteflüssigkeit für Stahl. (D. P. 67564 vom 8. October 1890,

Kl. 18.) Glycose wird mit dem Oxyde oder Carbonate eines Metalles der Eisengruppe in einem geheizten Gefäss gemischt, sodann etwas Schwefelsäure zugesetzt und schliesslich das Ganze mit Wasser oder Oel verdünnt.

Metallsalze. St. Ch. C. Currie in Philadelphia (Pennsylvanien, V. St. A.). Darstellung unlöslicher Metallchloride mittels Elektrolyse. (D. P. 68843 vom 5. Januar 1892, Kl. 12.) Das Chlorid entsteht unmittelbar aus dem betreffenden Metall (Quecksilber, Silber oder Blei), indem letzteres zur Anode eines elektrolytischen Bades gemacht wird, dessen Elektrolyt eine neutrale Chlormetalllösung ist. Am besten eignet sich hierzu eine Chlorzinklösung, während man als Anode eine Zinkplatte wählt. Das Säureradical bildet dann mit dem Anodenmetall die unlösliche, sich am Boden der Zelle niederschlagende Chlorverbindung, während der metallische Bestandteil des Elektrolyten auf der Kathode zur Ausscheidung gelangt.

Alkalien und alkalische Erden etc. E. Hermite und A. Dubose in Paris. Neuerung in dem durch Patent 64409 [1]) geschützten Verfahren zur Elektrolyse von Alkali- bezw. Erdalkalisalzen. (D. P. 67851 vom 26. April 1892, Kl. 75.) Aus einem Rinnen-Vertheiler fliesst durch eine Reihe von spitz auslaufenden Röhren beständig Quecksilber an der mehr oder weniger geneigten (glockenförmigen) und der positiven Elektrode gegenüber angeordneten negativen Elektrode aussen herab. Das hierdurch entstehende Gemisch von unverändertem Quecksilber und durch die Elektrolyse gebildetem Amalgam wird in einer von der negativen Elektrode selbst durch Umbiegen des unteren Randes desselben gebildeten Rinne unter einer Schicht von Schwefelkohlenstoff aufgefangen, um dasselbe von der Einwirkung des die Ektroden umgebenden Elektrolyten zu schützen bezw. eine Scheidung desselben nach dem specifischen Gewicht zu bewirken und dadurch eine getrennte Ableitung des Amalgams und des unverändert gebliebenen Quecksilbers nach einem mit Wasser oder einer Säure gefüllten Behälter (für das Amalgam) bezw. nach einem Sammelgefäss (für das unangegriffene Quecksilber) zu bewirken. Das aus dem Amalgam abgeschiedene Quecksilber gelangt ebenfalls nach dem Quecksilberbehälter. Durch eine Hebevorrichtung wird das Quecksilber von hier wieder in den Verteiler über der negativen Elektrode gebracht. Damit sich das Quecksilber in einer gleichförmigen Schicht auf der negativen Metallelektrode ausbreiten kann, ist diese in bekannter Weise amalgamirt.

A. Henneton in Lille (Frankreich). Anode für elektrolytische Zersetzungsapparate. (D. P. 68318 vom 3. Januar 1892, Kl. 75.) Die Anode besteht aus einem gegen das Bad isolirten,

[1]) Diese Berichte 25, 3 923.

fensterartigen Rahmen aus gut leitendem Material (Kupfer, Messing oder dergl.), welcher zur Zuführung des Stromes dient, und aus in diesem Rahmen befestigten Drähten aus unangreifbarem, gut leitendem Material (Platin), welche zur Bildung der eigentlichen Anodenoberfläche dienen. Das den Rahmen isolirende Mittel kann Ebonit, Guttapercha, Celluloid, Cellulose, Porcellan, Glas oder ein anderer ähnlicher Stoff sein, der auf irgend eine geeignete Weise aufgebracht wird. Mittels einer derartig zusammengesetzten Anode wird unter grösstmöglicher Ersparniss an dem unangreifbaren Metall (Platin) eine gleichmässige Vertheilung des Stromes über die wirksame Anodenoberfläche erzielt.

Kunheim & Co. in Berlin. Verfahren zur Gewinnung von kieselsäurefreier Thonerde. (D. P. 68394 vom 13. August 1892, Kl. 75). Phosphorsäure, frei oder gebunden, wird entweder zu dem die Thonerdematerialien enthaltenden Aufschliessungsgemenge oder zu kieselsäurehaltigen Aluminatlaugen in dem Verhältniss von $1^1/_2$ Aequivalent Phosphorsäure zu 1 Aequivalent vorhandener Kieselsäure zugesetzt und hierauf die übergegangene Phosphorsäure durch geeignete Fällungsmittel, so durch Aetzkalk, ausgefällt, wobei die noch gegenwärtige Kieselsäure mitgefällt wird.

F. W. Dupré in Stassfurt. Gewinnung von Kaliumsulfat oder Kalium-Natriumsulfat aus Salzlösungen. (D. P. 68572 vom 6. Juli 1892, Kl. 75.) Das Verfahren bezweckt die Gewinnung von Kaliumsulfat oder Kaliumnatriumsulfat aus Salzlösungen, welche Kaliumsulfat oder andere Kaliumverbindungen und Sulfate anderer Metalle sowie eventuell noch andere Magnesium- oder Natriumverbindungen enthalten, durch Behandlung dieser Salzlösungen mit Ammoniak. Bei der Verarbeitung einer Kainitlösung verfährt man hiernach wie folgt: In die Lösung wird soviel Ammoniak eingeleitet, als der Hälfte der in der angewendeten Menge Rohkaïnit enthaltenen Magnesiumsalze entspricht; wird hierauf das von der ausgeschiedenen Magnesia getrennte Filtrat mit Ammoniak gesättigt, so wird die noch vorhandene Menge Magnesia durch die Ammoniaksalze in Lösung gehalten und es scheidet sich der ganze Kaliumgehalt der Lösung als Kaliumsulfat oder als Kaliumnatriumsulfat, $[K_3Na(SO_4)_2]$, aus. Aus der übrig bleibenden Lösung kann durch Erhitzen mit dem beim ersten Einleiten von Ammoniak erhaltenen Niederschlag das gesammte Ammoniak wieder gewonnen werden. Regulirt man den Steinsalzgehalt des Rohkaïnits — entweder durch Decken mit wenig Wasser oder durch entsprechenden Zusatz von Magnesiumsulfat (Kieserit) —, so dass derselbe dem Magnesiumsulfatgehalt äquivalent ist, und kühlt die Lösung unter 0^0 C. ab, so scheidet sich Glaubersalz aus, und die vom Glaubersalz getrennte Lösung giebt durch Behandlung mit Ammoniak, wie oben angegeben, reines Kaliumsulfat. Bei Abwesenheit von Magnesiumsalzen, z. B. bei Verarbeitung einer Lö-

sung von Chlorkalium und Glaubersalz, fällt die erste Fällung mit Ammoniak fort.

H. J. E. Jensen und E. F. G. Busch in Hamburg. Auslaugeapparat für Kalk. (D. P. 68755 vom 30. Januar 1892, Kl. 12). Der Apparat besteht aus mehreren aufeinander gesetzten und direct in Verbindung stehenden Klärgefässen mit konischem Boden, in deren untersten sich der gelöste Kalk u. s. w. befindet. Das hier eintretende Wasser wirbelt das Auslaugegut auf, das nicht lösbare Material sinkt in den Klärgefässen dem aufsteigendem Flüssigkeitsstrom entgegen wieder herab.

Glas. R. Sh. Pease in Minneapolis (Grafschaft Hennepin, Staat Minnesota, V. St. A.). Verfahren und Apparat zur Herstellung von Glastafeln oder Scheiben. (D. P. 68317 vom 24. November 1891, Kl. 32). Die Glastafeln werden dadurch hergegestellt, dass ein tafelförmiger Taucherkolben durch eine geschmolzene Glasmasse von unten herauf hindurchgeführt wird, wobei er eine nach Bedarf mehr oder minder dicke Glasschicht mit sich nimmt, die in der höchsten Stellung des Kolbens abgelöst wird, worauf der Kolben sich niederbewegt und hierbei gleichfalls einen Glasüberzug mit sich führt, welcher in der tiefsten Stellung des Kolbens entfernt wird.

P. Stang sen. in Stolberg (Rheinland). Verfahren zur Herstellung von Brillantglas. (D. P. 68241 vom 5. Juli 1892, Kl. 32.) Eine geeignete Krystallglascomposition wird mit Silberverbindungen in festem oder gelöstem Zustande zu einem Glase verschmolzen; mit dieser Masse werden die Glasgegenstände überfangen und sodann mit reducirend wirkenden Gasen behandelt, wodurch das im Glase enthaltene Silber an der Oberfläche der Gegenstände zu metallischem Silber reducirt wird.

L. Havaux in St. Ghislain. Apparat zum Schneiden von Glasröhren oder Hohlgläsern auf elektrischem Wege. (D. P. 68740 vom 8. Oktober 1892, Kl. 32.) Eine ringförmige Scheibe aus Neusilber oder einem anderen Metall von hohem Widerstande ist zwischen zwei nicht leitenden, feuerbeständigen Ringplatten festgespannt. Dieselbe wird in verschiedenen Höhelagen gehalten und ist an eine starke elektrische Stromquelle angeschlossen, durch welche die Ringscheibe ins Glühen versetzt werden kann.

P. Jossand in Marcy par Corbigny (Nièvre, Frankreich). Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Glasperlen. (D. P. 68272 vom 10. August 1892, Kl. 32.) Eine in Drehung versetzte, in einer Hülse befestigte Glasröhe wird zunächst am unteren Ende zugeschmolzen; alsdann lässt man durch die Hülse Pressluft in die Glasröhre eintreten und auf das untere Ende derselben eine

Stichflamme einwirken, wobei die zuerst erhaltene Kugelform durch geeignete Handhabung des Gebläses in die verlangte Form übergeführt wird.

L. Lederer in München. Verfahren zur Erzeugung farbiger Zeichnungen und farbiger Schriftzüge auf Spiegeln. (D. P. 68720 vom 9. Juni 1891, Kl. 32). Die Theile der durch Aetzung oder Gravirung hervorgebrachten Zeichnung, welche bemalt werden sollen, werden mittels eines Pinsels mit den löslichen Verbindungen des Bleis, Quecksilbers, Arsens, Antimons, Zinns, Wismuths, Kupfers, Cadmiums, Goldes, Silbers, Platins, Molybdäns, Nickels, Kobalts, Mangans, Zinks oder Eisens in dünnen Schichten bestrichen und sodann der Einwirkung von gasförmigem Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium ausgesetzt. Die hierdurch entstandenen Schwefelverbindungen werden entweder direct mit dem Spiegelbelage versehen oder aber zuvor mit Blattmetall, welches auf die mit einer verdünnten Lösung von Gelatine angefeuchtete Zeichnung aufgepresst wird, bedeckt.

Thonwaaren. G. Groegor in Schweidnitz i. Schl. Verfahren zur Herstellung von Wandgetäfelplatten. (D. P. 68136 vom 21. August 1892; II. Zusatz zum Patente 56192 [1]) vom 27. Juni 1890; Kl. 80). Das im Hauptpatent 56192 und dessen Zusatz 63988 beschriebene Verfahren ist dahin abgeändert, dass behufs Musterung Abziehbilder auf die Glasplatten vor dem Auftragen der ersten Schicht angebracht werden und anstatt der zweiten Schicht nach dem Verfahren des Zusatzpatentes eine solche aus einer concentrirten Lösung von Colophonium in Terpentinöl unter Zusatz von Schlämmkreide angewendet wird. Die dritte Schicht (aus Cement und Sand) bleibt unverändert.

E. und R. Arnold in Leipzig-Plagwitz. Verfahren, lithographische Steine und Zinkplatten durch Abwaschen verwendbar zu machen. (D. P. 68218 vom 24. Mai 1892, Kl. 15.) Um die mit Fetttusche oder Ueberdruckfarbe erzeugten Zeichnungen nach dem Abdruck wieder zu beseitigen und die Steine oder Zinkplatten für Aufnahme einer anderen Zeichnung wieder verwendbar zu machen, wozu bisher das zeitraubende Abschleifen mit Sand, Wasser und Bimstein erforderlich war, wäscht man die Zeichnungen mit einer Mischung von etwa 4 Theilen pulverisirtem Kleesalz, 6 Th. Bimsteinmehl, 10 Th. pulverisirtem Alaun, 33 Th. Essigsprit, 7 Th. Chlormagnesium und 40 Th. Wasser ab; auch kann man, um die Wirkung zu beschleunigen, 4 Theile des Wassers durch Aether (Schwefeläther) ersetzen.

---

[1]) Diese Berichte 24, 3, 988 und 25, 3, 926.

J. F. Fischer und C. A. F. O. Peters in Worms a. Rh. Verfahren zur Herstellung von alkali- und säurebeständigen Flüssigkeitsfiltern. (D. P. 68409 vom 13. September 1891, Kl. 80.) Ein Gemisch von Quarzsand und Glaspulver wird in, der Gestalt der zu fertigenden Filterplatten entsprechenden, Formkästen bis zur Verflüssigung des Glases erhitzt und so lange auf dieser Temperatur erhalten, bis durch Anreicherung des Glases mit Kieselsäure (Hartglasbildung) das Erstarren des Filtermaterials erfolgt.

Grünzweig & Hartmann in Ludwigshafen a. Rhein. Verfahren zur Herstellung von Korksteinen. (D. P. 68532 vom 1. Juli 1891, Kl. 80.) Kork oder Pflanzenmark wird mit einem Bindemittel, bestehend aus einer wässerigen Emulsion von Thon mit Theer, Mineralöl, fetten Oelen oder Harzseifen, gemischt. Die Masse wird in Stücke geformt, aus welchen durch Trocknen ein Theil der Theerbestandtheile entfernt wird.

E. Websky in Tannhausen (Schlesien.) Verfahren zur Herstellung von abwaschbaren Gypsgegenständen mittels trocknender Oele. (D. P. 68586 vom 28. October 1892; Zusatz zum Patente 63667 [1]) vom 22. November 1891, Kl. 80.) Die Gypsgegenstände werden vor ihrer Tränkung mit trockenden Oelen (Leinöl, Mohnöl, Hanföl, Ricinusöl oder dergl.) gemäss Patent 63667 mit einer Härteflüssigkeit (Alaun, Borax u. s. w.) behandelt.

W. Olschewsky in Berlin. Verfahren zur Erzielung reinfarbiger Gegenstände aus Cement. (D. P. 68638 vom 8. September 1892, Kl. 80.) Um eine nachträgliche Einwirkung von Kohlensäure auf die Oberfläche der Cementkörper bezw. die damit zusammenhängende Verfärbung vollkommen auszuschliessen, wird der Cementmasse bereits vor der Verarbeitung Kohlensäure im Ueberschuss zugeführt; dies kann geschehen durch Imprägnirung des Anmachewassers mit Kohlensäure, oder durch Zusatz von löslichen doppelkohlensauren Salzen, oder durch Bearbeitung der Cementmasse in geschlossener Trommel bei Durchleitung von Kohlensäure.

O. Bierhoff in Köln a. Rh. Verfahren, biegsame oder leicht zerbrechliche Körper zu versteifen. (D. P. 68670 vom 16. August 1892, Kl. 80.) Auf die zu versteifenden Körper wird eine Wasserglas enthaltende Mörtelmasse im breiigen Zustande aufgetragen oder als siebartig durchlochte Platte mittels Wasserglases aufgekittet. Hierauf folgt eine Behandlung mit einer solchen Salzlösung, mit welcher sich Wasserglas unter Bildung von unlöslichem Silikat umzusetzen vermag.

Schulte im Hofe in Gelsenkirchen. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Sandstein. (D. P. 68744 vom

[1]) Diese Berichte 25, 3, 330.

15. November 1892; Zusatz zum Patente 63410[1]) vom 7. Januar 1892, Kl. 80.) Um ein schnelleres Abbinden der in dem Hauptpatente beschriebenen, aus Kalk, Sand und trockenem, gepulvertem Wasserglas bestehenden Masse herbeizuführen, werden von dem letzterem 25 bis 40 pCt. in gelöstem Zustande bei der Herstellung der Mischung verwendet.

Berlin, den 15. Juli 1893.

Organische Verbindungen, verschiedene. M. Freund & G. B. Frankforter in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Narceïn und Aponarceïn aus Handelsnarceïn. (D. P. 68419 vom 29. Mai 1892, Kl. 12.) Wird Handelsnarceïn mit einer conc. Alkalilösung erhitzt, so bildet sich unter Wasserabspaltung das Alkalisalz einer neuen Verbindung, Aponarceïn genannt:

$$C_{23}H_{29}NO_9 + NaOH = C_{23}H_{26}NO_8Na + 2H_2O.$$

Diese Alkalisalze nehmen beim Versetzen ihrer wässrigen Lösung mit einer Säure wieder ein Molekül Wasser auf und bilden chemisch reines Narceïn (Schmp. 163°):

$$C_{23}H_{26}NO_8Na + HCl + H_2O = NaCl + C_{23}H_{29}NO_9.$$

Benutzt man dagegen bei dieser Zerlegung der Alkalisalze des Aponarceïns eine alkoholische Lösung, so erhält man je nach der Menge der zugesetzten alkoholischen Säure das freie Aponarceïn ($C_{23}N_{27}HO_8$, Schmp. 157—158°) oder dessen Salz ($C_{23}N_{27}NO_8 . HCl$). Sämmtliche Präparate sollen als Arzneimittel Verwendung finden.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Jodosobenzoësäure. (D. P. 68574 vom 5. August 1892, Kl. 12.) Orthojodbenzoësäure wird in rauchender Salpetersäure gelöst, die Lösung dann aufgekocht und nach dem Abkühlen mit Wasser versetzt. Die ausgeschiedene Jodosobenzoësäure $C_6H_4\begin{cases}JO\\CO_2H\end{cases}$ ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein und schmilzt unter Zersetzung bei ca. 209°. Sie soll als Medicament verwendet werden.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Dihydro-*p*-äthoxyantipyrin. (D. P. 68713 vom 12. November 1892; Zusatz zum Patente 66612[2]) vom 30. Januar 1892, Kl. 12.) An Stelle des im Hauptpatent genannten Dihydromethylphenylpyrazolons wird das *p*-Aethoxymethylphenylpyrazolidon der Einwirkung methylirender Agentien, wie Jodmethyl, unterworfen. Das Dihydro-*p*-äthoxyantipyrin,

$$\begin{array}{l} CH_3 . CH . CH_2 . CO \\ CH_3 . NH \text{———} N C_6H_4OC_2H_5 \end{array}$$

[1]) Diese Berichte 25, 3, 820. [2]) Diese Berichte 26, 3, 269.

bildet, aus verd. Alkohol krystallisirt, farblose Nädelchen oder Blättchen vom Schmp. 101°. Es soll, ähnlich dem Antipyrin, zu medicinischen Zwecken Verwendung finden.

J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Darstellung von *p*-Aethoxyphenylhydrazin und *p*-Aethoxyhydracetin. (D. P. 68719 vom 15. Mai 1891, Kl. 12.) *p*-Aethoxyphenylhydrazinsulfonsaure Salze (durch Reduction der diazosulfonsauren Salze mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung erhalten) werden aus ihren Lösungen durch Mineralsalze (Kochsalz) gefällt und darauf mit alkoholischer Salzsäure gekocht. Aus dem so gewonnenen Chlorhydrat des *p*-Aethoxyphenylhydrazins gelangt man zum *p*-Aethoxyhydracetin,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5\ (1) \\ N_2H_2C_2H_3O\ (4) \end{matrix},$$

indem man entweder durch Fällen mittels Alkali, Natriumacetat u. s. w. das freie Hydrazin darstellt und dieses mit Eisessig digerirt, oder indem man direct das salzsaure Salz unter Zufügung der erforderlichen Menge Natriumacetat mit Eisessig behandelt. Das *p*-Aethoxyhydracetin bildet aus Alkohol krystallisirt farblose, bei etwa 140° schmelzende Prismen und soll als Antipyreticum Verwendung finden.

Fr. Hornig in Dresden. Verfahren zur Gewinnung der Gesammtmenge Cyan als Ferrocyan aus Destillationsgasen organischer stickstoffhaltiger Körper. (D. P. 68833 vom 11. Oktober 1890, Kl. 12.) Zur Reinigung genannter Gase unter gleichzeitiger Gewinnung ihnen beigemengter werthvoller Substanzen bedient man sich für gewöhnlich der sogen. Gasreinigungsmasse, die im Wesentlichen aus Eisenoxydhydrat besteht. Da sich jedoch hierbei das Cyan des Cyanammoniums nicht mit dem Eisen verbindet, geht es nach dem angegebenen Verfahren verloren. Auch dieser Theil des Cyans lässt sich nun gewinnen, wenn man der Gasreinigungsmasse solche Chemikalien zusetzt, die das Cyanammonium zu zerlegen vermögen, so dass das nunmehr frei werdende Cyan sich mit dem Eisen ebenfalls zu Ferrocyan verbinden kann, während das Ammoniak anderweitig gebunden wird. Hierzu eignen sich schwefelsaures Eisenoxydul oder -oxyd, freie Schwefelsäure oder Braunstein, die man im Verhältniss von 10 pCt., 6.6 pCt. bezw. 10 pCt. der Gasreinigungsmasse zusetzt.

Farben und Farbstoffe. J. Horadam in Düsseldorf-Grafenberg. Verfahren zur Herstellung von Aquarellfarben. (D. P. 68426 vom 27. August 1892, Kl. 22). Die betreffenden Aquarellfarben werden mit glykocholsäurefreier Taurocholsäure bezw. deren Salzen oder mit Taurin versetzt. Derartig behandelte Aquarellfarben geben beim Malen einen sehr gleichmässigen Farbenauftrag.

J. Perl in Berlin. Verfahren zur Herstellung einer *nicht oxydirbaren flüssigen Bronze.* (D. P. 68356 vom 17. April 1892, Kl. 22.) Eine nicht oxydirbare, flüssige Bronze wird erhalten, wenn Bronzepulver mit einer neutralen und wasserfreien Lösung von Pyroxylin in Acetessigester oder anderen geeigneten Lösungsmitteln vermischt wird.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung naphtalinhaltiger Thioninfarbstoffe. (D. P. 68141 vom 8. October 1390, Kl. 22.) Dem Methylenblau analoge Farbstoffe der Naphtalinreihe lassen sich in der Weise darstellen, dass man die Sulfobenzyläthyl-*p*-phenylendiaminthiosulfosäure mit Naphtylamin-Naphtol und deren Carbon- und Sulfosäuren zusammen nach dem Verfahren des Patentes 46805[1]) oxydirt; die zunächst entstehenden Indaminsulfosäuren werden durch Erhitzen mit Chlorzinklauge in die Thioninfarbstoffe übergeführt. Die resultirenden Farbstoffe sind infolge ihrer Eigenthümlichkeit, unlösliche Chromlacke zu geben, von besonderem technischen Werth; auch lassen sie sich leicht *in neue Sulfosäuren überführen*, welche durch ihr bedeutendes Egalisirungsvermögen und gute Lichtechtheit ausgezeichnet sind. Die Farbstoffe erzeugen auf Wolle röthlichblaue bis rein blaue Nuancen.

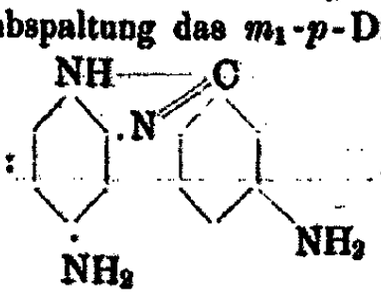
Kern & Sandoz in Basel. Verfahren zur Darstellung von Leukobasen der Triphenyl- bezw. Diphenylnaphtylmethanreihe aus Auramin. (D. P. 68144 vom 22. August 1891, Zusatz zum Patent 64270[2]) vom 27. Mai 1891, Kl. 22.) In gleicher Weise wie mit Dimethylanilin verbindet sich das Leukauramin nach dem Verfahren des Hauptpatentes mit einer ganzen Reihe anderer aromatischer Amine, wie z. B. mit Anilin, dessen Homologen und Mono- sowie Dialkylderivaten, mit α- und β-Naphtylamin, Diphenylamin und deren Substitutionsproducten. Die so dargestellten Triphenylmethanderivate liefern bei der Oxydation blaue Farbstoffe vom Charakter des Methylvioletts. Die Condensation erfolgt in mineralsaurer wässriger oder alkoholischer Lösung, sowie in Eisessig.

Dahl & Comp. in Barmen. Verfahren zur Darstellung von α_1-Amido-β_2-naphtol-α_3-sulfosäure. (D. P. 68232 vom 1. September 1891, Kl. 22.) Beim Verschmelzen der $\alpha_1\alpha_2\beta_3$-Naphtylamindisulfosäure II des Patentes 41957[3]) mit Alkali unterhalb 200° bleibt entgegen dem Verhalten der Naphthionsäure die Amidogruppe intact und man erhält eine α_1-Amido-β_3-naphtol-α_2-sulfosäure, welche in der Farbentechnik Verwendung findet. Die Säure ist in Wasser schwer löslich und scheidet sich aus alkoholischer Lösung auf Zusatz von Säure in kleinen Kryställchen aus; ihre Salzlösungen fluores-

[1]) Diese Berichte 22, 3, 214. [2]) Diese Berichte 25, 3, 927.
[3]) Diese Berichte 21, 3, 119.

ciren blauviolett. Die Diazoverbindung ist goldgelb und schwer löslich, die Combination mit R-Salz blauroth.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Disazofarbstoffen aus *m-p*-Diamidophenylbenzimidazol. (D. P. 68237 vom 13. Mai 1892, Kl. 22.) Entgegen den Angaben Hübner's (Liebigs Ann. 208, 291) erhält man beim Behandeln von Benzanilid mit einem Gemisch von starker Salpetersäure und Schwefelsäuremonohydrat ein Trinitrobenzanilid, das bei der Reduction ein sehr beständiges Triamin vom Schmp. 185° liefert. Beim Erhitzen dieser Verbindung auf höhere Temperatur entsteht unter Wasserabspaltung das m_1-*p*-Diamidophenylbenzimidazol von der Constitution:



. Diese Verbindung ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aceton; ihr Schmelzpunkt liegt über 250°. Die mineralsauren Salze sind äusserst leicht löslich in Wasser; mit Natriumnitrit erhält man eine Tetrazoverbindung, die sich mit Phenolen, Naphtolen, deren Sulfo- und Carbonsäuren zu substantiven Farbstoffen vereinigt, welche weniger säureempfindlich sind, wie die sogen. Congofarbstoffe. Man kann auch hier, ebenso wie beim Benzidin, die Amidogruppen mit den gleichen oder mit verschiedenen Componenten vereinigen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von alkylsubstituirten alkaliechten Farbstoffsulfosäuren der Triphenylmethanreihe. (D. P. 68291 vom 14. October 1891, Kl. 22.) Durch Condensation von alkylirten Diamidobenzhydrolen mit alkylirten Metanilsäurederivaten entstehen Triphenylmethanleukosulfosäuren, welche bei der Oxydation violette Farbstoffsulfosäuren liefern, welche durch ihr Egalisirungsvermögen und ihre Echtheit gegen Alkali hohe technische Bedeutung besitzen. Sie verdanken diese Eigenschaft der in Metastellung zum Amidorest befindlichen Sulfosäuregruppe im Phenylkern. Als besonders werthvoll haben sich die Dimethyl-, Diäthyl-, Methylbenzyl-, Aethylbenzyl- und Dibenzylanilin-*m*-sulfosäuren erwiesen. Die Condensation wird unter Anwendung von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure in wässriger Lösung bewerkstelligt, die Oxydation der Leukosäuren mittels Bleisuperoxyd in saurer Lösung. Die Farbstoffe färben Wolle im sauren Bade blau in der Nuance des Baumwollblau R des Handels; aus der wässrigen Lösung werden sie mit Sulfat in messinggelben Krystallen ausgefällt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von alkylsubstituirten alkaliechten Farbstoffsulfosäuren der Triphenylmethanreihe. (D. P. 68865 vom 18. Mai 1892; Zusatz zum Patente 68291 vom 14. October 1891, Kl. 22, siehe vorstehend.) Durch Condensation von Tetraalkyldiamidobenzhydrol mit Dibenzyl-*m*-sulfanilsäure entstehen Leukosulfosäuren, welche bei der Oxydation werthvolle alkaliechte, violetblaue Säurefarbstoffe liefern. Man kann die Leukoverbindungen auch vor der Oxydation weiter sulfuriren und erhält aus diesen Polysulfosäuren dann Farbstoffe, welche wahrscheinlich mit den aus Dibenzylanilintrisulfosäure dargestellten und im Hauptpatent beschriebenen identisch sind. Die Condensation mit den Hydrolen erfolgt am besten in essigsaurer Lösung beim Erwärmen auf dem Wasserbad; die Oxydation geschieht ebenfalls in essigsaurer Lösung bei etwa 30° mittels Bleisuperoxyd. Die höher sulfurirten Producte können in der Weise hergestellt werden, dass man die Leukosulfosäuren mit 20procentiger rauchender Schwefelsäure behandelt und dann oxydirt oder dass man die fertigen Farbstoffe weiter sulfurirt. Die Producte zeichnen sich durch ausserordentliche Alkaliechtheit aus.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Disazofarbstoffen aus Diamidosalicylsäure. (D. P. 68303 vom 11. Juni 1892, Kl. 22). Die Diamidosalicylsäure liefert bei der Einwirkung von 2 Aequivalenten salpetriger Säure eine beständige Tetrazoverbindung, welche sich zur Herstellung von Disazofarbstoffen verwenden lässt. Man löst die Säure in Salzsäure, versetzt unter Eiskühlung mit 2 Mol. Nitrit und lässt die klare Tetrazolösung zu der alkalischen Lösung von 2 Molekülen einer Componente einfliessen. Man erhält so unter Anwendung von Dioxynaphtalin- oder Amidonaphtolsulfosäuren dunkelblaue bis schwarze Farbstoffe, welche Wolle mit Hülfe von Chrombeizen echt anfärben.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung blauer, direct färbender Disazofarbstoffe aus Diamidodiphenoläthern. (D. P. 68344 vom 26. November 1889; VI. Zusatz zum Patent 38802 [1]) vom 19. November 1885, Kl. 22). Nach den Angaben des Hauptpatentes und dessen Zusätzen entstehen durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen der Diamidodiphenoläther auf gewisse Dioxynaphtalinsulfosäuren werthvolle blaue Disazofarbstoffe. Ebenso wichtige Producte werden erhalten, wenn man in diesem Verfahren die Dioxynaphtalinmonosulfosäure C anwendet, welche auf folgende Weise dargestellt wird: Man

[1]) Diese Berichte 20, 3, 272 und 614; 21, 3, 818 und 871; 24, 3, 614 und 25, 3, 837.

sulfurirt die $\alpha_1\alpha_3$-Naphtolmonosulfosäure durch gelindes Erwärmen mit schwach rauchender Schwefelsäure und verschmilzt die so erhaltene α-Naphtoldisulfosäure mit Alkali bei 250°. Beim Lösen der Schmelze in Salzsäure krystallisirt das saure Natronsalz der neuen Säure in seidenglänzenden Blättchen. Die mit Hülfe dieses Productes dargestellten Farbstoffe zeigen die werthvolle Eigenschaft, auch bei künstlicher Beleuchtung sehr grünblau erscheinen.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Indigoreihe. (D. P. 68372 vom 18. Januar 1891; VI. Zusatz zum Patent 54626 [1]) vom 6. Mai 1890, Kl. 22). Aus den Angaben der Patentschrift 63218 [2]) ist bekannt, dass Phenylglycocoll durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure sich in Indigosulfosäure umwandeln lässt. In ähnlicher Weise kann man vom Methyl- und Aethylphenylglycocoll ausgehend zu Indigosulfosäuren gelangen, welche die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzen, die Wolle mit grüner Nüance zu färben. Zur Ausführung des Verfahrens trägt man das Glycocoll in rauchende Schwefelsäure von 25—70 pCt. Anhydridgehalt bei 10—40° C. ein. Sobald Lösung eingetreten ist, wird in die Masse ein feuchter Luftstrom eingeblasen, bis eine Zunahme der Farbenintensität nicht mehr wahrzunehmen ist. Man giesst dann die Flüssigkeit auf Eis und fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus. Der Farbstoff löst sich leicht in Wasser, nur wenig in Alkohol; ebenso verhält sich das Product aus Aethylphenylglycocoll. Auf Wolle erzeugen beide im sauren Bade blaugrüne Nüancen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Condensation von Oxazinen mit alkylirten Amidobenzhydrolen. (D. P. 68381 vom 29. April 1892, Kl. 22). Durch Condensation der alkylirten Diamidobenzhydrole mit Farbstoffen der Oxazinreihe entstehen Verbindungen, welche neben dem Charakter eines Farbstoffs noch die Natur eines Leukokörpers besitzen und sich als solche weiter zu neuen Farbstoffen oxydiren lassen, welche intensiver als die Leukokörper färben. Man erhält so durch Einwirkung von 27 kg Tetramethyldiamidobenzhydrol auf 31 kg Neublau in 250 kg Alkohol bei 20—30° einen Farbstoff, dessen salzsaures Salz in Wasser leicht löslich ist und tannirte Baumwolle in licht- und waschechten blauen Tönen anfärbt. Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in saurer Lösung entsteht ein Product, das tannirte Baumwolle ebenfalls blau anfärbt, jedoch eine bedeutend grössere Farbkraft besitzt.

[1]) Diese Berichte 24, 3, 380 und 850; 25, 3, 488 und 833.
[2]) Diese Berichte 25, 3, 831.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäure. (D. P. 68462 vom 1. Juli 1891; V. Zusatz zum Patent 55648 [1]) vom 13. October 1889, Kl. 22). Ersetzt man in dem Verfahren des Haupt-Patents die γ-Amidonaphtolsulfosäure durch diejenige Isomere, welche entsteht, wenn man die durch zweifache Nitrirung mit darauffolgender Reduction aus der Naphtalin-β-sulfosäure dargestellte Diamidonaphtalinmonosulfosäure mit Mineralsäuren erhitzt, und welche als Amidonaphtolmonosulfosäure H bezeichnet wird, so erhält man namentlich in alkalischer Lösung werthvolle, schwarze Disazofarbstoffe. Ebenso lässt sich die obige Amidonaphtolmonosulfosäure H auch in dem Verfahren des I. Zusatz-Patentes 57857 [2]) mit Vortheil zur Darstellung gemischter Disazofarbstoffe verwenden.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung von Parafuchsin und Homologen. (D. P. 68464 vom 11. August 1891; Zusatz zum Patent 67128 [3]) vom 9. Juni 1891, Kl. 22). An Stelle von Methylschwefelsäure kann man in dem Verfahren des Hauptpatentes Methylalkohol anwenden, wenn man die Schmelze in geschlossenen Gefässen vornimmt. Die Schmelzen bleiben bei dieser Arbeitsweise dünnflüssig und liefern eine sehr hohe Ausbeute. Man erhitzt zum Beispiel 150 kg *o*-Toluidin, 300 kg Arsensäure, 8 kg Methylalkohol im Autoklaven 12 Std. auf 160°, treibt das unangegriffene Toluidin mit Wasserdampf ab, löst den Rückstand in 2000 l Wasser und fällt das entstandene Rohfuchsin mit Kochsalz.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Reinigung von Rohanthracen und Rohanthrachinon. (D. P. 68474 vom 20. März 1892, Kl. 22.) Das Verfahren gründet sich auf die Eigenschaft der flüssigen schwefligen Säure, die Begleiter des Anthracens und Anthrachinons in den technischen Rohproducten mit Leichtigkeit zu lösen, während hierbei das Anthracen bezw. das Anthrachinon selbst von kalter, schwefliger Säure nur in ganz geringer Menge aufgenommen wird. Man erhält so z. B. durch Behandeln eines Rohanthracens von 30 pCt. Reingehalt mit der vierfachen Menge schwefliger Säure ein Product von 70—80 pCt. an chemisch reinem Anthracen. Man arbeitet bei der Ausführung des Verfahrens am besten in geschlossenen Gefässen, um die bei den verschiedenen Operationen vergaste schweflige Säure mit Leichtigkeit wieder zu gewinnen.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i. H. Verfahren zur Darstellung blauer basischer Farbstoffe. (D. P. 68558 vom

---

[1]) Diese Berichte 24, 3, 490 und 815; 25, 3, 870 und 855; 26, 3, 423.
[2]) Diese Berichte 24, 3, 815. [3]) Diese Berichte 26, 3, 815.

8. März 1891; II. Zusatz zum Patente 62367[1]) vom 27. August 1890, Kl. 22.) Statt der im Hauptpatent verwendeten Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Amine lassen sich auch solche secundärer Amine bei diesem Verfahren verwenden, z. B. Nitrosomethyl- bezw. äthylanilin, Nitrosomethyl- bezw. äthyl-*o*-toluidin, *p*-Nitrosodiphenylamin und *p*-Nitrosobenzylanilin. Die nach dem Verfahren des Hauptpatentes damit hergestellten Farbstoffe lösen sich in Wasser und in Spiritus mit blauer Farbe auf, und färben tannirte Baumwolle, sowie Seide und Wolle in grünblauen Tönen.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i. H. Verfahren zur Darstellung blauer basischer Farbstoffe. (D. P. 68557 vom 25. October 1890; III. Zusatz zum Patente 62367 vom 27. August 1890; Kl. 22, siehe vorstehend.) In ähnlicher Weise, wie die Dialkyl-*m*-amidokresole, liefern auch die dialkylirten *m*-Amidophenole mit Chinonchlorimid oder Nitrosoderivaten tertiärer aromatischer Amine blaue, basische Farbstoffe. Daneben bilden sich im vorliegenden Fall blaugraue Nebenproducte, deren Menge mit der des angewendeten Nitrosokörpers zunimmt, und welche entweder durch systematisches Lösen des Reactionsproductes in Wasser, oder durch Fällung der angesäuerten wässrigen Lösung mit Natriumacetat, Soda u. dergl. abgeschieden werden können. Zur Darstellung der Farbstoffe werden die Componenten in molecularem Verhältniss in alkoholischer Lösung erwärmt und aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit nach dem Abdestilliren des Alkohols die Producte mit Kochsalz und Chlorzink gefällt.

Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin. Verfahren zur Darstellung einer Monosulfosäure des $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtols. (D. P. 68564 vom 1. November 1891, Kl. 22.) Das $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol (Patent 49448[2])) kann, am besten als Sulfat, durch Behandeln mit der dreifachen Menge Schwefelsäure von 66° B. bei Temperaturen unter 100° leicht in eine in kaltem Wasser nur sehr schwer lösliche Monosulfosäure übergeführt werden. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln; ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Mit Nitrit entsteht keine normale Diazoverbindung; mit Diazokörpern in alkalischer bezw. saurer Lösung zusammengebracht, liefert die $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtolmonosulfosäure Azofarbstoffe. Die wässrige Lösung der Säure wird durch Eisenchloridlösung blau, beim Erwärmen schmutzig-roth gefärbt, durch Bichromatlösung gelb, beim Erwärmen violetbraun, durch Chlorkalklösung braun, beim Erwärmen nicht verändert.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Tetrabromdihydro-

[1]) Diese Berichte 25, 3, 657 und 831. [2]) Diese Berichte 23, 3, 41.

m-oxybenzaldehyd. (D. P. 68583 vom 15. Oktober 1892, Kl. 22.) Beim Eintragen von 3 Mol. Brom in die wässrige Lösung von 1 Mol. *m*-Oxybenzaldehyd scheidet sich Tetrabromdihydro-*m*-oxybenzaldehyd aus. Er bildet aus Alkohol umkrystallisirt bei 118° C. schmelzende, glänzende Nadeln, die sich in Bisulfit und unter Kohlensäureentwicklung in Soda lösen. Chlorcalcium und Chlorbaryum erzeugen in der neutralen Lösung des Natronsalzes gelb gefärbte Niederschläge, aus denen Säuren den Aldehyd wieder unverändert abscheiden. Der neue Aldehyd soll zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen dienen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffes durch Condensation von β-Amidoalizarin mit Formaldehyd. (D. P. 68649 vom 23. Mai 1891; Zusatz zum Patente 62703[1]) vom 14. Januar 1891, Kl. 22.) Wird an Stelle von Acroleïn oder Acetaldehyd in dem Verfahren des Hauptpatentes Formaldehyd mit β-Amidoalizarin condensirt, so entsteht ein blauer Farbstoff, dessen mineralsaure Salze durch viel Wasser zerlegt werden. Die Condensation geschieht in alkoholischer Lösung mittels Schwefelsäure, Salzsäure oder entwässerter Oxalsäure. Der Farbstoff ist in heissem Wasser löslich.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung benzylirter Diamidodiphenylmethanbasen. (D. P. 68665 vom 23. Juli 1892, Kl. 22.) Durch längeres Erhitzen von Tetramethyl-(bezw. äthyl)-diamidodiphenylmethan mit Benzylchlorid können successive die Alkylgruppen durch den Benzylrest ersetzt werden. Als besonders werthvoll haben sich bis jetzt diejenigen Basen mit 1 und 2 Benzylgruppen erwiesen. Das Dimethyldibenzyldiamidodiphenylmethan ist ein zähes Harz, das sich in Benzol leicht löst, schwerer in Ligroïn, fast garnicht in Alkohol. Heisse Salzsäure löst die Base mit gelber Farbe. Ein ganz ähnliches Product entsteht bei Anwendung von 1 Mol. Benzylchlorid; jedoch ist diese Base etwas leichter flüssig. Die Verbindungen lassen sich leicht sulfuriren und finden zur Farbstoffdarstellung Verwendung.

Berlin, den 1. August 1893.

Farbstoffe. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung der α_1-α_3-Dioxynaphtalin-β_2-β_3-disulfosäure aus der α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure. (D. P. 68721 vom 6. September 1891, Kl. 22.) Während beim Erhitzen von α-Naphtylaminsulfosäuren mit concentrirter Alkalilauge in vielen Fällen die Sulfogruppen durch den (OH)-Rest (Hydroxylgruppe) ersetzt werden, während die Amidogruppe intact bleibt, hat sich gezeigt, dass die Reaction bei Anwendung einer verdünnten Alkalilauge

[1]) Diese Berichte 25, 3, 701.

(von nicht über 10 pCt.) in der Weise verläuft, dass die Sulfogruppen nicht verändert werden, während die Amidogruppe als Ammoniak abgespalten und durch Hydroxyl ersetzt wird. Man erhält so durch Erhitzen von α_1-α_3-amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosaurem Natron mit der 10fachen Menge einer 5procentigen Natronlauge die, als Chromotropsäure bekannte, α_1-α_4-Dioxynaphtalin-β_2-β_3-disulfosäure. Dieselbe Umwandlung erleiden die Metall- bezw. Alkalisalze der oben genannten Amidonaphtoldisulfosäure beim Erhitzen mit Wasser allein auf 280°.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung neuer Alizarinfarbstoffe. (D. P. 68775 vom 27. November 1890; IV. Zusatz zum Patente 64418 [1]) vom 5. Oktober 1890, Kl. 22.) Ersetzt man in dem Verfahren des Hauptpatentes das dort angewendete Alizarinbordeaux durch das Dichloranthracen vom Schmp. 209° oder durch das Dibromanthracen vom Schmp. 221°, so gelangt man zu Anthrachinonabkömmlingen, welche ganz ähnliche Eigenschaften wie das Hexaoxyanthrachinon des Hauptpatentes besitzen. Auch hier entstehen zunächst Schwefelsäureäther, die beim Erhitzen mit Säuren verseift werden. Die Producte färben mit Thonerde gebeizte Wolle rothviolet, chromgebeizte Wolle violetblau.

Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines schwarzvioletten basischen Farbstoffs aus *p*-Phenylendiamin und Chinondichlordiimid. (D. P. 68875 vom 25. August 1892, Kl. 22.) Beim Erwärmen von *p*-Phenylendiamin und Chinondichlordiimid in alkoholischer Lösung auf 60—80° entsteht ein basischer, schwarzvioletter Farbstoff, der sich beim Erkalten der Flüssigkeit in Form des Chlorhydrats krystallinisch abscheidet. Dieses salzsaure Salz lösst sich leicht in Wasser mit blauvioletter Farbe; aus der wässrigen Lösung fällen Ammoniak, Natronlauge oder Soda die Farbbase als braunen Niederschlag; Eisenchlorid färbt die Lösung braun, Bichromat erzeugt in derselben einen schwarzen, Chlorkalk einen braunen Niederschlag. Beim Erwärmen mit Zinkstaub wird die Lösung des Farbstoffs entfärbt. Der Farbstoff erzeugt auf tannirter Baumwolle schwarzviolette Nüancen, welche durch grosse Lichtechtheit ausgezeichnet sind.

Appretiren, Färben. Fr. Reddaway in Manchester. Verfahren zur Herstellung wasserdichter gewebter Stoffe. (D. P. 67962 vom 30. März 1892, Kl. 8.) Um zu verhindern, dass beim Wasserdichtmachen durch einen Firniss, z. B. eine Lösung von Kautschuk in Leinöl, das Gewebe in Folge des Erhärtens der Dichtungsmasse steif und brüchig wird, tränkt man die eventuell vorher

[1]) Diese Berichte 25, 3, 886; 26, 3, 117 und 118.

bedruckten Stoffe zunächst mit Petroleumrückständen mit oder ohne Zusatz von Erdwachs oder anderen wachsartigen Substanzen. Die Lösung von Kautschuk in Leinöl, welche zweckmässig mit Lavendelöl versetzt wird, lässt die Muster und Farben des Stoffes klar durchscheinen; zum Nünciren und Abdämpfen der Muster kann man ihr lösliche Farbstoffe zusetzen.

S. Salomon in Memel. Herstellung imprägnirter Kleidungsstücke, welche das Schwimmen erleichtern. (D. P. 68194 vom 10. September 1892, Kl. 8.) Um Kleidungsstücke so voluminös und undurchdringlich für kaltes Wasser zu machen, dass sie einen Menschen längere Zeit über Wasser halten, tränkt man sie mit einer heissen, wässrigen Lösung bezw. Emulsion von Talg, Leim und Alaun und trocknet sie darauf.

A. Wilbaux in St. Gilles bei Brüssel. Oel- oder Wachstuch mit Einlage aus vegetabilischem Pergament. (D. P. 68095 vom 7. April 1892, Kl. 8.) Der zur Herstellung dieses Oel- oder Wachstuchs zu verwendende, verwebte oder verfilzte, vegetabilische Faserstoff wird vor dem Auftragen der Deckschicht pergamentirt. Reine Baumwollfaser wird zu einem Papier oder Tuch verarbeitet, durch Schwefelsäure in üblicher Weise pergamentirt, mit Oelfarbe angestrichen und lackirt oder bedruckt. Das neue Wachstuch dient als wasserdichte Unterlage oder Decke, Lackleder, Tapete für feuchte Wände u. dergl.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Erzeugung von braunen, violetten und schwarzen Farbstoffen auf der Faser. (D. P. 68171 vom 6. September 1890, Kl. 8.) Die Faser, welche mit Naphtylenviolet (oder den entsprechenden Verbindungen aus Benzidin- und Tolidindisulfosäure, Benzidinmonosulfosäure und Benzidinsulfondisulfosäure) vorgefärbt ist, wird in schwach saurem Bade mit salpetrigsauren Salzen, wobei die rothviolette Färbung sofort durch Blau in catechuähnliches Braun übergeht, welches fest an der Faser haftet, und darauf mit heissen alkalischen oder sauren Bädern behandelt, wodurch ein echtes Catechubraun und bei Zusatz von Chromat, Alaun oder Zink-, Kupfer-, Eisen-, Nickel- oder Kobalt-Salzen gelbbraune bis rothbraune Nüancen erhalten werden. Oder die vorgefärbte Faser wird mit wässrigen oder alkoholischen Lösungen von Aminen, Diaminen, Phenolen, deren Substitutionsproducten, Sulfo- und Carbonsäuren unter Zusatz von ätzendem oder kohlensaurem Alkali oder essigsaurem Natron (je nach der Natur der angewendeten Substanz) behandelt, und es werden so Färbungen, welche denjenigen Färbungen, welche durch Auffärben der entsprechenden Farbstoffe des Patents 62075 [1]) entstehen, sehr ähnlich

[1]) Diese Berichte 25, 3, 531.

sind, und sich vor ihnen meist durch noch grössere Echtheit auszeichnen. Die Patentschrift zählt eine grosse Anzahl für das Verfahren geeigneter organischer Verbindungen nebst den erzielten Farbtönen auf.

F. W. Schmidt in München. Verfahren zum Färben mit Reductionsproducten der Molybdänsphosphorsäure. (D. P. 68417 vom 29. April 1892, Kl. 8.) Das Verfahren liefert blaue Farbentöne. Der zu färbende Stoff wird mit einer wässrigen Lösung von molybdänsaurem Ammonium gekocht, und nach dem Auswringen durch ein heisses Bad von Ferrosulfat- oder Natriumthiosulfatlösung hindurchgezogen. Auf dem nun braun gewordenen Stoff wird die Blaufärbung selbst durch Kochen mit wässriger Phosphorsäure hervorgerufen, wobei sich in der Gewebefaser Molybdänphosphat bildet. Je nach der Art des Ausfärbens variiren die Farbentöne von marine- bis tief indigoblau.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Faser. (D. P. 68529 vom 18. Dezember 1891, Kl. 8.) Gewisse beizenfärbende Azofarbstoffe, welche noch eine freie Amidogruppe enthalten und daher weiter diazotirbar sind, lassen sich, wenn sie in gewöhnlicher Weise auf Stoffen durch Druck mit Metallsalzen in Form von Metalllacken fixirt worden sind, durch Behandeln mit salpetriger Säure (schwach sauren Nitritlösungen) ohne Zersetzung des Metalllackes in Diazoverbindungen überführen, welche mit Phenolen oder Aminen (in alkalischen oder essigsauren Bädern) zu Farbstoffen der verschiedensten Nüancen combinirt werden können. Besonders lassen sich so werthvolle rothe, braune, violette, blaue und grüne bis schwarze Disazofarbstoffe erzeugen. Um z. B. ein waschechtes Bordeauxroth herzustellen, wird der Stoff mit einer Druckpaste aus *p*-Amidobenzolazosalicylsäure, essigsaurem Chrom und sogen. essigsaurer Stärketraganthverdickung bedruckt, gedämpft, gekreidet, gemälzt, geseift, gewaschen und dann in eine stark verdünnte angesäuerte Lösung von Natriumnitrit gebracht, wobei die ursprünglich gelbe Farbe infolge der Diazotirung sich in Braun umwandelt. Den gewaschenen Stoff behandelt man dann mit einer mit wenig Soda versetzten Lösung von β-Naphtolnatrium, wobei die braune Farbe der Diazoverbindung alsbald in die bordeauxrothe des Disazofarbstoffs übergeht. Aehnliche Nüancen erhält man aus *o*- und *m*-Kresotinsäure oder 1, 3, 5-Dioxybenzoësäure und mehr braune Färbungen aus Naphtolcarbonsäuren. Ferner erhält man in ähnlicher Weise z. B. ein waschechtes Blauschwarz aus *m*-Amidobenzoësäureazo-α-naphtylamin in Combination mit Aethyl-β-naphtylamin oder dergl. Körpern, ebenso z. B. ein waschechtes Blaugrün aus Amidosalicylsäure-azo-α amido-β-naphtoläther in Combination mit β-Naphtol.

Gespinnstfasern, Papier, etc. R. Baur in Stuttgart. Röst-, Reinigungs- und Entsäuerungs-Verfahren für Textilfasern (Flachs, Hanf, Nessel, Chinagras u. s. w.). (D. P. 68807 vom 12. November 1892, Kl. 29.) Die mit verdünnter Schwefelsäure ausgeführte Zersetzung des Pflanzenleims und die hierauf folgende Entfernung der Säure aus der Faser werden je in einem evacuirten Kessel unter 100° C. vorgenommen. Hierdurch wird es möglich, den ganzen Process nicht nur sehr rasch, sondern auch gefahrlos für die Haltbarkeit der Faser vor sich gehen zu lassen, weil die Temperatur immer erheblich unter 100° C. bleibt.

C. Markert in Metz. Herstellung von imitirten Piassavafasern für die Besen- und Bürstenfabrication. (D. P. 68384 vom 24. Mai 1892, Kl. 38.) Holzstäbchen von etwa 1 bis 2 mm Dicke werden mit einer Lösung von Salmiakgeist und Galle ausgekocht, um sie zur Aufnahme von Farbstoffen empfänglicher zu machen, getrocknet, in einem Farbentone wie Piassavafaser gefärbt, dann, um die Elastizität, Zähigkeit und Haltbarkeit der Faser zu erhöhen, mit einer Mischung aus Oel und Schmierseife behandelt, von neuem getrocknet und zum Schluss mit heissem Leinöl getränkt. Die imitirten Piassavafassern dienen besonders zur Fabrication von Strassenbesen.

C. Endruweit in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Gold- und Silberpapier. (D. P. 68561 vom 16 Juni 1891; Zusatz zum Patente 43351[1]) vom 25. September 1887, Kl. 55.) Das Verfahren des Hauptpatents ist in der Weise abgeändert worden, dass die Isolirung der die Metallschicht aufnehmenden Kathodenplatte mittels einer Sulfidschicht erfolgt, welche durch Benetzen der Kathodenplatte mit einer 1 pCt. Spiritus enthaltenden Lösung von Alkalipolysulfid oder Alkalisulfhydrat erhalten wird. Zur Erleichterung der Verbindung des auf der Kathodenplatte erhaltenen Metallniederschlages mit dem Papierbogen wird die Kathodenplatte mit dem Kupfer- bezw. Nickelniederschlag unter Einwirkung des elektrischen Stromes kurze Zeit in eine Zinkvitriollösung gebracht und der Niederschlag direct mit einer Lösung von Ammoniumsulfhydrat, Mercaptan, Allylsulfid behandelt, oder es werden die genannten Mittel dem zu verwendenden Klebstoff beigemengt.

Fette u. Oele. A. Lommatzsch, geb. Herold in Bösdorf bei Eytbra. Entfettungsapparat. (D. P. 68124 vom 15. Januar 1892; Zusatz zum Patente 59563[2]) vom 24. März 1891, Kl. 23.) Der im Hauptpatent beschriebene Centrifugal-Entfettungsapparat mit vertikaler Drehachse ist jetzt in einen Apparat mit wagerechter Achse umge-

[1]) Diese Berichte 21, 3, 463. [2]) Diese Berichte 25, 3, 255.

wandelt und die Einsatzkästen, welche das durch Benzin oder Schwefelkohlenstoff zu entfettende Material aufnehmen, sind dementsprechend seitlich herausnehmbar.

Lever Brothers in Port Sunlight bei Birkenhead (England). Apparat zum Extrahiren von Oel und Fett aus Saatgut. (D. P. 68175 vom 9. Juni 1891, Kl. 23.) Der Apparat dient zur Gewinnung des Oels aus Leinsamen und anderen ölhaltigen Stoffen mit Hülfe von Lösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform u. dergl. Die Extraction des Oels und andererseits die Trennung des Lösungsmittels von den Rückständen werden in zwei gesonderten Apparattheilen vorgenommen. Zur Entölung des Saatgutes dient eine Reihe hoher schmaler Extractorgefässe für systematische Extraction, welche oben und unten durch Schieber verschliessbare Oeffnungen zum Ein- und Auslassen des Saatgutes besitzen und unten in ein gemeinsames weites Ableitungsrohr zum Transport des extrahirten Saatgutes in den einen von zwei Behältern münden, in welchem das an dem Saatgut haften gebliebene Lösungsmittel abgetrieben wird. Diese Abscheidevorrichtung ist eine mit Dampfheizung im Boden und einem Rührwerk mit gefingerten Armen (ähnlich einem Rührwerk zum Aufhacken der Biertreber in Brauereiapparaten) versehene Destillirblase. In derselben wird das Lösungsmittel unter kräftigem Umrühren, Luftverdünnung und Erhitzung ausgetrieben. Zum Abdestilliren des Lösungsmittels von der aus der Extractionsbatterie kommenden Oellösung dienen mit Dampf geheizte kugelförmige Vacuumapparate mit einem hohlen Rührwerk, durch welches man comprimirte Luft oder Dampf einleiten kann.

Brenn- und Leuchtstoffe. J. Bartlett in Brixton (Grafsch. Surrey, V. St. A.). Feueranzünder. (D. P. 68257 vom 19. December 1891, Kl. 10.) Der Feueranzünder besteht aus einem aus leicht entzündlichen Stoffen hergestellten und mit schwerer brennbaren Stoffen gefüllten Mantel, dessen Boden domartig ausgehöhlt ist und den Zündschwamm trägt.

G. Hüttemann in Wiklitz bei Karbitz (Böhmen) und G. Spiecher in Bonn. Herstellung von Brikets mittels Harzpech. (D. P. 68284 vom 25. September 1892, Kl. 10.) Zur Herstellung von Brikets aus Steinkohlen-, Braunkohlen- und Koksgrus dient als Bindemittel Harzpech. Dasselbe wird durch Abdestilliren oder Sieden der aus den Coniferen gewonnenen Harze als Rückstand erhalten, mit dem Gruse eventuell unter Erwärmung gemischt und zu Brikets gepresst.

H. Stiemer in Stuttgart, C. Unger in Aschersleben und M. Ziegler in Nachterstedt. Generator zur Gewinnung der Heizgase aus Kohle u. dergl. (D. P. 68339 vom 14. September

1892, Kl. 26.) Der Generator besteht aus einem Heizschacht mit einem im Inneren eingesetzten, haubenförmigen Körper, um den herum das Material in den darunter befindlichen Verbrennungsraum fällt. Die bei der Verbrennung entstehenden Gase sammeln sich in der vorgenannten, über dem Verbrennungsraum angeordneten Haube, aus der sie durch einen den Heizschacht umgebenden Zug, der mit dem Innern der Haube in Verbindung steht, abgeleitet bezw. abgesaugt werden. Hierbei erwärmen die Gase das um die Haube herum in den Verbrennungsraum sich bewegende Brennmaterial. Es gelangt auf diese Weise in den eigentlichen Verbrennungsraum nur vorgewärmtes bezw. vorgetrocknetes und vordestillirtes Material.

W. C. Wallner in Bonn und H. Pazolt in Remagen a. Rh. Zusatz von Schwefelkies zu Brennmaterialien behufs Verminderung des Rauches. (D. P. 68770 vom 21. August 1892, Kl. 10.) Die pulverisirten oder granulirten Brennstoffe werden mit Schwefelkies, Dolomit, Magnesit, Marmor, Mergel u. dergl. gehörig gemischt, mit ca. 2 pCt. Dextrin oder Zucker als Bindemittel versetzt und zu Brikets gepresst.

Nahrungs- und Genussmittel. G. Ochs in Bonny (Frankreich). Apparat zum Sättigen von Flüssigkeiten mit Gasen. (D. P. 68239 vom 29. Mai 1892, Kl. 53.) Der Apparat ist zum Sättigen von Flüssigkeiten, wie z. B. Wasser, Bier oder dergl. mit Gasen (Kohlensäure) bestimmt, und zwar erfolgt dies durch Zerstäuben der Flüssigkeit in einem mit dem betreffenden Gase (Kohlensäure) unter Druck gefüllten Kessel.

E. Goll in Offenbach a. M. Gefäss zum Pökeln von Fleisch. (D. P. 68321 vom 22. Mai 1892, Kl. 53.) Um bei mit Pressluft arbeitenden Pökelvorrichtungen zu verhindern, dass die Wandungen des Pökelbehälters durch die Salzlake oder die auftretenden Säuren angegriffen werde, werden die Wandungen des Gefässes mit Vorsprüngen oder Rippen aus säurebeständigem Material versehen.

H. Salzer in Baltimore (V. St. A.) Conserviren von Fleisch. (D. P. 68605 vom 28. Juni 1892, Kl. 53.) Das zum Conserviren bestimmte Fleisch wird gedämpft, und wenn es vollständig erkaltet ist, längere Zeit hindurch gepresst. Das geformte Fleisch wird alsdann in einen fettgetränkten Gypsumschlag eingehüllt. Um die Verpackung in Metall zu ermöglichen, ohne letzteres in Berührung mit dem Fett zu bringen, wird die erste mit Fett getränkte Gypshülle mit einem zweiten Gypsumschlag versehen.

A. Bernstein in Hamburg. Verfahren, frische Milch während des Versandes gegen das Gerinnen zu schützen. (D. P. 68458 vom 23. Oktober 1892, Kl. 53.) Um frische Milch

während des Transports gegen das Gerinnen zu schützen, wird sie während der Dauer des Versandes in nicht luftdicht verschlossenen Behältern auf einer die Bildung von Milchsäure verhindernden, bei etwa 65° C. liegenden Temperatur erhalten.

Gährungsgewerbe. J. Dick in Köln a. Rh. Destillirapparat mit Helmkühlung. (D. P. 68416 vom 28. April 1892, Kl. 6.) In dem Destillirapparat ist ein am oberen Ende mit einem Schlitz und einer diesen mehr oder weniger bedeckenden Muffe versehenes Standrohr angebracht, welches aus dem Kühlraum des Helmes (Alembic), durch diesen hindurch, in die eigentliche Destillirblase führt und dazu dient, den Zufluss der zugleich als Kühlmittel des Helmes benutzten, zu destillirenden Flüssigkeit zum Destillirgefäss in bestimmter Menge zu bewirken. Auch wird das zu tiefe Sinken des Flüssigkeitsspiegels im Destillirgefäss durch Ausströmen von Dampf aus diesem Rohre angezeigt.

J. Geyer in Löbau (Westpreussen). Durch sein Kühlwasser umsteuerbarer Kühler. (D. P. 68580 vom 27. September 1892; Zusatz zum Patente 46406[1]) vom 16. August 1888.) Der Kühler des Hauptpatents wird in einzelnen Theilen vereinfacht.

R. Geduld in Paris. Verfahren zur Säuerung von Hefenmaische. (D. P. 68702 vom 21. Juli 1892, Kl. 6.) Durch Einwirkung von Alkalien auf die in der Maische enthaltenen Zuckerarten bei einer dem Siedepunkt der Maische naheliegenden Temperatur werden organisch-saure Alkalisalze gebildet, worauf die Gesammtmenge der in der Maische enthaltenen organischen Säuren durch Zusatz von Mineralsäure freigemacht wird.

H. Palm in Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Malzextractbier. (D. P. 68579 vom 15. September 1892, Kl. 6.) Bis fast auf den Gefrierpunkt abgekühlte und filtrirte Malzwürze wird fertigem und sehr kalt gelagertem Biere in einer Menge von 10 bis 20 pCt. zugesetzt und die Mischung pasteurisirt, wobei ein grosser Theil des Malzextractes in unvergohrenem Zustande bleibt, und daher das Verhältniss des Gehaltes an Malzextract zu dem Alkohol ein grosses ist.

J. Mosler, M. Schäffer und A. Sachs in Rixdorf bei Berlin. Verfahren zur Herstellung von Zuckercouleur aus Brauerei- und Brennereiabgängen. (D. P. 68379 vom 8. April 1892, Kl. 6.) Das Verfahren besteht darin, dass man Glattwasser, d. i. den flüssigen Antheil von Kühl- oder Fassgeläger oder von Schlempe, nach vorheriger Filtration und Eindampfung caramelisirt, darauf die hierdurch gewonnene Masse nach der Verdünnung mit

[1]) Diese Berichte 22, 3, 282.

Wasser unter Zusatz von Soda und Kalkmilch kocht, eventuell filtrirt, und schliesslich unter Zusatz von Glycerin und Abschäumen so lange weiter kocht, bis die gewünschte Farbe und Dickflüssigkeit der Couleur erreicht ist.

C. Albert in Worms a. Rh. Verfahren bei der Verwendung von Caramelmalz zur Bierbereitung. (D. P. 68836 vom 10. Februar 1892, Kl. 6.) Der fertigen Bierwürze oder dem Biere wird ein wässriger Auszug aus Caramelmalz zugesetzt, um den Bier die Vollwürdigkeit der sogenannten echten bairischen Biere zu verleihen. Es beruht dies auf einem Gehalt des Caramelmalzes (Farbmalzes) an Isomaltose.

Berlin, den 15. August.

Allgemeine Verfahren. C. Heckmann in Berlin. Verfahren zum Auslaugen im Vacuum mittels Gase entwickelnder Auslaugemittel. (D. P. 68980 vom 13. November 1891, Kl. 12.) Um poröse Körper mittels Flüssigkeiten vollständig auslaugen zu können, wozu ein Eindringen derselben in die mit Luft gefüllten Poren nöthig ist, pumpt man für gewöhnlich die Luft aus dem Auslaugekessel. Hierdurch lässt sich jedoch der gewünschte Zweck nicht erreichen, sobald die anzuwendende Flüssigkeit im Vacuum Gase entwickelt, da in diesem Falle die betreffenden Gase die vorher vorhanden gewesene Luft ersetzen und somit, gleich dieser, das Eindringen der Flüssigkeit in die gaserfüllten Poren unmöglich machen. Man verfährt daher folgendermaassen. Das Gefäss mit dem auszulaugenden Material wird evacuirt. Dann lässt man vollständig entlüfteten Wasserdampf hinzutreten, wodurch der gewöhnliche Atmosphärendruck wieder hergestellt werden kann, sodass die von der Löseflüssigkeit absorbirten Gase beim Eintritt in den Auslaugeapparat nicht entweichen können. Gleichzeitig füllen sich die Poren des auszulaugenden Körpers mit Wasserdampf an, der bei sinkender Temperatur sich vollständig condensirt, sodass hierdurch die Poren luft- und gasfrei bleiben, sich dagegen mit Wasser neben dem angewandten Lösemittel füllen.

C. Heckmann in Berlin. Auslaugeverfahren. (D. P. 68998 vom 15. Juli 1892, Kl. 12.) Um poröse Körper, wie Früchte, Farbhölzer, Knochen etc. auszulaugen, ist es bekanntlich vortheilhaft, die Luft aus den Poren derselben durch Evacuiren des betreffenden Gefässes zu entfernen. Dies gelingt aber nur dann vollständig, wenn man folgendermaassen verfährt. Das mit den zu extrahirenden Stoffen beschickte Gefäss wird evacuirt, worauf man gespannten Dampf eintreten lässt, welche Operation man einige Male wiederholt. Der zugelassene Dampf mischt sich dann mit der in den Poren zurückgelassenen Luft und spült diese bei darauf folgendem Evacuiren ge-

wissermaassen heraus. In gleicher Weise verfährt man, nachdem die Auslaugeflüssigkeit zu den betreffenden Materialien getreten ist. Durch die hierbei periodisch gebildeten Dampfblasen tritt abwechselnd concentrirte Flüssigkeit aus dem betreffenden Stoff, um sich mit der dünneren Aussenflüssigkeit zu vermischen und nach erfolgter Verdünnung wieder in die Poren des Stoffes einzudringen.

Sauerstoff. H. Brier in Crosshill (Schottland). Apparat zur Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff aus atmosphärischer Luft. (D. P. 68753 vom 14. October 1891, Kl. 12.) Die mit Baryumoxyd beschickten Retorten enthalten ersteres während der Operation im Zustande der Superoxydation oder der Desoxydation. Im Augenblick des Ueberganges aus dem einen Zustand in den anderen müssen behufs Erlangung möglichst reinen Sauerstoffes das Baryumsuperoxyd und die Retorten mit ihren Röhren u. s. w. so viel wie möglich von Stickstoff befreit werden; die Hähne sind deswegen in der Weise angeordnet, dass während der Uebergangszeit zwischen dem Füllen und Entladen eines Ofens die unter Druck befindlichen Gase aus dem Ofen, welcher aufhört, geladen zu sein, ganz oder theilweise in den Ofen abgegeben werden, welcher im Uebergang vom entleerten Zustande zum geladenen befindlich ist. Zu dem Zweck ist in einem Hahn, der in den, zwei der Retorten verbindenden und zur Einpressung oder Absaugung dienenden Rohrkranz eingeschaltet ist, ein Nebenkanal angeordnet. Dieser gestattet eine Verbindung beider Rohrtheile und somit einen Druckausgleich zwischen den Retorten in der Zeit zwischen Ladung und Entladung.

Metalle. Aluminiumindustrie-Actiengesellschaft in Neuhausen (Schweiz). Darstellung von Aluminium durch elektrolytische Reduction von Aluminiumsulfid. (D. P. 68909 vom 18. November 1890, Kl. 40.) Aluminiumsulfid wird in geschmolzenem Zustande der Einwirkung eines geeigneten elektrischen Stromes ausgesetzt, wobei an der Kathode Aluminium, an der Anode Schwefeldämpfe, die weiter verwerthet werden können, ausgeschieden werden.

E. Nolte in Dortmund und Fr. Bennighoven in Iserlohn. Muffelofen für die Darstellung von Zink, sowie für andere hüttenmännische Operationen. (D. E. 68914 vom 8. October 1891, Kl. 40.) Um eine gleichmässige Beheizung der Muffeln zu erreichen, ist der Generatorraum mit einem Gewölbe überdeckt, welches an jeder Seite eine Anzahl von schmalen Brenneröffnungen besitzt, in welche durch eine gleiche Zahl von Kanälen aus den Luftkammern frische Verbrennungsluft tritt.

Salpetersäure, Chlor und Alkalien. F. M. Lyte und O. J. Steinhart in London. Verfahren zur Darstellung von

Chlor. (D. P. 68718 vom 28. Februar 1891, Kl. 75.) Das in einem Kreisprocess bestehende Verfahren dient zur Gewinnung von Chlor aus den Chlorcalcium-Abwässern der Ammoniaksodafabrication. Nahezu sämmtliches Chlor des Calciumchlorids soll nach vorübergehender Bindung an Magnesia als solches gewonnen werden, während diese Menge Magnesia beständig zur Aufnahme einer neuen Menge Chlor aus dem Chlorcalcium wieder verwendet wird. Der Kreisprocess ist folgender: Das Chlorcalcium wird mittels Magnesia und Kohlensäure entkalkt ($CaCl_2 + MgO + CO_2 = CaCO_3 + MgCl_2$) und das gewonnene Magnesiumchlorid nach Zusatz einer geeigneten Menge Calciumchlorid (von dem nächsten Processe herrührend), welches mit dem Magnesiumchlorid ein die Umsetzung förderndes Doppelsalz bildet, zur Erzeugung von Chlor mit Mangansuperoxyd erhitzt. Der in dem Chlorentwickler verbleibende Rückstand, welcher im Wesentlichen aus Magnesia, Mangan- und Calciumchlorid besteht, wird hierauf mit Wasser gekocht, wodurch 80 bis 90 pCt. Manganchlorid unter theilweiser Umsetzung der Magnesia in Magnesiumchlorid als Manganhydroxyd aus der Lösung gefällt werden: $2Mg(OH)_2 + MnCl_2 + (xCaCl_2) = MgO + MnO + MgCl_2 + (xCaCl_2) + 2H_2O$. Die erhaltene Lösung von Magnesium- und Calciumchlorid kehrt in den Chlorentwickler zurück und dient nach Zusatz von regenerirtem Braunstein und einer neuen Menge von Magnesiumchlorid wieder zur Chlorentwicklung, während von dem abgeschiedenen Gemenge von Magnesia und Manganoxyd ersteres wieder an eine neue Menge Chlor (aus einer neuen Menge Chlorcalciumlauge) gebunden und letzteres zu Braunstein regenerirt wird.

A. R. Pechiney & Co. in Salindres (Dep. Gard, Frankreich). Apparat zur Darstellung eines innigen Gemenges von Salzsäuregas und Luft für den Deaconprocess und ähnliche Processe. (D. P. 69081 vom 28. Januar 1892, Kl. 75.) Ehe das Gemisch von Salzsäure und Schwefelsäure zu dem zur Darstellung des Gas- und Luftgemisches dienenden Gloverthurm gelangt, müssen diese Säuren zwecks inniger Vermischung einen Thurm passiren, der durch eine senkrechte Scheidewand in zwei ungleich grosse Abtheilungen getheilt ist, von denen die schmalere mehrere versetzt über einander liegende Schalen trägt und mit der grösseren oben und unten communicirt. Die durch zwei getrennte Röhren in die kleinere Abtheilung oben eintretenden Säuren fliessen über die einzelnen Schalen hinweg und durch die untere Verbindungsöffnung nach der zweiten Abtheilung, um hier in die Höhe zu steigen und mit den bereits gebildeten, oben über die Scheidewand hinwegströmenden Salzsäuregase in den Gloverthurm zu gelangen.

A. Vogt in London und C. J. C. Wichmann in Hamburg. Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure und Alkali-

carbonat aus Alkalinitrat. (D. P. 69059 vom 17. Januar 1892, Kl. 75.) Das Verfahren besteht darin, dass man auf ein Gemisch von Alkalinitrat mit einem indifferenten Stoff (einer alkalischen Erde oder dem Carbonat derselben oder mit einem Eisen- oder Manganoxyd) einen Strom von Kohlensäure und Wasserdampf bei einer der Zersetzungstemperatur des Alkalinitrats nahe kommenden Temperatur einwirken lässt.

H. Blackman in New York. Verfahren und Apparat zur Elektrolyse unter gleichzeitiger Centrifugirung des Elektrolyten. (D. P. 69087 vom 25. October 1892, Kl. 75.) Das namentlich für die Zersetzung von Chloralkalien bestimmte Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt während der Elektrolyse centrifugirt wird, um die Zersetzungsproducte nach ihrem specifischen Gewicht zu trennen und getrennt ableiten zu können. Die konisch gestaltete und vorzugsweise aus Schmiedeisen oder Stahl gefertigte, als elektrolytische Zelle dienende Centrifuge, deren innere Wandung am Boden isolirt ist, sitzt auf einer Welle der die erforderliche Elektrizität liefernden Dynamomaschine und ist mit dem negativen Pol der letzteren leitend verbunden, sodass also der obere Theil der Gefässwandung als Kathode dient. Die um die Mitte des Gefässes angeordnete und aus Retortenkokle bestehende Anode hat zweckmässig die Form radial angeordneter Platten, welche in geeigneter Weise befestigt sind und mit dem positiven Pol der Dynamomaschine in leitender Verbindung stehen. Zwischen der Anode und Kathode ist eine Theilwand von kegelförmiger Gestalt angeordnet, welche tiefer als die Kathodenfläche herabreicht und auf diese Weise eine getrennte Ableitung der sich entwickelnden Gase (Wasserstoff und Chlor) bewirkt. Der Elektrolyt wird beständig zugeführt, während die gebildete Lauge durch eine regulirbare Oeffnung abgeschleudert wird. Bei einer weiteren Ausführungsform des Apparates ist die Anode in Form einer Platte in der Nähe des Bodens angeordnet, während die Kathode durch eine in der Nähe der Decke vorgesehene Eisenplatte gebildet wird. Unter entsprechenden Abänderungen kann die Centrifuge auch mit wagerecht liegender Achse angeordnet werden.

Thonerde. J. Morris in Glasgow (Schottland). Verfahren zur Herstellung von krystallinischer Thonerde. (D. P. 69030 vom 8. September 1892, Kl. 12.) Um Thonerde in durchsichtigen oder durchscheinenden Krystallen herzustellen, mischt man sie innig mit Kohle (Holzkohle und Kienruss) und glüht die aus dem Gemisch geformten Ziegeln oder Kugeln in Retorten, während Kohlensäure durchgeleitet wird. Hierbei verbrennt der Kohlenstoff unter Reduction der Kohlensäure zu Kohlenoxyd und die Thonerde nimmt Krystallform an. Je nach Grösse und Beschaffenheit der entstan-

denen Krystalle werden diese als Edelsteine zum Schleifen, Poliren oder zu anderen Zwecken benutzt.

Glas und Thonwaaren. P. Sievert in Döhlen bei Dresden. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung gläserner Röhren. (D. P. 68601 vom 18. Juni 1892, Kl. 32.) Es wird zunächst in bekannter Weise eine Glastafel auf einer Platte ausgewalzt und sodann auf die noch heisse und plastische Glastafel eine Walze gebracht, deren Durchmesser der lichten Weite des herzustellenden Rohres genau entspricht. Die Längsseiten der Glastafel werden mittels geeigneter Werkzeuge um die Walze geschlagen, so dass sich die parallelen Kanten der Glastafel oben auf der Walze treffen und zusammenschweissen, was durch Bestreichen oder Aufpressen einer passenden Hohlform befördert werden kann. Hierauf wird die Walze zur Erzielung einer überall gleichen Wandstärke mit dem Glasmantel ausgerollt und dieser hierdurch zugleich so geweitet, dass er mit Leichtigkeit abgezogen und in den Kühlofen gebracht werden kann.

E. Biernath in Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung von Isolirplatten mittels Kieselguhr, Faserstoffen, einer Emulsion aus Wasser und Collodium und mittels Asphalt. (D. P. 68965 vom 12. Juli 1892, Kl. 80.) 70 Theile Kieselguhr, 10 Theile Wollfasern und 20 Theile Kälberhaare werden mit einer Emulsion aus Wasser und Collodium zu einer flüssigen Masse angerührt, die in dünne Plättchen gegossen wird. Letztere werden zu dicken Pappen zusammengepresst, die dann mit geschmolzenem Asphalt bestrichen werden.

Organische Verbindungen, verschiedene. Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rössler in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Ferricyansalzen. (D. P. 69014 vom 19. December 1891, Kl. 12.) Bei der Oxydation der Ferrocyansalze zu Ferricyansalzen werden letztere in unreinem Zustande erhalten, da ihnen entweder das Oxydationsmittel selbst, wie Chlor, Brom, oder, bei Anwendung des elektrischen Stromes, das durch diesen gebildete Aetzkali beigemischt bleibt. Diesen Uebelstand vermindert man, wenn man die Oxydation in Gegenwart von Erdalkalisalzen der Ferrocyanwasserstoffsäure oder deren Erdalkali-Alkali-Doppelsalzen vornimmt, z. B. nach der Gleichung:

$$3\,Ca_2FeCy_6 + 7\,K_4FeCy_6 + 2\,KMnO_4 = 10\,K_3FeCy_6 + 2\,MnO + 6\,CaO.$$

Die geringe Menge des etwa in Lösung gegangenen Aetz-Erdalkalis lässt sich leicht durch Kohlensäure oder Schwefelsäure entfernen.

Farbwerke vorm. Fried. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung basischer Disulfidverbindungen (Thiurete) und von Salzen derselben aus Alkyldithio-

biureten. (D. P. 68697 vom 14. Juni 1892, Kl. 12.) Die nach der allgemeinen Formel R.NH.CS.NH.CS.NH_2 oder RN:C(SH).NH.C(SH):NH zusammengesetzten Alkyldithiobiurete, wie Phenyl-, *o*-Tolyl- oder *m*-Xylyldithiobiuret liefern bei der Behandlung mit oxydirenden Mitteln (wie Jod, Eisenchlorid, Wasserstoffsuperoxyd und verdünnter Salzsäure, Ferricyankalium u. s. w.) um zwei Wasserstoffatome ärmere, basische Verbindungen, Thiurete genannt:

$$\begin{array}{l} S.C:NR \\ | \quad >NH. \\ S.C:NH \end{array}$$

Falls bei der Oxydation Säuren verwendet werden, so entstehen zunächst je nach der Natur des benutzten Lösungsmittels alkohol- oder wasserhaltige Salze (z. B. das mit Alkohol krystallisirende jodwasserstoffsaure Thiuret, $C_8H_9N_3S_2.HJ + C_2H_5OH$), aus deren Lösungen mit verdünntem Alkali die freien Basen abgeschieden werden können. Diese zersetzen sich bereits beim Kochen ihrer alkoholischen Lösungen unter Abgabe von Schwefel und liefern mit Säuren die entsprechenden Salze. Das wasser- und alkoholfreie Thiuret (aus Phenyldithiobiuret dargestellt) schmilzt bei 146° unter Zersetzung, das *p*-Methylthiuret (aus *p*-Tolyldithiobiuret) bei 101°, das *o*-Methylthiuret (aus *o*-Tolyldithiobiuret) bei 87° und das Dimethylthiuret (aus Xylyldithiobiuret) bei 99°. Die Thiurete und deren Salze, so das salzsaure, jodwasserstoffsaure, borsaure, *p*-phenolsulfosaure, salicylsaure und das *o*-kresotinsaure Salz sollen als Desinficientien therapeutische Verwendung finden.

J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Di-*p*-anisylguanidin, sowie seines Benzoylderivats. (D. P. 68706 vom 13. August 1892; Zusatz zum Patente 66550[1]) vom 14. Mai 1892, Kl. 12.) Man lässt auf eine alkoholische Lösung molecularer Mengen von Di-*p*-anisylthioharnstoff (an Stelle des Di-*p*-phenetylthioharnstoffs im Hauptpatent) und Ammoniak frisch gefälltes Bleihydroxyd oder Quecksilberoxyd bis zur Entschwefelung einwirken:

$$CS\begin{cases} NHC_6H_4OCH_3 \\ NHC_6H_4OCH_3 \end{cases} + HgO + NH_3 = C{=}NH\begin{cases} NHC_6H_4OCH_3 \\ NHC_6H_4OCH_3 \end{cases} + HgS + H_2O.$$

Das Di-*p*-anisylguanidin schmilzt bei 153.5°, schmeckt bitter und löst sich in etwa 2000 Theilen kalten Wassers. Eine Reihe von Salzen ist beschrieben. Mit Benzoylchlorid in molecularem Verhältniss erwärmt, bildet die Base ein Monobenzoylderivat: $C{=}N.COC_6H_5\begin{cases} NHC_6H_4OCH_3 \\ NHC_6H_4OCH_3 \end{cases}$

[1]) Diese Berichte 26, 3, 299.

(Schmp. 180.5°). Das Di-*p*-anisylguanidin, sowie sein Benzoylderivat sind für medicinische Anwendung bestimmt.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung der Bisulfitverbindungen des Methylen-*p*-amidophenols und Methylen-*p*-amido-*o*-kresols. (D. P. 68707 vom 19. August 1892, Kl. 12.) *p*-Amidophenol wird in verdünnter alkalischer Lösung mit einer 40procentigen Formaldehydlösung versetzt, wodurch sich das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz des Methylen-*p*-amidophenols, $C_6H_4<^{OH\,(1)}_{N:CH_2\,(4)}$, bildet. Die durch Kohlensäure oder Natriumcarbonat abgeschiedene freie Methylenverbindung ist unlöslich in Aether, Benzol und Wasser und reducirt Silbersalze momentan. Da sie sehr unbeständig ist, wird sie durch Zusammenreiben mit einer 40procentigen Alkalibisulfitlösung in die beständige und gut krystallisirende Bisulfitverbindung, $C_6H_4<^{OH\,(1)}_{N:CH_2\,(4),\,NaHSO_3}$, übergeführt. Die Bisulfitverbindung des Methylen-*p*-amido-*o*-kresols wird in derselben Weise hergestellt. Beide dienen in alkalischer Lösung zum Entwickeln photographischer Bilder.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung der *o*-Toluolsulfosäure bezw. deren Alkalisalze. (D. P. 68708 vom 19. August 1892, Kl. 12.) Die sulfosauren Salze der *p*-Tolylhydrazin-*o*-sulfosäure, welche bei der Reduction der *p*-Diazotoluol-*o*-sulfosäure mit den Bisulfiten der Alkalien und der alkalischen Erden erhalten werden, werden mit verdünnter Alkalilauge oder mit Barythydrat so lange erwärmt, bis die Gasentwickelung aufgehört hat:

$$C_6H_3<^{CH_3\,(1)}_{SO_3Na\,(2)}_{NH.NHSO_3Na\,(4)} + NaOH$$
$$= C_6H_3<^{CH_3\,(1)}_{SO_3Na\,(2)}_{H\,(4)} + N_2 + H_2O + Na_2SO_3.$$

Da auf diese Weise die *o*-Toluolsulfosäure frei von der isomeren Paraverbindung erhalten wird, so ist vorstehende Methode besonders geeignet für die Fabrication von Saccharin.

Gewerkschaft Messel zu Grube Messel bei Darmstadt. Verfahren zur Abscheidung von hydroxylirten organischen Körpern aus wässrigen Lösungen. (D. P. 68944 vom 12. Juni 1892, Kl. 12.) Die Lösungen werden bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Ueberschuss von Bleisulfatpaste angerührt und allmählich mit einer verdünnten Lösung von kaustischen oder kohlensauren Alkalien bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt:

$$C_6H_4(OH)_2 + 2NaOH + PbSO_4 = C_6H_4(O_2Pb) + Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

Der Niederschlag der Bleiverbindung wird hierauf mit Schwefelsäure zerlegt und das dabei entstehende Bleisulfat kann immer wieder von Neuem verwendet werden.

Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Salicylid, $\left(C_6H_4<^{[1]\,CO}_{[2]\,O}\right)_4$ und Polysalicylid, $\left(C_6H_4<^{[1]\,CO}_{[2]\,O}\right)_x$. (D. P. 68960 vom 13. April 1892, Kl. 12.) Gleiche Gewichtsmengen Salicylsäure und Phosphoroxychlorid werden mit der doppelten Gewichtsmenge eines indifferenten Lösungsmittels (Toluol oder Xylol) erwärmt. Das erhaltene Reactionsproduct besteht aus einem Gemisch zweier Verbindungen, Salicylid und Polysalicylid genannt, welche mit Hülfe von Chloroform von einander getrennt werden; in diesem ist Salicylid löslich und Polysalicylid unlöslich. Das Salicylid schmilzt bei 260—261° und besitzt der Gefrierpunktserniedrigung seiner Phenollösung zufolge die Formel $\left(C_6H_4<^{[1]\,CO}_{[2]\,O}\right)_4 = C_{28}H_{16}O_8$. Dem bei 322—325° schmelzenden Polysalicylid kommt ein Vielfaches von $C_7H_4O_2$ zu. Beide Verbindungen gehen durch andauerndes Kochen mit Alkalilauge, Alkalicarbonatlösung oder 220° warmem Phenol allmählich in Salol über.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Amidophenoläthern. (D. P. 69006 vom 12. October 1892, Kl. 12). Die bisher übliche Methode zur Darstellung der Amidophenoläther (durch Aetherificirung der entsprechenden Nitrophenole und Reduction der erhaltenen Nitroäther) hat mancherlei Uebelstände, die durch vorliegendes Verfahren beseitigt werden. Dieses besteht darin, dass man zunächst durch Einwirkung von Benzaldehyd auf die Amidophenole die Benzylidenverbindungen derselben (z. B. Benzyliden-*p*-amidophenol) darstellt, diese nach bekannten Methoden in die entsprechenden Aether (z. B. Benzyliden-*p*-amidophenoläthyläther) überführt und letztere durch Behandeln mit verdünnten Säuren in Benzaldehyd (der von Neuem für die Gewinnung der Benzylidenverbindung des Amidophenols verwendet wird) und Amidophenoläther (z. B. Phenetidin) spaltet. Die Ausbeute ist quantitativ.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung von *p*-Aethoxyacetylamidochinolin. (D. P. 69035 vom 4. October 1892; IV. Zusatz zum Patent 60308 [1]) vom 12. März 1891, Kl. 12). An Stelle des im Hauptpatent angewendeten *o*-Aethoxychinolins

[1]) Diese Berichte 25, 3, 301 und 26, 3, 69.

wird das *p*-Aethoxychinolin entweder als solches oder in Form des schwefelsauren oder salpetersauren Salzes mit starker Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure in das *p*-Aethoxynitrochinolin (Schmelzpunkt 111°) übergeführt, dieses mit einem der üblichen Reductionsmittel zu der entsprechenden Amidoverbindung reducirt und das gewonnene *p*-Aethoxyamidochinolin (Schmp. 115 — 116°) entweder für sich mit Eisessig oder mit Eisessig und Essigsäureanhydrid oder in Form des salzsauren oder Zinndoppelsalzes mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium acetylirt. Das *p*-Aethoxyacetylamidochinolin schmilzt bei 163—163.5° und die entsprechende Benzoylverbindung, welche in der üblichen Weise gewonnen wird, bei 143.5°. Beide Körper besitzen antipyretische und antineuralgische Eigenschaften und sollen in der Medicin Verwendung finden.

P. Fritsch in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung von Monochloraceton. (D. P. 69039 vom 26. October 1892, Kl. 12). Da die bei der üblichen Chlorirung von Aceton auftretende Salzsäure auf das Aceton (unter Bildung von Mesityloxyd) condensirend einwirkt und so nur ein unreines Chloraceton erhalten wird, so wird dem Aceton vor dem Einleiten des Chlors ein salzsäurebindendes Mittel (z. B. Marmor) zugesetzt.

Fr. Valentiner in Leipzig-Plagwitz. Verfahren zur Herstellung von Parabutylxylolsulfosäure. (D. P. 69072 vom 20. August 1890, Kl. 12). Ein Gemisch von Isobutylalkohol und Metaxylol (vom Sdp. 137°) wird unter guter Abkühlung in 5 Theile conc. Schwefelsäure von 66° B. eingetragen. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Entfernen des noch unangegriffenen Condensationsproductes wird die Paraisobutylxylolsulfosäure durch Kochsalz gefällt.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Thiosalicylsäure und *o*-Sulfobenzoësäure. (D. P. 69073 vom 7. November 1891, Kl. 12). Die Gewinnung der Thiosalicylsäure beruht auf dem Verhalten der *o*-Diazobenzoësäure gegen Schwefelwasserstoff, welcher aus den Lösungen derselben eine rothe Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_4 < {N:N.SH \atop CO_2H}$ fällt, die durch Kochen mit Wasser, leichter mit Alkalien, kohlensauren Alkalien oder Ammoniak unter Stickstoffabspaltung in die Thiosalicylsäure $S_2(C_6H_4CO_2H)_2$ übergeht. An Stelle von Schwefelwasserstoff können auch die Sulfide, Sulfhydrate der Alkalien, von Ammoniak oder der alkalischen Erden, ferner die Salze der Thiokohlensäure und zwar am besten die Xanthogenate verwendet werden. Bei Benutzung der letzteren liefert die schwefelhaltige Diazoverbindung beim Erwärmen mit Wasser nicht direct Thiosalicylsäure, sondern ein Derivat derselben $C_6H_4 < {S(CS.OC_2H_5) \atop CO_2H}$, welches

erst durch Verseifen mit Alkalien in Thiosalicylsäure übergeht. Aus der Thiosalicylsäure wird durch Oxydation (besonders mit Salpetersäure oder Kaliumpermanganat) die *o*-Sulfobenzoësäure erhalten.

Fr. Krafft und A. Roos in Heidelberg. Verfahren zur Darstellung von einfachen oder gemischten Aethern der Fettreihe mittels aromatischer Sulfosäuren. (D. P. 69115 vom 30. August 1892, Kl. 12). Zur Gewinnung von einfachen Aethern lässt man einen Alkohol der Fettreihe, am besten bei einer über 100° liegenden Temperatur, auf eine Mono- oder Disulfosäure der aromatischen Reihe einwirken; im Destillat befindet sich dann der betreffende Aether und Wasser neben unzersetztem Alkohol. Die Bildung des Aethers verläuft dabei nachweislich in zwei Phasen:

$C_6H_5 . SO_2 . OH + C_2H_5OH = C_6H_5 . SO_2 . OC_2H_5 + H_2O$;

$C_6H_5 . SO_2 . OC_2H_5 + C_2H_5OH = C_6H_5 . SO_2 . OH + C_2H_5 . O . C_2H_5$.

Die Sulfosäure kann immer wieder verwendet werden, so dass sie z. B. mehr wie das Hundertfache ihres Gewichts von Aethylalkohol in Aethyläther überzuführen vermag. Man kann natürlich auch in der Weise verfahren, dass man zunächst den entsprechenden Sulfosäureester durch Auflösen des Sulfochlorids in einem Ueberschuss des Alkohols und Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur gewinnt und dann auf diesen den betreffenden Alkohol einwirken lässt:

$C_6H_5 . SO_2Cl + C_2H_5OH = C_6H_5 . SO_2 . OC_2H_5 + HCl$;

$C_6H_5 . SO_2 . OC_2H_5 + C_2H_5OH = C_6H_5 . SO_2OH + C_2H_5 . O . C_2H_5$.

Dieses Verfahren empfiehlt sich namentlich für Alkohole von höherem Moleculargewicht. Um einen gemischten Aether (z. B. Methylpropyläther) zu gewinnen, erhitzt man eine Mischung der beiden in Betracht kommenden Alkohole (z. B. Methylalkohol und Propylalkohol) mit einer Sulfosäure.

F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von Chlor-*p*-oxybenzoësäure unter Benutzung des durch Patent 60637 geschützten Verfahrens. (D. P. 69116 vom 11. September 1892, Kl. 12.) Unter Benutzung des im Patent 60637 angegebenen Verfahrens geschieht die Herstellung von Mono- und Dichlor-*p*-oxybenzoësäure in der Weise, dass man auf 1 Mol. *p*-Oxybenzoësäure in Gegenwart einer indifferenten Flüssigkeit (z. B. Essigsäure, Schwefelkohlenstoff etc.) 1 bezw. 2 Mol. Chlor in freiem Zustande oder in Form von Chlor erzeugenden Gemischen, wie Salzsäure und chlorsaure bezw. unterchlorigsaure Salze einwirken lässt. Beide Säuren dienen zur Herstellung von Brenzcatechin und Pyrogallol.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Homologen des so chinolins. (D. P. 69158 vom 9. September 1892, Kl. 12.) *o*-Cyan-

benzylcyanid wird zunächst durch Einwirkung entweder a) des Anhydrids und Alkalisalzes einer organischen Säure oder b) eines organischen Säurechlorids und Natronlauge, sowie durch eine geeignete weitere Behandlung in Cyanalkylisocarbostyrile, $C_6H_4<\begin{matrix}C(CN):C.R\\CO——NH\end{matrix}$, übergeführt. Verfährt man nach a), so erhält man als Zwischenproduct ein Diacidylderivat des Cyanbenzylcyanids, $C_6H_4<\begin{matrix}C(CN)(COR)_2\\CN\end{matrix}$, das durch Kochen mit Alkalilauge in Cyanalkylisocarbostyril übergeht:

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(CN)(COR)_2\\CN\end{matrix} + NaOH$$
$$= C_6H_4<\begin{matrix}C(CN):C.R\\CO---NH\end{matrix} + NaO.COR.$$

Nach Verfahren b) bildet sich zunächst Cyanalkylisocumarin, $C_6H_4<\begin{matrix}C(CN):C.R\\CO——O\end{matrix}$, aus dem durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak das erforderliche Cyanalkylisocarbostyril gewonnen wird. Das nach a) oder b) gewonnene Cyanalkylisocarbostyril tauscht durch Kochen mit Säuren das CN gegen H aus und das so erhaltene Alkylisocarbostyril, $C_6H_4<\begin{matrix}CH:C.R\\CO.NH\end{matrix}$, liefert schliesslich durch Reduction (mit Zinkstaub) Alkylisochinolin: $C_6H_4<\begin{matrix}CH:C.R\\CH:N\end{matrix}$. Die Cyanalkylisocarbostyrile können auch direct durch Zinkstaubdestillation in Alkylisochinoline verwandelt werden.

Fette und Oele. H. Hirzel in Leipzig-Plagwitz. **Verfahren zur Extraction mittels Colonnenapparates in Anwendung auf Blüthen und riechende Stoffe überhaupt.** (D. P. 69021 vom 29. Juni 1892; Zusatz zum Patente 56866 [1]) vom 10. Juli 1890.) Das Hauptpatent wird auf die Extraction von Blüthen und riechenden Stoffen überhaupt unter Anwendung von Gasen, Luft und Dämpfen als Extractionsmittel ausgedehnt. Letztere sollen den Apparat in aufsteigender Richtung durchziehen, während die Blüthen in umgekehrter Richtung durch denselben befördert werden.

Berlin, den 1. September 1893.

Gespinnstfasern. G. L. Ph. Eyer in London. **Apparat zum Entfetten und Reinigen von Wolle und anderen Stoffen.** (D. P. 68698 vom 21. Juni 1892, Kl. 29.) Das zu reinigende Material

[1]) Diese Berichte 25, 3, 55.

befindet sich in Siebkörben u. dergl., welche mittels einer Wiegevorrichtung in dem in einem luftdichten Behälter befindlichem Lösungsmittel auf- und abbewegt werden. Derselbe Apparat dient auch zum weiteren Waschen mit Wasser, nachdem das Entfettungsmittel abgelassen und dafür Wasser eingeführt ist. Nach Entfernung des Wassers wird schliesslich ein frischer Luftstrom durch den Behälter getrieben.

E. Richard-Lagerie in Roubaix (Frankreich). Verfahren und Apparat zur Entfettung der Wolle. (D. P. 68738 vom 5. October 1892, Kl. 29.) Die frische Wolle wird mittels fettreicherem Wasser, die bereits entfettete dagegen mit fettarmem oder reinem Wasser im luftleeren Raume extrahirt. Demgemäss wird die Entfettungsflüssigkeit aus dem Extractionsgefäss durch eine Pumpe nach einem höher gelegenen Behälter gepumpt, aus welchem sie, entsprechend dem Fettgehalt, in sechs neben einander angeordnete Gefässe abgelassen wird, um von hier aus wieder in den Extractionskessel mit fettärmerer bezw. frischer Wolle zusammengebracht zu werden. Der Apparat ist besonders dadurch gekennzeichnet, dass die zur Ausführung der einzelnen Operationen nothwendigen Mechanismen sämmtlich durch einen Arbeiter von einem und demselben Standorte aus bethätigt werden können.

A. Mitscherlich in Freiburg (Baden). Verfahren, aus Holz spinnbare Fasern herzustellen. (D. P. 68600 vom 8. Juni 1892; Zusatz zum Patente 60653[1]) vom 1. Februar 1892, Kl. 29.) Die in dem Verfahren des Hauptpatentes erstrebte Bearbeitung des Holzes kann auch bewirkt werden mit Hülfe von parallelen Drähten oder Stäben, von denen mehrere Reihen derart über einander angeordnet sind, dass je einem der Drähte oder Stäbe der Zwischenraum zwischen zwei darüber oder darunter liegenden Drähten oder Stäben gegenüberliegt. Zwischen die einzelnen Reihen kommen die zu behandelnden Holzbrettchen oder Holzstückchen, so dass ihre Fasern senkrecht zur Richtung der Drähte bezw. Stäbe liegen. Nach mehrmals erfolgter Pressung sowohl in senkrechter Richtung zur Faser als auch in der Richtung der Faser, wird das Holz einer weiteren Operation unterworfen, wozu mit Schlitzen versehene Bleche verwendet werden. Solche Bleche sind abwechselnd unter Dazwischenlegung von einer elastischen Zwischenlage (z. B. Kautschukstreifen) innerhalb einer Pressvorrichtung übereinander angeordnet und zwar zunächst unter seitlicher Befestigung, die mit Hülfe von senkrecht durch an den Enden der Bleche angebrachte Löcher hindurchgeführten Metallstäben bewirkt wird, so dass die in die Schlitze stark hineingedrückten Brettchen bei Ausübung eines Druckes nur in der Richtung der Faser Biegungen und Pressungen erleiden. Zu dieser senk-

[1]) Diese Berichte 25, 3, 399.

rechten Presswirkung kommt schliesslich noch eine seitliche, indem nach Entfernung der durch die obengenannten Löcher hindurchgehenden Befestigungsmetallstäbe die Bleche seitlich hin- und herbewegt werden. Durch diese Bearbeitung wird die Zerfaserung des Holzes meist so weit vorgeschritten sein, wie gewünscht; ist dies jedoch nicht der Fall, so werden die Brettchen noch einmal den Pressungen und den seitlichen Bewegungen so ausgesetzt, dass die Brettchen an einer anderen Stelle durch die Schlitze der Bleche festgehalten werden.

Lacke, Kitte. M. Becker in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines Grundstoffes für Lacke und Anstriche. (D. P. 68995 vom 26. Juni 1892, Kl. 22.) Vegetabilisches Wachs, z. B. Carnaubawachs, wird in der Siedehitze in einer Boratlösung gelöst. Nach erfolgtem Eindampfen bis zur Syrupconsistenz wird der betreffende Farbstoff zugesetzt. Der Lack ist weniger durchsichtig als sehr haltbar und anhaftend, ohne klebrig zu sein. Er eignet sich zur Herstellung von Lederglanz, Fussbodenlacken, Mattlacken u. dergl.

E. Zacharias in Ermsleben. Kitt aus Colophonium und Cement. (D. P. 69038 vom 20. October 1892, Kl. 22.) Geschmolzenem Colophonium werden Terpentin und Harzöl zugesetzt, worauf man die Masse mit Portland-Cement verrührt und erkalten lässt. Der Kitt dient zum Dichten von Thon- und Steinröhren und wird vor dem Gebrauch geschmolzen.

Farben u. Farbstoffe. J. Hermann in Köln a. Rhein. Bleiweisskammer. (D. P. 68330 vom 4. August 1892, Kl. 22.) Zur Ablagerung des Bleiweisses in der Kammer dienen Latten, welche an einem Ende gelenkig an den Sprossen verticaler, fester oder in verticalen Ebenen hin und her bewegbarer Gestelle befestigt sind. Bei entsprechender Seitenbewegung des Gestelles klappen sämmtliche Latten herunter, sind aber leicht wieder in die ursprüngliche Lage zurückzubringen. Man vermeidet hierdurch das gesundheitschädliche, zeitraubende und unreinliche Aussuchen und Wiederaufbauen der sonst wirr durcheinander fallenden Latten. Um den Wiederaufbau zu erleichtern, sind die freien Lattenenden mit Gelenken versehen, die ein Umknicken der Enden in horizontaler Ebene gestatten, sodass nach erfolgter Aufrichtung die umgeknickten Enden wieder gerade gestreckt werden können, um auf ihrer Unterlage (Sprossen oder Aussparungen) eine Stütze zu finden.

S. Z. de Ferranti in Hampstead (Grafsch. Middlesex, England) und J. H. Noad in East Ham (Grafsch. Essex, England). Verfahren zur Darstellung von Bleiweiss. (D. P. 69044 vom 5. April 1892, Kl. 22.) Bleielektroden tauchen in eine Lösung eines Alkalisalzes (z. B. von essigsaurem Ammoniak) in der Weise, dass die Kathodenflüssigkeit von der der Anode durch Diaphragmen voll-

ständig getrennt ist. Die einerseits gebildete Lösung des Aetzalkalis wird aus den einzelnen Zellen abgezogen, mit Kohlensäure behandelt und hierauf mit dem abgezogenen Inhalt der anderen Zellen, (z. B. dem entstandenen essigsauren Blei) vermischt. Hierbei fällt Bleiweiss aus, während das gebildete Alkalisalz in den Kreisprocess zurückkehrt. Das bei letztgenannter Umsetzung etwa noch gelöst gebliebene Blei wird durch Chromsäure ausgefällt.

L. Labois in Paris. Apparat zur Herstellung von Bleiweiss. (D. P. 69079 vom 18. September 1891, Kl. 22.) Die mit Kohlensäure zu behandelnde gesättigte Lösung von dreifach basischem Bleiacetat wird in eine Centrifuge gegeben und nach Schliessung des Deckels mit durch ein perforirtes Rohr eingeleiteter Kohlensäure behandelt. Bei der Rotation hält ein Widerstand die Oberfläche der Lösung von ausgeschiedenem Bleiweiss frei, während die Lösung an den Wänden emporsteigt, ein Filtertuch durchdringt und in den äussern Raum gelangt, von wo sie in den innern Korb zurückgebracht werden kann.

A. Genzsch und K. Klimosch in Wien. Verfahren zur Herstellung waschechter rother Zeichenstifte und Farben. (D. P. 69054 vom 19. April 1891, Kl. 22.) Als Farbstoffe dienen Alizarin und Kongoroth oder Benzopurpurin, denen zur Bildung von Farblacken Glaubersalz und Seife, als Mordent Pyrolusit zugesetzt werden. Um das Fliessen zu verhindern, fügt man noch Wasserglas, Türkischrothöl und eventl. Gallussäure hinzu, worauf man die Masse unter Zugabe von Gyps zu Stiften formt.

A. Foelsing in Niederlahnstein. Verfahren zur Klärung bezw. Entharzung von Farbholzextracten. (D. P. 69055 vom 11. September 1892, Kl. 22.) Zur Klärung von Harze enthaltenden Farbholzextracten werden diese, bei einer Stärke von 3° B., auf ca. 80° erhitzt und mit einem elektrischen Strom etwa eine halbe Stunde lang behandelt. Das Harz scheidet sich hierbei in Flocken ab, worauf man die Flüssigkeit kühlt, filtrirt und im Vacuum eindampft.

L. Durand, Huguenin & Co. in Hüningen (Elsass). Verfahren zur Darstellung von neuen Basen durch Condensation von Benzidin oder Diamidodiphenoläther mit Formaldehyd. (D. P. 68920 vom 3. Mai 1892; Zusatz zum Patente 66737[1]) vom 6. April 1892, Kl. 22.) Beim Erhitzen von Formaldehyd mit Benzidin oder mit einem Diamidodiphenoläther in Form ihrer basisch salzsauren Salze nach dem Verfahren des Haupt-Patents entstehen auch hier Condensationsproducte, welche sich diazotiren lassen und sich zur Herstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen eignen.

[1]) Diese Berichte 26, 3, 341.

Das Condensationsproduct aus Benzidin ist in verdünnten Säuren leicht löslich und wird daraus durch Alkalien als hellgrüner Niederschlag gefällt; die Base schmilzt zwischen 84° und 100°; in Alkohol ist sie schwer, in Benzol und Aether beinahe unlöslich. Die neue Base aus Dianisidin schmilzt zwischen 75° und 90°; sie löst sich in Alkohol und Benzol, fast nicht in Aether. Aus der verdünnten, wässrigen, sauren Lösung fällen Alkalien die Verbindung in Form hellgrauer, harziger Flocken.

M. Lange in Amerefoort (Niederlande.) Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche einen Diazosulfosäurerest enthalten. (D. P. 68953 vom 6. September 1891, Kl. 22.) Lässt man auf die aus 1 Mol. einer Tetrazoverbindung und 1 Mol. einer Sulfosäure der aromatischen Amine und Phenole entstehenden Zwischenproducte ein Molekül schwefliger Säure bezw. ein Salz derselben einwirken, so erhält man Azofarbstoffe, welche auf Wolle dem Licht und der Seife widerstehen, während sie als Baumwollfarbstoffe nicht in Betracht kommen, da dieselben auf der Pflanzenfaser durch die Einwirkung des Lichtes zersetzt werden. Zur Darstellung versetzt man die in Wasser suspendirte Zwischenverbindung mit 1 Mol. Natriumsulfit und rührt so lange, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Naphtollösung keine Farbreaction mehr giebt. Statt Natriumsulfit der Flüssigkeit zuzusetzen, kann man mit dem gleichen Erfolg auch schweflige Säure in dieselbe einleiten, wenn kein Ueberschuss, der die Tetrazoverbindung zum Hydrazin reduciren würde, angewendet wird.

K. Heumann in Zürich. Verfahren zur Darstellung von Aurin. (D. P. 68976 vom 3. April 1892, Kl. 22.) Während nach den bisherigen Angaben aus Tetrachlorkohlenstoff und Phenol stets nur Spuren von Rosolsäure erhalten werden konnten, gelingt es, das Aurin in vorzüglicher Ausbeute und Reinheit darzustellen, wenn man die oben genannten Reagentien im geschlossenen Gefäss unter Druck bei ca. 150° auf einander einwirken lässt. Als Condensationsmittel kann Chlorzink, Aluminiumchlorid oder dergl. zur Verwendung kommen. Man erhält auf diese Weise ca. 94 pCt. der theoretischen Menge an reinem Aurin.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Oxydationsproducten des Alizarins und seiner Analogen, sowie von Schwefelsäureäthern derselben. (D. P. 69013 vom 8. November 1891; VI. Zusatz zum Patente 60855[1]) vom 8. Mai 1890, Kl. 22.) Verwendet man das durch Condensation von symmetrischer Dioxybenzoësäure mit Gallussäure entstehende Pentaoxyanthrachinon (diese Berichte 19, 751)

[1]) Diese Berichte 25, 3, 304, 658, 835 und 836; 26, 3, 421 und 422.

in dem Verfahren des Hauptpatents, so erhält man daraus einen werthvollen Alizarinfarbstoff, welcher Thonerdebeizen rothviolet, Chrombeizen violet anfärbt. Zur Darstellung erwärmt man 10 Theile Pentaoxyanthrachinon mit der 20fachen Menge rauchender Schwefelsäure von 80 pCt. Anhydridgehalt auf 30° und verseift den zunächst entstehenden beizenfärbenden Schwefelsäureäther durch Erwärmen der verdünnten Lösung auf höhere Temperatur.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des *m*-Amidophenolphtaleïns. (D. P. 69074 vom 23. Juli 1892; VII. Zusatz zum Patente 44002 [1]) vom 13. November 1887, Kl. 22.) Bei der Condensation von Phtalsäureanhydrid mit monoalkylirten Derivaten des *o*-Amido-*p*-kresols nach dem Verfahren des Hauptpatents entstehen neue Rhodaminfarbstoffe, welche in ihren Eigenschaften den symmetrischen Dialkylrhodaminen des Patents 48731 [2]) sehr ähnlich sind. Zur Darstellung der als Ausgangsstoffe benutzten Monoalkyl-*m*-amidokresole stellt man zunächst durch Sulfuriren aus Monomethyl- bezw. Monoäthyl-*o*-toluidin die entsprechenden *p*-Sulfosäuren dar und verschmilzt diese dann in der bekannten Weise mit Kali. Die so erhaltene Methylverbindung schmilzt bei 108°, die Aethylverbindung bei 87° C. Die Herstellung der Farbstoffe daraus erfolgt nach dem in der Patentschrift 48731 angegebenen Verfahren.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus einer neuen Dioxynaphtalindisulfosäure. (D. P. 69095 vom 14. Mai 1890, Kl. 22.) Wenn man auf die α_1-α_4-Dioxynaphtalindisulfosäure des Patentes 67563 [3]) Diazoverbindungen einwirken lässt, so entstehen ponceaurothe bis blauviolette Azofarbstoffe, welche durch ihr Egalisirungsvermögen ausgezeichnet sind. Dieselben unterscheiden sich ausserdem wesentlich von den übrigen Azofarben dadurch, dass mit einem und demselben Farbstoff mit Hülfe des gleichzeitigen Zusatzes von verschiedenen Metallsalzen zur Färbeflotte oder zur Druckfarbe oder durch nachherige Einwirkung von Beizen die verschiedenartigsten Nüancen von Cochenilleroth bis zum tiefsten Schwarz hergestellt werden können; die Farbstoffe werden deshalb auch als »Chromotrope« bezeichnet. Dieses eigenthümliche Verhalten tritt besonders bei Anwendung von Chrombeizen hervor und ist durch die Peristellung der beiden Hydroxylgruppen in der angewendeten Dioxynaphtalindisulfosäure bedingt.

---

[1]) Diese Berichte 25, 3, 258; 23, 3, 788 und 422; 22, 3, 118 und 366; 21, 3, 682 und 920.

[2]) Diese Berichte 23, 3, 788.

[3]) Diese Berichte 26, 3, 519.

Dahl & Comp. in Barmen. Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Induline. (D. P. 69096 vom 28. Juli 1891, Kl. 22.) Verschmilzt man die in der Patentschrift 60426 [1]) charakterisirten Zwischenproducte der Indulinschmelze mit *p*-Phenylendiamin, so entstehen zwei neue wasserlösliche Induline, welche sich sowohl durch ihre verschiedene Nüance, als auch durch ihre Löslichkeit wesentlich von einander unterscheiden. Für die technische Darstellung ist jedoch eine Isolirung und Trennung der Indulinzwischenkörper nicht erforderlich; man kann vielmehr direct dem Schmelzproduct die nöthige Menge *p*-Phenylendiamin zufügen und den Schmelzprocess bei 160—185° dann zu Ende führen. Die so erhaltenen Farbstoffe unterscheiden sich von denjenigen des Patents 54617 [2]) durch ihre rothe Nüance und sind durch ihre Echtheit gegen Seife, Licht und Luft ausgezeichnet.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Diazofarbstoffen aus Diamidosalicylsäure. (D. P. 69166 vom 10. August 1892; Zusatz zum Patente 68303 [3]) vom 11. Juni 1892, Kl. 22.) Ausser mit den im Hauptpatent genannten Componenten verbindet sich die Diamidosalicylsäure mit einer Reihe weiterer Phenole, Amidophenole, Diamine, Naphtylamin- und Naphtolsulfosäuren, zu werthvollen Disazofarbstoffen, deren Nüancen von Gelbbraun bis Violettschwarz reichen. Die Diamidosalicylsäure vermag auch sogen. gemischte Diazofarbstoffe zu bilden, wenn man dieselbe zunächst mit 1 Mol. 1 Phenols oder Amins vereinigt und das so dargestellte Zwischenproduct dann auf ein weiteres Molekül einer Componente einwirken lässt. Diese Farbstoffe erzeugen auf Wolle mit Hülfe von Chrombeizen wasch- und walkechte bordeaux bis schwarze Töne.

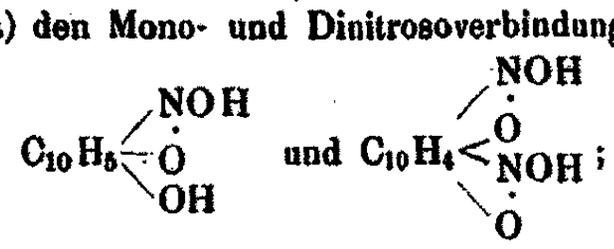
Färben, Drucken etc. K. Just, Wwe., in Karlsruhe. Verfahren zur Erzeugung vertiefter Muster auf farbigem Plüsch und Sammet. (D. P. 68731 vom 5. Juli 1892, Kl. 8.) Auf dem zu verzierenden Plüsch, am besten Seidenplüsch, zeichnet man das Ornament zunächst in bekannter Weise aus freier Hand oder mittels Schablone mit Hülfe von Puder oder dergleichen auf und trägt dann mittels eines Holzstäbchens oder eines Pinsels mit widerstandsfähigen Borsten Kali- oder Natronlauge auf die vorgezeichneten Stellen auf, wobei die Haare des Plüsches niedergedrückt werden und die Farben je nach der Natur der zum Färben verwendeten Farbstoffe und der Concentration der Lauge sich ändern. So z. B. erhält man bei gewissen rosa gefärbten Plüschen goldgelbe oder aber hellrothe Muster, bei gewissen blauen Plüschen silberschimmernde, oder röthliche oder auch

[1]) Diese Berichte 25, R, 355. [2]) Diese Berichte 24, R, 381.
[3]) Diese Berichte 26, R, 632.

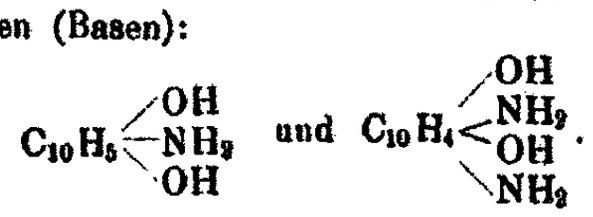
lichtblaue Muster. Das Auftragen der Lauge mittels Druckformen scheint weniger vortheilhaft zu sein.

R. Holliday & Sons, Limited in Huddersfield (Grafsch. York, England). Verfahren zum Färben und Bedrucken von Wolle und anderen Textilstoffen. (D. P. 68809 vom 23. November 1890, Kl. 8.) Als Ausgangsmaterial für die Erzeugung von grauen bis schwarzen, unlöslichen Farbkörpern auf der Gewebefaser dienen hier die beiden Dioxynaphtaline von Armstrong $\alpha_1\alpha_3$ (Patent 41934 [1]); Schmp. 220° C.) und $\alpha_1\beta_3$ (Patent 45229 [2]); Schmp. 135.5°) und das Dioxynaphtalin von Ebert und Merz $\beta_1\beta_4$ (Schmp. 186°). Diese Dioxynaphtaline führt man durch Natriumnitrit und eine Mineralsäure in ihre Mono- oder Dinitrosoverbindungen über und reducirt diese durch hydroschwefligsaures Natrium oder Zink. Die so erhaltenen Lösungen dienen zum Färben oder nach geeigneter Verdickung zum Bedrucken von Wolle oder anderen Textilstoffen; die Fixirung der Farben erfolgt durch Oxydation an der Luft, zur Beschleunigung unter Mitwirkung von Dampf.

Den sich bildenden Zwischenproducten werden folgende Formeln zugeschrieben: a) den Mono- und Dinitrosoverbindungen:



b) den in Folge der Reduction der Nitrosogruppen sich bildenden Amidoverbindungen (Basen):



Aus diesen Basen bilden sich durch Oxydation unlösliche Verbindungen.

K. Oehler in Offenbach a. M. Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Wolle. (D. P. vom 68887 vom 29. September 1891, Kl. 8.) Das Verfahren liefert ein unvergängliches Anilinschwarz auf Wolle. Man behandelt die zu färbende oder zu bedruckende Wolle oder Halbwolle mit Oxydationsmitteln in einem geringeren Grade, als es nach dem bisher bekannten Verfahren für Anilinschwarz auf Wolle, besonders dem Lightfoot'schen Verfahren von 1865 üblich war und benutzt darauf, im Gegensatz zu den bisher auf Wolle verwendeten Färbe- oder Oxydationsschwarz-Mischungen, eine zur Erzeugung von Dampf-Anilinschwarz auf Baumwolle geeignete Mischung, in welcher das Anilin durch Toluidin vertreten sein

[1]) Diese Berichte 21, 3, 118. [2]) Diese Berichte, 21, 3, 916.

kann, indem man das Gewebe mit dieser Mischung klotzt oder bedruckt, und entwickelt hierauf das Schwarz durch Dämpfe. Man behandelt die Wollenwaare zur schwachen Oxydation bezw. Chlorung der Wollfaser ½ bis 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Bade, welches 6 bis 10 pCt. Chlorkalk und 9 bis 15 pCt. Salzsäure von 21° B., auf das Gewicht der Waare bezogen, enthält. Dann klotzt man zum Färben in einer Mischung aus 405 g salzsaurem Anilin oder Toluidin, 150 g chlorsaurem Natron und 260 g Ferrocyankalium, trocknet, dämpft, spült, säuert und seift. Die Druckfarbe enthält dieselben Chemikalien neben Traganthschleim und Leiogomme als Verdickungsmittel.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Erzeugung von Tris- und Tetrazofarbstoffen auf der Faser mittels Disazofarbstoffen der Congogruppe aus Derivaten von Naphtylaminsulfosäuren. (D. P. vom 69155 vom 28. Februar 1892; Zusatz zum Patente 65262[1]) vom 15. September 1891, Kl. 8.) An Stelle der im Hauptpatent benutzten Cleve'schen α-Naphtylamin-β-monosulfosäuren verwendet man jetzt die α-Amido-β-naphtoläther-β- und δ-Monosulfosäuren (2:6 und 2:7), welche aus den entsprechenden Naphtolmonosulfosäuren durch Aethyliren, Nitriren und Reduciren entstehen. Man färbt die Baumwolle vor mit den Farbstoffen aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tetrazophenyltolyl, o-Tetrazoditolyl, Tetrazomonoäthoxydiphenyl, Tetrazomonoäthoxyphenyltolyl, o-Tetrazodiphenoläther, Tetrazostilben bezw. Tetrazostilbendisulfosäure und 2 Mol. der genannten Amidonaphtoläthersulfosäuren oder aber mit 1 Mol. der aufgezählten Tetrazoverbindungen, 1 Mol. der genannten Amidonaphtoläthersulfosäuren und 1 Mol. eines Phenols, Amins, Amidophenols bezw. deren Sulfo- oder Carbonsäuren und behandelt die Baumwolle dann mit einer sauren Nitritlösung und alkalischen oder essigsauren Bädern von Phenolen, Aminen, Amidophenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren. Die mit verschiedenen Componenten erhaltenen Nüancen sind meistens grünblau, vereinzelt auch blau, violet, braun oder grünstichig schwarz.

Brennstoffe. A. Fuchs in Chemnitz. Verfahren zur Herstellung von Kohlenziegeln. (D. P. 68015 vom 18. Dezember 1891, Kl. 10.) Um Steinkohlen, Braunkohlen, Holzkohlen, Koks, Erz oder dergl. in Brikettform zu bringen, werden die Materialien in zerkleinertem Zustande mit gleichfalls fein zertheilter, für sich — ohne Erhitzung, lediglich durch Druck — brikettirbarer Braunkohle oder analog beschaffenem Torf gemischt und sodann durch Pressen ohne besondere Erhitzung oder Bindemittel zu Briketts geformt.

[1]) Diese Berichte 26, 3, 168.

Fr. Weeren in Rixdorf bei Berlin. Herstellung von Koks unter Verwendung von Torf oder Braunkohle. (D. P. 68766 vom 28. Juli 1892, Kl. 10.) Der rohe Torf oder die rohe Braunkohle wird zunächst der trockenen Destillation unterworfen, die erhaltenen festen Rückstände werden sodann mit backender Steinkohle vermischt und abermals verkokt.

Gährungsgewerbe. C. A. Hoz in Konstanz (Baden). Kühlvorrichtung für Bierbottiche. (D. P. 68563 vom 1. October 1891, Kl. 6). Das Kühlmedium wird in einem in das zu kühlende Bier eingehängten Ringmantel in Schraubenlinien herunter und auch wieder heraufgeführt. Das zu kühlende Bier wird von einer Flügelschraube unten aus dem Ringmantel abgesaugt, steigt aufsen in die Höhe und fällt über einen vorstehenden Rand wieder in das Innere des Ringmantels u. s. f.

W. Schmidt in Bretten (Baden). Herstellung von Kühlröhren. (D. P. 68591 vom 22. December 1891, Kl. 6) Indem V-förmig gebogene Bleche an ihren oberen und unteren Enden nach auswärts zu Falzen ausgebogen und in letztere gerade Bleche als Rückwände eingelegt werden, entstehen die einzelnen Kühlrohre und aus diesen die Doppelrohre durch Vereinigung von zweien derselben in der Weise, dass sie sich mit ihren Rückwänden gegen einander anlehnen und das eine bis zur Mitte des anderen reicht. Zur Herstellung eines Berieselungskühlers aus solchen Doppelrohren werden dieselben, mit ihren vorstehenden Falzen zusammenstossend, über einander gestellt und die Zwischenwände zwischen den Böden mit Loth ausgefüllt.

P. Bender und H. Stockheim in Mannheim. Kühlbottich für Bierwürze. (D. P. 68723 vom 29. December 1891, Kl. 6.) Der Bottich wird durch eine als Kühlfläche dienende, hohle, in Form eines Ringes, Kreises oder Polygons angeordnete Scheidewand in zwei Abtheilungen abgetheilt, von denen die eine die zu kühlende Flüssigkeit aufnimmt und die andere deren Kühlung bewirkt, indem dieselbe über den oberen Rand der Scheidewand hinwegfliesst und an der anderen Fläche der letzteren herunterieselt. Die beiden Wandflächen der Scheidewand können getrennt mit Kühlflüssigkeit von verschiedener Temperatur gekühlt werden. Um einen Kreislauf der zu kühlenden Flüssigkeit herbeizuführen, stehen die beiden Abtheilungen des Bottichs durch eine Pumpe und entsprechende Rohre mit einander in Verbindung. Ausserdem mündet in die Rieselabtheilung noch ein Rohr, durch welches die Zuführung von Luft oder Gasen ermöglicht wird.

G. Hübel in Brieg (Reg.-Bez. Breslau). Apparat zum Bewegen bezw. Kühlen von Maische od. dergl. (D. P. 68946

vom 18. Juni 1892, Kl. 6). In zwei Stützen schwingend ist über dem Gährbottich ein Rohrkreuz angebracht, an dessen hohlen Rohrschenkeln mittels verstellbarer Hängegabeln die Kühlschlangen aufgehängt sind. Die Zu- und Ablaufrohre der letzteren sind mit Stutzen des mittleren Kreuzstückes, in welches das Kühlwasser eintritt, durch Gummischläuche verbunden. Die Kühlschlangen werden in der Maische selbstthätig auf- und abbewegt, indem eine, im Mittelraum des Kreuzstückes liegende, infolge der Bewegung des Apparates ins Rollen kommende Kugel zwei Ventilsitze abwechselnd öffnet und schliesst und auf diese Weise das Kühlwasser zwingt, aus der einen Hälfte des Wagebalkens in die andere überzutreten.

A. Steinecker in Freising. Kühl- und Lüftungsapparat für Bierwürze. (D. P. 69043 vom 17. Juli 1892, Kl. 6.) Der Apparat besteht aus einem geschlossenen Behälter, in dessen oberem Theil staffelförmig Rieselflächen angeordnet sind, über welche die Würze herabfliesst, während gleichzeitig durch geeignet angebrachte Rohre Luft unter und über die Würze geblasen wird. Eine weitere Abkühlung und ein Absetzen der Eiweissstoffe wird durch im untern Theil des Behälters unter dem Würzespiegel liegende Kühlrohre bewirkt.

Richard u. Pache in Chambery (Frankreich). Apparat zum Gasiren des Bieres. (D. P. 68984 vom 21. Februar 1891, Kl. 6.) Der Apparat besteht aus einem auf Rollen laufenden oder aufgehängten Wagen, der auf einem mit federnden Prellblöcken ausgerüsteten Gestell ruht, und auf dem in geneigter Ebene das Versandtfass derart gelagert ist, dass ihm mittels der Prellblöcke, Buffer und der Handgriffe stofsweise Erschütterungen mitgeteilt werden können, um so die in das Fass gleichzeitig eingebrachte Kohlensäure in das Bier einzuführen.

Zucker. E. Langen in Köln a. Rh. Systematisches Krystallisationsverfahren bei der Raffination des Zuckers. (D. P. 68189 vom 23. Juni 1892, Kl. 89.) Die Krystallisation von Zucker in Bewegung gemäss Patent 33190[1]) (Ansprüche 10 bis 12) wird in der Weise systematisch gestaltet, dass als Zusatzkrystalle, welche zur Anregung der Krystallisation dienen, immer die aus dem nächst schlechteren Fabrikproduct abgeschiedenen Zuckerkrystalle dienen, also die aus den geringeren Producten gewonnenen Krystalle als Einwurf bei Krystallisation in Bewegung schrittweise durch die besseren Laugen hindurch zum reinsten Product wandern, sodass sie als solches direct bei der Krystallisation in Bewegung gewonnen werden. Dieses Verfahren wird mit der systematischen Waschung des gewonnenen Productes combinirt, wobei die Abläufe in den Krystal-

[1]) Diese Berichte 18, 3, 728.

lisationsprocess an entsprechender Stelle einrücken. Die Waschgefässe dienen hierbei gleichzeitig als Schmelzpfannen, um Handarbeit zu vermeiden und die Waschgefässe feststehend und in grossen Abmessungen ausführen zu können. Die durch die systematische Krystallisation in Bewegung veredelten Zuckerkrystalle lassen sich wegen ihrer wohl entwickelten Form sehr leicht waschen, sodass man bei gleicher Güte des Endproductes sehr grosse Waschgefässe anwenden kann.

Tabak. H. O. Wendt in Bremen. Verfahren zur Herstellung von Tabakserzeugnissen unter Verminderung der gesundheitsschädlichen Wirkung des Nicotins. (D. P. 68648 vom 24. October 1891, Kl. 79.) Der Tabak wird mit einer Abkochung von Dostenkraut (Origanum vulgare) und Gerbstoff getränkt, wodurch die nachtheiligen Wirkungen des Nicotins vermindert werden sollen.

Siemens & Halske in Berlin. Verfahren zur Verbesserung des Tabaks sowie zur Vorbereitung desselben für die Gährung. (D. P. 68881 vom 4. October 1892, Kl. 79.) Zur Verbesserung des Tabaks und zur Vorbereitung desselben für die Gährung wird derselbe mit gasförmigem oder in geeigneten Flüssigkeiten aufgelösten Ozon in Berührung gebracht. Zweckmässig wird noch Ammoniak beigemischt, wodurch die narcotischen Stickstoffkörper zerstört werden sollen.

Sprengstoffe. G. Gillischewski in Berlin. Verfahren zur Herstellung einer für Sternfeuerwerk geeigneten Tunkmasse. (D. P. 68794 vom 25. October 1891, Kl. 78.) Stahlspähne werden in eine Lösung von Stearin und Benzin gelegt. Nach dem Abgiessen derselben sind sie mit einer feinen, sie vor dem Rosten schützenden Schicht von Stearin überzogen. Man vermischt sie hierauf mit 1 Th. Holzkohle und 8 Th. Bleinitrat und trägt das Ganze in eine concentirte Lösung von Schellack in Spiritus ein. Mit dieser Masse werden Hölzchen durch Tunken wie bei der gewöhnlichen Zündholzfabrication versehen. Um sie gebrauchsfähig zu machen, werden sie in bekannter Weise mit einer Zündholzkuppe versehen.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 15; ausgegeben am 23. October 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber Chromodischwefelsäure, Chromotrischwefelsäure und Chromoschwefelchromsäure, von A. Recoura (*Compt. rend.* **116**, 1367—1370). Im Anschluss an seine Arbeiten über Chromoschwefelsäure, $(Cr_2 4SO_4)H_2$, (*diese Berichte* **25**, Ref. 310) hat Verf. zwei Säuren von ähnlichem Verhalten, nämlich Chromodischwefelsäure, $(Cr_2 5SO_4)H_4$, und Chromotrischwefelsäure, $(Cr_2 6SO_4)H_6$, dargestellt. Zur bequemeren Gewinnung der Chromoschwefelsäure wird eine Lösung von 1 Mol. violettem Chromsulfat und 1 Mol. Schwefelsäure auf dem Wasserbade verdunstet und die hinterbliebene Masse auf 110—120° erhitzt. In analoger Weise erhält man die beiden neuen Säuren, indem man 2 resp. 3 Mol. Schwefelsäure anwendet. — Alle drei Säuren sind wasserlösliche, grüne Pulver. Ihre Neutralisationswärmen sind grösser, als diejenige der Schwefelsäure. In wässriger Lösung zerfallen die Säuren ziemlich schnell in Schwefelsäure und Chromsulfat, dagegen sind die Salze dieser complexen Säuren völlig beständig. — Chromoschwefelchromsäure, $(SO_4)_2Cr_2(SO_4H)(CrO_4H)$, wird durch Vereinigung gleicher Moleküle von grünem Chromsulfat und Chromsäure erhalten; die neue Säure entwickelt nach Zusatz von 1 Mol. Natron 16, auf Zusatz eines zweiten Mol. Natron noch 12.3 cal.; da nun bei der Absättigung mit 1 Mol. Natron die Säure $(Cr_2 4SO_4)H_2$ 16 cal., die Chromsäure 13 cal. entwickelt, scheint in der Chromoschwefelchromsäure zuerst die Gruppe (SO_4H) abgesättigt zu werden (vergl. d. folg. Ref.).

Gabriel.

Ueber Chromopyroschwefelsäure, von A. Recoura (*Compt. rend.* **117**, 37—40). (Vergl. d. vorangeh. Ref.). Wird eine Lösung von 1 Mol. Chromsulfat und 4 Mol. Schwefelsäure auf dem Wasserbade eingedampft und der entstandene, dunkelgrüne Syrup 1—2 Tage lang auf 110—115° erhitzt, so verwandelt er sich in flaschengrüne,

durchsichtige, spröde Blättchen von Chromopyroschwefelsäure, $(S_2O_7H)_4Cr_2(OH)_2$. Diese Säure giebt mit Wasser eine gelblichgrüne, opalisirende Lösung, welche mit allen Metallsalzen und Alkali- wie Ammoniaksalzen Fällungen liefert; so wird z. B. durch Kupfersulfat ein grünlich-weisser Niederschlag von $(S_2O_7)_2Cr_2O_2Cu$ nach der Gleichung $(S_2O_7H)_4Cr_2(OH)_2 + CuSO_4 + 2H_2O = (S_2O_7)_2Cr_2(O_2Cu) + 5H_2SO_4$ erzeugt, welcher ebenso wie die mit Chlorkalium erhältliche Fällung $(S_2O_7)_2Cr_2(OK)_2$ absolut unlöslich ist. Auch mit Natronlauge erhält man nach der Gleichung $(S_2O_7H)_4Cr(OH)_2 + 10NaOH = (S_2O_7)_2Cr_2(ONa)_2 + 4Na_2SO_4 + 8H_2O$ eine grünlich-weisse Fällung. Dass in diesen Salzen das Metall nicht an Schwefelsäure, sondern an Chrom gebunden ist, wird durch folgenden Versuch gezeigt: als das Salz $(S_2O_7)_2Cr_2(O_2Cu)$ mit einer Lösung von 8 NaOH einige Augenblicke gekocht wurde, bildete sich unlösliches, grünes Kupferchromit und nicht schwarzes Kupferoxyd. (Vgl. folg. Ref.) Gabriel.

Ueber Pyrosulfochromsäurehydrat, von A. Recoura (*Compt. rend.* 117, 101—103). Das Pyrosulfochromhydrat, $(S_2O_7H)_2Cr_2(OH)_2$, welches den im vorigen Referat beschriebenen, unlöslichen Pyrosulfochromiten, $(S_2O_7H)_2Cr_2(OR)_2$ zu Grunde liegt, wird erhalten, indem man entweder in Chromopyroschwefelsäurelösung eine concentrirte Mineralsäure giesst, oder indem man die genannte Säure bis zur Gewichtsconstanz auf 140—150° erhitzt. Die neue Säure ist ein schwach grünlich-graues Pulver, giebt eine opalisirende, grünlich-graue Lösung und unterscheidet sich durch die absolute Unlöslichkeit ihrer Salze von der isomeren Chromoschwefelsäure, $(SO_4)_2Cr_2(SO_4H)_2$. Durch andauerndes Kochen mit Wasser gehen die Pyrosulfochromite in die isomeren Chromosulfate über. Gabriel.

Wirkung des Sauerstoffs auf Natrium- und Kaliumammonium, von A. Joannis (*Compt. rend.* 116, 1370—1373). Lässt man trockenen Sauerstoff langsam auf Natriumammonium einwirken, nachdem man es in flüssigem, —50° kaltem Ammoniak gelöst hat, so wird das Gas verschluckt, indem die goldfarbene Flüssigkeit zunächst dunkelblau und schliesslich farblos wird, eine der Thonerde ähnliche Fällung entsteht. Letztere ist nach dem Verjagen des Ammoniaks ein schwachrosa Pulver und hat die Zusammensetzung $Na_2O.NH_3$ (Dinatriumammoniumoxydhydrat, $NNa_2H_2.OH$). Lässt man den Sauerstoff nach der eingetretenen Entfärbung noch weiter einwirken, so bildet sich eine blassrosa Verbindung Na_2O_3, welche durch Wasser in Sauerstoff und das Hydrat des Oxydes Na_2O_2 (Vernon-Harcourt) verwandelt wird. — Aus Kaliumammonium erhält man auf analogem Wege zunächst K_2O_2, welches etwas stärker rosa gefärbt ist, als $Na_2O.NH_3$; beim weiteren Einleiten von Sauerstoff wird die Substanz ziegelroth und zeigt, wenn sie die stärkste Färbung erreicht,

annähernd die Formel K_2O_3. Fährt man mit der Oxydation fort, so entsteht schliesslich chromgelbes KO_2. K_2O_3 liefert mit Wasser eine stark oxydirende, ziemlich beständige Lösung, während KO_2 sich unter Sauerstoffentwicklung in Wasser löst. — K_2O_2 scheint sich unter Umständen zu KO_2 und K umsetzen zu können. Gabriel.

Ueber den durch Abschrecken von Schwefeldampf erhältlichen, weichen Schwefel, von J. Gal (*Compt. rend.* 116, 1373 bis 1375). Verf. hat bei der Fortführung seiner Arbeiten über weichen Schwefel (*diese Berichte* 25, Ref. 560) festzustellen versucht, in wie weit die Menge des durch Abschrecken von Schwefeldampf entstehenden weichen Schwefels abhängig ist von der Natur und Temperatur der Flüssigkeit, welche zum Abschrecken dient und von der Temperatur des Dampfes. Die erhaltenen Werthe s. i. Original. Gabriel.

Ueber das specifische Gewicht der isomorphen Krystalle, von G. Wolff (*Compt. rend.* 116, 1400—1402). Gabriel.

Ueber die Gewinnung der Zirkon- und Thorerde, von L. Troost (*Compt. rend.* 116, 1428—1429). Wird Zirkon (= Zirkonsilicat) mit Kohle innig gemischt, comprimirt und dann in einer Kohlensäureatmosphäre auf einer aus Kohle hergestellten Kapelle dem elektrischen Flammenbogen ausgesetzt, so verflüchtigt sich in langen Fäden Kieselsäure (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 483) und zwar theils direct, theils nach vorangegangener Reduction zu pulvrigem Silicium: der Rückstand enthielt statt der ursprünglichen 33 pCt. nur noch 1.5 pCt. Kieselsäure. In ähnlicher Weise kann man aus den Silicaten der Thorerde (Thorit, Orangit) die Kieselsäure entfernen. Wird Zirkon für sich im Flammenbogen erhitzt, so schmilzt er und verflüchtigt sich die Kieselsäure nur langsam und theilweise neben viel Zirkonerde. Gabriel.

Ueber einige neue Beobachtungen bei der Schmelzung und Verflüchtigung mittels des elektrischen Ofens, von H. Moissan (*Compt. rend.* 116, 1429—1434). Um die verflüchtigten Körper zu condensiren, führt Verf. ein etwa 15 mm weites, von kaltem Wasser durchströmtes U-Rohr bis auf 2 cm oberhalb des Flammenbogens in den elektrischen Ofen ein. Auf diesem Rohr verdichtete sich, als Magnesiumpyrophosphat mit einem Strom von 300 Amp. und 65 Volt. erhitzt wurde, Phosphor und Magnesia, während ein vom Ausgangsmaterial verschiedenes Magnesiumphosphat geschmolzen zurückblieb. Bei einem analogen Versuche lieferte Asbest einen Beschlag von viel Kieselsäure, Magnesia und wenig Kohle und Silicium, während im Tiegel eine nur sehr geringe Menge geschmolzenen Silicates und ein rostfarbenes, magnesium- und eisenhaltiges Kügelchen verblieb. Somit lassen sich selbst die schwerst flüchtigen Salze dissociiren. Verf. hat ferner auf demselben Wege

Kupfer, Silber, Gold, Platin, Aluminium, Zinn, Mangan, Eisen, Uran, Silicium, Kalk und Magnesia verflüchtigt und meist in Form kleiner Kügelchen oder eines feinen Staubes condensirt. Beim Erhitzen von Kohle verdichteten sich auf dem gekühlten Rohr sehr kleine, leichte, im durchfallenden Lichte braune Blättchen, welche anscheinend die schon von Berthelot erwähnte, braune Kohlenstoffmodification darstellen. Gabriel.

Verbindungen der Molybdate mit Schwefligsäure, von E. Péchard (*Compt. rend.* 116, 1441—1444). Während die mit Salzsäure versetzten Lösungen der Alkalimolybdate durch Schwefligsäure reducirt werden, liefern sie in neutraler Lösung mit Schwefligsäure complexe Verbindungen. Auf diese Weise hat Verf. folgende Salze dargestellt: $10\,MoO_3 . 3\,SO_2 . 4\,(NH_4)_2O + 6\,H_2O$, farblos; $10\,MoO_3\,3\,SO_2 . 4\,K_2O + 10\,H_2O$, bernsteingelb; $10\,MoO_3 . 3\,SO_2 . 4\,Na_2O + 12\,H_2O$ (resp. $+ 16\,H_2O$) in Blättern (resp. octaëdrischen Krystallen). Auf Zusatz von Bromkalium zu einer mit Schwefligsäure gesättigten Lösung von Ammoniummolybdat erhält man gelbe Nadeln von $10\,MoO_3 . 3\,SO_2 . 4\,(NH_4)_2O + 9\,H_2O$. Gabriel.

Ueber die Verbindungen der Selenigsäure mit Molybdaten und über Molybdoselenigsäure, von E. Péchard (*Compt. rend.* 117, 104—106). Wie mit der Schwefligsäure (vgl. vorangeh. Ref.) vereinigen sich die Molybdate mit Selenigsäure; Verf. beschreibt folgende Verbindungen: $10\,MoO_3 . 3\,SeO_2 . 4\,(NH_4)_2O + 4\,N_2O$ in seidenglänzenden Nadeln, $10\,MoO_3 . 3\,SeO_2 . 4\,K_2O + 5\,H_2O$ in hexagonalen Tafeln und $10\,MoO_3 . 3\,SeO_2 . 4\,Na_2O + 15\,H_2O$ in octaëdrischen Krystallen. Das Barytsalz enthält $3\,H_2O$ und liefert, mit Schwefelsäure zerlegt, die freie Molybdoselenigsäure, welche beim Eindampfen der Lösung als Syrup verbleibt. — Auch selenärmere Salze liessen sich bereiten z. B. $5\,MoO_3 . SeO_2 . 2\,(NH_4)_2O + 2\,H_2O$ (weisses Krystallpulver). Gabriel.

Ueber bromirte Boracite; Bromborate des Eisens und Zinks, von G. Rousseau und H. Allaire (*Compt. rend.* 116, 1445—1446). Im Anschluss an seine kürzlich (*diese Berichte* 26, Ref. 482) erschienene Mittheilung über Boracite, welche statt Magnesiums andere Metalle enthalten, hat Verf. die beiden folgenden Verbindungen dargestellt, welche gleichfalls dem Typus des Boracits angehören und mit Boracit isomorph sind: $6\,FeO . 8\,Bo_2O_3 . FeBr_2$ wurde durch Einwirkung von Bromdampf auf ein erhitztes Gemisch von Eisen und Boronatrocalcit als krystallinisches, grauweisses Pulver gewonnen. $6\,FeO . 8Bo_2O_3 . ZnBr_2$ tritt in mikroskopischen, farblosen Krystallen auf, wenn man Bromzink über Calciumborat destillirt. Gabriel.

Ueber Kupferfluoride, von Poulenc (*Compt. rend.* 116, 1446 bis 1449). Kupferfluorür, Cu_2F_2, wird erhalten, wenn man ent-

weder Fluorwasserstoff auf Kupferchlorür bei 1100—1200° einwirken lässt oder trocknes Kupferfluorid auf 1100—1200° erhitzt. Das Product bildet eine durchsichtige, rubinrothe Schmelze, verflüchtigt sich beim stärken Erhitzen als dunkelrothes, leichtes Pulver und verwandelt sich an der Luft, schneller durch Wasser, in Kupferfluorid. Kupferfluorid, CuF_2 wird als weisses Krystallpulver erhalten, indem man entweder amorphes Fluorid (aus geschmolzenem Fluorammonium und Balbiano's $CuF_2 + 2 H_2O$ bereitet) mit Flusssäuregas auf 500° erhitzt, oder indem man Kupferoxyd im Fluorwasserstoffstrom auf etwa 400° erwärmt. Das Fluorid wird (s. oben) durch Hitze in Fluor und Kupferfluorür verwandelt, doch scheint diese Reaction zur Darstellung des Fluors nicht geeignet zu sein. Gabriel.

Einfluss der Elektricität auf die Kohlung des Eisens bei der Cementation, von J. Garnier (*Compt. rend.* 116, 1449—1451). Verf. zeigt, dass gegen 1000° die Verstählung des Eisens sich unter dem Einflusse eines schwachen Stromes (50 Ampère und 2.5 Volt) sehr schnell vollzieht. Gabriel.

Entstehung der natürlichen Aluminium- und Eisenphosphate, Erscheinungen der Versteinerung, von A. Gautier (*Compt. rend.* 116, 1491—1496). Verf. hat früher (l. c. pg. 1274) gezeigt, dass sich Kalkstein durch Einwirkung von Ammoniumphosphat, in zwei- und dreibasisches Calciumphosphat verwandelt, und dass sich auf diesem Wege die Phosphorite bilden. Auf ähnliche Weise entstehen, wie Verf. nachweist, die natürlich vorkommenden Phosphate des Aluminiums und Eisens aus Thonerde (resp. Thon) bezw. Eisencarbonat und Ammoniumphosphat. — Der Vorgang der Versteinerung wird darauf zurückgeführt, dass die Producte der langsamen Fäulniss organischer Körper wie Ammoniak, Schwefelwasserstoff etc. unter gleichzeitiger Mitwirkung des im Wasser gelösten Sauerstoffs und bei Anwesenheit eines kalk- und eisenhaltigen Bodens die Bildung von Calciumphosphat und Pyrit veranlassen. Gabriel.

Ueber Verbindungen der Oxalsäure mit Titan- und Zinnsäure, von E. Péchard (*Compt. rend.* 116, 1513—1516). Löst man Titansäure in einer heissen Kaliumbioxalatlösung auf und lässt dann die Flüssigkeit erkalten, so schiessen trikline Krystalle von $2(C_2O_4HR)TiO_2 + H_2O$ an; aus diesem Salz und Chlorbaryum gewinnt man $2(C_2O_4H_2)BaO . TiO_2$ als weissen, krystallinischen Niederschlag, welcher bei der Zerlegung mit Schwefelsäure und darauf folgendes Eindampfen im Vacuum zunächst etwas Titansäure, dann die den obigen Salzen zu Grunde liegende Oxalotitansäure, $(C_2H_4O_2)_2TiO_2 + 2 H_2O$ in langen Nadeln ergiebt. Auf analogem Wege wird $2(C_2O_4HK)SnO_2 + 5 H_2O$ und daraus die entsprechende Oxalozinnsäure in perlmutterglänzenden Blättchen gewonnen, welche sich weniger als die Oxalotitansäure in Wasser lösen. Gabriel.

Untersuchungen über die Chlorosulfide des Arsens und Antimons, von L. Ouvrard (*Compt. rend.* 116, 1516—1518). Leitet man trocknen Schwefelwasserstoff in Arsenchlorid bei gewöhnlicher Temperatur bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung ein, so bildet die entstandene, gelbe Fällung nach dem Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff ein körniges Krystallpulver, welches man durch Schlämmen von einer beigemischten, amorphen Substanz befreit. Es hat die Zusammensetzung $As_4S_5Cl_2 = As_2S_3 + As_2S_2Cl_2$, wird durch kochendes Wasser in Arsenchlorür und -sulfür gespalten und schmilzt gegen 120°. Dasselbe Product wird erhalten, wenn man 1 Th. Schwefelsäure mit 5 Th. Chlorarsen im Rohr auf 180° längere Zeit erhitzt; dagegen entsteht aus 1 Th. Sulfid und 10 Th. Chlorid bei 150° ein Chlorosulfid $As_2S_2Cl_2$ in mikroskopischen Krystallen. — Wird über Antimonchlorid, welches nicht über seine Schmelztemperatur erhitzt ist, Schwefelwasserstoff geleitet, so entsteht $Sb_2S_2Cl_2$ in durchsichtigen Krystallen, falls man den Gasstrom vor der vollständigen Zerlegung des Antimonchlorids unterbricht: bei längerer Einwirkung bis zum völligen Aufhören der Salzsäureentwicklung wird die Verbindung $Sb_4S_5Cl_2$ in kaum durchsichtigen Prismen erhalten. Gabriel.

Ueber Arsen- und Antimonjodosulfide, von L. Ouvrard (*Compt. rend.* 117, 107—109). Wird Jodarsen im Schwefelwasserstoffstrom auf 200° erhitzt, so verflüchtigt es sich theilweise, während im Rückstande $As_4S_5J_2$ bleibt, welches sich etwas schwerer als Jodarsen in Schwefelkohlenstoff auflöst. Schmilzt man überschüssiges Jodarsen mit Schwefelarsen unter Luftabschluss längere Zeit zusammen und löst das Product in Schwefelkohlenstoff, so erhält man durch fractionirte Krystallisation schliesslich Nadeln von As_2SJ_4. Aus gleichen Theilen Jod und Schwefelantimon gewinnt man beim Erwärmen zinnoberrothe Nadeln von $Sb_2S_2J_2$ (Schneider); nimmt man die doppelte Jodmenge und erhitzt die Mischung im evacuirten Rohr so, dass der obere Theil desselben kalt bleibt, so entstehen verschiedene Sublimate, nämlich zu oberst Jod, dann Jodantimon, dann verfilzte, farrnkrautähnliche Blätter (A), darunter Nadeln von $Sb_2S_2J_2$. A war anscheinend identisch mit der Verbindung $Sb_2S_3J_6$ von Henry und Garot, und lieferte beim Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff unter Luftabschluss eine gegen Feuchtigkeit empfindliche Verbindung $Sb_2S_3J_6$, welche auch aus Jodwasserstoff und $Sb_2S_2Cl_6$ sich herstellen liess. Jodantimon wird durch trocknen Schwefelwasserstoff bei 150° in röthlich-braune Krystalle von $Sb_2S_2J_2$ (s. oben) verwandelt. Gabriel.

Einwirkung des Kohlenoxyds auf Natrium- und Kaliumammonium, von A. Joannis (*Compt. rend.* 116, 1518—1521). Man leitet in eine Lösung von Kaliumammonium in — 50° kaltem, flüssigem Ammoniak trockenes Kohlenoxyd: dabei schlägt die goldige Färbung in Blau, dann Hellrosa um; lässt man nun das Ammoniak verdunsten,

so verbleibt ein hellrosa Pulver von Kaliumcarbonyl, KCO. Dieser Körper verpufft bei 100° oder, wenn man ihn mit Luft oder flüssigem Wasser in Berührung bringt; dagegen löst er sich in Wasser ohne Detonation und zwar zu einer braunen Flüssigkeit, wenn man ihn im feuchten Vacuum verweilen lässt. Die Verbindung ist also durchaus verschieden von dem Kohlenoxydkalium, über welches Angaben von Liebig, Lerch, Brodie sowie Nietzki und Benckiser (*diese Berichte* 18, 1883) vorliegen. Das Natriumcarbonyl, NaCO, aus dem Natriumammonium bereitet, ist hellfliederfarben, detonirt durch Luft, Wasser sowie bei 90° und schwierig durch Stoss, wobei die Zersetzung im Sinne der Gleichung: $4\,NaCO = Na_2CO_3 + Na_2O + C_3$ verläuft. Im feuchten Vacuum wird Natriumcarbonyl ziegelroth, dann dunkelrothbraun, schliesslich dunkelviolett und verwandelt es sich nach einigen Tagen in eine zähe, dunkelrothe Flüssigkeit.

Gabriel.

Ueber die Verbindungen des Borbromids mit den Phosphorbromiden, von Tarible (*Compt. rend.* 116, 1521—1524). Borbromid vereinigt sich unter Wärmeentwicklung mit den beiden Phosphorbromiden zu den krystallisirten Verbindungen $PBr_3 . BoBr_3$ vom Schmp. circa 61° und $PBr_5 . BoBr_3$, welches gegen 105° ohne vorangehende Schmelzung sich zu verflüchtigen beginnt. Beide Körper werden durch Wasser, Chlor und Ammoniak in der Kälte zerlegt.

Gabriel.

Verbrennungswärme des Leuchtgases und ihre Beziehung zur Leuchtkraft, von Aguitton (*Compt. rend.* 117, 56—58). Die genannte Beziehung lässt sich nach des Verf. Beobachtungen ausdrücken durch die Gleichung $C = J . 352.6 + 2280$, in welcher C die Verbrennungswärme des Gases (pro 1 cbm Gas bei 15° und 760 mm) und J die Lichtstärke in Decimalkerzen bedeutet. Die Formel gilt in den Grenzen von $J = 5$ bis $J = 15$ Kerzen. Gabriel.

Ueber die Dissociation des Calciumplumbates, von H. le Chatelier (*Compt. rend.* 117, 109—110). Die Dissociation der genannten Verbindung erfolgt nach der Gleichung $PbO_2 . 2\,CaO = PbO + 2\,CaO + O$ und zwar beträgt die Dissociationsspannung z. B. bei 880° resp. 1020° resp. 1110° bezw. 47, 350, 1040 mm Quecksilber. Die Spannung von $^1/_{10}$ At. wird also erst gegen 900° erreicht, während sie für Baryumsuperoxyd schon bei 700° liegt. Trotzdem besitzt für die technische Sauerstoffbereitung das Calciumplumbat dem Baryumsuperoxyd gegenüber den Vorzug, dass es schneller und vollständiger Sauerstoff absorbirt und weder von Wasser, noch von Kohlensäure befreit zu werden braucht. Gabriel.

Leichtere Assimilirbarkeit des Stickstoffs eben entstandener Nitrate, von P. Pichard (*Compt. rend.* 117, 125—127). Verf. hat gefunden, dass der Stickstoff der Salpetersäure wirksamer, leichter

assimilirbar ist, wenn die Säure eben gebildet worden oder wenn sie — als Salz angewandt — eine Base eben gegen eine andere ausgetauscht hat. Gabriel.

Ueber die Einheitlichkeit des Samariums, von E. Demarçay (*Compt. rend.* 117, 163—164). Gewisse Variationen im Samariumspectrum hatten den Verf. zu der Vermuthung geführt, dass in jenem Element zwei verschiedene Körper enthalten seien; diese Vermuthung scheint nach neueren Beobachtungen unbegründet. Gabriel.

Drehungsvermögen von Chininsäurederivaten, von S. G. Cerkez (*Compt. rend.* 117, 173—177). Verf. hat die Drehung einer grösseren Anzahl von Salzen und Estern der Chininsäure in Wasser und in Alkohol bestimmt und die beobachteten Werthe (A) verglichen mit denjenigen (B), die sich auf die in dem betr. Salz oder Ester enthaltene Menge Chininsäure berechnen. A und B werden sich um so näher stehen, je stärker die betr. Verbindung dissociirt ist. Der Vergleich lehrt, dass die Ester, Metallsalze und das Diäthylaminsalz in Alkohol sich wenig dissociiren, während andere Salze in Wasser und Alkohol stark dissociirt sind. Gabriel.

Ueber die Oxydation des Nickelsulfids, von Th. de Clermont (*Compt. rend.* 117, 229—231). Feuchtes Nickelsulfid verwandelt sich, wenn man es in dünner Schicht 1—2 Tage lang auf Filtrirpapier liegen lässt, in eine apfelgrüne Masse, welche hauptsächlich Nickelsubsulfat, $NiSO_4 + 6\,NiO$, eine geringere Menge neutrales Sulfat, wenig freien Schwefel und sehr wenig Nickelsulfid und Kohlensäure enthält. Wird Nickelsulfid unter einer mehrere Centimeter hohen Schicht Wasser an der Luft mehrere Monate lang stehen gelassen, so vermindert sich der unlösliche Körper zusehends, die Flüssigkeit färbt sich immer grüner und nimmt wachsende Mengen Nickelsulfat und etwas Nickelsulfid auf; auch das Nickelsubsulfat zerfällt allmählich, indem es Nickelsulfat an das Wasser abgiebt, schliesslich nur noch 3—5 pCt. (statt 15.23) Schwefelsäure zurückhält und grössere Mengen Kohlensäure aufnimmt. Gabriel.

Ueber ein krystallisirtes Kupferphosphid, von A. Granger (*Compt. rend.* 117, 231—232). Durch 4stündiges Erhitzen von rothem Phosphor mit Wasser und einem grossen Ueberschuss von Kupferphosphit erhält man Kupferphosphid, Cu_2P_2, als graues, krystallinisches Pulver. Gabriel.

Ueber den Isomorphismus der wasserfreien Alaune, von T. Klobb (*Compt. rend.* 117, 311—314). Aus seinen Versuchen mit Alaunen, $R^I_2SO_4 . R^{III}3SO_4$, in welchen $R^I = K$ resp. Na resp. NH_4, $R^{III} = Cr$ resp. Al resp. Fe, schliesst Verf.: 1) die Anhydride sind ebenso wie die Hydrate isomorph, sie krystallisiren in allen Verhältnissen zusammen; 2) die Krystallform ist ein reguläres, hexagonales

Prisma: doch lässt es sich bis jetzt schwer entscheiden, ob eine pseudohexagonale Form vorliegt. Gabriel.

Ueber ein Product der unvollständigen Oxydation des Aluminiums, von Pionchon (*Compt. rend.* 117, 328—330). Wird Aluminium in der Flamme eines sparsam mit Sauerstoff gespeisten Gebläses verbrannt, so erhält man eine graue Masse; dieselbe enthält neben wenig Aluminiummetall und Thonerde ein neues Aluminiumoxyd, welchem nach seinem Verhalten gegen Salzsäure die Formel $Al_2O_7 = Al_2O . 3Al_2O_3$ ertheilt wird. Gabriel.

Löslichkeitsbestimmungen von buttersaurem Baryum und Calcium, von A. Deszáthy (*Monatsh. f. Chem.* 14, 245—254). Verf. findet für das Baryumsalz von 0—40°: $L = 37.42 - 0.088903\,t + 0.0012226\,t^2$, für 40—82°: $L = 35.86 + 0.0259649\,(t-40) + 0.0032707\,(t-40)^2$; für das Calciumsalz für 0—64°: $L = 20.31 - 0.135004\,t + 0.0008985\,t^2$. (S. auch die d. Orig. beigegeb. Löslichkeitscurven). Gabriel.

Zur Kenntniss der untersalpetrigen Säure, von A. Thum (*Monatsh. f. Chem.* 14, 294—310). Von den Bildungsweisen der untersalpetrigen Säure $H_2N_2O_2$ (s. die Zusammenstellung der einschlägigen Literatur im Orig.) eignen sich nur zwei zur Darstellung der Säure und zwar die Reduction des Alkalinitrits entweder mit Natriumamalgam oder mit Eisenhydroxydul; letzteres hat für vorliegenden Zweck vor ersterem keine Vorzüge. — Verf. beobachtete die Bildung von Hyponitrose aus Hydroxylamin gemäss der Gleichung $OH.NH_2 + ONOH = H_2O + HO.N:N.OH$, als er berechnete Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumnitrit zusammenbrachte, doch betrug die Ausbeute nur ca. 2 pCt. der berechneten, da die Hauptmenge des Stickstoffs beider Componenten als Stickoxydul entwich. Zur Aufklärung der Processe, welche bei dieser Reaction verlaufen, hat sich Verf. mit Erfolg des Chamäleons bedient: während nämlich durch dieses Agens die Salpetrigsäure in saurer Lösung oxydirt, in alkalischer Lösung dagegen nicht angegriffen wird (Donath), wird nach den Versuchen des Verf. durch alkalische Permanganatlösung die Untersalpetrigsäure glatt zu Salpetrigsäure und das Hydroxylamin zu einem bestimmten intermediären Oxydationsproduct, $N_2O_3H_2\left(= O{<}^{N.OH}_{N.OH}, \text{Azohydroxyl}\right)$, oxydirt. Die Isolirung des letzteren bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten. — Das Hydroxylamin wird ferner — bei der Behandlung mit Quecksilber-, Silber- und Kupferoxyd, sowie durch andere Oxydationsmittel partiell in Untersalpetrigsäure verwandelt. — Bezüglich der Eigenschaften der Untersalpetrigsäure sei Folgendes angeführt: sie zerfällt in wässriger Lösung allmählich in Stickoxydul und Wasser, und

zwar wird dieser Zerfall durch wenig Alkali begünstigt, durch viel Alkali anscheinend verzögert. Sie wird durch Chamäleon in saurer Lösung zu Salpetersäure, in alkalischer Lösung zu Salpetrigsäure quantitativ oxydirt, und durch Salpetrigsäure zerlegt. Titrirt man Untersalpetrigsäure unter Zusatz von Phenolphtaleïn, so wird in dem Momente, wenn alle Säure in das saure Salz übergegangen ist, die Bildung des neutralen Salzes durch Rothfärbung angezeigt. Die Säure macht weder aus saurer Jodkaliumlösung Jod frei (entgegen van der Plaats), noch hindert sie die Blaufärbung der Jodstärke (entgegen Divers); gegen Reductionsmittel ist die Säure sehr beständig.

Gabriel.

Zur Chemie des Mangans, von O. Prelinger (*Monatsh. f. Chem.* 14, 353—370). Manganamalgam, welches man unter Anwendung einer Quecksilberkathode bei der Elektrolyse einer Manganchlorürlösung nach Moissan (*diese Berichte* 12, 667) erhält, besitzt nach wiederholtem, starkem Abpressen die Zusammensetzung Mn_3Hg_5. Es ist schiefergrau, nimmt beim Reiben oder Schaben Metallglanz an, entlässt kein Quecksilber unter 100° und hat die Dichte 12.828. Während das Amalgam an der Luft wochenlang beständig ist, oxydirt sich manganhaltiges Quecksilber sehr bald unter Bildung von Manganoxyd Mn_3O_3. — Einige Eigenschaften des reinen Mangans: das aus dem Amalgam durch Erhitzen in sauerstofffreiem Wasserstoff bei schwacher Rothgluth erhaltene graue, poröse Metall bleibt an trockner Luft völlig unverändert, wird von Wasser sowie von conc. Schwefelsäure in der Kälte langsam, in der Wärme rasch angegriffen, von verdünnter Schwefelsäure sofort, von conc. Salpetersäure unter Feuererscheinung angegriffen und von Salmiaklösung unter Entwicklung von Wasserstoff und Ammoniak gelöst. Durch Mangan werden As, Sb, Cu, Pb, Bi, Sn, Fe, Ni, Co, Cr, Cd und Zn aus ihren Salzlösungen abgeschieden. Seine Dichte beträgt 7.4212 auf Wasser von 4° bezogen.

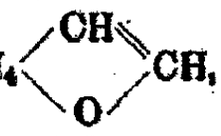
Gabriel.

Zur Kenntniss des Zinns und seines Oxyds, von F. Emich (*Monatsh. f. Chem.* 14, 345—352). Erhält man Zinn an der Luft im Schmelzen, so überzieht es sich mit eigenthümlichen Gebilden (Kugeln, Würmern etc.; siehe dem Orig. beigegebene Lichtdrucktafel), welche aus schön krystallisirtem Zinnoxyd bestehen; das Product hat $d_{4°}$ = 7.0096, eine Härte 6—7 und ist ganz säureunlöslich. Wendet man eisenhaltiges Zinn an, so oxydirt sich das Eisen mit den ersten Zinnpartien, so dass die erste Oxydschicht rothbraun erscheint.

Gabriel.

Organische Chemie.

Ueber kernsubstituirte Styrole, von G. Komppa (*Dissertation, Helsingfors*). Als Ausgangsmaterial hat Verf. hauptsächlich die aus den drei Nitrozimmtsäuren erhaltenen drei Nitrostyrole angewandt. Durch Reduction des *m*-Nitrostyrols mit Stannochlorid und Salzsäure entsteht *m*-Amidostyrol, $C_6H_4(NH_2).C_2H_3$, als ein sich leicht polymerisirendes Oel, das bei 12—13 mm Druck bei 112—115° siedet. Das salzsaure Salz und Platinchloriddoppelsalz krystallisiren gut. Die Acetylverbindung schmilzt bei 74—75°, die Benzoylverbindung bei 90—91°. Aus der Amidoverbindung entstehen *m*-Styrolharnstoffe, $C_8H_7.NH.CO.NH_2$, welches bei 142 bis 143° schmilzt, und *m*-Diazobenzolamidostyrol (Schmp. 90 bis 91°) nach gewöhnlichen Methoden. Durch Diazotirung des Amidostyrols erhielt Verf. *m*-Oxystyrol, $C_6H_4(OH).C_2H_3$, als ein nach Phenolen riechendes, bei 114—116° (16—17 mm Druck) siedendes Oel. Das Phenol selbst sowie seine Benzoylverbindung (Schmp. 62.5°—63.5°) wurden analysirt. Nach der Sandmeyerschen Reaction wurde die *m*-Styrylcarbonsäure, $C_6H_4(CO_2H).C_2H_3$, dargestellt. Sie krystallisirt in langen Nadeln, die bei 95° schmelzen. Durch Brom wird sie in *m*-α-β-Dibromäthylbenzoësäure übergeführt (Schmp. 146°). *m*-Azostyrol, $C_8H_7.N:N.C_8H_7$, aus Nitrostyrol durch alkalische Reduction entstanden, bildet rothe, bei 38—39° schmelzende Nadeln, welche bei weiterer saurer Reduction in Divinylbenzidin, $NH_2.C_6H_6.C_6H_6.NH_2$ (Schmp. 124°), übergehen. Das aus γ-Nitrostyrol gebildete γ-Amidostyrol ist sehr unbeständig und lässt sich nur in Aetherlösung verwahren. Das salzsaure Salz, das Platinchloriddoppelsalz, sowie Acetyl- (Schmp. 142°) und Benzoylverbindung (Schmp. 161°) der Base wurden dargestellt und analysirt. γ-Styrylharnstoff schmilzt bei 173—174°. Diazotirungsversuche gelangen nicht. Weder das entsprechende Phenol noch die Carbonsäure sind erhalten worden. Nach vergeblichen Versuchen, ein leichter zugängliches Ausgangsmaterial für die *o*-substituirten Styrole zu finden, hat Verf. das *o*-Nitrostyrol nach Einhorn's Vorschrift dargestellt. Das aus diesem durch Reduction entstehende ölförmige *o*-Amidostyrol ist wie die γ-Verbindung äusserst unbeständig und konnte nicht analysirt werden, wohl aber das Platinchloriddoppelsalz, sowie Acetylverbindung (Schmp. 129°). Nach Lipp's Methode (*diese Berichte* 17, 1070) hat Verf. weiter *o*-Nitro-ω-chlorstyrol dargestellt. Dieses lässt sich leicht in *o*-Amido-ω-chlorstyrol, $C_6H_4(NH_2).CH:CHCl$, überführen. Die Base bildet grosse monokline Krystalle (von F. H. Wiik gemessen), welche bei 56° schmelzen. Zur weiteren Charakterisirung wurde Platin-

chloriddoppelsalz sowie Acetylverbindung (Schmp. 158—159°) derselben dargestellt. Die Base kann leicht in *o*-Oxy-ω-chlorstyrol, $C_6H_4(OH).CH:CHCl$, übergeführt werden. Es krystallisirt in dicken Nadeln, die bei 54—55° schmelzen und giebt die Farbenreactionen der Phenole. Wird die Verbindung mit Kalilauge erwärmt, so entsteht Cumaron, C_6H_4  , dessen Constitution durch diese Synthese sicher bewiesen wird. Hjelt.

Ueber die Salze des Koffeïns, von Ernst Schmidt (*Arch. d. Pharm.* 231, 1—10). Das nach den Angaben von Biedermann hergestellte Koffeïnnitrat, $C_8H_{10}N_4O_2, HNO_3$, enthält nach den Analysen des Verf. kein Krystallwasser. Beim Zusammenbringen von Koffeïn und Schwefelsäure in alkoholischer Lösung wurde das von Biedermann beschriebene, saure Sulfat erhalten. Auch mit organischen Säuren bildet das Koffeïn Salze, von welchen das Acetat, Propionat und Citrat von R. Gaze analysirt wurden. Freund.

Beitrag zur Kenntniss des Cerberins, von P. C. Plugge (*Arch. d. Pharm.* 231, 10—34). Aus den Samen der zu den Apocyneae gehörigen Cerbera Odollam Gaertn. wurde vor längerer Zeit von de Vry ein giftiger Bestandtheil — das Cerberin — isolirt. Der Verf. hat diese Substanz in grösserem Maassstabe folgendermassen hergestellt; die zerkleinerten Samen wurden durch Pressen vom grössten Theil des Fettes befreit und hierauf mit 80procentigem Alkohol extrahirt. Nach dem Abdestilliren der Hauptmenge des Weingeistes wurde vom ausgeschiedenen Fett abfiltrirt und das Filtrat mit Petroleumäther geschüttelt. Die wässrige Lösung sonderte dann unreines Cerberin ab, welches durch Krystallisation gereinigt wurde. Die Ausbeute betrug das eine Mal 0.16, das andere Mal 0.08 pCt. Das Cerberin krystallisirt aus Alkohol in farb- und geruchlosen, verschiedenartig geformten Krystallen, vom Schmp. 191—192°. In Alkohol, Chloroform, Amylalkohol und Eisessig ist es leicht, in Aether und Benzol schwer, in Petroläther und Wasser fast unlöslich. Für eine etwa dreiprocentige Lösung in Alkohol (90 Vol. Proc.) ist $\alpha_D = -74.8°$. Nach Analyse und Moleculargewichtsbestimmung hat Cerberin die Formel $C_{27}H_{40}O_8$. Charakterisirt ist dasselbe durch folgende Reactionen: I. Gelbfärbung bei Erwärmung mit verdünnten Säuren, H_2SO_4, HCl, HNO_3. II. Polychrome Lösung in reiner, concentrirter Schwefelsäure. III. Beschleunigung, Verstärkung und zuweilen charakteristische Aenderung der sub II. erwähnten Reaction, wenn der conc. Schwefelsäure kleine Quantitäten der folgenden Stoffe beigefügt werden: a. Phenole (Thymol, α-Naphtol, Kresole oder Gallensäuren). b. Aldehyde (Furfurol, Rohrzucker, Vanillin, Heliotropin). Beim Erhitzen des Cerberins, in alkoholischer Lösung, mit

Schwefelsäure liefert es circa 60 pCt. eines Spaltungsproductes, des Cerberitins. Nebenbei entstehen geringe Mengen von Glucose; ob ausserdem noch andere Substanzen gebildet werden, liess sich vorläufig nicht entscheiden. Das Cerberitin bildet ein giftiges, citronengelbes, in Wasser kaum, in Alkohol, Benzol, Aether leicht lösliches Pulver, dessen alkoholische Lösung sich optisch inactiv zeigte. Die Analysen weisen auf die Formel $C_{19}H_{26}O_4$. Zum Schluss vergleicht Verf. das Cerberin mit dem Tanghinin aus Thanghinia venenifera Poir. und kommt zu dem Schluss, dass beide nur isomer, aber nicht identisch sind. Ebenso wenig ist Cerberin identisch mit Thevetin aus Thevetia neriifolia. Juss. Freund.

Untersuchungen über die Secrete, mitgetheilt von A. Tschirch. **2. Studien über die Sumatrabenzoë und ihre Entstehung**, von F. Lüdy (*Arch. d. Pharm.* 231, 43—95). Die Sumatrabenzoë ist in Aether löslich und giebt, damit gereinigt, einen Aschengehalt von 0.01 pCt. Neben Benzoësäure und Styrol enthält sie nach den vorliegenden Untersuchungen Spuren von Benzaldehyd und Benzol, circa 1 pCt. Vanillin, 1 pCt. Zimmtsäurephenylpropylester, $C_{18}H_{18}O_2$, und 2—3 pCt. Styracin. Der Hauptbestandtheil der Benzoë wird gebildet durch ein amorphes Gemisch der Zimmtsäureester zweier Alkohole, die der Verf. mit den Namen Benzoresinol und Resinotannol belegt hat. Von dem Ester der ersten Substanz ist in der Benzoë nur wenig enthalten, während die Hauptmenge aus dem Ester des Resinotannols besteht. Zur Gewinnung der beiden Alkohole wurde Benzoëharz wochenlang mit Wasserdampf behandelt, wobei Verseifung der Zimmtsäureester eintrat. Die resultirende, harzige Masse wurde in verdünnter Kalilauge gelöst; auf Zusatz von concentrirter Lauge scheidet sich die Kaliumverbindung des Benzoresinols zuerst amorph aus, verwandelt sich aber beim Kochen in weisse Krystalle. Das Kaliumsalz des Resinotannols verbleibt in der Mutterlauge; letztere wurde durch Salzsäure zersetzt, der Niederschlag in Alkohol gelöst und alkoholische Kalilauge zugefügt. Hierbei scheidet sich nur die Kaliverbindung des Resinotannols als brauner, körniger Niederschlag aus. Das freie Benzoresinol bildet Krystalle vom Schmp. 274°, welche sich in conc. Schwefelsäure mit intensiv carminrother Farbe lösen. Nach Analyse und Moleculargewichtsbestimmung hat es die Formel $C_{16}H_{26}O_2$. Aus der Kaliverbindung liessen sich mittels Halogenalkylen folgende Aether herstellen: Benzoresinolmethyläther, $C_{16}H_{25}O_2 . CH_3$, Krystalle vom Schmp. 174°, Benzoresinoläthyläther, $C_{16}H_{25}O_2 . C_2H_5$, Nadeln vom Schmp. 157—158° und Benzoresinolisobutylester, $C_{19}H_{25}O_2 . C_4H_9$, Schmp. 210°. Das Resinotannol wurde durch Zersetzung seines gereinigten Kalisalzes, $C_{18}H_{19}O_4K + H_2O$, als geruch- und geschmackloses, hellbraunes Pulver erhalten. Es besitzt die Zusammensetzung $C_{18}H_{20}O_4$. Der Aethylester, $C_{18}H_{19}O_4 . C_2H_5$,

ist amorph. Durch Erhitzen mit conc. Salpetersäure wird das Resinotannol, welches nach seinen Reactionen eine gerbstoffartige Natur besitzt, in Pikrinsäure übergeführt, während beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure eine Substanz erhalten wird, welche sich wie ein Phlobaphen verhält. Als Producte der Kalischmelze liessen sich Buttersäure, Phenol und Protocatechusäure isoliren. — Bei der Untersuchung der unverletzten Rinde von Styrax Benzoïn Dryander ergab es sich, dass darin keiner von den in der Benzoë vorhandenen Körpern enthalten ist. Verf. äussert die Ansicht, dass die Benzoë aus dem Gerbstoff der Rinde, sobald der Baum verletzt wird, sich bildet.

3. Studien über die Siambenzoë, von F. Lüdy (*Arch. d. Pharm.* 231, 461—480). Die Resultate der vorliegenden Arbeit werden folgendermassen zusammengefasst: Die Siambenzoë enthält 0.3 pCt. einer neutralen, öligen, sehr fein aromatisch riechenden Flüssigkeit, die sich als ein Benzoësäureester erwies, dessen Alkohol nicht genau ermittelt werden konnte. Ferner enthält sie 0.15 pCt. Vanillin, freie Benzoësäure und 1.6—3.3 pCt. salzige Verunreinigungen. Zur Hauptsache besteht die Siambenzoë aus einem Gemisch von Benzoësäurebenzoresinolester und Benzoësäuresiaresinotannolester. Das Benzoresinol, $C_{16}H_{26}O_2$, ist demjenigen aus der Sumatrabenzoë analog; es krystallisirt besonders aus Aceton in weissen, langen, büschelförmig gruppirten Prismen. Dem zweiten Alkohol, dem Siaresinotannol kommt die Formel $C_{12}H_{14}O_3$ zu; sämmtliche Reactionen stimmen mit dem Resinotannol der Sumatrabenzoë überein; dagegen führte die Verbrennung zu einer abweichenden Formel, weshalb dieses Resinotannol von demjenigen der Sumatrabenzoë als Siaresinotannol unterschieden wird. Die daraus dargestellte amorphe Kaliumverbindung entspricht der Formel $C_{12}H_{13}O_3K + H_2O$. Die Monoacetylverbindung, $C_{12}H_{13}O_3 . C_2H_3O$, ist hellgelb gefärbt und ist in Weingeist nur spurenweise löslich, leicht dagegen in Chloroform, Benzol und Toluol. Concentrirte Salpetersäure führt das Siaresinotannol in Pikrinsäure über; durch verdünnte Salpetersäure wird ein rothes, phlobaphenähnliches Oxydationsproduct erhalten. Das die Hauptmasse der Siambenzoë ausmachende Estergemisch besteht aus 38.2 pCt. Benzoësäure, 56.7 pCt. Siaresinotannol und 5.1 pCt. Benzoresinol.

4. Ueber die Handelssorten der Benzoë und ihre Verwerthung, von F. Lüdy (*Arch. d. Pharm.* 231, 500—513). I. Sumatrabenzoë. Das reine Sumatrabenzoëharz (Benzoresin) besteht, wie schon früher gezeigt, aus Monozimmtsäureestern des Benzoresinols und Resinotannols, und zwar sind von dem ersten Ester 7.4 pCt., von dem letzten 92.6 pCt. vorhanden. Verf. empfiehlt die Sumatrabenzoësäure als Material zur Herstellung von Zimmtsäure. II. Siambenzoë. Das aus Siambenzoë gewonnene Siaresinotannol liefert in Eisessiglösung mit etwas ver-

dünnter Salpetersäure erwärmt, ein braunschwarzes Pulver, welches sich vollständig wie ein Phlobaphen verhält. Zur Herstellung von Benzoësäure aus Siambenzoë wird sich die Anwendung von Natronlauge an Stelle von Kalk empfehlen. III. Penangbenzoë. Eine von Gehe & Co. bezogene Sorte lieferte bei der Verseifung fast ausschliesslich Benzoësäure, während eine zweite Sorte nur Zimmtsäure, eine dritte viel Zimmtsäure und wenig Benzoësäure enthielt. IV. Palembangbenzoë lieferte nur Benzoësäure. Da diese Sorte viel billiger ist als die anderen, und die daraus gewonnene Benzoësäure allen Anforderungen der Pharmacopoë entspricht, wird die fabrikmässige Verarbeitung dieser Droge angelegentlich empfohlen.

Notiz über die Bestandtheile der Sumatra-Benzoë, von E. Schmidt (*Arch. d. Pharm.* 231, 95—98). Im Anschluss an die vorstehend referirte Abhandlung berichtet der Verf. über die Resultate einer, den gleichen Gegenstand betreffenden Untersuchung, welche von C. Denner ausgeführt worden ist. Freund.

Ueber Papaveraceen-Alkaloïde [V. Mittheilung], von E. Schmidt (*Arch. d. Pharm.* 231, 136—183, vergl. *diese Berichte* 23, Ref. 697).

A. **Ueber die Alkaloïde der Wurzel von Sanguinaria canadensis**, von G. König und W. Tietz. Während früheren Untersuchungen zufolge in der Sanguinariawurzel nur ein Alkaloïd, das Sanguinarin, enthalten sein soll, haben die Verf. das Vorkommen von wenigstens fünf Basen constatirt: I. Chelerythrin, welches die Hauptmenge der Sanguinariabasen bildet; charakterisirt durch die eigelbe Farbe seiner Salze. II. Sanguinarin, charakterisirt durch die blutrothe Färbung seiner Salze. III. γ-Homochelidonin, farblose Salze liefernd. IV. β-Homochelidonin, farblose Salze liefernd. V. ς-Protopin, farblose Salze liefernd. Chelidonin konnte in der Droge nicht nachgewiesen werden. I. Chelerythrin bildet, aus Essigäther krystallisirt, rhomboëdrische Krystalle, Schmp. 203°, ziemlich löslich in Chloroform, schwerer in Aether, Aceton, Alkohol und Essigäther. Es hat die Formel $C_{21}H_{17}NO_4 + C_2H_6O$. Der Alkohol ist sehr fest gebunden, so dass er selbst bei 150° nicht entweicht. Durch Untersuchung des Jodhydrats wurde das Vorhandensein von 2 Methoxylen festgestellt. Das in überschüssiger Säure schwer lösliche, intensiv gelbe Chlorhydrat hat aus Wasser krystallisirt die Zusammensetzung $C_{21}H_{17}NO_4, HCl + 5H_2O$, während aus alkoholischer Lösung das Salz mit vier Molekülen Wasser anschiesst. Beim Versuche, das Jodmethylat zu bereiten, wurde nicht dieses, sondern das Jodhydrat, $C_{21}H_{17}NO_4 . HJ$, erhalten. Ferner wurde noch das Platinsalz, $(C_{21}H_{17}NO_4 . HCl)_2PtCl_4$, und das in braunen Nadeln krystallisirende Goldsalz, $C_{21}H_{17}NO_4 . HCl + AuCl_3$, analysirt. II. Sanguinarin krystallisirt aus Essigäther in weissen Nadeln vom

Schmp. 213°. Es löst sich in ebendenselben Solventien wie das Chelerythrin, aber etwas leichter wie dieses. Je nach den Versuchsbedingungen hat das Sanguinarin die Zusammensetzung $2(C_{20}H_{15}NO_4) + H_2O$ oder $C_{20}H_{15}NO_4 + H_2O$; es enthält eine Methoxylgruppe. Das Chlorhydrat bildet rothe Nadeln, welche, aus Alkohol krystallisirt, die Formel $C_{20}H_{15}NO_4, HCl + 2H_2O$ haben. Analysirt wurden ferner das lufttrockene Nitrat $C_{20}H_{15}NO_4 . HNO_3 + H_2O$, das lufttrockene Platinsalz, $(C_{20}H_{15}NO_4 . HCl)_2PtCl_4$ und das bei 100° getrocknete Goldsalz, $C_{20}H_{15}NO_4, HCl + AuCl_3$. III. γ-Homochelidonin. Dasselbe hat dieselbe Zusammensetzung wie das, in grösserer Menge in Chelidonium majus enthaltene, β-Homochelidonin, $C_{21}H_{21}NO_5$, dem es auch sonst fast vollkommen gleicht. Während aber das aus alkoholhaltigem Essigäther krystallisirte Alkaloïd der Chelidoniumwurzel bei 100° nichts an Gewicht verliert und bei 159° schmilzt, verliert das γ-Homochelidonin ca. 11 pCt., und schmilzt dann erst bei 169°. Es enthält demnach ein halbes Molekül Krystallessigester, $2(C_{21}H_{21}NO_5) + C_4H_8O_2$. Analysirt wurde das Platinsalz, $(C_{21}H_{21}NO_5 . HCl)_2PtCl_4$, das Goldsalz, $C_{21}H_{21}NO_5HCl + AuCl_3$, das in Prismen krystallisirende Jodmethylat, $C_{21}H_{21}NO_5 . CH_3J$, sowie einige von letzterem sich herleitende Salze. IV. Das in der Sanguinariawurzel aufgefundene β-Homochelidonin, $C_{21}H_{21}NO_5$, zeigte sich mit dem aus Chelidonium majus isolirten Alkaloïd völlig identisch. V. ε-Protopin, $C_{20}H_{17}NO_5$, Schmp. 207° ist jedenfalls identisch mit dem von Hesse im Opium aufgefundenen Protopin, sowie mit Macleyin Eykman's. Dasselbe Protopin ist ferner von Selle aus der Chelidoniumwurzel, von Danckwort aus der Wurzel von Eschscholtzia californica isolirt worden. Es krystallisirt in zwei Formen, entweder in weissen Warzen oder in monoklinen Individuen, ist unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, Essigäther und Aceton, leichter in Chloroform. Es enthält keine Methoxylgruppe. Das Platinsalz, $(C_{20}H_{17}NO_5 . HCl)_2PtCl_4$, enthält vier Moleküle Wasser, von denen es bei 100° nur zwei verliert, die Goldverbindung hat die Formel $C_{20}H_{17}NO_5HCl + AuCl_3$.

B. Ueber das Protopin aus der Wurzel von Chelidonium majus, von G. König. Zur Verarbeitung gelangte ein Rohalkaloïd aus der Merck'schen Fabrik, welches, durch das Sulfat gereinigt, Protopin mit all' seinen charakteristischen Salzen lieferte.

C. Ueber das Chelerythrin der Wurzel von Chelidonium majus, von G. König. Dem Verf. ist es gelungen, aus einem der Merck'schen Fabrik entstammenden Nebenproduct, welches sich bei der Verarbeitung von Chelidoniumwurzel angesammelt hatte, Chelerythrin zu isoliren. Dasselbe erwies sich in jeder Beziehung mit dem aus Sanguinaria canadensis hergestellten Alkaloïd identisch. Freund.

Ueber Papaveraceenalkaloïde [VI. Mittheilung], von E. Schmidt. Zur Kenntniss des Codeïns, von W. Göhlich (*Arch. d. Pharm.* 231, 235—290). Die Resultate der Arbeit werden am Schluss in folgenden Sätzen zusammengefasst: 1. Das Hydrojodid des gewöhnlichen Codeïns enthält, aus Wasser umkrystallisirt, ebenso wie das Hydrobromid und Hydrochlorid zwei Moleküle Krystallwasser; aus alkoholischer Lösung, die mit Aether geschichtet wurde, erhält man Hydrojodid mit nur einem Molekül Wasser. 2. Sulfat und Chromat des Codeïns enthalten fünf Moleküle Krystallwasser; das Golddoppelsalz ist wasserfrei; das Platindoppelsalz enthält vier resp. sechs Moleküle Wasser, während das Salicylat ohne Wasser krystallisirt. 3. Das Chlorocodid von Wright und Matthiessen ist der Form, der Zusammensetzung, den Reactionen und den Abkömmlingen nach, die bei Behandlung desselben mit Wasser und Salzsäure unter Druck entstehen, identisch mit dem Chlorocodid von v. Gerichten. 4. Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Chlorocodid unter Druck entsteht Apocodeïn. 5. Concentrirte Schwefelsäure bildet in der Kälte aus Codeïn Sulphocodid. 6. Durch ½-stündiges Erhitzen von Codeïn mit einem Gemisch gleicher Volumina Schwefelsäure und Wasser entsteht »amorphes« Codeïn, welches indessen auch krystallinisch zu erhalten ist. 7. Dieses krystallisirte, »amorphe« Codeïn ist identisch mit Merck's Pseudocodeïn. 8. Die Verschiedenheiten des Codeïns, des Pseudocodeïns und des amorphen Codeïns treten besonders hervor in dem Schmelzpunkte, dem Wassergehalt des Hydrochlorids und Hydrobromids, des Gold- und Platinsalzes und dem Wassergehalt des Sulfats. Gegen Alkaloïdreagentien verhalten sich alle drei Basen gleich. Ein acetylirtes Pseudocodeïn zu erhalten, war nicht möglich.

Freund.

Ueber das Carpaïn, das Alkaloïd der Blätter von Carica Papaya L., von J. J. van Ryn (*Arch. d. Pharm.* 231, 184—211). Greshoff hat aus den Blättern der Carica Papaya ein Alkaloïd — das Carpaïn — isolirt, welches Verf. in grösserem Maassstabe hergestellt und näher untersucht hat. Die Base bildet farblose, monokline Prismen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Alkohol und den anderen, gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schmp. (uncorr.) 119.5°. Für eine etwa 9-procentige, alkoholische Lösung ist $\alpha_D = +21^0 55.5'$. Während Merck für das Carpaïn die Zusammensetzung $C_{14}H_{27}NO_2$ ermittelt hat, führen die hier angestellten Analysen zur Formel $C_{14}H_{25}NO_2$. Das Platinsalz, $(C_{14}H_{25}NO_2 . HCl)_2PtCl_4$ ist krystallinisch, das Goldsalz wird aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 205° und der Zusammensetzung $(C_{14}H_{25}NO_2 . HCl, AuCl_3)_2 + 5H_2O$ erhalten. Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{25}NO_2 . HCl$, Bromhydrat, $C_{14}H_{25}NO_2 . HBr$ und Jodhydrat, $C_{14}H_{25}NO_2 . HJ$ krystallisiren aus Wasser. Das

saure Sulfat, $C_{14}H_{25}NO_2 . H_2SO_4 + 3 H_2O$, wurde aus alkoholischer Lösung durch Aetherzusatz in Krystallen erhalten. Das Nitrat, $C_{14}H_{25}NO_2 . HNO_3 + H_2O$, bildet Blättchen. Das Carpaïn ist eine secundäre Base; bei der Einwirkung von Jodäthyl wurde das Jodhydrat des Aethylcarpaïns, $C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2 . HJ$ gewonnen. Das hieraus bereitete Platinsalz, $(C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2 . HCl)_2PtCl_4 + 3 H_2O$ ist amorph, die Goldverbindung, $C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2 . HAuCl_4$ bildet Nadeln vom Schmp. 175 — 176°. Das freie Aethylcarpaïn wird aus verdünntem Alkohol in Krystallnadeln vom Schmp. 91° erhalten. Es vereinigt sich nochmals mit Jodäthyl zum Aethylcarpaïnäthyljodid. Aus letzterem wurde das Platinsalz, $(C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2 . C_2H_5Cl)_2PtCl_4$ sowie das Goldsalz, $C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2 . C_2H_5ClAuCl_3$, Schmp. 170 bis 171° in Krystallen erhalten. Das Carpaïn bildet ferner eine krystallisirende Nitrosoverbindung, $C_{14}H_{24}(NO)NO_2$, welche bei 144—145° schmilzt. Freund.

Ueber das ätherische Oel der Samen von Cicuta virosa, von J. Trapp (*Arch. d. Pharm.* 231, 212 — 213). Verf. weist auf eine vor längerer Zeit von ihm veröffentlichte Untersuchung hin, wonach das ätherische Oel der Samen von Cicuta virosa aus Cuminol und Cymol besteht. Freund.

Ueber das Santonin. III., von J. Klein (*Arch. d. Pharm.* 231, 213—234, vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 243). Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Santonin entsteht die Verbindung $C_{15}H_{15}Cl_3O_2$, welche gelbe, bei 171 — 172° schmelzende Krystalle bildet. Die Art der Entstehung dieses Körpers, sowie seine Constitution wird eingehend erörtert. Für das Santoninhydrazon, $C_{15}H_{18}(N_2HC_6H_5)O_2$, wurde der Schmp. 210—211° (Grassi-Cristaldi 220—221°) beobachtet. Nach den vom Verf. bei der Oximirung gewonnenen Resultaten giebt es ein Santoninoxim und zwei charakterisirte Santoninoximsäuren. Das Oxim, welches nach wiederholter Reinigung bei 207—209° schmilzt, hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{18}(NOH)O_2 + H_2O$. Es bildet ein Acetylderivat, $C_{15}H_{18}O_2(NOC_2H_3O)$, vom Schmp. 169 — 170°, sowie einen Benzyläther, $C_{15}H_{18}O_2(NOC_7H_7)$, welcher bei 151 — 152° schmilzt. Zum Schluss erörtert der Verf. die Constitution des Santonins und seiner Derivate. Freund.

Beitrag zur Kenntniss der Fichtennadelöle, von J. Bertram und H. Walbaum (*Arch. d. Pharm.* 231, 290—305). 1. Edeltannenöl von Abies pectinata D. C., spec. Gew. bei 15° 0.875, optische Drehung = — 20°40′ bei 100 mm Rohrlänge, besteht aus Links-Pinen, Links-Limonen, Links-Bornylacetat (4.5 pCt.) und Sesquiterpen. 2. Tannenzapfenöl von Abies pectinata D. C., spec. Gew. = 0.854, optische Drehung — 72° bei 100 mm Rohrlänge, enthält nur sehr wenig Bornylacetat (circa 0.5 pCt.); es besteht aus Links-Pinen und Links-Limonen, von denen das letztere überwiegt. 3. Canadisches

Tannenöl (Spruce oil) von Abies canadensis L., spec. Gew. = 0.907, optische Drehung — 20°54′ bei 100 mm Rohrlänge, enthält soviel Links-Bornylacetat (30 pCt.), dass dasselbe durch Destillation im Vacuum direct isolirt werden kann. Ausserdem finden sich darin Links-Pinen und Sesquiterpen. 4. Fichtennadelöl von Picea vulgaris Lk., spec. Gew. = 0.888, optische Drehung — 21°40′ bei 100 mm Rohrlänge, besteht aus Links-Pinen, Links-Phellandren, Dipenten, Links-Bornylacetat (8.3 pCt.), Sesquiterpen. 5. Latschenkieferöl von Pinus Pumilio Haenke, spec. Gew. = 0.865, optische Drehung — 9° bei 100 mm Rohrlänge, enthält 5 pCt. Links-Bornylacetat, ausserdem Links-Pinen, Links-Phellandren, Silvestren und Sesquiterpen. Schwedisches Kiefernadelöl von Pinus silvestris L. ist rechtsdrehend + 10°40′ bei 100 mm Rohrlänge, spec. Gew. = 0.872; isolirt wurde daraus Pinen, Sylvestren sowie 3.5 pCt. Bornylacetat. Deutsches Kiefernadelöl von Pinus silvestris L., spec. Gew. = 0.886, optische Drehung + 10° bei 100 mm Rohrlänge. Dasselbe enthält Rechts-Pinen, Rechts-Sylvestren (Dipenten?), Sesquiterpen und einen Essigsäureester, wahrscheinlich Bornylacetat. Die Verf. haben ferner das Acetat des Links- und Rechtsborneols synthetisch hergestellt. Die Verbindungen krystallisiren prachtvoll und schmelzen bei 29°.

Freund.

Ueber das ätherische Oel der Wurzel von Aspidium filix mas, von Alex. Ehrenberg (*Arch. d. Pharm.* 231, 345—356). Versuche, welche Kobert mit einigen, vom Verf. bereiteten Präparaten angestellt hat, haben ergeben, dass nicht der Filixsäure, sondern dem ätherischen Oel, welches in der Wurzel von Aspidium filix mas vorhanden ist, die wurmabtreibende Wirkung der Droge zuzuschreiben ist. Von diesem Oel ist am meisten in der im Herbst gesammelten Wurzel enthalten; durch Destillation mit Wasserdampf wurden 0.04 pCt. gewonnen. Es hat das spec. Gew. 0.85—0.86 und destillirt zwischen 140—250°; die bei 250—350° übergehenden Theile sind Zersetzungsproducte. Das Oel enthält sowohl freie Fettsäuren, besonders Buttersäure, ferner eine Reihe von Estern, gebildet aus Hexyl- und Octylalkohol und Fettsäuren, von der Buttersäure aufwärts bis zur Pelargonsäure, endlich noch aromatische Verbindungen, deren nähere Untersuchung noch aussteht.

Freund.

Coniin und Nicotin, von G. Heut (*Arch. d. Pharm.* 231, 376—378). Während eine Lösung von Nicotin in verdünntem Alkohol durch Phenolphtaleïn nicht gefärbt wird, bringt Coniin sofort Rothfärbung hervor. Auf Grund dieses abweichenden Verhaltens lässt sich in einem Gemisch beider Alkaloïde die Menge eines jeden durch Titration feststellen.

Freund.

Ueber Nicotin, von A. Pinner (*Arch. d. Pharm.* 231, 378—448). Die Ergebnisse dieser Untersuchung hat der Verf. bereits

in *diesen Berichten* 24, 61, 1373; 25, 1428, 2807; 26, 292, 765 veröffentlicht. Nachzutragen ist nur die Art der Gewinnung des Alkaloïds; zur Imprägnirung der Kautabake wird durch Extraction sehr nicotinreicher Rohtabake mit kaltem Wasser und Abdampfen der Lösung fabrikmässig ein sogenanntes Tabakextract hergestellt, welches 7—8 pCt. Nicotin enthält. Durch Ausäthern des stark alkalisch gemachten Extracts lässt sich das Alkaloïd dem Extract entziehen.

Freund.

Ueber die Darstellung von reinem Digitonin, von H. Kiliani (*Arch. d. Pharm.* 231, 460). Digitonin krystallisirt aus 85procentigem Alkohol in zwei Formen, welche beide die gleiche Zusammensetzung $C_{27}H_{46}O_{14} + 5\,H_2O$ haben. Bei einer Temperatur von 40—45° scheiden sich derbe, leicht absaugbare Krystalle ab, während bei weiterer Abkühlung schlecht filtrirbare Wärzchen sich absondern. Verf. empfiehlt daher, die Lösung des Rohdigitogenins in (10 Theilen) 85procentigem Alkohol circa 6 Stunden bei 40—45° zu erhalten, wobei sich nur die erstere Krystallform ausscheidet. Freund.

Ueber einige Derivate des Digitogenins, von H. Kiliani (*Arch. d. Pharm.* 231, 448—460). Im Anschluss an seine früheren Untersuchungen (vergl. *diese Berichte* 23, 1555; 24, 339, 3951; 25, Ref. 680) hat der Verf. die bei der Darstellung der Digitsäure, $C_{10}H_{16}O_4$, aus Digitogensäure, $C_{14}H_{22}O_4$, entfallenden Mutterlaugen weiter oxydirt. Es entsteht dabei eine offenbar zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_9H_{14}O_4$; dieselbe scheidet sich, beim Zersetzen ihrer Salzlösungen, in Form von harten Körnern ab, kann aber auch in mikroskopischen Nädelchen erhalten werden, welche bei 170° erweichen. Sie bildet ein krystallisirtes, übersaures Kaliumsalz, $C_9H_{13}O_4K + C_9H_{14}O_4 + 7\,H_2O$. — Durch Hydroxylamin, kochende 10procentige Kalilauge sowie durch Natriumamalgam wird Digitsäure nicht verändert, in concentrirter Salpetersäure löst sie sich mit charakteristischer, blaurother Farbe. Permanganat wirkt in neutraler oder durch Soda alkalisch gemachter Lösung in der Kälte nicht ein. Gröfsere Reactionsfähigkeit zeigt die Digitogensäure. Mit Natriumamalgam behandelt liefert sie eine, Desoxydigitogensäure benannte Verbindung von der Formel $2\,C_{14}H_{22}O_3 + H_2O$. Dieselbe bildet perlmutterglänzende Blättchen, welche sich bei 230° gelb färben und allmählich bei 240° erweichen. Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Digitogensäure wird Kohlensäure abgespalten, und es entstehen zwei neue Säuren, die Digitosäure, $2\,C_{13}H_{20}O_3 + H_2O$, und die Hydrodigitosäure, $C_{13}H_{22}O_3$, erstere in vorherrschender Menge. Die Digitosäure bildet Krystalle, welche bei 210° schmelzen, während die hydrirte Verbindung erst bei 210° erweicht. Beide Säure liefern krystallisirte Magnesiumsalze. Verf. äussert die Ansicht, dass in der Digitogensäure eine α-Ketonsäure vorliegt, worauf auch das Verhalten

gegen Hydroxylamin hindeutet. — Wird die Digitossäure mit Permanganat oxydirt, so erhält man reichliche Mengen von Digitsäure.

Freund.

Untersuchungen über die Constitution des zerfliesslichen Alkaloïdes von Lupinus albus, von A. Soldaini (*Arch. d. Pharm.* 231, 481—500). Das in *diesen Berichten* 26, Ref. 325 beschriebene flüssige Alkaloïd, $C_{15}H_{24}N_2O$, liefert bei vorsichtigem Erhitzen mit Kali ein Destillat, aus welchem sich ein bei 192—193° schmelzendes, krystallisirendes Goldsalz, $C_{15}H_{22}N_2 . HAuCl_4$, isoliren liess. Beim Erhitzen mit Kali auf höhere Temperatur entstehen, durch weitergehende Zersetzung, Ammoniak, brennbare Kohlenwasserstoffe und eine Base, in der vielleicht Dimethylpyridin vorliegt. Durch Eindampfen mit starker Salzsäure wird dem Alkaloïd, ohne dass sich Chlormethyl abspaltet, Wasser entzogen. Aus dem Reactionsproduct wurde das bei 210—212° schmelzende Platinsalz, $C_{15}H_{22}N_2 . H_2PtCl_4 + 4^1/_2 H_2O$, hergestellt. Auch beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140 bis 150° wird kein Methylchlorid gebildet, sondern dem Alkaloïd nur Wasser entzogen. Das flüssige Alkaloïd aus Lupinus angustifolius wird nach Siebert's Untersuchungen durch Salzsäure nicht verändert, ist also mit der vorliegenden Base nicht identisch. Ueber die bei der Bromirung erhaltenen Resultate äussert sich der Verf. folgendermassen: Das Alkaloïd bindet vier Atome Brom und liefert damit ein unbeständiges Product, welches sich freiwillig in ein anderes, weniger unbeständiges, mit drei Bromatomen verwandelt, um endlich in zwei Gruppen gespalten zu werden, deren eine acht Kohlenstoffatome enthält, wogegen die andere wahrscheinlich sieben Kohlenstoffatome besitzt; diese beiden (pyridin- oder hydropyridinartigen) Gruppen sind die Kerne, welche wahrscheinlich im Molekül des Alkaloïds vorhanden sind. Das Alkaloïd ist optisch activ; es besitzt keine reducirenden Eigenschaften und verbindet sich weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin. Bei der Behandlung mit Alkohol und Natrium nimmt es Wasserstoff auf.

Freund.

Ueber Citronensäure und ihre Alkalisalze, von Th. Salzer (*Arch. d. Pharm.* 231, 514—521). Im Anschluss an frühere Versuche (*diese Berichte* 24, Ref. 969) wurde festgestellt, dass die gewöhnliche Citronensäure je zwei verschiedene Mono- und Di-Natriumcitrate liefern kann.

Freund.

Ueber Oleo de Tamacoaré, ein brasilianisches Oel vegetabilischen Ursprungs, von Franz Pfaff (*Arch. d. Pharm.* 231, 522—541). Das Tamacoaréöl wird von den Eingeborenen als Mittel gegen Hautkrankheiten geschätzt. Der Baum, aus welchem es durch Verletzung der Rinde gewonnen wird, ist eine Caraipa, gehört also zu den Ternstroemiaceae. Das Oel ist nach vorliegender Untersuchung eine einheitliche Verbindung von der Zusammensetzung $C_{23}H_{34}O_3$.

In alkoholischer Lösung giebt es mit Quecksilberchlorid einen krystallisirbaren Niederschlag, der die ungewöhnliche Zusammensetzung $C_{23}H_{33}O_5HgCl$ besitzt. Durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff lässt sich daraus wieder das Oel abscheiden. Bei der Verseifung mit Kalilauge wurde N. Caprylsäure und N. Buttersäure in beträchtlicher Menge erhalten. Die anderen Producte der Zersetzung bedürfen noch weiterer Untersuchung. Freund.

Ueber die substituirten Isoimide der Camphersäure, von S. Hoogewerff und W. A. van Dorpp (*Rec. trav. chim.* 12, 12 bis 22). Die Verf. haben zunächst das bisher noch unbekannte Camphersäuremethylimid sowie das Benzylimid hergestellt. Das erstere wird entweder aus dem Silbersalz des Camphersäureimids mittels Jodmethyl oder durch Erhitzen der Camphermethylaminsäure gewonnen und schmilzt bei 40—42°. Das Benzylimid bildet Krystalle vom Schmp. 58—62°. Lässt man Acetylchlorid oder Phosphoroxychlorid auf Camphermethylaminsäure wirken, so erhält man das bei 134 bis 135° schmelzende Isoimid, welches, wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, in das gewöhnliche Imid übergeht. Das Aethylisoimid schmilzt bei 80—82°, das Benzylisoimid bei 63—66°. Den Isoimiden schreiben die Verf. die Constitution $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C:N.R\\ >O\\ CO\end{matrix}\right.$ zu. Freund.

Ueber den *o*-Aethylester der Camphersäure, von S. Hoogewerff und W. A. van Dorpp (*Rec. trav. chim.* 12, 23—25). Der *o*-Aethylester der Camphersäure, welcher bisher nur in flüssigem Zustande bekannt war, wurde in Krystallen vom Schmp. 46—47½° erhalten. Freund.

Geistige Vergährung der Erdbirnen vermittels reiner Hefe, von Lucien Lévy (*Compt. rend.* 116, 1381—1382). Verf. hat unter Anwendung reiner Hefe ein Product gewonnen, welches beim Fractioniren sehr wenig Vorlauf und einen grossen Betrag gutschmeckenden Alkohols ergab; er war qualitativ und quantitativ besser als der käufliche und unter Benutzung gewöhnlicher Hefe hergestellte Erdbirnensprit. Gabriel.

Ueber eine neue Klasse von Farbstoffen, von A. Trillat (*Compt. rend.* 116, 1382—1385). Aehnlich wie Formaldehyd und Anilin sich unter Wasseraustritt zu Anhydroformaldehydanilin, $C_6H_5N:CH_2$ (vgl. *diese Berichte* 26, Ref. 415), verbindet, vereinigt er sich mit complicirten Amidokörpern, z. B. mit gewissen Farbstoffen bezw. deren Derivaten: so wird z. B. aus *p*-Leukanilin ein weisses, an der Luft sich bläuendes Pulver vom Schmp. 198° erhalten, welches aber nicht die Formel $CH(C_6H_4N:CH_2)_3$ besitzt, sondern ein Gemisch mehr oder weniger methylenirter Producte zu sein scheint und der Bruttoformel nach 2 Methylene enthält. Ferner gewann der

Verf. unter Benutzung des Formaldehyds bei Anwesenheit von Mineralsäuren 1) aus Rosanilin ein reines, aber licht-unbeständiges Violett; 2) aus Rosanilinsulfosäure ein etwas beständigeres Violett; 3) aus Saffranin einen beständigen Farbstoff, dessen Formel $CH_2 : C_6H_3N_2Cl(C_6H_4)_2N : CH_2$ sein dürfte; 4) aus Phosphin (Diamidophenylacridin) eine orangegelbe Base $C_{19}H_{11}N_3(CH_2)_3$; 5) aus Amidoalizarin (α oder β) etwas violettstichiger färbende Producte; 6) aus Chrysoïdin einen ungebeizte Baumwolle ziegelroth färbenden Farbstoff; 7) aus Congo (ohne Säurezusatz) eine gelbe Substanz, welche dieselben färbenden Eigenschaften wie das Ausgangsmaterial aufwies. Gabriel.

Ueber die Zerlegung der Kohlensäure durch das Sonnenlicht, von A. Bach (*Compt. rend.* 116, 1389). Verf. hat den bei der Reduction der Kohlensäure durch Sonnenlicht entstehenden Formaldehyd (vgl. *diese Berichte* 26, Ref. 502) nunmehr mittels der von Trillat (*diese Berichte* 26, Ref. 415) angegebenen Reaction nachgewiesen. Es wurden 3 Flaschen (a, b, c) mit einer Lösung Dimethylanilin (15 ccm), 285 ccm Wasser und 15 ccm Schwefelsäure gefüllt und in die Sonne gestellt: a blieb verschlossen, durch b, welche mit grauem Papier umhüllt war, und durch c wurde Kohlensäure geleitet. Dann wurden die Lösungen mit Natron neutralisirt, durch Kochen von Dimethylanilin befreit, filtrirt, gewaschen und die Filter mit Essigsäure befeuchtet und mit Bleisuperoxyd bestreut: dabei gab a keine, b eine schwache, c eine starke Bläuung (Oxydation des aus Formaldehyd und dem Amin entstandenen Tetramethyldiamidodiphenylmethans). Schon durch sehr diffuses Sonnenlicht und sogar Gaslicht wird nachweislich die nämliche Umwandlung der Kohlensäure bei Anwesenheit von Dimethylanilin bewirkt. Gabriel.

Ueber Rechts-Licareol, von Ph. Barbier (*Compt. rend.* 116, 1459—1461). Das dem Links-Licareol (vgl. *diese Berichte* 26, Ref. 404) entsprechende Rechts-Licareol ist im Corianderöl enthalten, als Coriandrol beschrieben und lässt sich aus dem genannten Oel als eine bei 92—93° [15.5 mm] siedende Flüssigkeit isoliren, welche anders als das Links-Licareol riecht, ihm aber in seinen Eigenschaften sehr ähnlich ist: das Rechts-Licareol hat nämlich den Sdp. 196—198° [Links-Licareol: 198—200°], $d_{0°} = 0.8820$ [0.8819], $n_r = 1.4641$ [1.4635], $n_b = 1.4781$ [1.4775], Drehung: + 15°1′ [— 18°21′]. Es wird oxydirt zu Coriandrol, $C_{10}H_{16}O$ (Sdp. 113—115° bei 15 mm, $d_{0°} = 0.9088$, $n_r = 1.4784$, $n_b = 1.4958$) resp. zu einer Säure $C_{10}H_{16}O_2$, welche beide inactiv und anscheinend identisch sind mit den entsprechenden Producten aus Links-Licareol: das Gleiche ist der Fall mit dem durch Salzsäure erhältlichen Product $C_{16}H_{18}Cl_2$, welches übrigens stets statt des von Grosser (*diese Berichte* 14, 2485) beschriebenen Monochlorids, $C_{10}H_{17}Cl$, erhalten wurde. Schliesslich

entsteht aus dem Coriandrol und Essigsäureanhydrid ein Rechtslimonen, welches physikalisch und chemisch mit dem Licaren übereinstimmt; überdies tritt der Acetylester eines stereoisomeren Alkohols auf, der dem Licarbodol entspricht und mit letzterem scheinbar identisch ist; man hat nämlich für Coriandrolacetat den Sdp. 133 bis 134° [für Licareolacetat: 135° bei 21.5 mm], $d_{0°} = 0.9368$ [0.9298], Brechungsindices 1.4665, 1.4800 [1.4593, 1.4734]; für Licarbodol aus Coriandrol: Sdp. 120—134° bei 16 mm [aus Links-Licareol: 122° bei 19 mm], $d_{0°} = 0.9012$ [0.8952], Brechungsindices 1.4791, 1.4914 [1.4740, 1.4893], Drehung in 0.2 m langer Schicht: $-2°24'$ [$-1°14'$]. Gabriel.

Constitution der Fuchsinfarbstoffe, von Prud'homme und C. Rabaut (*Compt. rend.* 117, 40—42). Trockenes, gepulvertes Rosanilinchlorhydrat nimmt im Ammoniakstrom zunächst 1 Molekül Ammoniak unter Purpurviolettfärbung, dann noch ein zweites Molekül Ammoniak unter Hellcarminrothfärbung auf und giebt beide Moleküle, indem sich die Farbenwandlung umgekehrt vollzieht, wieder ab, wenn man das Product entweder erwärmt oder (langsamer) wenn man es im kalten, trocknen Vacuum belässt. Aehnlich verhält sich hexamethylirtes Rosanilinviolett, indem es sich erst indigblau, dann grauviolett färbt. Dagegen wird trockenes Anilinchlorhydrat durch Ammoniak unter Abscheidung von Anilin zerlegt. Verf. sieht in diesen Ergebnissen eine Stütze der Anschauungen Rosenstiehl's (*diese Berichte* 26, Ref. 150), denen zufolge Rosanilinchlorhydrat nicht als Chlorhydrat einer secundären Base, $(NH_2C_6H_4)_2C{<}^{C_6H_4}_{NH.HCl}$, sondern $(NH_2C_6H_4)_3.CCl$ zu formuliren ist. Gabriel.

Ueber Cinchonibin, von E. Jungfleisch und E. Léger (*Compt. rend.* 117, 42—44). Das Cinchonibin lässt sich in Cinchonifin und Apocinchonin spalten z. B. durch Ueberführung in das Chlormethylat, wobei man Cinchonifinchlormethylat in Nadeln mit 2 Mol. H_2O und Apocinchoninchlormethylat in klinorhombischen Prismen mit 4 Mol. H_2O erhält. Ferner gelingt die Spaltung des Cinchonibins (welches angesichts der Constanz seiner Eigenschaften offenbar kein Gemisch, sondern eine Verbindung der beiden genannten Basen darstellt) durch geeignete Anwendung von Lösungsmitteln. Die früher beschriebenen Salze des Cinchonibins sind in Wirklichkeit entweder Cinchonifin- oder Apocinchoninsalze. Gabriel.

Quecksilbersalze der Salicylsäure, von H. Lajoux und Alex. Grandval (*Compt. rend.* 117, 44—47). $(OHC_6H_4CO_2)_2Hg$ fällt auf Zusatz von salicylsaurem Natrium zu einer kalten Quecksilberlösung als weisser Niederschlag, der durch kochendes Wasser umgesetzt wird, zu Salicylsäure und $(O.C_6H_4.CO)Hg$; letzteres Salz kann auch durch Eintragen von Quecksilberoxyd in siedende Salicyl-

säurelösung bereitet werden, bildet ein weisses Pulver und löst sich wenig in Ammoniak, leicht in Natronlauge, ferner in Kochsalz- oder Jodkaliumlösung auf; aus allen diesen Lösungen wird in der Kälte durch Schwefelwasserstoff eine gelbe Verbindung von Schwefelquecksilber und Quecksilbersalicylat niedergeschlagen. Gabriel.

Metallverbindungen des Gallanilids, von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 117, 47—50). Mit Kalk- und Barytwasser, Zinkacetat und neutralem Bleiacetat giebt Gallanilid Fällungen der entsprechenden Metallsalze von der Formel $C_6H_5NHCO.C_6H_2(OH)O_2R^{II}$. Ausserdem wurden die Zinksalze $[C_6H_5NHCOC_6H_2(OH)_2O]_2Zn$ in schwach gelblichen Blättchen, und $[C_6H_5NHCOC_6H_2.O_3]_2Zn_3$, ferner die Anilinverbindung $C_{13}H_{11}NO_4.2C_6H_5NH_2$ vom Schmp. 134° erhalten, welche aus Wasser mit 2 Mol. H_2O krystallisirt. Gabriel.

Ueber die Kohlenhydrate der Erdbirne, von Ch. Tanret (*Compt. rend.* 117, 50—53). In den Knollen der genannten Pflanze (Topinambur) ist eine Reihe von Kohlenhydraten enthalten, von denen die weniger löslichen, d. h. Inulin, Pseudoinulin und Inulenin, bereits früher (*diese Berichte* 26, Ref. 233) beschrieben worden sind. Zur Isolirung der übrigen wird der Saft der Erdbirnen mit Bleiextract gereinigt, von Blei befreit und mit heissem, starkem Barytwasser versetzt, wodurch ein an Inulinsubstanzen reicher Niederschlag entsteht; weitere Niederschläge werden durch allmählichen Zusatz von immer stärkerem Alkohol erzielt. Nach der Zerlegung mit Kohlensäure zeigen die ersten Fractionen Linksdrehung, welche bei den folgenden immer schwächer wird und schliesslich durch Null in Rechtsdrehung übergeht. Durch wiederholte Fractionirung beobachtet man schliesslich als Grenzwerthe $(\alpha)_D = +66^0$ und -18^0. Im Rechtsdrehenden ist Saccharose enthalten. Die linksdrehenden Fällungen werden mit Kohlensäure zerlegt, und die Lösungen zur Trockne verdampft; den Rückstand kocht man 10 Mal mit dem gleichen Gewicht 84grädigen Alkohols aus, welcher sehr wenig Inulenin und alles Helianthenin löst; beide scheiden sich beim Erkalten aus und werden durch kalten 60grädigen Alkohol von einander getrennt, in welchem Inulenin 100 Mal schwerer löslich ist als Helianthenin. Im 84grädigen Alkohol (s. oben) bleibt Synanthrin gelöst. Helianthenin, mikroskopische, zu Kugeln vereinte Nadeln, löst sich in 1 Th. kaltem Wasser, auch in Alkohol, schmilzt bei 176°, hat $[\alpha]_D = -23.5^0$, die Formel $C_{72}H_{126}O_{63}$, und vergährt, allerdings schwierig unter gewöhnlichen Bedingungen, mit Bierhefe. Synanthrin ist amorph, geschmacklos (wie Helianthenin), in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht löslich, schmilzt bei 170°, hat $(\alpha)_D = -17^0$, liefert, ähnlich dem Helianthenin, durch Spaltung mit Salzsäure Lävulose und Glucose, hat die Formel $C_{48}H_{82}O_{41}$ und ist vergährbar; seine An-

wesenheit verhindert bis zu einem gewissen Grade die Bildung des Barytsaccharatniederschlages aus Rohrzucker und siedendem Barytwasser. Der inactive Zucker der Erdbirnen (Levulin oder Synanthrose) ist ein Gemisch von Saccharose und Synanthrin. Gabriel.

Ueber Lavendelöl (aus Lavendula spica), von G. Bouchardat (*Compt. rend.* 117, 53—56). Das genannte Oel besteht nach dem Verf. im Wesentlichen aus Linalol (Licareol), Laurineencampher, Eucalyptol, etwas Borneol, Terpilenol, Geraniol, einem Terebenthen, Copaburen und Spuren anderer unbestimmter Körper. Gabriel.

Ueber Benzoylcinchonin, von E. Léger (*Compt. rend.* 117, 110—112). Benzoylcinchonin, $C_{19}H_{21}(C_7H_5O)N_2O$, ist entgegen den Angaben von Schützenberger (1858) ein krystallisirbarer Körper, bildet Prismen, welche bei 103° erweichen und bei 105—106° schmelzen, zeigt in Alkohol $[\alpha]_D = -22.26^0$ bei $p = 1$, resp. $= -25.35^0$ bei $p = 5$, und liefert die Salze $RHCl + 2aq$, $R2HCl + C_2H_5OH$, $RHBr + H_2O$, RH_2PtCl_6 sowie ein Mono- und Dijodmethylat, Jod- und Bromäthylat. Gabriel.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Brenzcatechin und Homobrenzcatechin, von H. Cousin (*Compt. rend.* 117, 113—115). Aus dem Brenzcatechin erhält man 1) durch mehrtägiges Stehenlassen mit 2 Th. Vitriolöl Brenzcatechinsulfosäure, eine zerfliessliche Krystallmasse vom Schmp. 53—54° (Salze: $A_2Ba + 4H_2O$, AK), 2) durch Erwärmen mit 5 Th. einer 30 pCt. Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure auf dem Wasserbade eine bei starker Abkühlung krystallisirende Disulfosäure, deren Kaliumsalz $1H_2O$ enthält und deren Baryumsalz sehr schwer löslich ist. — Aus Homobrenzcatechin wird durch Erwärmen mit 2 Th. einer 30 pCt. Anhydrid enthaltenden Säure eine Homobrenzcatechinsulfosäure in zerfliesslichen Nadeln vom Schmp. 93—94° erhalten, welche die Salze $R_2Ba + 3H_2O$ und $RK + H_2O$ liefert. Gabriel.

Ueber ein Verfahren zur directen Vereinigung von Olefinen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, von A. Brochet (*Compt. rend.* 117, 115—118). Im Anschluss an die Versuche von Kraemer und Spilker (*diese Berichte* 23, 3169) hat Verf. *α-n*-Hexylen, $CH_3(CH_2)_3CH : CH_2$ (*diese Berichte* 25, Ref. 377), aus comprimirtem Leuchtgas mit Benzol und etwa 10 pCt. gewöhnlichem Vitriolöl geschüttelt; als die Reaction vorüber war, wurde allmählich unter Schütteln weiter Hexylen (im Ganzen die Hälfte vom Gewichte des Benzols) zugesetzt. Das Product lieferte nach dem Waschen mit Wasser und Natron Hexylbenzol, $C_6H_5 . C_6H_{13}$, vom Sdp. 207 bis 209°, dessen Menge dem Gewichte des angewandten Hexylens gleichkommt. Der neue Körper hat anhaftenden, terpentinähnlichen Geruch, die Dichte $D^{15}_4 = 0.869$ und $n_{15} = 1.492$ und liefert eine Sulfosäure

($[C_{19}H_{17}SO_3]_2Ba + 2aq$ in Schuppen); er giebt, mit Chromsäure oxydirt, Ameisensäure, hat also die Constitution $C_6H_5 . CH(CH_3)C_4H_9$.

Gabriel.

Ueber die Condensation der fetten Alkohole mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, von A. Brochet und P. le Boulenger (*Compt. rend.* 117, 235—238). Die Versuche, Aethylen mit Benzol zu Aethylbenzol nach Maassgabe der Darstellung des Hexylbenzols (vgl. vorang. Ref.) zu condensiren, misslangen, dagegen wurde durch 3—4stündiges Erhitzen von 2 Th. Schwefelsäure, 1 Th. Alkohol und 0.5 Th. Benzol im Rohr über 170° ein Kohlenwasserstoffgemisch erhalten, aus welchem Aethylbenzol (Sdp. 137°) und Hexaäthylbenzol (Schmp. 123°) sich isoliren liessen. In analoger Weise konnte mittels Propylalkohols Propylbenzol und Hexapropylbenzol (Schmp. 118°), wahrscheinlich neben Di- und Tripropylbenzolen, und aus Isobutylbenzol ein Butylbenzol (Sdp. 167—168°) und ein Dibutylbenzol (Sdp. 230—240°) gewonnen werden.

Gabriel.

Versuch einer Diagnose der isomeren Amidobenzoësäuren und anderer aromatischer Körper, von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* 117, 118—120). Verf. unterscheidet die 3 Amido- resp. Nitrobenzoësäuren resp. die 3 Dioxybenzole dadurch von einander, dass er sie in alkoholischer oder ätherischer Lösung dem directen oder diffusen Sonnenlicht aussetzt und die verschiedenen Färbungen, ferner die Beständigkeit derselben gegen Sonnenlicht und vor allem die Geschwindigkeit ihrer Entwicklung in Betracht zieht. Die Einzelheiten s. i. Orig.

Gabriel.

Ueber Geraniol, von Ph. Barbier (*Compt. rend.* 117, 120—122). Aus dem Oel von Andropogon Schoenanthus (Hindu-Geraniumöl) erhält man etwa 75 pCt. Geraniol vom Sdp. 126—127° [15 mm], welches nur Spuren eines Sesquiterpens enthält. Das Geraniol verwandelt sich durch Essigsäureanhydrid bei 150° in seinen Essigester $C_{10}H_{17}OC_2H_3O$ (Sdp. 129—130° bei 14.5 mm, $d_{0°} = 0.9388$, $n_r = 1.4614$ und $n_b = 1.4758$ bei 24°), aus welchem sich durch Verseifen reines Geraniol gewinnen lässt. Somit besitzt Geraniol die stabile stereochemische Constitution, da es beim Durchgang durch die Acetylverbindung nur gereinigt, nicht umgelagert wird. — Aus Bouchardat's Beobachtungen (*diese Berichte* 26, Ref. 490 f.) ergiebt sich, dass sein Linalol aus Lavendelöl nichts anderes ist, als das instabile Stereoisomere des Geraniols und sich zu diesem verhält wie Licareol zu Licarhodol.

Gabriel.

Einfluss des Säuregehaltes der Würze auf die Zusammensetzung des Rohsprits, von L. Lindet (*Compt rend.* 117, 122 bis 125). Die Brenner versetzen die Würze zuweilen mit Mineralsäure, um die Milch- und Buttersäuregährung hintanzuhalten. Durch diesen

Säurezusatz wird nach dem Verf. gleichzeitig die Bildung höherer Alkohole begünstigt und die Entstehung von Basen, flüchtigen Säuren und Estern herabgemindert, und somit ein Rohsprit gewonnen, der sich in üblicher Weise bequemer rectificiren lässt. Gabriel.

Ueber die Zusammensetzung des Lindenhonigs, von Maquenne (*Compt. rend.* 117, 127—129). Im Lindenhonig, welcher nach Boussingault (1869) gewöhnlichen Zucker, Invertzucker und Dextrin enthalten soll, hat Verf. Melezitose (schätzungsweise 40 pCt.), anscheinend Glucose und eine Gummiart aufgefunden. Gabriel.

Ueber kreisförmig verlaufende Condensationen des Kohlenstoffs, von Gustave Rousseau (*Compt. rend.* 117, 164—167). Anschliessend an seine Beobachtungen über Kreisprocesse, welche sich beim allmählichen Erhitzen der Manganite vollziehen (vergl. frühere Jahrgänge *dieser Berichte*), hat Verf. das Verhalten von Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen von Hellrothgluth bis zu 3000° untersucht; da nämlich die Kohlenwasserstoffe bei Rothgluth amorphen Kohlenstoff liefern, und andererseits alle Kohlenstoffmodificationen im elektrischen Flammenbogen zu Graphit werden, liess sich vermuthen, dass bei den dazwischen liegenden Temperaturen zunächst Graphit, dann Diamant und schliesslich bei stärkster Hitze wieder Graphit entstehen würde. In der That scheint aus den mitgetheilten Beobachtungen hervorzugehen, dass im Intervall von 2000—3000° der Kreisprocess in der Reihenfolge Graphit - Diamant - Graphit verläuft. Die Versuche wurden mit Acetylen ausgeführt, welches im elektrischen Ofen aus Kohlenstoffcalcium und Wasser bereitet und direct dem Flammenbogen ausgesetzt wurde (Versuchsanordnung s. i. Original); dabei erhielt Verf. durch geeignete Behandlung des Rückstandes schwarze Diamanten (bis zu 0.5 mm Grösse), während an den kälteren Stellen des Ofens sich reichlich Graphit abgesetzt hatte. Diamant kann sich somit auch unter gewöhnlichem Druck bilden. Gabriel.

Ueber Aminobutendiamid und Butanondiamid, von R. Thomas-Mamert (*Compt. rend.* 117, 167—170). Während Claus und Völler (*diese Berichte* 14, 150) aus Chlormaleïnsäureester und Ammoniak das Diamid der Amidomaleïnsäure vom Schmp. 122° erhalten haben, gewinnen die Verf. eine isomere Verbindung, Aminobutendiamid, $NH_2.CO.CH:C(NH_2).CONH_2$, welche bei 190 bis 195° unter Zerfall schmilzt und mit warmer Kalilauge ein Salz $C_4H_5O_3N_2K$ liefert. Eine frisch bereitete Lösung des Diamids giebt, mit Kupfersulfat versetzt, einen olivengrünen, krystallinischen Niederschlag von Cuprobutandiamid, $\left[\begin{matrix}NH_2.CO.CH.\\NH_2.CO.CO\end{matrix}\right]_2 Cu$, aus welchem durch verdünnte Schwefelsäure schwer lösliches, grau-weisses Butanondiamid abgeschieden wird. Aminobutanondiamid giebt in wäss-

riger Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin farblose Nadeln des Hydrazons des Butanondiamids $NH_2 . CO . C(CH_2CONH_2) : N_2HC_6H_5$ (Schmp. 180° unter Zerf.) und wird durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure übergeführt in Butanondiamid, $NH_2CO . CO . CH_2 . CONH_2$, welches schwer lösliche Nädelchen bildet und bei 180° unter Zerfall schmilzt. Gabriel.

Ueber die Bindungsverhältnisse des Stickstoffs im Nicotin und über ein Acetylnicotin, von A. Étard (*Compt. rend.* 117, 170—173). Bezüglich des Inhaltes dieser Abhandlung sei auf Pinner, *diese Berichte* 26, 2135, verwiesen. (Vergl. auch das folgende Ref.). Gabriel.

Ueber Benzoylnicotin, von A. Etard (*Compt. rend.* 117, 278 bis 281). Anschliessend an die vorangehende Notiz theilt Verf. mit, dass er durch Kochen von Nicotin mit Benzoylchlorid Benzoylnicotin als zähflüssiges Oel erhalten und als Platinsalz $[C_{10}H_{13}N_2(C_7H_5O)HCl]_2PtCl_4$ (gelbe krystallinische Fällung) charakterisirt hat. Einen weiteren Beweis für die Anwesenheit einer Imidogruppe im Nicotin findet er in der Beobachtung, dass aus einem Gemisch von Nicotin und Aldehyd bei 160—170° sich Wasser abspaltet und eine hochsiedende, zähflüssige Base, offenbar Aethylidennicotin entsteht. Verf. formulirt deshalb im Gegensatz zu Pinner die aus Nicotin erhältlichen Umsetzungsproducte wie folgt:

$$\left.\begin{array}{l} CH : CH . C . CH(C_2H_5)CO \\ CH : N . C \text{———} NH \text{—} CH_2 \end{array}\right\}, \text{ Cotinin,}$$

$$\left.\begin{array}{l} CH : CH . C . CH(COCH_3) . CO \\ CH : N . C . NH \text{————} CH_2 \end{array}\right\}, \text{ Ticonin,}$$

$C_5H_4N . CH(COCH_3)CO_2H$, Apocotinin,

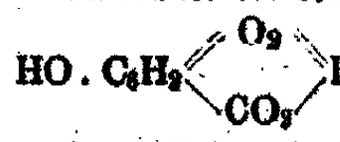
$C_5H_4N . CH . (CHOH . CH_2OH)CO_2H = C_9H_{11}NO_4$.

Gabriel.

Abkömmlinge und Constitution des Rhodinols aus Rosenöl, von Ph. Barbier (*Compt. rend.* 117, 177—178). Rhodinol $C_{10}H_{18}O$ (vergl. Eckart, *diese Berichte* 24, Ref. 958), siedet bei 126°5 (16 mm), hat $d_{0°} = 0.8956$, $n_r = 1.4653$, $n_b = 1.4795$, $[\alpha]_D = -2°37'$, giebt mit Chlorwasserstoff unter Wasseraustritt Dipentendichlorhydrat (Sdp. 147° bei 18 mm, $d_{0°} = 1.051$), ist isomer mit Licareol und Geraniol und besitzt im Hinblick auf sein Verhalten (vergl. auch Eckart l. c.) die Constitutionsformel $\begin{array}{l} CH . C(C_3H_7) . CH_2OH. \\ CH . C(CH_3) : CH_2 \end{array}$

Letztere lässt zwei stereoisomere Formen voraussehen, von denen offenbar die stabile vorliegt, da aus dem bei 180° erhältlichen Rhodinolessigester (Sdp. 131° bei 15 mm, $d_{0°} = 0.9214$, $n_r = 1.4526$, $n_b = 1.4661$) durch Verseifung Rhodinol mit seinen alten Eigenschaften regenerirt wird. Gabriel.

Wismuthsubgallat (Dermatol), erhält man nach H. Causse (*Compt. rend.* 117, 232 — 234), in krystallinischer Form, wenn man 200 g Wismuthsubnitrat in Salpetersäure löst, 500 ccm gesättigter Kaliumnitratlösung zusetzt, mit Wismuthsubnitrat die freie Säure abstumpft, 100 ccm Essigsäure, darnach 125 g Gallussäure (in möglichst wenig Wasser) und schliesslich das 15—20-fache Vol. Wasser zufügt. Das Product ist $C_7H_3O_5Bi \cdot 2 H_2O$. Verf. schreibt ihm die Constitution



$HO \cdot C_6H_2 \langle O_2 \rangle Bi \cdot 2 H_2O$ zu, weil auch aus Pyrogallussäure auf analoge Weise ein Wismuthsalz $C_6H_3O_3Bi$ (gelbe Krystalle) entsteht, und weil das Wismuthsalz der Triacetylgallussäure, $C_6H_2(C_2H_3O)_3 CO_2 \cdot Bi \cdot (OH)_2$ in farblosen Krystallen auftritt. Das Wismuth-Magnesiumgallat $C_7H_2MgBiO_5$ ist eine gelbe, krystallinische Fällung.

Gabriel.

Ueber die Bindung des Jodes durch Stärke, von G. Rouvier (*Compt. rend.* 117, 281—282). Zwischen den Verbindungen $(C_6H_{10}O_5)_4J$ (Mylius) und $(C_6H_{10}O_5)_8J$ (Rouvier, *diese Berichte* 25, Ref. 724) liegt ein Zwischenproduct $(C_6H_{10}O_5)_{16}J_3$; wenn man nämlich zu Stärkelösung allmählich Jod hinzufügt, lässt sich freies Jod erst dann nachweisen, wenn die zugesetzte Jodmenge den Betrag von 3 J auf 8 $C_6H_{10}O_5$ überschreitet. Gabriel.

Zur Darstellung normaler Capron- und normaler Heptylsäure, wird nach J. Tripier (*Compt. rend.* 117, 282—284.) Ricinusöl viel vortheilhafter durch ein verdünntes Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure als durch Salpetersäure allein oxydirt; die flüchtigen Producte enthalten neben wenig Heptonitril etwa 3 Th. *n*-Heptylsäure auf 1 Th. *n*-Capronsäure. Gabriel.

Ueber gallussaures Quecksilber, ein neues Mittel gegen Syphilis, von Brousse und Gay (*Compt. rend.* 117, 284—285).

Gabriel.

Ueber eine neue Reaction des Eserins und einen grünen Farbstoff aus Eserin, von S. J. Ferreira da Silva (*Compt. rend.* 117, 330—331). Eserin oder seine Salze verwandeln sich beim völligen Eindampfen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade in eine grüne Substanz (Chloreserin); dieselbe giebt mit Wasser, Alkohol oder Vitriolöl grüne, nicht fluorescirende Lösungen. Auf diese Weise liess sich noch 0.005 g Eserin nachweisen. Gabriel.

Synthese der Citronensäure durch Gährung der Glucose, von Ch. Wehmer (*Compt. rend.* 117, 332—333). Die vom Verf. beobachtete Umwandlung der Glucose in Citronensäure wird bewirkt durch gewisse Pilze (Citromycetes pfefferianus und glaber), welche auf den Flüssigkeiten als grüne, verfilzte Gewebe von 0.5 und mehr cm Dicke auftreten, dem Penicillium ähneln, aber sich von ihm durch

ziemlich schwer bestimmbare, morphologische Merkmale unterscheiden. Ihre Sporen sind in der Luft reichlich vorhanden. Die in der gährenden Flüssigkeit sich anreichernde Citronensäure scheint den Gährungsverlauf nicht zu behindern: er dauerte noch an, als die Lösung bereits 8 pCt. Säure enthielt. Es vergähren bis zu 50 pCt. der angewandten Glucose. Aus 11 kg Glucose wurden 6 kg Citronensäure gewonnen. Das Verfahren wird bereits technisch verwerthet.

Gabriel.

Vorkommen eines dem Emulsin ähnlichen Fermentes in Pilzen, besonders in den als Parasiten auf lebenden oder abgestorbenen Bäumen wachsenden Pilzen, von Em. Bourquelot (*Compt. rend.* 117, 383—386). Das aus den erwähnten Pilzen isolirte Ferment vermochte verschiedene Glycoside (Amygdalin, Salicin, Coniferin) zu spalten.

Gabriel.

Untersuchungen über die Abiëtinsäure, I. Mittheilung von H. Mach (*Monatsh. f. Chem.* 14, 186—201). Die vorliegende Untersuchung wurde zunächst in der Absicht unternommen, die Formel der Abiëtinsäure (Litteratur s. i. Orig.) endgültig festzustellen; dabei zeigte es sich, dass sie keiner der bisher aufgestellten Formeln entspricht, sondern die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ besitzt und bei langsamem und gleichmässigem Erhitzen zwischen 153—154° schmilzt. In Uebereinstimmung mit den Angaben von Flückiger, Emmerling und Liebermann fand Verf. ferner, dass die aus Colophonium nach verschiedenen Methoden dargestellten Säuren identisch sind. Das Kaliumsalz der Säure $C_{19}H_{27}KO_2 . 3\,C_{19}H_{28}O_2$ bildet seidenglänzende, zu Büscheln vereinte Nadeln und schmilzt unter vorangehender Sinterung und Bräunung bei 183°.

Gabriel.

Ueber das Scoparin, I. Abhandlung von G. Goldschmidt und F. v. Hemmelmayr (*Monatsh. f. Chem.* 14, 202—222). Das von Stenhouse entdeckte Scoparin aus den wässrigen Auszügen von Spartium Scoparium hat nicht die Formel $C_{21}H_{22}O_{10}$, sondern $C_{20}H_{20}O_{10}$, schmilzt, je nachdem es sehr langsam oder schnell erhitzt wird, bei 202° resp. 219° unter vorangehender Sinterung, krystallisirt aus 70procentigem Alkohol in gelblichen Nädelchen mit 5 Mol. Wasser, welche bei 105° völlig entweichen, löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Das Barytsalz, $(C_{20}H_{19}O_{10})_2Ba + 2H_2O$, verbleibt als gelbes Pulver, wenn man Scoparin mit Wasser und Baryumcarbonat kocht, die gelbe Lösung im Vacuum verdunsten lässt und den Rückstand bei 100° trocknet. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure liefert das Scoparin 1 Mol. Jodmethyl (enthält also ein Methoxyl) und eine amorphe hellgelbe Verbindung $C_{19}H_{14}O_8$, welche bei 175° dunkler wird und über 200° unscharf unter Zerfall schmilzt. Monoacetylscoparin, $C_{20}H_{19}O_{10}(C_2H_3O)$, wird mittels

Natriumacetates und Essigsäureanhydrides bereitet und bildet Krystalle vom Schmp. 230—236°. Aethylscoparin, $C_{20}H_{19}O_{10}(C_2H_5)$, durch Kali und Jodäthyl in alkoholischer Lösung dargestellt, bildet hellgelbe Nädelchen vom Schmp. 272°. Hiernach hat Scoparin die Formel $C_{19}H_{16}O_8(OH)(OCH_3)$. — Die schwerlösliche (»anscheinend allotropische«) Modification, in welche das Scoparin durch Kochen mit Alkohol übergeht (Stenhouse), bildet ein gelbes Pulver vom Schmp. 234—235° und verwandelt sich in Scoparin zurück, wenn man sie in Alkali löst und die Lösung mit Säure übersättigt. Scoparin ist kein Glycosid, denn mit verdünnter, kochender Schwefelsäure liefert es keinen Zucker, verwandelt sich vielmehr in ein bräunlich-gelbes Pulver, $C_{20}H_{16}O_8 + 2^1/_2 H_2O$, vom Schmp. 260—270° (unter Schwärzung), welches bei 110° wasserfrei wird.

Gabriel.

Studien über Cyan, von Th. Zettel (*Monatsh. f. Chem.* 14, 223—232). Im Hinblick auf die Mannigfaltigkeit der Reactionen des Cyans könnte man auf den Gedanken kommen, dass es entweder in 2 isomeren Formen vorliegt, oder dass es zwar nur ein Cyan giebt, welches aber durch verschiedene Agentien in verschiedener Weise umgelagert wird. Von diesem Gedankengang geleitet und in Erwägung, dass die Beweise für die gewöhnlich angenommene Formel N:C.C:N nicht ganz sicher sind, hat Verf. die folgenden Versuche über das Verhalten des Cyans angestellt. — 1. Gegen Wasser. Bei 100° entstehen in einer wässrigen Cyanlösung ausser den von Gianelli nachgewiesenen Körpern: Blausäure, Kohlensäure und Ammoniak noch Azulmsäure, Oxalsäure und Harnstoff. Als eine wässrige Cyanlösung 1 resp. 2, resp. 3 Monat gestanden hatte, fanden sich Blausäure, Oxalsäure, Ammoniak, Kohlensäure und Azulmsäure zu einander in dem Molecularverhältniss 6:1:6:4:3:? resp. 6:1:4:2:2.8:3.1 resp. 2.2:1:3.4:1:2:2.4 vor. — 2. Gegen concentrirte Säuren: mittels ätherischer Salzsäure wurde ein durch Feuchtigkeit sehr veränderlicher weisser Körper, anscheinend eine Verbindung von Oxamid mit 1 Mol. HCl erhalten. — 3. Gegen Alkalien: mit wässrigem Kali wird Azulmsäure, Blausäure und Cyansäure neben Ammoniak und Kohlensäure, aber keine Oxalsäure erhalten; mit alkoholischem Kali entsteht, gleichfalls unter Braunfärbung, eine Fällung von Kaliumcyanat und -cyanid. — Nach allen diesen Beobachtungen scheint Cyan in sauren Lösungen als Oxalsäurenitril N:C.C:N aufzutreten und in alkalischen Lösungen eine andere Constitution zu besitzen, da es nicht Oxalsäure liefert; in wässriger Lösung verhält es sich, wie wenn es in beiden Formen, und zwar vorwiegend in der letzterwähnten darin enthalten wäre. — 4. Die Reduction des Cyans zu Aethylendiamin (Fairley) ist dem Verf. trotz verschiedener Versuche (mit Zinn und Salzsäure, Natriumamalgam, Alkohol und Natrium,

Zink und ätherischer Salzsäure) nicht gelungen; bei Anwendung von Zink und Essigsäure wurde anscheinend verunreinigtes Oxamid erhalten. Gabriel.

Ueber Einwirkung von Schwefelsäure auf das Pinakon des Methyläthylketons, von P. Herschmann (*Monatsh. f. Chem.* 14, 233—244). Verf. hat die Angaben von Lawrinowitsch (*Lieb. Ann.* 185, 122) bestätigt gefunden, denen zufolge bei der Einwirkung wässriger Schwefelsäure auf das Pinakon des Methyläthylketons ein Pinakolin von der Constitution $C_2H_5 . CO . C(CH_3)_2C_2H_5$ entsteht, welches mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu Dimethyläthylessigsäure oxydirt wird. Es zeigte sich ferner, dass der Reactionsverlauf bei Anwendung der verdünnten Schwefelsäure in der Wärme complicirter ist, als bisher angenommen wurde, insofern neben ziemlich geringen Mengen des Pinakolins (Sdp. 148—153°) bedeutende Mengen eines Kohlenwasserstoffs C_8H_{14} (Sdp. 117—121°) und eines dem obigen Pinakolin isomeren Körpers $C_8H_{16}O$ (Sdp. 132—139°) auftreten. Dagegen wird durch concentrirte kalte Schwefelsäure das genannte Pinakon lediglich in das Pinakolin, $C_2H_5 . CO . C(CH_3)_2C_2H_5$, übergeführt. Gabriel.

Ueber das Urson, von W. H. Gintl (*Monatsh. f. Chem.* 14, 255—269). Das aus der Bärentraube (Arbutus uva ursi) neben dem Arbutin erhältliche, indifferente Urson von Trommsdorff, $C_{10}H_{16}O$, schmilzt bei 264—266° (nicht 198—200°, wie Hlasiwetz angiebt), hat kryoskopischer Bestimmung zufolge die Mol.-Formel $C_{30}H_{48}O_3$, krystallisirt mit 2 Mol. Wasser und giebt, wenn man die kalte Lösung in Essigsäureanhydrid mit Vitriolöl versetzt, eine schön rothe, dann rasch violette, blaue und schliesslich grüne Färbung: die gleiche Reaction kommt dem mit Urson isomeren Gentiol und anscheinend auch Salkowsky's Cholesterin, Vesterberg's Amyrin und Likiernik's Lupeol (*diese Berichte* 20, 1242, resp. 24, 183) sowie verschiedenen Harzsäuren (Storch, *Ber. östr. ch. Ges. z. Förd. ch. Ind.* 9, 93) zu. Das Urson liefert ein Acetylproduct $C_{30}H_{47}O_3(C_2H_3O) + 5H_2O$ in Nadeln vom Schmp. 264° und ein Benzoylderivat $C_{30}H_{47}O_3(C_7H_5O)$ als gelbliches Pulver vom Schmp. 214°, bildet weder ein Oxim noch ein Hydrazon und giebt bei der Reduction mit Jodwasserstoff oder glühendem Zinkstaub einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ (Sdp. 256—267°), der also die Zusammensetzung eines Sesquiterpens zeigt. Das Urson besitzt daher wahrscheinlich die Constitution $O<\begin{matrix}C_{15}H_{24}\\C_{15}H_{22}(OH)\end{matrix}>O$. Gabriel.

Ueber die Benzoïn- und Benzil-Anilide, von Br. Lachowicz (*Monatsh. f. Chem.* 14, 279—293). Verf. hat bei der Darstellung der in der Ueberschrift genannten Körper das Auftreten stereoisomerer

Formen nicht beobachtet. Er beschreibt folgende Substanzen: Benzoïnanil, $C_6H_5 . CH(OH) . C(:NC_6H_5) . C_6H_5$, vom Schmp. 99° (s. auch Vogt, *Journ. f. prakt. Chem.* 34, 2); Benzoïnanilanilid, $(C_6H_5)_2C_2H(NHC_6H_5)(NC_6H_5)$, aus Anilinchlorhydrat und Benzoïn bei ca. 160° hergestellt, schmilzt bei 125° und bildet farblose Nadeln. Benzildianil, $(C_6H_5)_2C_2(NC_6H_5)_2$, durch Erwärmen von Benzoïnanil mit Anilin im offenen Kölbchen bereitet, tritt auf in gelben, rhombischen Täfelchen vom Schmp. 142° (s. Siegfeld, *diese Berichte* 25, 2601). Benzoïnanil-*p*-toluid, $(C_6H_5)_2C_2H(NHC_7H_7)(NC_6H_5)$, farblose Prismen vom Schmp. 189°; Benzilanil-*p*-tolil, $(C_6H_5)_2C_2(NC_6H_5)(NC_7H_7)$, in gelben Nadeln vom Schmp. 135°; Benzoïn-*p*-tolil-*p*-toluid, $(C_6H_5)_2C_2H(NHC_7H_7)(NC_7H_7)$, farblose Prismen vom Schmp. 155—156°; Benzildi-*p*-tolil gelbe Nadeln vom Schmp. 162°; Benzoïn-*p*-tolilanilid, $(C_6H_5)_2C_2H(NHC_6H_5)NC_7H_7$, farblose Nadeln, Schmp. 141°; Benzil-*p*-tolilanil aus Benzoïn-*p*-tolil und Anilin bei 180° bereitet, ist identisch mit dem obigen Benzilanil-*p*-tolil, welches aus Benzoïnanil und *p*-Toluiden gewonnen war. Gabriel.

Ueber Opiansäureäthylester, von R. Wegscheider (*Monatsh. f. Chem.* 14, 311—314). Ausser dem bei 92° schmelzenden Ψ-Opiansäureester (*diese Berichte* 25, Ref. 505) hat Verf. jetzt auch den wahren Ester der Säure dargestellt; er gewinnt letzteren aus dem Silbersalz und Jodäthyl, sowie aus dem Säurechlorid und Alkohol in Krystallen vom Schmp. 63.5—64.5°. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Natrium auf *o*-Dibrombenzol, von W. Hosaeus (*Monatsh. f. Chem.* 14, 323—332). Im Anschluss an die entsprechenden Versuche von Goldschmiedt (*diese Berichte* 19, Ref. 248) in der *m*- und *p*-Reihe hat Verf. auch das *o*-Dibrombenzol auf sein Verhalten gegen Natrium geprüft. Die *o*-Dibromverbindung wurde nach dem F. Schiff'schen Verfahren (*diese Berichte* 22, Ref. 652) aus Brombenzol etc. erhalten, und zwar in einer Ausbeute von 49—50 pCt., als man die Diazotirung des Dibromanilins in schwefelsaurer Lösung vornahm etc. Verf. gewann durch 200-stündiges Kochen von Natrium und *o*-Dibrombenzol (in Aether) (neben Benzol und Diphenyl) als Hauptproduct eine ätherlösliche Substanz, welche aus benzolischer Lösung durch Alkohol als gelbes, amorphes Pulver fällt; dieses beginnt bei 245° zu sintern, wird dann bald dunkel und weich, schmilzt um 280—290°, hat die Formel $C_{78}H_{52}Br_2$, ist also isomer mit den aus *m*- und *p*-Dibrombenzol (s. o.) erhaltenen, allerdings ätherunlöslichen Producten und somit als *o*-Tridekaphenylendibromid zu bezeichnen. Der Körper wird in ätherischer Lösung durch weitere Behandlung mit Natrium oder Magnesium nicht angegriffen. Die angegebene Mol.-Formel $C_{78}H_{52}Br_2$ gilt kryoskopischen

Bestimmungen zufolge für alle drei aus den isomeren Dibrombenzolen gewonnenen Körper. Gabriel.

Zur Kenntniss der Xanthorrhoeaharze, von M. Bamberger (*Monatsh. f. Chem.* 14, 333–343). Die Untersuchung hat Folgendes ergeben: 1. durch Auskochen des rothen Harzes mit Wasser werden etwa 10 pCt. *p*-Cumarsäure, 1 pCt. Zimmtsäure, Benzoësäure, ein dem Vanillin ähnlicher Körper und *p*-Oxybenzaldehyd gewonnen; 2. das rothe Harz liefert bei analoger Behandlung ca. 2 pCt. *p*-Cumarsäure, eine vanillinähnliche Substanz und *p*-Oxybenzaldehyd. Gabriel.

Ueber das Pseudocinchonin, von Ed. Lippmann und F. Fleissner (*Monatsh. f. Chem.* 14, 371—375: s. *diese Berichte* 26, 2005). Durch 5—6stündiges Erhitzen des Hydrojodcinchoninjodhydrats, $C_{19}H_{22}N_2O.3HJ$ (vgl. *diese Berichte* 24, Ref. 895), mit Wasser auf 150—160° erhält man ein Gemenge von unverändertem Alkaloïd mit Isocinchonin und Pseudocinchonin. Letzteres wird durch sein schwerlösliches Sulfat, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4$ (Nadeln), welches sich zu 0.1633—0.1635 Th. in 20 Th. Wasser von 17—20° löst, isolirt, liefert die Salze $C_{19}H_{22}N_2O.H_2PtCl_6$ in orangegelben, quadratischen Blättchen und $C_{19}H_{22}N_2O.2HJ + H_2O$, krystallisirt aus Alkohol, löst sich in kochendem Aether und schmilzt bei 214—216°. Gabriel.

Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen [VIII. Abhdlg.], von J. Herzig und S. Zeisel (*Monatsh. f. Chem.* 14, 376—381). Das Dibromtetraäthylphloroglucin wird, wie früher (*diese Berichte* 28, Ref. 20) gezeigt, durch kochende Alkalilauge theilweise in Bromtetraäthylphloroglucin und andere noch nicht untersuchte Producte verwandelt. Verf. haben nun gefunden, dass letztere aus symmetrischem Tetraäthylaceton, Oxalsäure und Kohlensäure bestehen; dadurch erscheint die bereits früher gegebene Formel des Dibromproductes $\begin{matrix} CAe_2.CO.CAe_2 \\ CO.CH:C(OH) \end{matrix}$ vollkommen gesichert; eine so constituirte Substanz wird mit 2 NaOH zunächst ergeben $Ae_2CH.CO.CHAe_2 + Na_2CO_3 + CHBr_2.CO_2Na$, und das dibromessigsaure Natrium wird sich oxydiren zu Oxalsäure, indem 1 Mol. Dibromtetraäthylphloroglucin zu Monobromtetraäthylphloroglucin wird. Man hat demnach die Zersetzungsgleichung

$$2\,C_{14}H_{20}Br_2O_3 + 8\,NaOH = C_{11}H_{22}O + C_{14}H_{20}Br_3Na + H_2C_2O_4 + Na_2CO_3 + 3\,NaBr + 3\,H_2O.$$

Die gefundenen Mengen der einzelnen Producte stimmen mit den berechneten hinlänglich überein. Gabriel.

Ueber Protocatechualdehyd und dessen Ueberführung in Piperonal, von Rud. Wegscheider (*Monatsh. f. Chem.* 14, 382 bis 389). Zur Darstellung des Protocatechualdehyds aus Piperonal

durch Ueberführung in Dichlorpiperonal und Erhitzen desselben mit Wasser, ist es unnöthig, das Dichlorproduct zunächst zu isoliren; Verf. erhielt auf diesem Wege aus 100 Th. Piperonal 80 Th. Protocatechualdehyd. Letzteres schmilzt bei 153—154°, löst sich in 20 Th. kaltem und 2⁶/₁ Th. kochendem Wasser. Sein Bleisalz, $C_7H_4O_3Pb$. H_2O, ist hellgelb, flockig, undeutlich krystallinisch und fällt auf Zusatz von 60 cc 40procentiger Bleizuckerlösung zu einer Lösung von 10 g des Aldehyds in 200 cc Wasser aus; das Filtrat der Fällung giebt auf Zusatz eines erheblichen Ueberschusses von Bleiacetat noch weitere Mengen desselben Bleisalzes, alsdann fällt durch Bleiessig ein gelbgrüner Niederschlag von $C_7H_4O_3Pb . Pb(C_2H_3O_2)_2 2H_2O$ (?). Ausser dem bei 174—175° schmelzenden Phenylhydrazon des Protocatechualdehyds scheint ein bei 121—128° schmelzendes, instabiles Isomeres zu existiren. Die Ueberführung des Protocatechualdehyds in Piperonal gelingt, allerdings nur schlecht, und zwar durch Einwirkung von Methylenjodid und Alkali.

Gabriel.

Ueber das Mekonindimethylketon und das Dimekonindimethylketon, von F. v. Hemmelmayr (*Monatsh. f. Chem.* 14, 390 bis 399). Mekonindimethylketon, $(OCH_3)_2C_6H_2 . <^{CH-CH_2}_{CO>O}$ $CO . CH_3 = C_{13}H_{14}O_5$, welches aus Opiansäure und Aceton entsteht (vgl. *diese Berichte* 25, Ref. 906) liefert durch Kochen mit Barytwasser ein Gemisch von opiansaurem Baryum und dem Barytsalz der aus dem angewandten Ketolacton erwarteten Oxysäure, $C_{13}H_{15}O_6$. Durch Oxydation des Ketons mit alkalischer Chamäleonlösung wurde Opiansäure, Ameisensäure und Essigsäure erhalten. Das Hydrazon des Ketons, $C_{19}H_{20}O_4N_2$, schmilzt bei 159—160°. Das Monobromproduct des Ketons, $C_{13}H_{13}O_5Br$, bildet feine Nadeln vom Schmp. 124°. Das Dimekonindimethylketon, $[(OCH_3)_2 . C_6H_4 <^{CH-CH_2}_{CO>O}]_2CO = C_{23}H_{22}O_9$, vom Schmp. 150° (*diese Berichte* 24, Ref. 902) giebt beim Kochen mit Barytwasser analoge Resultate wie das Mekonindimethylketon, nämlich ein Gemisch von Opiansäure und einer Oxysäure.

Gabriel.

Ueber Amidoderivate des Phloroglucins, von Jacques Pollak (*Monatsh. f. Chem.* 14, 401—427). Da Verf. bei den Versuchen, aus Phloroglucin und Ammoniak das Phloramin, $C_6H_7NO_2$, nach Hlasiwetz darzustellen, analysenreine Substanzen nicht erhalten konnte, hat er zunächst die Einwirkung von 33procentiger Aethylaminlösung auf Phoroglucin bei 110—120° studirt. Es entstand eine krystallinische, luftempfindliche Substanz, das *s*-Diäthylamidomonoxybenzol, die in Form ihres beständigen Chlorhydrates, $C_{10}H_{18}N_2OCl_2$ (trikline, meist noch violett gefärbte Krystalle vom Schmp. 199—201° [unt. Zerf]), isolirt wurde; das Platinsalz,

$C_{10}H_{18}N_2OCl_2 . PtCl_4 + 1 H_2O$, bildet goldgelbe Nadeln; das Triacetylproduct, $C_{16}H_{22}O_4N_2$, aus Benzol-Ligroïn in triklinen Platten vom Schmp. 92—95° (aus Aether: Schmp. 80—85°) und durch Wasser bei 160—180° in das Diacetylproduct, $C_{14}H_{20}N_2O_3$ (monokline Nadeln vom Schmp. 195°) verwandelt. Letzteres hat die Constitution $C_6H_3(OH)(NHC_2H_5)_2$, da es durch alkoholisches Kali und Jodäthyl in ein Aethoxylderivat, $C_6H_3(OC_2H_5)(N[COCH_3]C_2H_5)_2$, vom Schmp. 65—67° übergeht und mit Salpetrigsäure ein Dinitrosoderivat, $C_{10}H_{14}N_4O_3$, in gelblichweissen Nadeln vom Schmp. 136—138° liefert. — Das freie Diäthylamidomonoxybenzol scheidet sich in farblosen Krystallen ab, wenn man berechnete Mengen Aethylamin und Phloroglucin etwa 9 Tage lang unter Luftabschluss bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt; es krystallisirt aus Benzol, schmilzt bei 106—108° und wird durch Kochen mit Wasser wieder in die Componenten gespalten. — Phloroglucin und Ammoniak. Wird Phloroglucin (10 g) mit stärkstem, wässrigem Ammoniak (45 cc) unter Luftabschluss im geschlossenen Gefäss zusammengebracht, stehen gelassen und dann die nach 1—1½ Tagen entstandene weingelbe Lösung unter Luftabschluss (im Vacuum) verdunstet, so hinterbleibt im Wesentlichen Phloramin, $C_6H_7NO_2$, d. i. *s*-Amidodioxybenzol, in Nädelchen vom Schmp. 146—152°; letzteres giebt ein Chlorhydrat, $C_6H_7NO_2 . HCl + H_2O$, in Nadeln (bei 260° noch nicht schmelzend) und ein Triacetylproduct $C_{12}H_{13}NO_5$, in Blättchen vom Schmp. 119—121°. — Verbleibt die vorher erwähnte, weingelbe Lösung im Rohr etwa 4 Wochen lang, so haben sich zu Drüsen vereinte Prismen vom Schmp. 168—170° abgesetzt, welche bei Anwesenheit von Feuchtigkeit etwas luftempfindlich sind und aus *s*-Diamidooxybenzol, $C_6H_8N_2O$, bestehen.

Gabriel.

Einige Umwandlungen des Chinins, von Zd. H. Skraup (*Monatsh. f. Chem.* 14, 428—454). Aus dem Jodwasserstoffadditionsproduct, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 3 HJ$, beziehentlich aus der in ihm enthaltenen Base entstehen bei allen Reactionen, die einen Austausch des Jods gegen Radicale erzielen sollten, neben Jodwasserstoff Gemische schwer trennbarer Basen; diese Gemische sind wiederholt für neue Substanzen gehalten worden, was den Widerspruch erklärt, der zwischen der früheren Mittheilung (*diese Berichte* 25, Ref. 197) und der vorliegenden, betreffend die Anzahl der Umwandlungsproducte, liegt. Mit Sicherheit wurden jetzt neben regenerirtem Chinin 2 Basen, nämlich Pseudochinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, und Nichin, $C_{19}H_{24}N_2O_2$, isolirt und zwar entstehen diese Producte in wechselnden Mengen, je nach dem Agens, welches auf das eingangs erwähnte Trijodhydrat einwirkt: so werden 1) durch alkoholisches Kali alle drei Basen in annähernd gleichen Mengen, 2) durch Silbernitrat (-sulfat, -benzoat) auf-

fallend mehr Nichin und 3) durch kochendes Wasser nicht isolirbare Spuren von Nichin gebildet; dagegen lässt sich Nichin isoliren, wenn man das Nitrat der Base $C_{20}H_{25}JN_2O_2$ mit verdünntem Weingeist anhaltend erwärmt. Bei der Bildung des Nichins, $C_{19}H_{24}N_2O_2$, aus Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, scheint gleichzeitig Formaldehyd aufzutreten. Das Trijodhydrat des Pseudochinins liefert — gleich dem Chinintrijodhydrat — mit alkoholischem Kali ein Gemisch von Nichin, Pseudochinin und Chinin, so dass die letzteren beiden Basen gegenseitig in einander übergeführt werden können. Dagegen wird das Nichintrijodhydrat durch Alkali zum grössten Theil in Nichin, zum kleineren Theil in eine neue Base, Isonichin, $C_{19}H_{24}N_2O_2$, zerlegt. Somit steht das Nichin dem Chinin chemisch ferner, wie das Pseudochinin; dafür spricht auch das Verhalten bei der Oxydation, denn unter gleichen Bedingungen wird durch Chromsäure aus Chinin am meisten, aus Nichin am wenigsten Chininsäure erhalten, daneben bildet sich aus Chinin fast nur Ameisensäure, aus Nichin fast nur Essigsäure, aus Pseudochinin ein Gemisch beider Säuren. — Zersetzung des Chinintrihydrojodids mit Kalilauge. Das Jodid wird mit je 7 Th. Alkohol und Wasser, welches 1.5 Th. Aetzkali enthält, etwas länger als 1 Stunde gekocht; dann dampft man auf die Hälfte ein, löst die abgeschiedenen Basen in 7 Th. Alkohol und fügt $^3/_4$ Th. Oxalsäure hinzu, worauf sich im Wesentlichen saures Nichinoxalat ausscheidet; aus der Mutterlauge krystallisirt nach dem Einengen saures Pseudochininoxalat; in der Lösung verbleibt u. A. das Chinin. Eigenschaften der Basen: Nichin, $C_{19}H_{24}N_2O_2$, krystallisirt in Nadeln mit $2H_2O$, schmilzt unscharf um 102°, wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 146°, fluorescirt blau in verdünnter Lösung bei Anwesenheit von Schwefel-, Salpeter-, Oxalsäure (fast nicht in salzsaurer Lösung), giebt mit Chlor und Ammoniak die Chininreaction, zeigt in Alkohol $[\alpha]_D = -129.021°$ und giebt die Salze $R_2H_2SO_4 + 10$ aq, $RH_2SO_4 + 3^1/_2$ aq, R 2 HCl (Schmp. 234°, 236—237°), R 2 HJ (Schmp. 221—222°), $R(H_2C_2O_4)_2$ (Schmp. 194°), $RH_2PtCl_6 + 3$ aq. Nichin wird durch Erwärmen mit 5 Th. Jodwasserstoffsäure (d = 1.7) in kaliunlösliches $C_{19}H_{24}N_2O_2 . 3HJ$ (Schmp. 227° unter Schäumen), durch 10 Th. Jodwasserstoffsäure (d = 1.9) unter Abspaltung von Methyl in eine kalilösliche Verbindung, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . 3HJ$ (Schmp. 219—220°) verwandelt; wird das kaliunlösliche Product mit verdünnt alkoholischem Kali (wie oben) zerlegt, so lassen sich mit Oxalsäure $^2/_3$ des angewendeten Nichins niederschlagen, während aus der Mutterlauge eine neue Base, Isonichin, $C_{19}H_{24}N_2O_2$, in Schuppen vom Schmp. 208—209° (RH_2PtCl_6), gewonnen wird. Eine alkoholische Nichinlösung giebt mit Jodäthyl beim Erwärmen Säulen von $R(C_2H_5J)_2 + 2$ aq (Schmp. 137°), während bei gewöhnlicher Temperatur aus jenem Gemisch ein

basisches Salz, R_2HJ, in Nadeln vom Schmp. 153—154° anschiesst. Eine stark salzsaure Nichinlösung liefert auf Zusatz von Natriumnitrit das Nitrat eines Nitrosonichins, $C_{19}H_{23}O_2N_2NO.HNO_3$, in Tafeln vom Schmp. 172° (u. Gasentw.), aus welchem durch Soda die Nitrosobase als weiches, allmählich erhärtendes Harz ausfällt. — Pseudochinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, Krystalle vom Schmp. 190—191°, fluorescirt wie Chinin in salpeter-, schwefel-, oxalsaurer, nicht in salzsaurer Lösung, giebt mit Ammoniak und Chlorwasser die Chininreaction, löst sich zu 0.363—0.388 Th. in 100 Th. Alkohol bei 22°, zeigt $[\alpha]_D = -164°44$ und giebt die Salze $RHNO_3 + 1$ aq (entwässert, bei 220° schmelzend), $R_2HNO_3 + 3$ aq (Schmp. 175—177°); $RHCl + 1^1/_2$ aq (Schmp. 256—257°), RH_2PtCl_6, das Trijodhydrat des Pseudochinins ist vielleicht mit demjenigen des Chinins identisch.

Gabriel.

Ueber das Verhalten des veratrumsauren Kalkes bei der trocknen Destillation, von W. Heinisch (*Monatsh. f. Chem.* 14, 455—461). Nachdem Goldschmidt und Herzig (*diese Berichte* 15, 1081) bei der Destillation des anissauren Kalkes auffallenderweise viel Anissäuremethylester erhalten hatten, unterwarf H. Meyer (*ebend.* 20, Ref. 717) den dimethyl-α-resorcylsauren Kalk der Destillation, wobei er jedoch eine Bildung des dem Anissäuremethylester entsprechenden α-Resorcylcarbonsäuremethylesters nicht beobachten konnte. Verf. hat nunmehr den veratrumsauren Kalk destillirt und gefunden, dass dabei hauptsächlich Veratrumsäuremethylester $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2CH_3$, daneben Veratrol, ferner wenig Guajacol und Veratrumsäure auftreten, und im Destillationsrückstande nur geringe Mengen Brenzcatechin zu constatiren sind.

Gabriel.

Ueber Isomerien in der Schleimsäurereihe, von Zd. H. Skraup (*Monatsh. f. Chem.* 14, 470—490). Werigo's Tetracetylschleimsäureester vom Schmp. 177 (*Lieb. Ann.* 192, 195) ist nach vorliegender Untersuchung ein Gemenge zweier Isomeren, des α-Esters vom Schmp. 189° und des β-Esters vom Schmp. 122°. Der α-Ester entsteht vorwiegend, wenn Schleimsäureester[1]) mit Acetylchlorid ohne Druck nur 1 Stunde lang, der β-Ester, wenn das Gemisch unter Druck bei 100° 4 Stunden lang erhitzt wird; der α-Ester bildet sich ferner ausschliesslich bei allen anderen Acetylirungsmethoden, so mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und concentrirter Schwefelsäure. Der α-Ester geht durch Erhitzen mit Salzsäure-Eisessig kleinentheils in den β-Ester über. Während beide durch Mineralsäuren glatt zu Schleimsäure verseift werden, sind die Verseifungsproducte durch Alkali anders; es entstehen nämlich wenig Schleimsäure und als

[1]) Der reine Ester schmilzt bei 172°, nicht wie in den Lehrbüchern angegeben, bei 158°.

Hauptproducte Säuren, welche amorph, mit Schleimsäure isomer, und optisch inactiv sind und amorphe Salze (z. B. $C_6H_8O_8Cu + 2$ resp. 3 aq) bilden. Beide Ester setzen sich mit alkoholischem Ammoniak zu Schleimsäureamid um, welches mit dem aus Schleimsäureester erhältlichen identisch ist. Mit Benzylamin wird aus dem β-Ester (nicht aus dem α-Ester) der Tetracetylschleimsäurebenzylamidoester, $C_7H_7NH.CO.(CHOC_2H_3O)_4CO_2C_2H_5$ vom Schmp. 182—184° gebildet. — Durch Benzoylchlorid wird Schleimsäureester in den in Alkohol leicht löslichen Tetrabenzoylester vom Schmp. 124° und in den schwer löslichen Dibenzoylester vom Schmp. 172° (174°) verwandelt. Schleimsäure geht durch Essigsäureanhydrid und Chlorzink (Maquenne) oder Schwefelsäure (Skraup) in Tetracetylschleimsäure über, welche mit $2\,H_2O$ resp. $2\,C_2H_5OH$ krystallisirt und gegen 243° (nicht 266°, Maquenne) schmilzt. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf Bibrombernsteinsäureester, von G. Pum (*Monatsh. f. Chem.* **14**, 491 bis 500). Durch Einwirkung von 2 Mol. Natriumäthylat auf Dibrombernsteinsäureester soll nach Mulder und Wellemann (*Rec. trav. chim.* 1888, 334; *diese Berichte* **22**, Ref. 295) Aethoxylmaleïnsäureester, nach dem Verf. (*diese Berichte* **21**, Ref. 658) Acetylendicarbonsäureester und nach Michael und Maisch (*ebend.* **25**, Ref. 855) Diäthoxylbernsteinsäureester sich bilden. Verf. hat bei Wiederholung der Versuche gefunden, dass ein Gemisch von Acetylendicarbonsäureester und Aethoxymaleïnsäureester entsteht. Die aus letzterem abgeschiedene Aethoxymaleïnsäure bildet Nadeln vom Schmp. 144—147°. Gabriel.

Ueber das Verhalten der Maleïnsäure beim Erhitzen, von Z. H. Skraup (*Monatsh. f. Chem.* **14**, 501—504). Verf. hält seine Angabe, beim Erhitzen trockener Maleïnsäure bilde sich inactive Aepfelsäure, gegen Tanatar (*Lieb. Ann.* **278**, 32; *diese Berichte* **26**, Ref. 47) aufrecht. Die Behauptung Tanatars, dass Maleïnsäure bei höheren Temperaturen (190°) stets völlig in Fumarsäure übergehe, ohne dass Aepfelsäure sich nachweisen lasse, ist gleichfalls unrichtig. Gabriel.

Ueber Ringketone, von J. Wislicenus (*Lieb. Ann.* **275**, 309—382). In der Einleitung (S. 309—311) zu den folgenden Abhandlungen, welche theilweise schon vor einiger Zeit anderweitig publicirt worden sind und von dem Ketopentamethen und verwandten Körpern handeln, weist Verf. auf die inzwischen erschienenen Arbeiten von Zelinski, Semmler, v. Baeyer und Markownikoff (*diese Berichte* **25**, 4001, 3517; **26**, 231; **28**, Ref. 282) hin, welche auf ähnlichen Wegen zu Ringketonen bezw. deren Derivaten gelangt sind.

I. Adipinketon, von W. Hentzschel und J. Wislicenus, S. 312—317. Adipinketon (Ketopenten), $\begin{matrix}CH_2 . CH_2\\ CH_2 . CH_2\end{matrix}>CO$, wird

durch Destillation des trocknen adipinsauren Calciums als eine bei 130—130.5° (corr.) siedende, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit von $d^{21.5°}_{4°} = 0.9416$ gewonnen, welche sich ziemlich schwer in Wasser, leicht in Aether löst, eine Natriumbisulfitverbindung in Blättchen liefert, ein Oxim, C_5H_8NOH, (Prismen vom Schmp. 56.5°, Sdp. 120—121° [45 mm], resp. 196—196.5° [756 mm]) giebt und durch Salpetersäure zu Glutarsäure und anscheinend etwas Bernsteinsäure oxydirt wird. Das glutarsaure Baryum muss übrigens die Formel $5\,C_5H_6BaO_6 + 25\,H_2O$ besitzen, da es bei 100° nur $^{24}/_{25}$ des Krystallwassers und erst oberhalb 140° den Rest ($^1/_{25}$) entlässt. — Als Nebenproduct tritt bei der Darstellung des Adipinketons eine Verbindung $C_{10}H_{14}O$ vom Sdp. 139—141° (30 mm) auf, welche vermuthlich aus 2 Mol. Adipinketon unter Austritt von 1 Mol. Wasser hervorgegangen ist.

II. Adipinketon aus Holzölen, von W. Hentzschel, S. 318 bis 322. Verf. hat in dem von Claisen (*diese Berichte* 8, 1258) und von Pinner (*ebend.* 15, 594) aus den Holzölen gewonnenen, ketonartigen Körper (Sdp. 129—131°) Adipinketon vermuthet, und es ist ihm in der That gelungen, dasselbe durch die Natriumbisulfitverbindung (s. vorang. Abhandlung) zu isoliren. Der Gehalt der rohen Holzöle an Adipinketon scheint zu schwanken: meist wurden 3—4, einmal 7.5 pCt. gewonnen.

III. Pentamethenylalkohol und seine Derivate, von J. Wislicenus und W. Hentzschel, S. 322—330. Pentamethenylalkohol, $\begin{matrix}CH_2 . CH_2\\ CH_2 . CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH . OH$, wird durch Reduction einer wässrig-ätherischen Lösung des Adipinketons mittels Natrium erhalten, siedet bei 139°, hat $d^{21.5°}_{4°} = 0.9395$, löst sich sehr wenig in Wasser, riecht ähnlich dem Amylalkohol, wird durch Salpetersäure zu Glutarsäure und wenig Bernsteinsäure oxydirt und wird durch Jod- resp. Bromwasserstoffgas verwandelt in Pentamethenyljodür, C_5H_9J, (Sdp. 166—167° bei 754 mm; $d^{22°}_{4°} = 1.6945$) resp. Pentamethenylbromür, C_5H_9Br, vom Sdp. 136—138° und $d_{4°} = 1.3720$. Pentamethenylamin, $C_5H_9 . NH_2$, wird durch Reduction des Oxims C_5H_8NOH (s. oben Abhdlg. I) mittels Natrium als dicke, fischartig riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Sdp. 106—108° erhalten, welches krystallisirte Salze (Chlorhydrat, Chloroplatinat, Sulfat) liefert. Pentamethen, $\underbrace{CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2}$, erhält man aus Pentamethenyljodür, Zink und Salzsäure als Oel vom Sdp. $50^1/_4$—$50^3/_4$°, und $d^{20.5°}_{4°} = 0.7506$, der Brechungsindex ist 1.4039, mithin ist $[n^{2-1}/(n^{2+2})\,d]\,M = 22.799$; d. i. nahezu die für die geschlossene

Kette berechnete Atomrefraction (22.80), während die offene, ungesättigte Kette 24.58 verlangt.

IV. Das Pentamethenylen und sein Dibromür, von C. Gärtner, S. 331—332. Der genannte Kohlenwasserstoff, $CH_2 < \begin{matrix} CH_2 . CH \\ CH_2 . CH \end{matrix}$, vom Sdp. 45°, entsteht, wenn man Pentamethenyljodid mit 1.5 Mol. Aetzkali in 20procentiger alkoholischer Lösung 6 Stunden lang kocht; das daraus (in Schwefelkohlenstofflösung) dargestellte Dibromid, $C_5H_8Br_2$, siedet wesentlich bei 105—105.5° und 45 mm Druck.

V. Pentamethencarbonsäuren, von C. Gärtner, S. 333—341. *α-Oxypentamethencarbonsäure*, $C_5H_8(OH)COOH$, wird erhalten, indem man an Ketopentamethen Blausäure anlagert und das entstandene Cyanhydrin verseift; die neue Säure krystallisirt in Nädelchen aus heissem Wasser, schmilzt bei 103° und giebt die Salze $(C_6H_9O_3)_2Ca + 6H_2O$ (Nadelwarzen), $C_6H_9O_3Ag$ (Schüppchen), $(C_6H_9O_3)_2Zn + 2H_2O$ (Schüppchen). — Pentamethencarbonsäure, $C_5H_9 . CO_2H$, gewinnt man durch Verseifen mit Salzsäure aus dem Pentamethencyanür, $C_5H_9 . CN$, welches aus dem Jodid, Alkohol und Cyankalium bei 200° hergestellt wird und bei 170—171° siedet; die neue Säure riecht schweissartig, siedet bei 214—215°, schmilzt zwischen —3 bis —4° und giebt die krystallisirten Salze $A_2Ca + 5H_2O$, $A_2Ba + H_2O$ und AAg. Dieselbe Carbonsäure wird erhalten, wenn man die Oxypentamethencarbonsäure mit Jodwasserstoffsäure (d = 1.70) und Phosphor auf 190—195° erhitzt und das entstandene jodhaltige Oel mit Wasser und Natriumamalgam behandelt. Als die Oxysäure mit Jodwasserstoff und Phosphor nur auf 150° erhitzt war, hatte sich ein mit Dampf flüchtiger, bei 120° schmelzender, saurer Körper, $C_6H_9O_2$, (aus Wasser in Prismen) gebildet, welcher aus Mangel an Material nicht weiter untersucht werden konnte.

VI. Das α-Hydrindon und einige seiner Derivate, von A. König, S. 341—351. Durch trockene Destillation der Hydrozimmt-o-carbonsäure (weniger gut ihres Kalksalzes) wird nach der Gleichung

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 . CH_2 . COOH \\ COOH \end{matrix} = CO_2 + H_2O + C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix} > CH_2$$

α-Hydrindon erhalten (vergl. auch Gabriel und Hausmann, *diese Berichte* 22, 2017, 2019); es schmilzt bei 40—41°, siedet bei 241—242° (739 mm), hat d = 1.099, liefert ein Oxim (Schmp. 144—144.5°) ein Hydrazon (Schmp. 130—131°), wird durch Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt, durch Chlor (in Eisessiglösung) in ein Dichlor-α-hydrindon, $C_9H_6Cl_2O$, vom Schmp. 74—74.5° und schliesslich in Zincke's Tetrachlorhydrindon, $C_6H_4 . C_3Cl_4O$, vom Schmp. 104.5—105.5 übergeführt. — Das Oxim lässt sich in alkoholischer, schwach sauer erhaltener Lösung reduciren zu Amido-

hydrinden, $C_6H_4\begin{cases}CH_2 . CH_2\\ CH . NH_2\end{cases}$, einem anilinähnlich riechenden Oel vom Sdp. 220.5° (747 mm), welches krystallisirte Salze (Chlorhydrat, Schmp. 208°; Sulfat, Schmp. 256—257° u. Zerf.) ergiebt. Aus dem Chlorhydrat der Base und Natriumnitrit kann man α-Oxyhydrinden, $C_9H_{10}O$, als eine mit Dampf flüchtige, naphtalinähnlich riechende Substanz vom Schmp. 54—54.5° gewinnen, welche bei etwa 220° unter beständiger Wasserabspaltung destillirt; das wiederholt und schliesslich über Chlorzink destillirte Product ging zwischen 180—230° über und ergab bei der Analyse Zahlen, die auffallenderweise besser auf Hydrinden als auf das erwartete Inden stimmten. — Aus α-Hydrindon liess sich in wässrig-ätherischer Lösung durch Reduction mit Natrium ein Pinakon, $(.C_9H_8.OH)_2$ vom Schmp. 104° in geringer Menge gewinnen.

VII. Das β-Hydrindon und einige seiner Derivate, von H. Benedikt (S. 351—356; vgl. Ph. Schad, *diese Berichte* 26, 222). Das β-Hydrindon, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CO$, wird durch Destillation des o-phenylendiessigsauren Kalkes dargestellt, bildet farblose Nadeln vom Schmp. 61°, siedet nicht unzersetzt bei 220—225°, ist mit Dampf flüchtig, fast gar nicht in Wasser, leicht in Alkohol etc. löslich, verwandelt sich an der Luft in eine braune, zähe Masse, wird durch Salpetersäure zu Phtalsäure und durch Chamäleon intermediär zu o-Homophtalsäure, $CO_2H . C_6H_4 . CH_2 . CO_2H$, oxydirt und liefert ein Oxim, C_9H_9NO, welches aus *Chloroform* in Schüppchen vom Schmp. 155° anschiesst und sich durch Natriumamalgam (in Eisessig) zu β-Amidohydrinden reduciren lässt, dessen Platinsalz als krystallinische Fällung erhalten wurde.

VIII. Ueber die Constitution des Suberons und über die Ringketone der Pimelinsäure und Azelaïnsäure, von H. Mager (S. 356—366). Verf. weist nach, dass die durch Oxydation des Suberons erhältliche Pimelinsäure vom Schmp. 102° identisch ist mit der nach Perkin (*diese Berichte* 18, 3249) aus Malonester und Trimethylenbromid hergestellten Pimelinsäure, $CO_2H(CH_2)_5CO_2H$; es besteht jetzt kein Zweifel mehr, dass Suberon die Constitution $\begin{matrix}CH_2 . CH_2 . CH_2\\CH_2 . CH_2 . CH_2\end{matrix}>CO$ (Ketoheptamethen) besitzt, und dass die Korksäure, aus deren Kalksalz dieses Ringketon bei der Destillation entsteht, Hexamethendicarbonsäure, $(CH_2)_6(CO_2H)_2$, ist. — Das Ringketon der Pimelinsäure, Ketohexamethen, $(CH_2)_5CO$, entsteht bei der Destillation des pimelinsauren Kalkes, $C_7H_{10}CaO_4$, in einer Ausbeute von ca. 32 pCt. der Theorie; es siedet zwischen 152—155°, riecht pfefferminzähnlich, giebt eine Natriumbisulfitverbindung in

Blättchen und wird durch Salpetersäure zu Adipinsäure oxydirt. — Azelaïnketon, $C_8H_{14}O$, ein pfefferminzähnlich riechendes Oel vom Sdp. 90—91° bei 23 mm, entstand in geringer Menge neben wenig Heptan bei der Destillation des azelaïnsauren Kalkes, wurde durch die krystallisirte Natriumbisulfitverbindung gereinigt und mit Salpetersäure zu einer gegen 100° schmelzenden Säure, $C_8H_{14}O_5$ (Oxykorksäure?) oxydirt.

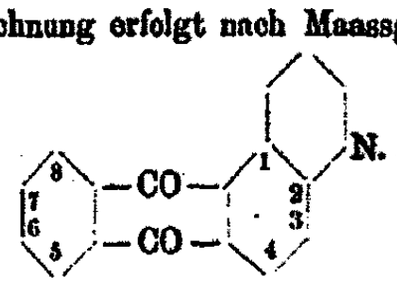
IX. Ueber neue Holzölbestandtheile, von E. Looft (S. 366 bis 382). Verf. hat die oberhalb 100° siedenden Antheile des Holztheeröls untersucht, in der Fraction 120—140° Adipinketon (s. oben Abhdlg. II), *i*-Amylalkohol und Pyridin gewonnen und aus dem Antheil 160—180° das α-Methyl-β-ketopentamethenylen, $\begin{matrix}CH_2 . CO\\ CH_2 . CH\end{matrix}\!\!>\!C . CH_3$, mit Hülfe seines Oxims, $C_6H_8 : NOH$ (Tafeln vom Schmp. 128°), isolirt. Letzteres Keton, C_6H_8O, siedet bei 157°, riecht gewürzhaft, hat $d_{16°} = 0.98075$, den Brechungscoëfficienten 1.4762 bei 15° und wird durch Salpetersäure glatt zu Bernsteinsäure und Essigsäure oxydirt (Constitutionsnachweis). Mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt liefert das Keton unter freiwilliger Erwärmung einen schimmernden, blättrigen Krystallbrei, der aber nach kurzer Zeit unter abermaliger Selbsterwärmung wieder verschwindet: aus der Lösung kann jetzt durch Einengen und Umkrystallisiren aus Alkohol ein Salz, $C_{12}H_{18}Na_2S_2O_8 + H_2O$ (Säulen) gewonnen werden, und aus diesem lassen sich die krystallisirten Salze $C_{12}H_{18}BaS_2O_8 + 3H_2O$ und $C_{12}H_{18}Ag_2S_2O_8$ bereiten; die Frage nach der Constitution der vorliegenden Sulfosäure bleibt noch unentschieden. Gabriel.

Ueber sauerstoffhaltige Derivate des Acenaphtens, von C. Graebe und E. Gfeller (*Lieb. Ann.* 276, 1—20). Zur Ergänzung der kurzen Notiz in *diesen Berichten* 25, 653 sei aus der vorliegenden ausführlichen Mittheilung Folgendes nachgetragen. Aus dem Acenaphtenchinon, $C_{10}H_6<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}$, wurden dargestellt: 1) mit Natriumbisulfit eine krystallisirte Verbindung, $C_{12}H_6O_2 + NaHSO_3 + 2aq$; 2) mit Ammoniaklösung bei 100° ein rother, noch nicht bei 300° schmelzender Körper, $C_{24}H_{12}N_2O$; 3) mit salzsaurem Hydroxylamin ein Dioxim, $C_{10}H_{16}(C : NOH)_2$, Kryställchen vom Schmp. 222° und Zerfall; 4) mit Phenylhydrazin ein Mono- resp. Dihydrazon vom Schmp. 179° resp. 219° in orange resp. dunkelgelb gefärbten Nädelchen; 5) mit Eisessig und Zinkstaub: Acenaphtenon, $C_{10}H_6<\begin{matrix}CO\\ CH_2\end{matrix}$, in farblosen Blättchen vom Schmp. 121°, welches ein Oxim in Blättchen vom Schmp. 175° liefert; 6) durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 120° das Bisacenaphtylidendion,

$C_{10}H_6 < \begin{matrix} C = C \\ CO \quad OC \end{matrix} > C_{10}H_6$, d. i. das Diketon, welches auch bei unvollständiger Oxydation des Acenaphtens (l. c.) sich bildet. Das Diketon liefert ein Dibromür, $C_{24}H_{12}O_2Br_2$, in gelblichen Blättchen vom Schmp. 237° und ein Hydrazon, $C_{30}H_{18}N_2O$, als braunrothes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 105—110°. — Die Naphtalaldehydsäure (Oxynaphtalid) schmilzt bei 167—168° (nicht 172; vgl. l. c.), liefert ein Acetylproduct vom Schmp. 140°, ein Hydrazon, $C_{24}H_{20}N_4O$, in gelblichen Nädelchen vom Schmp. 213° und giebt mit 1 resp. 2 Mol. Hydroxylamin ein Oxim, $C_{12}H_7O_2N$ (Nädelchen vom Schmp. 257°) resp. eine Verbindung, $C_{12}H_{10}O_3N_2$, in Nädelchen, welche unter Verpuffungen bei 214° schmelzen. Gabriel.

Ueber Oxyderivate des Anthrachinolinchinons, von C. Graebe und A. Philips (*Lieb. Ann.* 276, 21—35). Oxyanthrachinolinchinon, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C_6H(OH) < \begin{matrix} CH : CH \\ N \quad : CH \end{matrix}$ wird aus dem Amid des Alizarinblaus (Amidooxyanthrachinolinchinon) durch Behandlung mit Schwefelsäure, Natriumnitrit und Alkohol bereitet, ist in Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol löslich, bildet ziegelrothe Prismen vom Schmp. 208°, löst sich in Alkali mit violetter, in Vitriolöl mit gelbbrauner Farbe, liefert ein Benzoylderivat $C_{24}H_{13}NO_4$ in braunen Kryställchen vom Schmp. ca. 175° und enthält, da Alizarinblau = 3.4. Oxyanthrachinolinchinon, das Hydroxyl in Stellung 3 oder 4[1]). — Trioxyanthrachinolinchinon (Oxyalizarinblau) (vergl. Schmidt & Gattermann, *diese Berichte* 25, Ref. 12), krystallisirt aus Nitrobenzol in kupferglänzenden Blättchen, löst sich in Alkali mit blauer und in Vitriolöl mit blauvioletter Farbe; da die Sulfosäure dieser Trioxyverbindung, das Alizaringrün, durch weitere Einwirkung der Schwefelsäure in Tetraoxyanthrachinolinchinon oder dessen Sulfosäure übergeht, so muss das 3te Hydroxyl bei 5 oder 8 stehen: es liegt also ein 3.4.5. oder 3.4.8. Trioxyderivat vor. Tetraoxyanthrachinolinchinon, $C_6H_2(OH)_2 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C_6(OH)_2 < \begin{matrix} CH : CH \\ N \quad : CH \end{matrix}$ (Dioxyalizarinblau) ist im technischen Alizaringrün und Alizarinindigblau in geringer Menge enthalten; es ist identisch mit dem Körper, welchen Schmidt und Gattermann aus Chinalizarin durch Nitriren und Ueberführen des

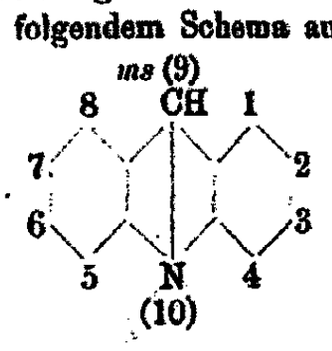
[1]) Die Stellungsbezeichnung erfolgt nach Maassgabe des Schemas:

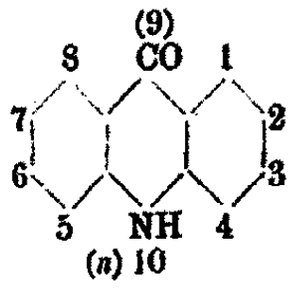


Nitroproductes in das entsprechende Chinolinderivat erhalten haben, und somit ein 3.4.5.8.Tetroxyderivat; es wird von Alkalien sowie von Vitriolöl mit blauer Farbe gelöst. — Pentaoxyanthrachinolinchinon bildet den in Nitrobenzol löslichen Antheil des Alizarinindigblaue und dürfte, da sich unter den Zwischenproducten das 3.4.5.8.Tetroxyderivat befindet, die Constitution 3.4.5.6.8 oder 3.4.5.7.8 besitzen; es bildet eine indigoblaue Krystallmasse, löst sich in Alkali, sowie in Vitriolöl mit blauer Farbe und giebt ein Pentabenzoylderivat in rothbraunen Flocken vom Schmp. 175°. — In Uebereinstimmung mit Schmidt und Gattermann haben Verf. gefunden, dass im Alizarinblaugrün eine *Monosulfosäure des Oxyalizarinblaus* enthalten ist; eine isomere Säure bildet — neben wechselnden Mengen von Tetraoxyanthrachinolinchinon — den Hauptbestandtheil des Alizaringrüns. Das Alizarinindigblau besteht aus Penta- und Tetraoxyanthrachinolinchinon und einer Sulfosäure des letzteren. Die Oxydation von aschefreiem Alizarinindigblau mit Salpetersäure ergab 40—43 pCt. (berechnet 49 pCt.) Chinolinsäure, ist also die bequemste Darstellungsmethode dieser Säure. Gabriel.

Ueber Acridon[1]), von C. Graebe und K. Lagodzinski (*Lieb. Ann.* 276, 35—53). Amidophenylanthranilsäure, ($CO_2H:NH_2:NHC_6H_5 = 1:3:6$) wurde aus der entsprechenden Nitrosäure (Schöpf, *diese Berichte* 28, 3441) durch Reduction in Krystallen vom Schmp. 233—234° (unter Zerf.) dargestellt und durch Eliminirung der Amidogruppe in Phenylanthranilsäure vom Schmp. 181° verwandelt. Letztere geht durch Schwefelsäure bei 100° in Acridon, $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C_6H_4$ über (*diese Berichte* 25, 1733), welches in gelben Nadeln sublimirt, bei 354° schmilzt und destillirbar ist. Das Acridon liefert mit gepulvertem Kali, etwas Alkohol und Jodmethyl auf 160 bis 170° erhitzt das Decker'sche *n*-Methylacridon vom Schmp. 203°5, auf analogem Wege mit Jodäthyl etc., das *n*-Aethylacridon in grünlichgelben Prismen vom Schmp. 159° und mit Pentachlorphosphor bei 120—130°, das *ms*-Chloracridin, $C_{13}H_8ClN$ in sublimirbaren Nadeln vom Schmp. 119°. Das Chloracridin geht durch Kochen mit Wasser grösserentheils in Acridin zurück, und liefert ein Pikrat in

[1]) Die Stellung der Substituenten im Acridin und Acridon wird durch Zahlen nach folgendem Schema ausgedrückt:





Blättchen vom Schmp. über 330°. Die Oxydation des Acridins in eisessigsaurer Lösung hatte nach Graebe und Caro zu einem indifferenten Producte geführt. Bei Wiederholung dieser Versuche haben die Verf. gefunden, dass jedenfalls zunächst Acridon auftritt, aber grösstentheils weiter oxydirt wird zu Biacridonyl, $CO<\begin{smallmatrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{smallmatrix}>N-N<\begin{smallmatrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{smallmatrix}>CO$, indem gleichzeitig reichlich Acridinsäure und Pyridincarbonsäuren auftreten. Die Oxydation wird zweckmässig mit Eisessig und Natriumbichromat ausgeführt. Das Biacridonyl, $C_{26}H_{16}O_2N_2$ bildet Krystalle vom Schmp. 251°, ist nicht in Alkali löslich und wird durch glühenden Zinkstaub zu Acridin, durch Natriumamalgam und Alkohol zu Hydroacridin reducirt. Gabriel.

Ueber die Darstellung der *o*-Chlor- und *o*-Brombenzoësäure, von C. Graebe (*Lieb. Ann.* 276, 54—57). Verf. erhielt aus Anthranilsäure, als er den Austausch von NH_2 gegen Cl bei niedriger Temperatur (nach Maassgabe von H. Erdmann, *diese Berichte* 26, Ref. 40) vor sich gehen liess, eine Ausbeute, welche an roher *o*-Chlorbenzoësäure 97 — 98 pCt., an umkrystallisirter Säure 90 pCt. der Theorie betrug. Grössere Mengen der Säure stellen sich billiger durch Oxydation mit Chamäleon aus *o*-Chlortoluol dar, welches nach H. Erdmann aus *o*-Toluidin bereitet wird; die Menge der gewonnenen Säure beträgt etwa 80 pCt. vom Gewicht des *o*-Toluidins. — Lässt man Kupferbromür auf *o*-Diazobenzoësäure in der Kälte reagiren, so werden 90 pCt. rohe resp. 82 pCt. reine *o*-Brombenzoësäure gewonnen, während in der Wärme nach Sandmeyer nur 65 pCt. der Theorie entstehen. Gabriel

XXXV. Ueber den Penta-Erythrit (Tetramethylolmethan), von P. Rave und B. Tollens [2. Abhdlg.) (*Lieb. Ann.* 276, 58 bis 69). Bei der Bildung des Pentaerythrits, $C(CH_2OH)_4$ (vgl. *diese Berichte* 24, Ref. 858), aus Formaldehyd und Acetaldehyd treten verschiedene Nebenproducte auf, von denen Verf. bisher nur Ameisensäure und Essigsäure isolirt haben. — Derivate des Pentaerythrits: 1) das Tetrabenzoat, $C_5H_8(C_7H_5O_2)_4$, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 99—101°; 2) das Tri- und Tetrabromhydrin werden mittels Phosphortribromids bei 150° erhalten: ersteres $C_5H_8Br_3(OH)$ vom Schmp. 60° ist leichter löslich als das Tetrabromhydrin, welches aus heissem Alkohol in Blättchen vom Schmp. 154—156° anschiesst. — Bei der Oxydation des Pentaerythrits mit concentrirter resp. verdünnter Salpetersäure haben Verf. die Bildung von Glycolsäure resp. aldehydartigen Zwischenproducten beobachtet: sie erhielten, wie Tollens und Wigand (l. c.), eine gallertig-flockige Substanz, welche wasserstoffärmer als Pentaerythrit war (C = 44.29, 44.67; H = 6.25, 6.74), und gewannen, als sie die in der Wärme bereitete, salpetersaure Lösung des Penta-

erythrits mit Phenylhydrazin versetzten, zunächst ein Harz, dann hellere Flocken von $C_{16}H_8N_4O$ (Schmp. ca. 108°), welche also als Dihydrazon des Aldehyds der Diglycolsäure, $(COH.CH_2)_2O$, erscheinen. — Die Reduction des Pentaerythrit-Tribromhydrins (s. oben) mit Zink und Eisessig ergab statt des erwarteten Tissier'schen Amylalkohols, $(CH_3)_3.C.CH_2OH$ (*diese Berichte* 24, Ref. 556) einen um H_2 ärmeren, ungesättigten Alkohol, C_5H_9OH, vom Schmp. 120—128°. Ebensowenig führte die Reduction des Pentaerythrittrijodhydrins (aus Alkohol in Rhombentafeln) zum Ziel. Gabriel.

XXXIV. Ueber ein Lacton aus Formaldehyd und Lävulinsäure (Anhydro-5,5,5,3,3-pentamethylol-4-Hydroxyvalerian-säurelacton), von P. Rave und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 276, 69 bis 75). Im Anschluss an die Darstellung des Pentaerythrits (s. vorangeh. Ref.) haben Verf. Lävulinsäure (50 g in 5 l Wasser) mit Formaldehyd (250 g, 40 proc.) unter Anwendung von Barythydrat (200 g) condensirt, indem sie das Gemisch 2—3 Wochen lang unter häufigem Schütteln stehen liessen. Die von Schwefelsäure befreite Flüssigkeit gab eingedampft einen Syrup, aus welchem sich allmählich das in der Ueberschrift genannte Formaldehyd-Lävulinsäure-Lacton, $C_{10}H_{16}O_6$, d. i. wahrscheinlich $C(CH_2OH)_3.CH(OH).C(CH_2OH)_2CH_2CO_2H - 2H_2O$, in rhombischen, bitterschmeckenden Täfelchen vom Schmp. 174—176° abschied. Die Bildung der Substanz verläuft also, wie folgt: $C_5H_8O_3 + 5CH_2O + H_2 = C_{10}H_{16}O_6 + 2H_2O$. Sie zeigt weder Aldehyd- noch Keton- noch Säurenatur, bildet mit 1 NaOH ein Salz der Säure $C_{10}H_{18}O_7$, welche, sobald sie in Freiheit gesetzt wird, in das Lacton zurückgeht. Das Triacetylderivat des Lactons, $C_{10}H_{13}O_3(C_2H_3O_2)_2$, krystallisirt aus Alkohol in Nädelchen vom Schmp. 161°. Gabriel.

XXXVI. Ueber das Pentaglycerin (Methyl-trimethylolmethan), von H. Hosaeus (*Lieb. Ann.* 276, 75—79). Im Anschluss an die vorangehend referirten Untersuchungen hat Verf. Formaldehyd mit Propionaldehyd resp. Brenztraubensäure (vgl. das folg. Ref.) in Wechselwirkung gebracht und dabei das erwartete Resultat erhalten. Als er 20 g Propionaldehyd und 80 g 40 proc. Formaldehyd in 900 g Wasser mit 50 g in 200 Th. Wasser gelöschtem Kalk auf dem kochenden Wasserbade erwärmte, dann den Kalk mit Oxalsäure entfernte, das Filtrat zum Syrup verdampfte und letzteren in Alkohol löste, bildeten sich beim Verdunsten des Alkohols sublimirbare Nadeln von Pentaglycerin, $CH_3.C(CH_2OH)_3$, (Schmp. 199°), dessen Bildung der Gleichung $C_3H_6O + 2CH_2O + H_2 = C_5H_{12}O_3$ entspricht. Der Körper liefert ein Triacetat, $C_{11}H_{18}O_6$, als dicke, im Vacuum bei 165° siedende Flüssigkeit, und

ein Tribenzoat, $C_{36}H_{24}O_6$ (Nadeln) und giebt, wie zu erwarten, bei der Oxydation Essigsäure. Gabriel.

XXXVII. Ueber die Synthese des Formaldehyd-Brenztraubensäurelactons (3, 3, 3-Trimethylol-2-milchsäurelacton), von H. Hosaeus (*Lieb. Ann.* 276, 79—82). Wird ein Gemisch von 27 g Brenztraubensäure, 90 g 40 proc. Formaldehyd, 1200 g Wasser und 70 g in 250 g Wasser gelöschtem Kalk ca. 20 Stunden lang auf dem kochenden Wasserbade erwärmt und dann nach dem im vorangehenden Ref. beschriebenen Verfahren weiter behandelt, so entsteht nach dem Verdunsten des alkoholischen Auszuges ein Syrup, der krystallinisch erstarrt. Die farblosen Krystalle sind das Brenztraubensäureformaldehydlacton, $C_6H_{10}O_5$; es bildet Nadeln vom Schmp. 184°, ist leicht in Wasser löslich, liefert mit Natriumhydrat eine Lösung des Salzes $C_6H_{11}NaO_6$, aus welcher das Kalksalz $(C_6H_{11}O_6)_2Ca$ als mikrokrystallinischer Niederschlag gewonnen werden kann. Die Constitution des Lactons ist:

$$\begin{matrix}(HO.CH_2)_3 : C \\ HO.HC.COOH\end{matrix} - H_2O = \begin{matrix}(HO.CH_2)_2 : C.CH_2 \\ HO.HC.C.CO\end{matrix}>O.$$

Gabriel.

XXXVIII. Schlussbemerkungen, von B. Tollens (*Lieb. Ann.* 276, 82—83). Nach den bis jetzt (vgl. die vorangeh. Referate) ausgeführten Synthesen mit Formaldehyd scheint es erwiesen, dass Formaldehyd mit Aldehyden oder ketonartigen Stoffen bei Gegenwart von Kalk (Baryt) und Wasser derart reagirt, dass die Gruppen COH oder CO die neben ihnen vorhandenen, nur mit Wasserstoff verbundenen Kohlenstoffatome veranlassen, ihre Wasserstoffatome gegen CH_2OH auszutauschen, indem H des Kohlenwasserstoffs und ein OH des Formaldehyds, welcher $CH_2(OH)_2$ geschrieben werden möge, H_2O bilden und die Reste zusammentreten. Gleichzeitig werden die Gruppen COH resp. CO zu CH_2OH resp. CHOH reducirt durch den Formaldehyd, welcher dabei in Ameisensäure übergeht. Gabriel.

Ueber Hyoscin und Oscin, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 276, 84—86). Das aus dem Hyoscinhydrojodid erhältliche Goldsalz des Alkaloïds besitzt nach dem Verf. nicht die Formel $C_{17}H_{23}NO_3AuCl_4H$ (Ladenburg, *diese Berichte* 25, 2388), sondern $C_{17}H_{21}NO_4.AuCl_4H$. — Berichtigend bemerkt Verf., dass Benzoyloscin (und ebenso dessen Goldsalz) nicht nach $C_{15}H_{17}NO_4$ (*diese Berichte* 25, Ref. 784), sondern nach $C_{15}N_{17}NO_3$ zusammengesetzt ist. Gabriel

Notiz über Tagetesblüthen, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 276, 87—88). In der von Tagetes glandulifera, einer Argentinischen Composite, stammenden Korbblüthe, welche in Argentinien als Arzneimittel Verwendung findet, hat Verf. kein Alkaloïd, dagegen bisher nur Essigsäurecerylester aufgefunden. Gabriel.

Ueber Cinchonin, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 276, 88—124). — Verf. hat Schwefelsäure und Salzsäure unter verschiedenen Bedingungen auf Cinchonin einwirken lassen und die dabei auftretenden Isomeren untersucht. Cinchoniodichlorhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HCl$, welches bei p = 3 und t = 15° $[\alpha]_D = +206.1°$ zeigt, geht in α-Isocinchonin über, wenn man es in rauchender Salzsäure (d = 1.189) 48 Stunden lang stehen lässt, dann die Lösung verdunstet, von dem ausgeschiedenen Dichlorhydrat abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak und Aether schüttelt, welcher das α-Isocinchonin aufnimmt, während Pseudocinchonin sich abscheidet. Das α-Isocinchonin (= Cinchonilin nach Jungfleisch und Léger) krystallisirt wasserfrei in Prismen, schmilzt bei 126°, zeigt $[\alpha]_D = +51,6°$ bei p = 3 und t = 15° in Alkohol, und giebt die Salze $RHCl + 2H_2O$ resp. $3H_2O$, $RH_2PtCl_6 + 2H_2O$, R2HJ und $R.HSCN + H_2O$. Die letztgenannte Base addirt, wenn sie mit rauchender Salzsäure auf 140—150° erhitzt wird, zum Theil Chlorwasserstoff unter Bildung von Hydrochlor-α-Isocinchonin, $C_{19}H_{23}ClN_2O$ (Schmp. 172°, $[\alpha]_D = +67,6°$ bei p = 3, t = 15° in Alkohol, $C_{19}H_{23}ClN_2O.H_2PtCl_6 + 3H_2O$), während sie grösserentheils in Hydrochlorapoisocinchonin übergeht. — β-Isocinchonin (= Cinchonigin nach Jungfleisch und Léger) entsteht, wenn eine Lösung von Cinchonin in Vitriolöl kurze Zeit auf 60—80° erwärmt wird. — Apoisocinchonin entsteht, wenn man α- oder β-Isocinchonin mit Salzsäure (d = 1.125) 6 Stunden auf 140—150° erhitzt; daneben treten etwas Hydrochlorapoisocinchonin und wenig Diapocinchonin auf. Apoisocinchonin bildet Nadeln vom Schmp. 216°, zeigt $[\alpha]_D = +166,8°$ bei p = 3 und t = 15° in Alkohol, und liefert die Salze $RH_2PtCl_6 + 2H_2O$, R2HJ, $R_2H_2SO_4 + 2H_2O$. — Hydrochlorapoisocinchonin, (s. oben) $C_{19}H_{23}N_2ClO$, tritt in Nadeln vom Schmp. 203° auf, hat in Alkohol $[\alpha]_D = +189,8°$ bei p = 3 und t = 15° und giebt die Salze $RHCl + H_2O$, R2HCl, $RH_2PtCl_6 + 2H_2O$, R2HJ + H_2O, $R_2H_2SO_4 + 3H_2O$. — Homocinchonin scheidet sich als neutrales Sulfat ab, wenn man 1 g Cinchoninsulfat mit 8 ccm 25proc. Schwefelsäure 6 Stunden auf 140° erhitzt und die erkaltete und verdünnte Lösung mit Ammoniak neutralisirt; die Base schmilzt bei 251°, zeigt $[\alpha]_D = +208,9°$ bei p = 3 und t = 15° und liefert die Salze $R_2H_2SO_4 + 2aq$, $R.HCl + 2aq$, R2HCl, $RH_2PtCl_6 + 2aq$. — Pseudocinchonin: Die weiter oben erwähnte Fällung dieser Base wird vom beigemengten Hydrochlorcinchonin durch Kochen mit Kali und Alkohol, und vom beigemengten Cinchonin durch Ueberführung in das (schwerer lösliche) Chlorhydrat der Pseudobase gereinigt, bildet Nadeln vom Schmp. 252°, hat in Chloroform-Alkohol $[\alpha]_D = +198,4°$ bei p = 3 und t = 15° und bildet die Salze $RHCl + 2aq$, R.2HCl, $RH_2PtCl_6 + 2aq$, R.2HJ, $R_2H_2SO_4 + 3aq$. — Hydrochlorcinchonin, $C_{19}H_{23}ClN_2O$,

entsteht neben Pseudocinchonin und α-Isocinchonin aus Cinchoninchlorhydrat und rauchender Salzsäure bei 85°, schwieriger aus Homocinchonin oder Pseudocinchonin, bildet Nadeln vom Schmp. 212° und giebt die Salze $R2HCl$, $RH_2PtCl_6 + 2aq$, $R.2HJ + 1aq$, $R_2H_2SO_4 + 2$ resp. $3aq$. — Hydrochlorapocinchonin entsteht, wie oben angegeben, ferner aus Hydrochlorcinchonin entweder durch rauchende Salzsäure bei 140° oder durch kaltes Vitriolöl und liefert das Salz $C_{19}H_{23}ClN_2O.2HJ + 1aq$. — Hydrochlorcinchoninsulfosäure, $C_{19}H_{23}ClN_2OSO_3$, aus kochendem Wasser in Nadeln vom Schmp. 227°, wird beim Auflösen von Hydrochlorcinchonin oder Hydrochlorapocinchonin in Vitriolöl erhalten; Salze: $RHCl + 3aq$, $R_2H_2PtCl_6 + 2aq$, $RHAuCl_4$, $RHJ + 2\frac{1}{2}aq$, $R_2H_2SO_4 + 8aq$. — Apocinchonin schmilzt nicht bei 209°, sondern bei 228°, hat in Chloroform-Alkohol $[\alpha]_D = + 197,5°$ bei $p = 3$ und $t = 15°$; Salze: RHJ, $R_2H_2SO_4 + 3aq$. — Isoapocinchonin entsteht, wenn man dichlorwasserstoffsaures Hydrochlorcinchonin oder Hydrochlorapocinchonin mit Wasser auf 140° erhitzt; es bildet Prismen vom Schmp. 232 bis 234° und zeigt in Alkohol $[\alpha]_D = + 186,2°$ bei $t = 15$ und $p = 3$; Salze: $RH_2PtCl_6 + 2aq$, $R_2H_2SO_4 + 2aq$. — Diapocinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, tritt als Nebenproduct bei der Darstellung von Apocinchonin auf und wird ausserdem (neben Apoisocinchonin) erhalten, wenn man α-Isocinchonin 6 Stunden lang mit Salzsäure auf 140 bis 150° erhitzt, und kann auch hier am besten mittels reinen Aethers von seinem krystallisirbaren Begleiter, dem Apoisocinchonin, getrennt werden. — Dicinchonin (vgl. *diese Berichte* 18, Ref. 191) ist nicht $C_{38}H_{44}N_4O_2$, sondern $C_{19}H_{22}N_2O$. — In seinen Schlussbemerkungen hebt Verf. hervor, dass die Zahl der möglichen Isomeren (16) des Cinchonins durch die entsprechende Untersuchung nahezu erreicht worden ist, da 10 Alkaloïde $C_{19}H_{22}N_2O$, nämlich α- und β-Iso-, Apoiso-, Apo-, Isoapo-, Diapo-, Di-, Homo- und Pseudo-Cinchonin und Cinchonicin erhalten worden sind; dazu kommt Cinchonin selbst, ferner Pum's β- und γ-Cinchonin sowie das Cinchonibin und Cinchonifin von Jungfleisch und Léger. Auf die weiteren Bemerkungen des Verf. und das Schema, aus welchem die wichtigsten Umwandlungen des Cinchonins ersichtlich sind, wird verwiesen.

Gabriel.

Vorläufige Mittheilung über Chinin, Cinchonidin und Conchinin, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 276, 125—127). Im weiteren Verfolg seiner früheren Untersuchung (*diese Berichte* 21, Ref. 90) hat Verf. das Chinin, Cinchonidin und Conchinin (wie das Cinchonin, vgl. d. vorangeh. Ref.) mit rauchender Salzsäure bei 85° behandelt und folgende Resultate erhalten. 1) Aus salzsaurem Chinin: Das Hydrochlorchinin von Comstock und Königs (*diese Berichte* 20, 2510) und eine andere Base (Isochinin? Pseudochinin); 2) aus Cin-

chonidin das Hydrochlorcinchonidin und eine noch nicht völlig chlorfrei erhaltene Base; 3) aus Conchinin: a) eine Base $C_{20}H_{23}N_2ClO$, aus welcher die Verbindungen $R2HCl$, $(C_{20}H_{25}ClN_2O_2)_2H_2SO_4 + 10aq$, $(C_{20}H_{25}ClN_2O_2SO_3)_2H_2PtCl_6 + 3aq$ und $C_{20}H_{25}ClN_2O_2SO_3 \cdot HAuCl_4 + 1aq$ hergestellt werden, b) α-Isoconchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2aq$, in Rhomboëdern (aus Aether, Pt-salz: $RH_2PtCl_6 + 2aq$), c) β-Isoconchinin, anscheinend nur amorph. Gabriel.

Ueber Magnesium-Alkyle, von H. Fleck (*Lieb. Ann.* 276, 129—147). Bei der Fortsetzung der von Löhr (*diese Berichte* 24, Ref. 35) begonnenen Untersuchung hat Verf. folgende Resultate erhalten. Jodäthyl reagirt nur schwierig mit Magnesium, dagegen rasch mit Magnesiumamalgam, wobei reichlich Magnesiumäthyl, $Mg(C_2H_5)_2$, entsteht, während Verbindungen, wie Magnesiumäthyljodid etc., sich anscheinend nicht bilden. Die Magnesiumverbindungen reagiren lebhafter als die Zinkverbindungen, mit denen sie übrigens einige Analogien zeigen. Magnesiumäthyl und Wasser geben Aethan. Aus Magnesiummethyl und Acetylchlorid wird Trimethylcarbinol, aber kein Aceton gebildet; dagegen entsteht aus Magnesiumäthyl und Acetylchlorid kein höheres Carbinol, sondern ein vom Trimethylcarbinol nicht zu unterscheidender Körper. Magnesiumamalgam und Jodbenzol setzen sich nicht zu Quecksilberdiphenyl oder Magnesiumdiphenyl, sondern zu Diphenyl und Jodmetall um. Wohl aber erhält man Magnesiumdiphenyl (eine weisse, an der Luft sich entzündende Masse), wenn Quecksilberdiphenyl mit Magnesiumpulver auf 200° erhitzt wird; das Magnesiumdiphenyl setzt sich mit Brom zu Brommagnesium und Brombenzol, mit Wasser zu Magnesiumhydrat und Benzol, mit Benzalchlorid zu Triphenylmethan, mit Phosphortrichlorid zu Diphenylphosphorchlorür um und wird bei langsamer Oxydation (unter Benzol) durch den Luftsauerstoff in das entsprechende Phenylat, $Mg(OC_6H_5)_2$, verwandelt. Gabriel.

Ueber die Zersetzung der Aether durch Wasserstoffsäuren, von W. Lippert (*Lieb. Ann.* 276, 148—199). Aus seinen Beobachtungen über die Zerlegung gemischter Aether mittels Jodwasserstoffes hat Silva (*diese Berichte* 8, 1352; 9, 852) folgende Regel abgeleitet: »Wenn Jodwasserstoff zwischen 0—4° auf einen gemischten Aether einwirkt, so ersetzt das Säurewasserstoffatom dasjenige alkoholische Radical, welches weniger reich an Kohlenstoff ist, und dies getrennte Radical ersetzt das Wasserstoffatom der Säure«; es bildet sich also das Jodid des kohlenstoffärmeren und der Alkohol des kohlenstoffreicheren Radicals. Verf. hat diese Regel, die erst an verhältnissmässig wenig zahlreichen Fällen geprüft worden ist, ergänzt und erweitert, indem er eine grössere Anzahl von Aethern auf ihr Verhalten gegen trockene Halogenwasserstoffsäuren untersuchte; die Resultate sind im Folgenden zusammengestellt:

Angewandter Aether	Umsetzungsproducte	
	Halogenid	Alkohol
a) Einwerthige		
Aethylisopropyl-	C_2H_5J	$(CH_3)_2CHOH$
Aethylisobutyl-	C_2H_5J	$(CH_3)_2CHCH_2OH$
Allylpropyl-	C_3H_5J	$CH_3.CH_2.CH_2OH$
Allylisopropyl-	C_3H_5J	$(CH_3)_2CHOH$
b) Einwerth., mit isomeren Radicalen		
Propylisopropyl-	$(CH_3)_2CHJ$	$CH_3(CH_2)_2OH$
n-Butylisobutyl-	$CH_3(CH_2)_3J$	$(CH_3)_2CH.CH_2OH$
n-Butyl-*sec*-butyl-	$CH_3(CH_2)_3J$	$(C_2H_5)(CH_3)CHOH$
sec.-Butylisobutyl-	$(C_2H_5)(CH_3)CHJ$	$(CH_3)_2CHCH_2OH$
c) Zweiwerthige		
Methylendimethyl-	$2CH_3J$	$HCOH$
Methylendiäthyl-	$2C_2H_5J$	»
Methylendipropyl-	$2C_3H_7J$	»
Methylendiamyl-	$2C_5H_{11}J$	»
Acetal	$2C_2H_5J$	CH_3COH
Dimethyläthylenglycol-	$2CH_3J$	$C_2H_4(OH)_2$
Diäthyläthylenglycol-	$2C_2H_5J$	»
Dipropyläthylenglycol-	$2C_3H_7J$	»
Di-*i*-butyläthylenglycol-	$2C_4H_9J$	»
d) Dreiwerthige		
Triäthylorthoameisensäure-	$3C_2H_5J$	$HCOOH$
Tripropylorthoameisensäure-	$3C_3H_7J$	»
Triäthylglycerin-	$3C_2H_5J$	$C_3H_5(OH)_3$

Hiernach wird der Silva'sche Satz, wie folgt, abgeändert: »Wird ein gemischter Aether durch einen Halogenwasserstoff zu Alkohol und Alkylhaloïd gespalten, so vereinigt sich das Halogen mit dem kleineren von beiden Radicalen«. »Bei den 2- und 3werthigen Aethern findet die Spaltung in dem Sinne statt, dass das Halogen sich stets mit den einwerthigen Radicalen verbindet.« »Wirkt Jodwasserstoff auf einen gemischten Aether ein, dessen Radicale mit einander isomer sind, so verbindet sich das Halogen mit demjenigen Radical, welches sich von dem normalen Kohlenwasserstoff ableiten lässt. Lassen sich beide Radicale von demselben Kohlenwasserstoff ableiten, so geht, soweit die bisherigen Beobachtungen reichen, das Halogen an dasjenige, welches die primäre Structur besitzt.« Ausnahme macht der Propyl-*i*-propyläther). — In der Reihe der oben angeführten Aether sind die folgenden neu dargestellt: Propylallyläther (aus alkoholfreiem Natriumpropylalkoholat und Allyljodid), Sdp. 90—91°, $d_{0°} = 0.8004$, $d_{20°} = 0.787$; *i*-Propylallyläther, aus alkoholfreiem Natrium-*i*-propylalkoholat, Sdp. 82—83° (730 mm), $d_{0°} = 0.7905$, $d_{20°} = 0.7764$; ferner die Methyl- resp. Propyl- resp. *i*-Butyläthylenglycoläther, welche bezw. bei 82—83° (713 mm),

resp. 159—160° (724 mm) resp. 181° (733 mm) sieden und $d_{0°} = 0.8914$ resp. 0.8486 resp. 0.8349 sowie $d_{20°} = 0.8732$ resp. 0.8389 resp. 0.8245 zeigen. — Zur Charakteristik resp. Trennung der verschiedenen Alkyljodide bediente sich Verf. ihrer Verbindungen mit Pyridin: er beschreibt das Pyridinium-*n*-butyljodid als Nadeln (das zugehörige Platin- resp. Goldsalz schmilzt bei 205° resp. 111°), das Pyridinium-*i*-butyljodid als Nädelchen (das zugehörige Chlorid resp. Goldsalz schmilzt bei 220° resp. 139°) und Pyridinium-*sec.*-butyljodid als Nadeln (das zugehörige Chlorid resp. Goldsalz schmelzen bei 191° resp. 129°). Mit *tert.*-Butyljodid vereinigt sich Pyridin nicht. Gabriel.

Zur Kenntniss des Acetessigesters (II. Abhdlg.), von J. U. Nef (*Lieb. Ann.* 276, 200—245). Claisen (*diese Berichte* 25, 1760; *Journ. f. prakt. Chem.* 45, 580) hat nachgewiesen, dass das neutrale Hauptproduct, welches bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natracetessigester entsteht, ein Mono- und nicht, wie Verf. es angenommen (*diese Berichte* 25, Ref. 21), ein Disubstitutionsproduct des Acetessigesters ist. Verf. hat deshalb das Studium der Reaction zwischen Säurechloriden und Acetessigestersalzen wieder aufgenommen. — Die Einwirkung von *Benzoylchlorid* auf Acetessigestersalze verläuft complicirter, als man früher glaubte; sie liefert 4 Körper: Acetessigester, α-Benzoyl-β-oxyisocrotonsäureester, Dibenzoylacetessigester und den bisher übersehenen β-Benzoyloxyisocrotonsäureester, $C_6H_5CO.O.C(CH_3):CH.CO_2C_2H_5$; letzterer findet sich im neutralen Theil des Reactionsproductes und krystallisirt aus Aether in sublimirbaren Nadeln vom Schmp. 43°. — Der aus *Acetylchlorid* und Acetessigestersalzen erhaltene sog. Triacetylessigester, $(CH_3CO)_3CCO_2C_2H_5$ (loc. cit. 21), hat sich als β-Acetoxyisocrotonsäureester, $(CH_3CO.O)C(CH_3):CH.CO_2C_2H_5$, erwiesen; er liefert mit Brom ein Gemisch von α- und γ-Bromacetessigester und kann auch aus Acetessigester und Essigsäureanhydrid bei 170—180° erhalten werden. — Der aus *Chlorkohlensäureester* und Natracetessigester erhaltene sogen. Acetylcarbintricarbonsäureester (loc. cit.) ist ein monosubstituirter Acetessigester (s. Claisen, loc. cit.) und liefert mit Brom das β-Carbäthoxyisocrotonsäureester-Dibromid, $C_2H_5.CO_2O.CBr(CH_3).CHBr.CO_2C_2H_5$ (Oel). — Aus *Chlorkohlensäureester* und Natriumformylessigester erhält man β-Carbäthoxyacrylsäureester, $C_2H_5CO_2O.CH:CH.CO_2C_2H_5$, als Oel vom Sdp. 135° bei 25 mm Druck, welches ein ziemlich beständiges Dibromid vom Sdp. 156—157° (13 mm) liefert. — *Acetylchlorid* und Natroxalessigester, $CO_2R.C(ONa):CH.CO_2R$, setzen sich um zu Acetoxyfumarsäureester, $CH_3CO.O.C(CO_2C_2H_5):CH.CO_2C_2H_5$, vom Sdp. 150° (18 mm), welcher mit Brom α-Brom-β-oxyfumarsäureester (Sdp. 144—146 [13 mm]) ergiebt; neben dem Acetoxyfumarsäureester

tritt ein in Natronlauge lösliches Product auf, welches ein Gemisch von Oxalessigester und von α-Acetyl-β-oxyfumarsäureester, $C_2H_5CO_2 . C(OH):C(COCH_3)CO_2C_2H_5$ (Sdp. 134—136° [10 mm]) darstellt. Oxalessigester wird durch Phosphorpentachlorid in Chlorfumarsäureester übergeführt und (als Silbersalz) durch Jodäthyl in Aethoxyfumarsäureester, $C_2H_5CO_2 : C(OC_2H_5):CH . CO_2C_2H_5$ (Oel), verwandelt; letzterer bildet ein Dibromid, welches bei der Destillation im Vacuum α-Brom-β-äthoxyfumarester (Sdp. 160° [17 mm]) und Bromvinylester (?) (Sdp. 145°) ergiebt. Durch Verseifung des Aethoxyfumaresters wurde Oxyfumarsäure (= Oxalessigsäure) in Nadeln vom Schmp. 172° erhalten. — Silber-α-acetyl-β-oxyisocrotonsäureester, $(AgO)C(CH_3):C(COCH_3)CO_2C_2H_5$, reagirt mit Jodäthyl, indem einestheils directe Ersetzung des Metalls durch Aethyl, anderentheils Addition von Jodäthyl unter Bildung von $CH_3 . CO . C(C_2H_5)(COCH_3)CO_2C_2H_5$ stattfindet. Verf. bemerkt zum Schlusse, dass den vorstehend mitgetheilten Versuchen zufolge der Acetessig- und Oxalessigester als Hydroxylverbindungen aufzufassen sind, dass in ihren Salzen das Metall an Sauerstoff gebunden ist, und dass bei der Einwirkung von Säurechloriden auf jene Salze gleichzeitig eine theilweise Ersetzung des Metalls und Addition mit darauffolgender Abspaltung von HCl und nicht von Chlormetall stattfindet (vergl. Abhdlg. I, *diese Berichte* 25, Ref. 18). — Auf die übrigen Schlussbemerkungen wird verwiesen. Gabriel.

Ueber Phenanthridon, von C. Graebe und C. A. Wander (*Lieb. Ann.* 276, 245—253). 10 g Diphenaminsäure, $CO_2H . C_6H_4 . C_6H_4 . CONH_2$, wurden in 100 ccm 15procentiger Natronlauge mit 120 ccm Hypobromitlösung von 6 pCt. NaBrO versetzt, 15—30 Minuten auf 70—80° erwärmt, dann mit Schwefligsäure gesättigt und mit Schwefelsäure übersättigt: es fällt Phenanthridon, $\underbrace{CO.C_6H_4.C_6H_4.NH}$, aus, welches in sublimirbaren Nadeln vom Schmp. 293° anschiesst, fluorescirende Lösungen giebt (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 23), in alkoholischem Kali sich leichter als in Alkohol löst, und sehr beständig ist. Es wird durch Phosphorpentachlorid in *ms*-Chlorphenanthridin, $\underbrace{CCl.C_6H_4.C_6H_4.N}$ (aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 116.5°), verwandelt, und giebt, wenn man es in Form seiner Kaliumverbindung mit Alkylhaloïden erhitzt, *n*-Alkylderivate: auf diesem Wege wurden *n*-Methyl- resp. *n*-Aethyl- resp. *n*-Benzylphenanthridon vom Schmp. 108.5° resp. 89° resp. 112.5° erhalten. Gabriel.

Ueber die Constitution des Benzols, von A. Baeyer. **Achte Abhdlg.: Ueber die Hexahydroisophtalsäure**, von V. Villiger (*Lieb. Ann.* 276, 255—265). Im Anschluss an die Untersuchungen Baeyer's über die Reductionsproducte der Phtalsäure und Terephtal-

säure (vergl. Abhdlg. 1—7 in *diesen Berichten* 25, Ref. 623 u. s. w.) hat Verf. die Reductionsproducte der Isophtalsäure studirt. Er beschreibt zunächst die Darstellung dieser Säure, alsdann ihre Reduction mit Natriumamalgam, wobei offenbar ein Gemenge verschiedener Hydroisophtalsäuren erhalten wird. Letzteres wurde durch Bromwasserstoffsäure in das Hydrobromid verwandelt und dann mit Natriumamalgam weiter reducirt: es resultirte Hexahydroisophtalsäure, welche sich völlig identisch erwies mit der von Perkin (*diese Berichte* 25, Ref. 159—160) synthetisirten Säure. Gabriel.

Ueber Alkyl- und Alkylenderivate substituirter Cinchoninsäuren, II. Abhdlg., von A. Claus (*Lieb. Ann.* 276, 266—267). Verf. theilt als Fortsetzung seiner Untersuchungen (*diese Berichte* 25, Ref. 778) die beiden folgenden Abhandlungen mit. Gabriel.

Ueber Alkylderivate der Chininsäure, von A. Claus und Fr. Stohr (*Lieb. Ann.* 276, 267—281). Chininsäure-Jodmethylat, $CH_3\overset{(4)}{O}.C_9H_5(CO_2H)N.CH_3J$, schmilzt bei 205°, das entsprechende Chlormethylat resp. Sulfomethylat resp. Methylnitrat bei 215°, resp. 245° resp. 192°; die genannten Halogenmethylate liefern mit feuchtem Silberoxyd Chininsäure-Methylbetaïn, $\underbrace{O.CO.(CH_3O)C_9H_5:N}CH_3$, in Nädelchen vom Schmp. 194°, welches durch 1 Mol. HJ, HCl u. s. w. wieder in die oben genannten Methylate zurückgeht. Behandelt man dagegen die genannten Methylate (oder das genannte Betaïn) mit Kalilauge, so entsteht Methylen-*p*-methoxycinchoxinsäure (Methylenchininoxinsäure), $CO_2H(OCH_3).C_9H_5:\underset{CH_2.O.CH_2}{N}\text{———}\underset{}{N}:C_9H_5(OCH_3)CO_2H$, ein wasserunlösliches, gelbes Pulver, welches aus Alkohol in gelben, sublimirbaren Nadeln vom Schmp. 282° anschiesst. (Silbersalz: graue Fällung). — Chininsäurebromäthylat resp. -brompropylat bilden gelbe Nadeln vom Schmp. 210° resp. 192°. Chininsäurebrombenzylat, gelbe Nadeln vom Schmp. 149°, lässt sich analog dem Methylat (s. o.) in Chininsäure-Benzylbetaïn, $C_{18}H_{15}NO_2$ (gelbliche Prismen vom Schmp. 159°), resp. Benzyliden-*p*-methoxycinchoxinsäure (Benzyliden-Chininoxinsäure, $(C_{18}H_{15}NO_3)_2O$ (gelbe Nadeln vom Schmp. 270°), verwandeln. Gabriel.

Ueber Alkylderivate der α-Phenylcinchoninsäure, von Ad. Claus und Br. Büttner (*Lieb. Ann.* 276, 282—295). Das Jodmethylat der genannten Säure bildet orangerothe Nadeln vom Schmp. 182—186° (unter Zerfall), das Chlormethylat, $C_{16}H_{11}NO_2.CH_3Cl + 2aq$, gelbliche Prismen vom Schmp. 209—210° (unter Zerfall), das Sulfomethylat, $C_{16}H_{11}NO_2.(CH_3)_2SO_4 + xaq$, Tafeln oder Prismen. Aus dem Jodmethylat und feuchtem Silberoxyd entsteht α-Phenylcinchoninsäuremethylbetaïn, $\underbrace{O.CO.C_9H_5(C_6H_5)N}CH_3$

in Tafeln oder Prismen vom Schmp. 220—221° (unter Schäumen). Dies Betaïn giebt ein Chlorhydrat, $C_9H_5(C_6H_5)(CO_2H)NCH_3Cl + 2aq$, und ein Jodmethylat, $C_9H_5(C_6H_5)(CO_2CH_3)NCH_3J$, in rothen Nädelchen vom Schmp. 160—165° (unter Zerfall); Verf. nennen Jodmethylate, welche nach Art dieses letztgenannten zusammengesetzt sind, Alkylester-Alkylate: einige derselben sind bereits als Derivate einzelner Carbonsäuren der Pyridinreihe (vergl. Hantzsch, *diese Berichte* 19, 32 ff.) aufgeführt. Gabriel.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele (25. Abhdlg.), von O. Wallach (*Lieb. Ann.* 276, 296—327).

I. Ueber isomere Menthylamine. Mitbearbeitet von M. Kuthe. (S. 296—314). Zur Ergänzung der von den Verf. in *diesen Berichten* 25, 3313 gemachten Angaben sei Folgendes nachgetragen:

	L-Menthylamin	R-Menthylamin
Bromhydrat	Zerf. über 200°	Schmp. 224° u. Zerf.
Jodhydrat	ebenso	» 270° » »
Butyrylderivat	Schmp. 80°	» 106°
Benzylidenm.	Schmp. 69—70°	» 42—43°
o-Oxybenzylidenm.	» 56—57°	» 96—97°
Allyl-m.-sulfoharnstoff . . .	flüssig	» 110°

II. Ueber das optische Drehungsvermögen einiger Verbindungen der Fenchylamin- und der Menthylamin-Reihe. Bearbeitet von A. Binz (S. 315—327). Verf. wollte ermitteln, ob analoge Verbindungen, welche sich um eine gleiche Differenz unterscheiden, auch regelmässige Aenderung im Drehvermögen aufweisen: der Versuch zeigte, dass dies nicht der Fall ist. Ferner wurde dargethan, dass durch die Einführung stellungsisomerer Radicale (z. B. *o*- resp. *p*-Oxybenzyliden) das Drehvermögen nicht in gleichem, sondern in verschiedenem Grade verändert wird; somit ist Guye's Annahme (*Arch. sci. phys. nat.* 1891, 97), die Aenderung des Drehvermögens sei eine Function des Mol.-Gewichts der eingeführten Gruppen, nicht zutreffend. Nachstehend folgen die Resultate der ausgeführten Messungen:

Fenchylaminderivate (in Chloroformlösung)	Schmp.	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Base	—	— 24.89	— 38.00
Formylf.	114	— 36.56	— 66.04
Acetylf.	99	— 46.62	— 90.73
Propionylf.	123	— 53.16	— 110.88
Butyrylf.	77.5	— 53.11	— 118.19
Benzylidenf.	42	+ 73.14	+ 175.90
o-Oxybenzylidenf.	94	+ 66.59	+ 170.77
p- »	175	+ 72.00	+ 184.65
o-Methoxybenzylidenf.	56	+ 59.20	+ 160.09
p- »	55	+ 78.05	+ 211.07

Menthylaminderivate in $CHCl_3$	$[\alpha]_D$	Diff.	$[M]_D$	Diff.
1. L-Formylm.	— 83.37	1.56	— 152.27	8.57
2. L-Acetylm.	— 81.81	5.28	— 160.84	0.31
3. L-Propionylm.	— 76.53	4.43	— 161.15	0.75
4. L-Butyrylm.	— 72.10		— 161.90	
5. R-Formylm.	+ 54.03	3.46	+ 98.68	0.74
6. R-Acetylm.	+ 50.57	5.43	+ 99.42	4.37
7. R-Propionylm.	+ 45.14	4.55	+ 95.05	3.91
8. R-Butyrylm.	+ 40.59		+ 91.14	

Bemerkenswerth sind die annähernd regelmässigen Differenzen zwischen den specifischen Drehvermögen $[\alpha]_D$ je zweier analoger Verbindungen: man hat nämlich zwischen 1 und 5, 2 und 6, 3 und 7, 4 und 8 die Differenzen 29.34, 31.24, 31.39, 31.51. — Den wesentlichen Einfluss des Lösungsmittels auf das Drehvermögen zeigen folgende Daten:

R-Menthylamin + HCl in Wasser: $[\alpha]_D = + 17.24^0$.
» + » » Aether: » $= + 8.34^0$.
» + HBr » Wasser: » $= + 13.83^0$.
» + » » Aether: » $= + 5.26^0$.

Gabriel.

Ueber Hydrocoton und Derivate desselben, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 276, 328—342). Zur Bestätigung resp. Ergänzung der Angaben von Ciamician und Silber (*diese Berichte* 25, 1123), theilt Verf. einige Beobachtungen über Hydrocoton mit, welches zuerst Jobst und Hesse (1879) aus der Paracotorinde gewonnen haben. Monobromhydrocoton, $C_9H_{11}BrO_3$, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 99°, Dibromhydrocoton, $C_9H_{10}Br_2O_3$, in Blättern vom Schmp. 133°. Cotochinon, $C_8H_8O_4$, ist Dimethoxychinon (vergl. Ciamician und Silber, *diese Berichte* 26, 784; s. a. Will, *ebend.* 21, 611). Hydrocoton, welches nach C. und S. Trimethylphloroglucin ist, giebt mit Salzsäure erhitzt in der That Phloroglucin, allerdings in sehr geringer Menge, während hauptsächlich Phloroglucid, Phloroglucan, $C_6H_4O_2$ (aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 118°), und Triphloroglucichlorid, $C_{18}H_{13}ClO_5 + 2^1/_2$ aq (feurig orangerothe Nadeln), entsteht. Letzteres löst sich leicht in Natronlauge, Ammoniak, Holzgeist und Alkohol, nicht in Wasser, und wird durch Kochen mit Wasser in Triphloroglucid, $C_{18}H_{14}O_7 + 2H_2O$, ein dunkelgelbes, krystallinisches Pulver, verwandelt. In der Mutterlauge des Triphloroglucichlorids ist ausserdem ein orangerother, gelbfärbender Körper enthalten. — Das *i*-Benzoylhydrocoton, $C_{16}H_{16}O_4$, aus Rohparacotoïn krystallisirt aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 115°.

Gabriel.

Bemerkungen über den Schmelzpunkt des Cocaïnchlorhydrats und Schmelzpunktsbestimmung überhaupt, von O. Hesse

(*Lieb. Ann.* 276, 342—344). Das genannte Salz schmilzt, wenn es sehr langsam im Schwefelsäurebade, oder wenn es im Roth'schen Apparat (in Luft) erhitzt wird, bei 186° unter Schäumen, verflüssigt sich dagegen bei schnellem Erhitzen im Schwefelsäurebade zwischen 200—202°; somit beweist der niedrige Schmelzpunkt nicht, dass unreines Salz vorliegt, wie Kinzel (*Pharm. Ztg.* 38, 25) annimmt.

Gabriel.

Ueber die Krystallform des Scopolinplatinsalzes, von A. Ladenburg. **Eine Antwort an Hrn. O. Hesse** (*Lieb. Ann.* 276, 345—346). Das genannte Salz (Schmp. 228—230°) krystallisirt monosymmetrisch (s. Messungen im Orig.), ist also krystallographisch durchaus verschieden vom entsprechenden Pseudotropinsalz (Schmp. 205—206°). Dies ist ein weiterer Beweis (vergl. auch *diese Berichte* 25, 2388) dafür, dass die beiden Basen entgegen Hesse's Annahme von einander verschieden sind.

Gabriel.

***p*-Chlor-*o*-toluidin (Berichtigung)**, von Ad. Claus (*Lieb. Ann.* 276, 347—348). Die nach Claus und Stapelberg (*diese Berichte* 26, Ref. 400) dargestellte Base schmilzt, wenn man sie wiederholt rasch destillirt hat, nicht bei 16°, sondern in Uebereinstimmung mit allen früheren Angaben bei 29°.

Gabriel.

Physiologische Chemie.

Ueber die Assimilation des atmosphärischen Stickstoffs durch Microben, von S. Winogradsky (*Compt. rend.* 116, 1385—1388). Verf. hat versucht, nachzuweisen, ob es im Erdboden ganz bestimmte Arten von Microben sind, welche die Stickstoffaufnahme vermitteln. Er hat zu diesem Zweck Culturen in einem absolut stickstofffreien, nur Mineralsalze und Zucker enthaltenden Medium gezüchtet. Er konnte feststellen, dass von sämmtlichen, in der Flüssigkeit auftretenden Organismen nur ein grosser Bacillus kräftig wächst, indem Gas entwickelt, Buttersäure gebildet und Stickstoff assimilirt wird. Der betreffende Bacillus ist 1 μ 2 breit, 2—4mal so lang, unbeweglich und besitzt cylindrische Stäbchenform; der Sporenbildung geht eine Ausbauchung der Zelle voran, welche dabei die Gestalt eines langen Ellipsoïds annimmt etc. Der Bacillus ist dem Bacillus butylicus von Fitz sehr ähnlich. Verf. theilt vorläufig eine Reihe von Zahlen mit, aus denen sich die Gröfse des Stickstoffzuwachses ergiebt, und will später prüfen, ob dieser Zuwachs im Zusammenhang steht mit der zersetzten

Zuckermenge, ob bei der Assimilation ausser dem Zucker noch andre organische, besonders die im Boden enthaltenen Stoffe mitwirken, und unter welchen Umständen die Stickstoffaufnahme sich am günstigsten gestaltet. — Vergl. hierzu die Bemerkung Berthelot's (S. 1388.)

Gabriel.

Ueber die Giftigkeit der stereoisomeren Weinsäuren und über eine Formel für den Grad der Giftigkeit, von C. Chabrié (*Compt. rend.* 116, 1410—1413). Verf. stellt für die Giftigkeit einer Substanz die Formel $x = \frac{P}{p \cdot 1000 \cdot T}$ auf, in welcher p die Giftmenge bedeutet, welche in der Zeit T den Tod eines Versuchsthiers von Pg herbeiführt. Auf diesem Wege wurden die relativen Giftigkeiten der Rechtsweinsäure zu 0.031, der Linksweinsäure zu 0.014, der Traubensäure zu 0.008, und der Paraweinsäure zu 0.006 gefunden. Zur scharfen Bestimmung der Giftigkeit müssen jedoch, wie Verf. anderweitig mitgetheilt hat (*Soc. chim.*; Mai 1893) noch viele andere Umstände berücksichtigt werden, z. B. die Concentration der Giftlösung, und so gilt denn die obige Formel nur für diejenige Concentration, bei welcher die einzelnen Versuche am besten unter einander übereinstimmen.

Gabriel.

Ueber Glycolyse im normalen und diabetischen Blute, von R. Lépine und Metroz (*Compt. rend.* 117, 154—157). Im diabetischen Harn verschwinden lediglich weil er viel Zucker enthält, in vitro erhebliche Zuckermengen, doch ist dieser Zuckerverlust geringer, als er bei normaler glycolytischer Kraft sein müsste; letztere scheint demnach im diabetischen Harn vermindert zu sein.

Gabriel.

Ueber den Ursprung des Sauerstoffs der Atmosphäre, von T. L. Phipson (*Compt. rend.* 117, 309—319). In einer Stickstoffatmosphäre können Pflanzen (Convolvulus arvensis) ziemlich lange gedeihen, wenn man das den Boden durchtränkende Wasser stets mit freier Kohlensäure versorgt. In einem Gemisch von Stickstoff mit $^1/_3$ Kohlensäure gedeihen die Pflanzen ziemlich gut, und das Gemisch zeigt nach einigen Wochen eine der Luft etwas ähnliche Zusammensetzung ohne sein Volumen verändert zu haben. Verf. ist daher mit Koene der Ansicht, dass die Atmosphäre der Erde ursprünglich aus Stickstoff und Kohlensäure, die ein vulcanisches Product darstellte, bestand, und dass der atmosphärische Sauerstoff ein Product des Pflanzenlebens ist.

Gabriel.

Analytische Chemie.

Zur Kenntniss des gelben Blutlaugensalzes und über den Nachweis von Blausäure neben Ferrocyaniden, von W. Autenrieth (*Arch. d. Pharm.* 231, 99—109). Verf. hat beobachtet, dass gelbes Blutlaugensalz nicht nur durch sehr stark verdünnte Mineralsäuren, sondern auch durch organische Säuren, ferner durch Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Acetessigester, Phenole, saure Sulfone unter Abscheidung von Blausäure partiell zersetzt wird, während gleichzeitig Kaliumferroferrocyanid entsteht. Kohlensäure bewirkt die Zersetzung erst bei einer Temperatur von 72—74°. Auch künstlicher Magensaft macht bei 40° aus Blutlaugensalz Blausäure frei, während durch die Peptone, sowie durch Caseïn bei Körpertemperatur nur Spuren von Cyanwasserstoff gebildet wurden. Wenn Kaliumferrocyanid trotzdem ungiftig ist, so dürfte dies daran liegen, dass die auf einmal in Freiheit gesetzte Menge von Blausäure zu gering ist, um toxisch wirken zu können, und weil der Blausäure keine cumulative Wirkung zukommt. Zum Nachweis von Blausäure und einfachen Cyaniden neben gelbem Blutlaugensalz hat Verf. nur die Jaquemin-sche Methode für geeignet befunden, welche darauf beruht, dass Natriumbicarbonat einerseits freie Blausäure nicht bindet, andererseits nur aus den einfachen Cyaniden, nicht aber aus Ferrocyaniden Cyanwasserstoff frei macht. Hat man auf Cyanquecksilber zu prüfen, so muss man ausser Natriumbicarbonat etwas Schwefelwasserstoff hinzufügen. Freund.

Ueber die Verwendung von Baryumhydroxyd in der Butteranalyse, von E. Laves (*Arch. d. Pharm.* 231, 356—366). Verf. hat die von König und Hart empfohlene Methode, welche darauf basirt, dass das Butterfett mit Baryumhydroxyd verseift und die Menge des Baryums der löslichen, fettsauren Barytsalze bestimmt wird, dahin abgeändert, dass das Verfahren etwas schneller ausführbar ist. Auf Grund seiner Versuche gelangt er aber zu dem Schluss, dass die Barytmethode vor dem Verfahren von Reichert-Meissl-Wollny keine Vortheile darbietet. Freund.

Ueber quantitative und qualitative Zuckerbestimmung mittels Phenylhydrazin, von E. Laves (*Arch. d. Pharm.* 231, 366—372.) Nach den vorliegenden Versuchen steht die quantitative Bestimmung der Glucose vermittels Phenylhydrazin an Genauigkeit den anderen bekannten Methoden nicht nach, falls man das in der Lösung verbleibende Osazon mit in Betracht zieht. Bei Untersuchung diabetischen Harnes verdient sie, bei geringem Zuckergehalt, den Vorzug. Nach Ausfällung des Harnes mit Bleiacetat wird das Filtrat auf ein Fünftel concentrirt und dann mit einem grossen Ueberschuss von Phenylhydrazin und Eisessig anderthalb Stunden auf dem Wasserbad

erhitzt. Das abgeschiedene Osazon ist auf gewogenem Filter zu sammeln und für die in Lösung bleibende Verbindung eine Correction vorzunehmen. Freund.

Beitrag zur Stickstoffbestimmung in Nitraten nach der Schmitt'schen Methode, von K. Wedemeyer (*Arch. d. Pharm.* 231, 372—376). Die Schmitt'sche Methode, welche in der Reduction der Salpetersäure mittels Eisessig und einem Gemisch von feinstem Eisen- und Zinkpulver und Abdestilliren des quantitativ gebildeten Ammoniaks besteht, ist an einer Reihe von Nitraten geprüft und brauchbar befunden worden. Freund.

Volumetrische Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure, von A. F. Holleman (*Rec. trav. chim.* 12, 1—11). Fügt man eine abgemessene Menge titrirter Silberlösung unter Zusatz von Natriumacetat zu einer vorher neutralisirten, phosphorsäurehaltigen Lösung, so wird die Phosphorsäure quantitativ als Silbersalz gefällt. In dem Filtrat wird das nicht in Reaction getretene Silbernitrat nach Volhard bestimmt und danach die Menge der Phosphorsäure berechnet. Freund.

Ueber die Bestimmung des Mangans durch oxydimetrische Methoden, von A. Carnot (*Compt. rend.* 116, 1375—1378). Das genannte Element lässt sich sehr gut sowohl in Mineralien wie in Hüttenproducten oxydimetrisch bestimmen, wenn man es zuvor in eine bestimmte Oxydationsstufe übergeführt hat; dies kann man bewerkstelligen entweder durch Salpetersäure und Kaliumchlorat (Bildung von MnO_2) oder durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak (Bildung von Mn_6O_{11}) resp. durch eine Combination dieser beiden Verfahren. Gabriel.

Wirkung des Zinks und Magnesiums auf die Lösungen der Metalle und über die Bestimmung des Kaliums, von A. Villiers und Fr. Borg (*Compt. rend.* 116, 1524—1527). Versucht man, Metalle, z. B. Platin, mit metallischem Zink aus seiner Lösung auszufällen, so geht Zink mit in den Niederschlag ein und zwar um so mehr, je unreiner es ist; aber selbst elektrolytisches Zink liefert eine nur annähernd reine Fällung. Dagegen eignet sich Magnesium (band) ausgezeichnet zur Ausfällung (Bestimmung) von Kupfer, Gold und Platin und kann daher auch indirect zur Bestimmung des Kaliums benutzt werden, indem man dieses durch Platin niederschlägt, die Fällung in heissem, angesäuertem Wasser löst und nun das Platin aus der Lösung mit Magnesium niederschlägt und wägt. Gabriel.

Zur Analyse der ätherischen Oele von R. Benedikt und H. Strache (*Monatsh. f. Chem.* 14, 270—277). Verf. haben nach Strache's Verfahren (*diese Berichte* 25, Ref. 580) in einer grösseren Anzahl ätherischer Oele den Carbonylsauerstoffgehalt bestimmt und zwar bezeichnen sie ihn, in Zehntelprocenten ausgedrückt, als »Carbonyl-

zahl«. Diese Zahlen sind zu einer übersichtlichen Tabelle (s. Orig.) zusammengestellt. Erwähnt möge werden, dass die Verf. den bei dem Strache'schen Verfahren entwickelten Stickstoff vor der Messung von Benzoldampf befreien, indem sie das Gas mit Alkohol und dann mit Wasser waschen. Gabriel.

Bemerkungen zur quantitativen Bestimmung des Kupfers als Sulfür, von R. Wegscheider (*Monatsh. f. Chem.* 14, 315—322). Für die Bestimmung des Kupfers als Kupfersulfür (durch Glühen des Sulfids im Wasserstoffstrom) ist nur gelinde Rothgluth anzuwenden, sodass die am Tiegelboden anliegenden Theile höchstens 650° heiss werden, weil bei stärkerer Hitze das Sulfür zu Metall reducirt wird. Benutzt man statt des Wasserstoffs Schwefelwasserstoff, so werden zu hohe Werthe erhalten. Gabriel.

Ueber die Trennung der flüchtigen fetten Säuren, von M. Wechsler (*Monatsh. f. Chem.* 14, 462—469.) Durch die Methode der partiellen Sättigung und darauffolgenden Destillation hatte Liebig (*Ann.* 71, 355) aus einem Buttersäure-*i*-Valeriansäuregemisch die Buttersäure und aus einem Gemisch von Essigsäure mit einer der beiden genannten Säuren diese letzteren abdestillirt. Veiel (*Ann.* 148, 163) wollte dagegen im Gegensatz zu Liebig aus einem partiell abgesättigten Gemisch von Buttersäure und *i*-Valeriansäure die letztere abdestillirt haben. Lieben hat beobachtet, dass das Liebig'sche Trennungsverfahren nicht so scharf ist, als Liebig angiebt, dass man aber durch geeignete Modification des Verfahrens eine ziemlich befriedigende Trennung erreicht, so zwar, dass bei theilweiser Neutralisation immer die relativ niedrigsten Säuren sich binden und im Rückstand verbleiben, während die höheren Säuren abdestilliren. Verf. hat nun zur Prüfung dieser Regel äquivalente Mengen je zweier Säuren (Ameisen-Essigsäure, Essig-Propionsäure, Essig-Buttersäure, Essig-Isobuttersäure, Propion-Buttersäure, Butter-Capronsäure) in wässriger Lösung mit $^4/_5$ der berechneten Menge Alkali versetzt, dann destillirt, so lange das Destillat sauer reagirte, darauf weitere $^3/_5$ des Säuregemisches mit Schwefelsäure freigemacht und abdestillirt und schliesslich nach Zusatz von Schwefelsäure das letzte Fünftel der Säuren erhalten. Dabei zeigte sich, dass in der ersten Fraction die höhere, in der letzten Fraction die niedere Säure nahezu rein enthalten ist. Nur das Gemisch von Buttersäure und *i*-Valeriansäure liess sich auf diesem Wege nicht trennen, ein Resultat, welches sowohl von Liebig's wie von Veiel's Angaben abweicht. Gabriel.

Berichtigung:

Jahrg. 26, Heft 14, S. 569 (Ref.) Z. 6, 19 u. 27 v. o. lies: »*Chem. Soc.*«, statt: »*Soc. Chem. Ind.*«

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 15. September 1893.

Allgemeine Verfahren. Société anonyme pour le Travail électrique des Métaux in Paris. Natronheizvorrichtung. (D. P. 68986 vom 9. April 1892, Kl. 36.) Die Heizvorrichtung besteht aus einem als Rippenkörper ausgebildeten Kasten, in welchem Wärmeschlangen bezw. elektrische Widerstände derart angeordnet sind, dass beim Hindurchleiten der Dampf bezw. die Elektricität das in dem Kasten enthaltene essigsaure Natron schmelzen. Beim Erstarren des letzteren wird die im Innern des Gefässes frei werdende Wärme vermittels der Rippen schnell an die Oberfläche des Kastens geleitet.

Sauerstoff. G. Webb und G. H. Rayner in London. Verfahren zur Herstellung eines zur Erzeugung von Sauerstoff nach Tessié du Motay geeigneten Stoffes. (D. P. 69161 vom 11. Mai 1892, Kl. 12.) Eine Mischung von käuflicher Soda, Braunstein und mangansaurem Natron wird stark erhitzt. Hierauf zerkleinert man die Masse und überzieht die Stücke mit pulverigem Braunstein, wodurch ein Zusammenbacken oder Zusammensintern des Materials beim Wiedererhitzen verhindert wird.

Metalle. A. Dietzel in Pforzheim. Vorrichtung zur ununterbrochenen elektrolytischen Verarbeitung von Legirungen und Erzen. (D. P. 68990 vom 1. Mai 1892, Kl. 40.) In dem elektrolytischen Bade von rundem Querschnitt sind unten mit Diaphragmen versehenen Kathodenkästen im Kreise herum aufgehängt, in denselben sind an einem Rahmen die Kathodenbleche parallel zu einander befestigt. Der Boden des Bades hat die Gestalt einer Halbkugel, wodurch erreicht wird, dass die durch die zwischen den Kathodenkästen und der Zellwand gebildeten Zwischenräume eingetragene Beschickung (Erze, unreine Metalle etc.) stets auf den tiefsten Punkt des Bades und somit auf die dort befindliche Anode herabrutscht. Durch ein fast bis zum Boden reichendes Rohr wird die über der Anode stehende Flüssigkeitsschicht beständig abgesogen, in einer geeigneten Vorrichtung ausserhalb des Bades von etwa gelösten Verunreinigungen gereinigt und in Sammelbehälter geleitet, aus denen sie in die Kathodenkästen zurückgeführt wird.

Ammoniaksalpeter. Fr. Benker in Clichy (Seine.) Gewinnung von Ammoniumnitrat aus Natriumnitrat und Ammoniumsulfat. (D. P. 69148 vom 20. November 1891, Kl. 75.) Nachdem das durch die Umsetzung von Natriumnitrat und Ammoniumsulfat neben Ammoniumnitrat entstandene Natriumsulfat zum grössten Theil durch Ausfrieren abgeschieden worden ist, wird zu der an Ammoniumnitrat sehr reichen Lösung etwas Salpetersäure zugesetzt, um die kleine, noch in Lösung befindliche Menge Natriumsulfat bei der nunmehr folgenden, durch Ausfrieren zu bewirkenden Abscheidung des Ammoniumnitrats in Lösung zu halten. Diese letztere kann hierauf mit Natron neutralisirt und wiederum zur Lösung und Umsetzung von Natriumnitrat und Ammoniumsulfat benutzt werden.

Organ. Verbindungen, verschiedene. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Büning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Tropin. (D. P. 69090 vom 23. September 1891, Kl. 12.) In Wasser vertheiltes Dihydrobenzyldimethylamin wird durch Sättigen mit Salzsäure in Hydrochlordihydrobenzyldimethylamin,

$$C_6H_7 . CH_2 . N(CH_3)_2 + HCl = C_7H_{10}Cl . N(CH_3)_2$$

und dieses durch Erhitzen zunächst in Tropidinchlormethylat übergeführt:

$$C_7H_{10}Cl . N(CH_3)_2 = C_7H_{10} : N\begin{matrix}(CH_3)_2\\ Cl\end{matrix} .$$

Dieses zerfällt beim stärkeren Erhitzen in Chlormethyl und Tropidin

$$C_7H_{10} : N\begin{matrix}(CH_3)_2\\ Cl\end{matrix} = CH_3Cl + C_7H_{10} : NCH_3.$$

Aus dem letzteren erhält man schliesslich durch Kochen mit Aetzkalien Tropin. Das so gewonnene Tropin wird in bekannter Weise in Atropin und analoge Körper übergeführt.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Salicylsäureacetylamidophenylester. (D. P. 69289 vom 22. Januar 1892, Kl. 12; Zusatz zum Patente 62533[1]) vom 11. April 1891.) Anstatt, wie im Hauptpatent beschrieben, Salicylsäure mit *p*-Nitrophenol zu condensiren und das gebildete Nitrosalol zu reduciren und zu acetyliren, wird unter Benutzung des durch die Patente 38973[2]) und 43713[3]) geschützten Verfahrens direct das Acetyl-*p*-amidophenol mit Salicylsäure bei Gegenwart von Condensationsmitteln wie Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphortrichlorid vereinigt.

[1]) Diese Berichte 25, 3, 700. [2]) Diese Berichte 20, 3, 351.
[3]) Diese Berichte 21, 3, 554.

Haarmann & Reimer in Holzminden. Verfahren zur Darstellung von β-Cymidin aus den Oximen von Campherarten der Formel $C_{10}H_{16}O$, welche Methylketone sind. (D. P. 69327 vom 9. November 1892, Kl. 12.) Die aus den Campherarten von der Formel $C_{10}H_{16}O$, welche als Methylketone ermittelt worden sind, (z. B. aus Reinfarn-, Absinth-, Salbei- und Thujaöl) in üblicher Weise gewonnenen Oxime gehen bei der Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren unter Abspaltung von Wasser in das bislang unbekannte β-Cymidin ($CH_3 : NH_2 : C_3H_7 = 1:2:4$) über, welches beim Austausch der Amido- gegen die Hydroxylgruppe Carvacrol liefert. Das β-Cymidin siedet unter 15 mm Druck bei 118—121° und stellt ein schwach gelb gefärbtes, in der Kälte nicht erstarrendes Oel dar; es soll zu pharmaceutischen Zwecken verwendet werden.

E. Merck in Darmstadt. Darstellung der Acetyl- bezw. Propionylverbindungen der p-Oxyphenylurethane oder deren Aether. (D. P. 69328 vom 12. November 1892, Kl. 12.) Die p-Oxyphenylurethane und deren Aether von der allgemeinen Formel

$$C_6H_4(OH)N<^{H}_{COOR}, \qquad C_6H_4(OR^1)N<^{H}_{COOR}$$

liefern beim Erhitzen mit Eisessig, Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid Acetylverbindungen von der Formel

$$C_6H_4(OH)N<^{COCH_3}_{COOR} \text{ bezw. } C_6H_4(OR^1)N<^{COCH_3}_{COOR}.$$

Die Propionylverbindungen erhält man in derselben Weise. Beide Reihen von Verbindungen sind wohlcharakterisirte, gut krystallisirende Körper, welche in kaltem Wasser schwer bis sehr schwer löslich sind und stark antipyretische und analgetische Eigenschaften besitzen.

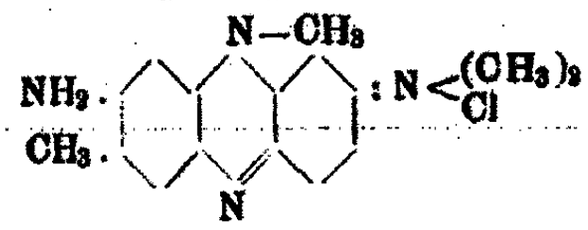
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Jodosobenzoësäure. (D. P. 69384 vom 11. December 1892; Zusatz zum Patent 68574 [1]) vom 5. August 1892, Kl. 12). Die Jodosobenzoësäure lässt sich in besserer Ausbeute als bisher gewinnen, wenn man die o-Jodbenzoësäure statt mit Salpetersäure, wie im Hauptpatent, mit einem Permanganat, z. B. Kaliumpermanganat, oxydirt.

Farbstoffe. A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i/H. Verfahren zur Darstellung von Orangefarbstoffen der Acridinreihe. (D. P. 68908 vom 7. Februar 1890, Kl. 22). Ebenso wie die Diphenylmethanderivate der Patente 59179 [2]) und 67609 [3]) können auch Triphenylmethanderivate durch Erhitzen mit Säure auf höhere

[1]) Diese Berichte 26, 3, 628. [2]) Diese Berichte 24, 3, 933.
[3]) Diese Berichte 26, 3, 519.

Temperatur und Ammoniakabspaltung in Acridinfarbstoffe übergeführt werden. Man erhält so aus Tetramethyltetraamidodiphenylmethan Farbstoffe, deren Lösung nur schwache Fluorescenz zeigt und die Faser orangeroth anfärbt.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung rother bis violetter basischer Phenazinfarbstoffe. (D. P. 69188 vom 15. August 1891, Kl. 22). Bei der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin (oder bei gemeinsamer Oxydation mit 1 Mol. *p*-Amidodimethylanilin) auf *m*-Amidodimethyl-*p*-toluidin entsteht zunächst ein grünes Indamin, das beim Erwärmen unter Abspaltung einer Methylgruppe in einen Aziufarbstoff von folgender Zusammensetzung übergeht:



Der Farbstoff löst sich in Wasser mit fuchsinrother Farbe; das salzsaure Chlorzinkdoppelsalz krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in grünen Nadeln. Die Farbe der wässrigen Lösung des Farbstoffs wird durch überschüssiges Alkali nicht verändert, viel Mineralsäure färbt dieselbe blau. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff reinblau. Aus Nitrosodiäthylanilin erhält man einen etwas blaueren Farbstoff. Die Producte eignen sich besonders zum Färben und Drucken tannirter Baumwolle.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure. (D. P. 69190 vom 17. September 1891; Zusatz zum Patent 68721 [1]) vom 6. September 1891, Kl. 22). Ersetzt man in dem Verfahren des Patentes 68721 die dort verwendete $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure durch die Diamidonaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (aus Ebert-Merz'scher α-Disulfosäure), und erhitzt dieselbe mit verdünnter Alkalilauge bezw. ihre Salze mit Wasser auf 260—280°, so entsteht hier ebenso, wie nach dem Verfahren des Hauptpatentes die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung eines Säurefarbstoffes der Malachitgrünreihe. (D. P. 69199 vom 6. December 1892, Kl. 22). Durch Einwirkung von *m*-Oxybenzaldehyd auf Aethylbenzylanilinsulfosäure nach dem Verfahren des Patentes 46384 [2]) entsteht eine Disulfosäure des Diäthyldibenzyldiamido-*m*-oxytriphenylmethans. Diese

[1]) Diese Berichte 26, 3. 636. [2]) Diese Berichte 22, 3, 213.

liefert beim Oxydiren und Weitersulfuriren eine Tetrasulfosäure des Carbinols, welche als alkalischer, blaugrüner Säurefarbstoff von Bedeutung ist. Man kann bei der Herstellung derselben auch die Methandisulfosäure erst weiter sulfuriren und dann oxydiren. Die Condensation erfolgt unter Anwendung von Chlorzink beim längeren Erwärmen auf dem Wasserbad, die Oxydation in der Kälte mittels Bleisuperoxyd und Schwefelsäure; zu Sulfurirung verwendet man Schwefelsäuremonohydrat bei einer Temperatur von 50—60°.

Kern & Sandoz in Basel. Verfahren zur Darstellung eines violettschwarzen Farbstoffs aus β_1-Amido-α_1-naphtolmonosulfosäure. (D. P. 69228 vom 20. Mai 1892; Zusatz zum Patent 63043 [1]) vom 23. September 1891, Kl. 22). In dem Verfahren des Hauptpatents lässt sich die daselbst als Ausgangsmaterial benutzte $\beta_1 \alpha_1 \alpha_2$-Amidonaphtolsulfosäure mit demselben Erfolge durch das Einwirkungsproduct von rauchender (10-procentiger) Schwefelsäure auf $\beta_1 \alpha_1$-Amidonaphtol ersetzen. Dasselbe unterscheidet sich nur durch die Stellung der Sulfogruppe von dem erstgenannten Product, gleicht jedoch im Uebrigen völlig der $\beta_1 \alpha_1 \alpha_2$-Amidonaphtolsulfosäure. Auch hier erhält man bei der Oxydation der alkalischen Lösung mit dem Sauerstoff der Luft einen violettschwarzen Farbstoff, der sich leicht in warmem Wasser löst und auf chromirter Wolle licht- und walkechte Färbungen erzeugt.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von *o*-Amidoditolylamin. (D. P. 69250 vom 9. März 1892, Kl. 22.) Während nach den Angaben dieser Berichte 17, 472 durch Behandlung von *p*-Azotoluol mit Zinnchlorür *o*-Tolidin erhalten wurde, entsteht durch Einwirkung von Zinnchlorür auf *p*-Hydrazotoluol das *o*-Amidoditolylamin. Die Base wird durch Natronlauge aus der Reductionsflüssigkeit abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 109°. Mit salpetriger Säure liefert sie eine Azimidoverbindung.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden secundären Disazofarbstoffen. (D. P. 69265 vom 20. December 1891, Kl. 22.) Werden die Diazoverbindungen von Primulin und ähnlichen geschwefelten Basen mit α-Naphtylamin und den Clève'schen α-Naphtylamin-β-sulfosäuren vereinigt, so entstehen Amidoazoproducte, welche sich weiter diazotiren lassen und bei der Combination mit den α_1-α_4-Dioxynaphtalinsulfosäuren werthvolle grüne bis grünschwarze Farbstoffe liefern. Von den geschwefelten Basen kommen: Dehydrothio-*p*-toluidin, Dehydrothio-*m*-xylidin, deren Sulfosäuren, Primulin

[1]) Diese Berichte 25, 3, 703.

und dessen Sulfosäure zur Verwendung. Die Farbstoffe erzeugen auf ungebeizter Baumwolle grüne bis grünschwarze waschechte Nuancen.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung von zwei isomeren Dioxynaphtoësäuren aus der β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216°. (D. P. 69357 vom 19. August 1892, Kl. 22.) Beim Behandeln der β-Naphtolcarbonsäure vom Schmelzpunkt 216° mit concentr. Schwefelsäure bei höherer Temperatur entstehen zwei isomere β-Oxynaphtoëmonosulfosäuren, die sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Kalk- und Natronsalze in Wasser charakteristisch unterscheiden. Werden dieselben mit Aetznatron verschmolzen, so bilden sich die entsprechenden Dioxynaphtoësäuren und zwar erfolgt die Umwandlung der schwerer löslichen β-Oxynaphtoëmonosulfosäure bei ca. 180°, die der leichter löslichen bei 280°. Die beiden Dioxynaphtoësäuren verhalten sich im Allgemeinen sehr ähnlich; durch Behandlung mit Schwefelsäure erhält man Sulfosäuren, welche ebenso wie die Carbonsäuren selbst zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von hydroxylreichen Farbstoffen der Alizarinreihe. (D. P. 69388 vom 20. Januar 1892; V. Zusatz zum Patente 64418 [1]) vom 5. October 1890; Kl. 22.) Nach dem Verfahren des Hauptpatentes wird auch das Alizarinpentacyanin des Patentes 66153 [2]) durch Behandlung mit der 20fachen Menge rauchender Schwefelsäure von 80 pCt. Anhydridgehalt bei ca. 30° in den Schwefelsäureäther des Hexaoxyanthrachinons übergeführt. Die Umwandlung erfolgt fast momentan; die Schmelze wird dann in der im Hauptpatent angegebenen Weise aufgearbeitet.

Appretiren, Färben. Pantasote Leather Company in Passaic (Staat New-Jersey, V. St. A.). Leder-Ersatz. (D. P. 68560 vom 9. Juni 1891, Kl. 8.) Dieser Ersatz für gepresstes Leder besteht aus vier über einander liegenden Schichten, nämlich grober Leinwand, dickem, noch plastischem Gummipräparat, feiner Leinwand und dünnem Gummipräparat. Pressungen, welche auf der Seite des letzteren ausgeführt werden, theilen sich wegen der Einschaltung der noch plastischen dicken Gummischicht nur den oberen Lagen mit, während die grobe Leinwand eben bleibt und in Folge dessen bei dem fertigen Fabrikat die Eindrücke der Pressung sich schärfer als sonst erhalten.

G. Jentsch in Seifhennersdorf. Indigo-Färbemaschine für mit Schutzpappe (Reservage) bedruckte Stoffe. (D. P. 68823 vom 25. April 1892, Kl. 8). Behufs Erzielung einer gleichmässigen,

[1]) Diese Berichte 25, 3, 886; 26, 3, 117, 118 und 637.

[2]) Diese Berichte 26, 3, 260.

die Schutzreservagen oder Pappen nicht beeinflussenden Spannung des Stoffes erhält ein Theil der Leitungswalzen mit Hülfe eines besonderen äusseren Seilantriebes eine dem Zeugbaum entsprechende Umdrehung, während die nicht angetriebenen Leitwalzen durch spiralförmige Umwicklungen zu Breithaltewalzen hergerichtet sind, welche den Stoff gegen Verschieben oder Verziehen schützen.

Fr. Lehmann in Cöpenick. Verfahren zur Herstellung von Mustern auf Geweben vermittelst Blattmetall. (D. P. 69226 vom 15. Mai 1892.) Das Verfahren besteht darin, dass eine erhabene Form von der Rückseite des Gewebes aus Klebstoff an das Gewebe bringt und dadurch die den erhabenen Theilen der Form entsprechenden Theile des Blattmetalls auf der Vorderseite des Gewebes an letzteres bindet.

C. Hettwig & Co. in Berlin. Verfahren zum Färben von Holz durch Beizen. (D. P. 69051 vom 24. November 1892; Zusatz zum Patente 52807 vom 11. Januar 1890, Kl. 38.) Das Verfahren des Hauptpatents, welches zum Imitiren eingelegter Holzarbeiten oder Intarsien dient, liefert so schöne und dauerhafte Holzfärbungen, dass es nunmehr auch lediglich zum Färben von Holz für Möbel und Geräthe (ohne Hervorrufung von Mustern) dienen soll. Man behandelt das Holz nach einander mit Alaun, doppelchromsaurem Kupferoxyd und Pyrogallussäure und belichtet es, wobei es eine tief in die Holzfaser eindringende braune Färbung annimmt.

Brenn- und Leuchtstoffe. C. Pieper in Berlin. Etagenofen zur trocknen Destillation ohne Retorten. (D. P. 68876 vom 2. September 1892, Kl. 26). Der Ofen ist durch geneigte, versetzt zu einander angeordnete, den Ofenschacht nicht ganz abschliessende Böden in über einander liegende Etagen abgetheilt. Das zu destillirende Material gelangt der Reihe nach auf die unter einander liegenden Böden, die ebenso wie die Wände des Ofens durch im Innern derselben angebrachte Feuerzüge beheizt werden. An der höchsten Stelle jeder Etage sind Abzugsrohre angebracht, durch welchen die gasförmigen Destillationsproducte jeder Etage gesondert abgeführt werden können.

M. Dabrowski in Krakau. Apparat zum Reinigen und Trocknen von Leuchtgas. (D. P. 69142 vom 15. November 1892, Kl. 26.) Das Leuchtgas wird dadurch getrocknet, dass es einen in einem Siebmantelraum gebildeten Staubregen von Chlorcalcium durchstreichen muss. Der letztere wird dadurch gebildet, dass das Chlorcalcium über einen Kegelmantel herab gegen eine Siebtrommel von Innen herabrutscht.

Fette, Kerzen. Scheffel & Schiel in Mülheim a. Rh. Wellenförmige Böden an Gefässen zum Schmelzen bezw.

Auslassen von Fett. (D. P. 68829 vom 30. August 1892, Kl. 23.) Die Neuerung bezieht sich auf diejenigen bekannten Apparate zum Ausschmelzen von Fett, welche in der Hauptsache aus einem durch Dampf geheizten abgeschlossenen Raume und einem System von über einander liegenden, schwach geneigten, flachen Gefässen oder Schmelzkästen bestehen, auf welchen das auszuschmelzende, rohe Fett ausgebreitet wird, wobei das durch die Erwärmung sich verflüssigende Fett von den Kästen in eine Sammelrinne abtropft. Zur Erhitzung des Schmelzraumes dienen hier Dampfschlangenrohre, welche in so viel Reihen, als Schmelzkästen vorhanden sind, über letztere hingeführt sind. Um nun die Wirkung der von den Dampfheizrohren ausstrahlenden Wärme auf das Fett zu verstärken und hierfür eine möglichst grosse Fläche zu erzielen, werden die Böden der Kästen aus Wellblech hergestellt, und um eine ungehinderte und vollständige Ableitung des geschmolzenen Fettes herbeizuführen, erhalten die Vertiefungen der Wellblechböden bogen- oder Λ-förmige Einlagen, welche auf ihren unteren Rändern mit Aussparungen versehen sind. Durch letztere tritt das geschmolzene Fett in das Innere der durch die Einlagen gebildeten Rinnen und fliesst in denselben rasch von den Schmelzkästen in die Sammelrinnen ab.

T. L. Guthmann in Dresden. Verfahren zur Herstellung von mehrfarbig verzierten Kerzen. (D. P. 69005 vom 7. October 1892, Kl. 23.) Eine mehrtheilige Holz- oder Metallform giesst man zunächst in der Weise mit Wachs aus, dass sich mit demselben fast nur die eingravirten Vertiefungen füllen, reibt darauf mit einem erhitzten birnenförmigen Stempel den Hohlraum der Form aus, um dasjenige Wachs abzuschmelzen, welches sich neben den Vertiefungen an der glatten Wandung angesetzt hat, giesst darauf andersfarbiges Wachs in die Form und bildet aus demselben durch Wiederausgiessen des flüssig gebliebenen Antheils einen Mantel, setzt darauf die so gebildete cylindrische Hülse mit erhabenen farbigen Verzierungen in eine Kerzengiessform, welche aus einem Fusstheil, einem Kopfstück und einer Schutzhülse besteht, und giesst sie in derselben vollständig zur Kerze aus.

Gährungsgewerbe. R. P. Barnstead und R. H. Spalding. Beide in Boston (Mass., V. St. A.) und J. C. Bultard in Cambridge (Middlesex, V. St. A.) Oberflächenverdichter oder Kühler. (D. P. 69011 vom 28. Juli 1891, Kl. 6.) An den Mantel des röhrendurchzogenen Hauptkörpers des Kühlers schliessen sich auf beiden Seiten Vertheilungskammern an, welche durch Oeffnungen mit dem Mantel in Verbindung stehen. Diese Oeffnungen werden in der Zuflusskammer nach der Zuflussstelle, in der Ausflusskammer nach der Ausflussstelle der Kühlflüssigkeit hin enger, wodurch eine

gleichmässige Vertheilung der Kühlflüssigkeit in dem die Kühlrohre umgebenden Raume herbeigeführt werden soll.

C. Sellenscheidt und L. Lepke in Berlin. Filter für alkoholische bezw. gashaltige Flüssigkeiten u. dergl. (D. P. 69164 vom 22. Mai 1892, Kl. 6). In einer Glasglocke, welche durch eine Bodenplatte aus Porzellan luftdicht abgeschlossen wird, ist an einer, in der Mitte derselben über der Ausflussöffnung befindlichen, hohlen, oben geschlossenen Säule aus Porzellan, in mehreren über einander liegenden und gegen einander versetzten Reihen, eine Anzahl trichterförmiger Filterkörper ebenfalls aus Porzellan in horizontaler Lage angeordnet; in den Filterkörpern ist zwischen Sieben die Filtermasse gelagert. Die zu filtrirende Flüssigkeit wird unter Druck in die Glocke eingeführt, gelangt nach ihrem Durchgang durch die Filterkörper in das mittlere Sammelrohr und fliesst von da ab. Um auch den in der Glocke bei Ausserbetriebsetzung des Filters verbleibenden Flüssigkeitsrest in filtrirtem Zustande abzuführen, sind am Boden der Glocke ebenfalls eine Anzahl der beschriebenen, trichterförmigen Filterkörper angebracht, durch welche die Flüssigkeit filtrirt und nach dem Hauptableitungsrohr abgeführt wird.

Zucker. F. Daumeier in Berlin. Einrichtung an Schleudermaschinen zum systematischen Decken von Zuckermassen. (D. P. 68716 vom 12. November 1891; III. Zusatz zum Patente 50412 [1]) vom 13. Februar 1889; Kl. 89). Zwischen den Schleudermaschinen und dem gemeinschaftlichen Sammelgefässe werden jetzt besondere Sammelgefässe eingeschaltet, um die aus einer Schleudertrommel ablaufenden Flüssigkeiten verschiedener Reinheit vor ihrer Zuführung in das gemeinschaftliche Sammelgefäss in Abtheilungen getrennt aufsammeln und abmessen zu können.

Photographie. Eastman Photographic Materials Company Limited in London. Unelektrische Negativhäute. (D. P. 69231 vom 12. Juni 1892, Kl. 57.) Zur Verhütung elektrischer Spannungszustände zwischen den einzelnen Lagen der aufgerollten Negativhäute (Films) in Rollcassetten wird der die Emulsion tragenden Unterlageschicht eine geringe Menge leitender Metallsalze beigefügt.

[1]) Diese Berichte 23, 3, 261 u. 24, 3, 239.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 16; ausgegeben am 13. November 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Beiträge zur Kenntniss der complexen Säuren. VI. Mittheilung. Die sogen. »Phosphormolybdänsäuren« und ihre »Salze«, von C. Friedheim (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 275 bis 297). Der Verf. hat auf dieselbe Weise, auf welche er über die Natur der Arsenmolybdänsäuren eine Vorstellung gewonnen hat (*diese Berichte* 26, Ref. 148) auch für die Phosphormolybdänsäuren zu Constitutionsformeln zu gelangen gesucht. Zu diesem Zwecke hat er zunächst die Einwirkung von Molybdänsäure auf Alkaliphosphate untersucht. Lässt man in kochender, wässriger Lösung auf 1 Mol. KH_2PO_4 weniger als 1 Mol MoO_3 einwirken, so scheiden sich bei geeigneter Concentration amorphe weisse Substanzen aus, während überschüssige Phosphorsäure in Lösung bleibt. Aehnliches beobachtet man, wenn man 1 Mol. MoO_3 anwendet, doch scheidet sich hier schliesslich eine mikrokrystallinische Verbindung $K_2O, P_2O_5, 2MoO_3, 13H_2O$, ab, welcher die Constitution $(OH)_2.PO.MoO_2.OK$ zukommt, entsprechend der analogen Arsenverbindung. Die anderen Niederschläge sind als Gemenge dieser Verbindung mit Kaliummolybdat aufzufassen. Steigert man die auf 1 KH_2PO_4 zugesetzte Menge von MoO_3, so färbt sich die Lösung gelb, und es scheidet sich die bekanntlich unlösliche Verbindung $3K_2O, P_2O_5, 24MoO_3$ aus. Wendet man Dikaliumphosphat an und lässt auf 1 Mol. K_2HPO_4 1 Mol. MoO_3 einwirken, so entstehen die beiden bekannten, farblosen, schön krystallisirten Verbindungen $5K_2O, 2P_2O_5, 10MoO_3, 11$ (bezw. 20) H_2O und $3K_2O, P_2O_5, 5MoO_3, 7H_2O$. Bei Anwendung von 2 Mol. MoO_3 bildet sich zunächst auch die erste dieser Verbindungen, darauf aber entstehen die beiden neuen Körper: $2K_2O, P_2O_5, 4MoO_3, 8H_2O$ (mikrokrystallinisch) und $2K_2O, P_2O_5, 5MoO_3, 6H_2O$ (büschelförmig angeordnete, seideglänzende Prismen). Letztere Verbindung, sowie die beiden oben erwähnten und schon früher bekannten Körper entstehen auch, wenn man $2^1/_2$ Mol. MoO_3 in die

siedende Lösung von 1 Mol. K_3PO_4 einträgt. Erhöht man den Zusatz von Molybdänsäure, so entstehen, ebenso als wenn man auf 1 Mol. K_2HPO_4 mehr als 2 Mol. MoO_3 anwendet, die gelbgefärbten, molybdänsäurereichen Verbindungen. Behandelt man die Verbindung $3K_2O, P_2O_5, 5MoO_3$ mit Salpetersäure, so geht sie zunächst in $5K_2O, 2P_2O_5, 10MoO_3$ und alsdann in $2K_2O, P_2O_5, 5MoO_3$ über, ein Vorgang, welcher durch Hinzufügen von Basis wieder rückgängig gemacht werden kann; weiter aber als bis zu der letzteren Verbindung kann die Entziehung des Kalis nicht getrieben werden ohne tiefere Zersetzung des Moleküls. Daraus folgt, dass 2 Atome Kali im Molekül der Verbindung anders gebunden sein müssen, als die anderen. Daraufhin werden für die Constitution der genannten drei Verbindungen Constitutionsformeln aufgestellt, hinsichtlich derer auf das Original verwiesen wird. Die Einwirkung der Molybdänsäure auf Natriumphosphate erfolgt ganz so, wie diejenige auf Kaliphosphate. Die Verbindungen $Na_2O, P_2O_5, 2MoO_3$ und $2Na_2O, P_2O_5, 4MoO_3$ konnten freilich aus den Lösungen nicht isolirt erhalten werden, doch wurden $3Na_2O, P_2O_5, 5MoO_3, 14H_2O$ und $K_2O, Na_2O, P_2O_5, 5MoO_3, 6H_2O$ ganz so, wie die entsprechenden Kaliverbindungen erhalten. Fügt man überschüssige Molybdänsäure zu kochenden Natriumphosphatlösungen, so färben auch diese sich gelb unter Bildung sehr molybdänsäurereicher Verbindungen. Sättigt man Na_2HPO_4-lösung mit MoO_3, so werden auf 1 Mol. Na_2HPO_4 6 Mol. MoO_3 aufgenommen, und aus der Lösung krystallisirt $3Na_2O, P_2O_5, 18MoO_3, 26H_2O$ in gelben Rhomboëdern aus. Eine Lösung von 1 Mol. NaH_2PO_4 vermag noch mehr Molybdänsäure, nämlich 10 Mol. MoO_3 aufzunehmen; es krystallisiren dann die Verbindungen $5Na_2O, P_2O_5, 48MoO_3, 100$ (bezw. 111) H_2O rhomboëdrisch und $3Na_2O, P_2O_5, 18MoO_3, 25H_2O$ prismatisch aus. Daneben aber müssen auch angesichts des Verhältnisses von $Na_2O : P_2O_5$ in NaH_2PO_4 die freien Phosphormolybdänsäuren entstehen, und diese scheiden sich in der That in isomorpher Mischung mit obigen Salzen zusammen aus, ähnlich wie Borowolframsäure mit ihrem Natriumsalz zusammenkrystallisirt. Nach den ganzen Ergebnissen der vorstehenden Arbeit scheinen Verbindungen, welche in ihrer Zusammensetzung zwischen den Reihen mit $5MoO_3$ und $18MoO_3$ liegen, nicht zu existiren, während bei den Arsenmolybdaten auch die Verbindung $K_2O, As_2O_5, 6MoO_3, 5H_2O$ erhalten werden konnte. Foerster.

Notiz über das Natriumplatincyanür, von Th. Wilm (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 298—299). Natriumplatincyanür, $2NaCy.PtCy_2 + 3H_2O$, aus dem schwerlöslichen Kupferplatincyanür durch Zersetzung mit reiner Natronlauge dargestellt, bildet nach 1- bis 2maligem Umkrystallisiren glänzende, farblose, luftbeständige Nadeln und Säulen, welche bei 120—125° wasserfrei wer-

den. Vom Kaliumplatincyanür unterscheidet sich das Natriumsalz durch das gänzliche Fehlen einer Fluorescenz seiner Oberfläche und dadurch, dass es durch Chlor keine Veränderung erleidet unter den Bedingungen, unter welchen das Kaliumsalz leicht in die Verbindung $3(2\,KCy.PtCy_2 + 3\,H_2O).Cl + 2\,H_2O$ übergeht. Foerster.

Ueber ein neues Vorkommen von palladiumhaltigem Gold im Kaukasus, von Th. Wilm (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 300 bis 302). In der Nähe von Batum wurde in einem an Magneteisen reichen Schlich in kleiner Menge Gold gefunden, welches 8—9 pCt. Palladium bei fast vollkommener Abwesenheit irgend eines anderen Platinmetalles enthielt. Bei dieser Gelegenheit weist der Verf. auf die schon wiederholt beobachtete Thatsache hin, dass Palladium, welches ja im reinen Zustande bei wiederholtem Eindampfen mit Königswasser vollkommen in $PdCl_2$ übergeht, bei Gegenwart von anderen Metallen, wie Gold und Platin, ganz oder zum grössten Theil, auch bei mehrfachem Eindampfen mit Königswasser, als $PdCl_4$ in der Lösung vorhanden bleibt. Foerster.

Bemerkung über den rothen Phosphor, von W. Muthmann (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 303—304). Rother Phosphor ist, wie Retgers (*diese Berichte* 26, Ref. 473) fand, krystallinisch. Er ist dies jedoch nicht unter allen Umständen, und es giebt auch einen amorphen rothen Phosphor, welcher sich von dem krystallinischen durch seine schön orangerothe Farbe unterscheidet. Man erhält beide Arten rothen Phosphors neben einander, wenn man in einer Kohlensäureatmosphäre gewöhnlichen Phosphor in einer aufrecht stehenden Glasröhre 24 Stunden auf 230° erhitzt. Alsdann setzt sich am oberen Theile der Röhre die amorphe Modification als Sublimat an, während die unten verbleibenden (unreineren) Theile aus krystallinischem, rothem Phosphor bestehen. An diese Thatsachen erinnert der Verf. nur, da sie bereits vor längerer Zeit durch ein eingehenderes Studium von Troost und Hautefeuille (*Compt. rend.* 78, 748) klargelegt sind. Foerster.

Ueber quecksilberhaltige Goldkrystalle, von Th. Wilm (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 325—334). Löst man fein vertheiltes, durch Eisenvitriol gefälltes Gold in stark verdünntem Natriumamalgam auf, so entstehen, wenn man alsdann das überschüssige Amalgam durch Salpetersäure vollständig beseitigt, quecksilberhaltige Goldkrystalle, welche oft mehrere Millimeter lange Nadeln und Prismen bilden. Dieselben enthielten wechselnde Mengen an Quecksilber, 9.67 bis 11.45 pCt. Hg, während in einem mit halbfestem Natriumamalgam hergestellten Präparate nur 5.45 pCt. Hg vorhanden waren; beim Glühen entweicht aus den Krystallen alles Quecksilber. Wenn man die Auflösung von Gold in Natriumamalgam mit Wasser in Berührung lässt,

so nimmt das Wasser, während sich das Natrium darin auflöst, eine tiefviolette Farbe an, ohne jedoch sich irgendwie zu trüben. Beim Erwärmen oder auf Salzsäurezusatz scheidet diese Lösung, indem sie sich entfärbt, ein sehr feines, schwarzes Pulver ab, welches allem Anschein nach aus reinem Golde besteht und nach dem Glühen auch ganz das Aussehen desselben besitzt. Diese schwarze Goldmodification lässt sich nicht mehr amalgamiren. Foerster.

Ueber die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren. I. Mittheilung, von A. Rosenheim (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 352—373). Es ist bekannt, dass vielfach organische und anorganische Säuren in der Lösung sich hinsichtlich ihrer Eigenschaften gegenseitig beeinflussen; doch sind dergleichen Aenderungen in den Eigenschaften einer Säure durch diejenige einer anderen bisher lediglich vom physikalischen Standpunkte aus untersucht worden. Verf. hat es unternommen, der chemischen Seite der Frage näher zu treten, indem er die Verbindungen zu isoliren sucht, deren Entstehung offenbar die Aenderungen in den Eigenschaften der Componenten bedingt. Zunächst wurde das Verhalten der Oxalsäure und ihrer Salze gegen Wolframsäure, Molybdänsäure und Vanadinsäure studirt. Wolframsäure wird durch eine wässrige Oxalsäurelösung reichlich aufgenommen, doch bleibt dabei die Oxalsäure stets im grossen Ueberschuss, und eine Verbindung beider entsteht nicht. In einer heissen Lösung von Kaliumoxalat löst sich Wolframsäure auf, und aus der von anfangs ausfallendem Wolframsäurehydrat befreiten Lösung krystallisiren weisse Täfelchen des Salzes K_2O, WO_3, $C_2O_3 + H_2O$. Da dasselbe zwar sauer reagirt, aber Vanadinsäure nicht reducirt (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 803), wodurch andernfalls angezeigt wäre, dass die Wasserstoffatome der Carboxylgruppen nicht beide durch Metalle oder Radicale ersetzt wären, so ist das Salz neutral und als nach der Formel $KOOC.COO.WO_2.OK + H_2O$ constituirt anzusehen. Es entsteht, indem zunächst saures Kaliumoxalat und Kaliumwolframat in Lösung sich bilden, um alsbald unter Wasseraustritt sich zu vereinigen, also durch »Condensation« (vergl. C. Friedheim, *diese Berichte* 26, Ref. 148). Das entsprechende Natronsalz ($+ 3 H_2O$) und Ammoniumsalz wurden ebenfalls erhalten; sie unterscheiden sich vom Kaliumsalz durch ihre erheblich grössere Löslichkeit. Auch auf saure Oxalate wirkt Wolframsäure ein, indem sie ihnen Basis entzieht und Biwolframat bildet, welches sich jedoch mit dem Oxalat nicht condensirt, sondern in Mischung mit diesem auskrystallisirt. Entsprechend ihrer geringeren Stärke vereinigt sich Molybdänsäure leicht mit freier Oxalsäure zu der von Péchard dargestellten Verbindung $C_2H_2O_4$, $MoO_3 + 2 H_2O$; dieselbe reducirt Vanadinsäure nicht, es kommt ihr also die Con-

stitution $\begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix}\!\!>Mo\,O_2 + 3\,H_2O$ zu. Sättigt man die heisse, wässrige Lösung von Ammoniumoxalat mit Molybdänsäure, so scheiden sich beim Erkalten schwer lösliche Krystallkrusten von der Zusammensetzung $(NH_4)_2\,O,\,2\,Mo\,O_3,\,C_2\,O_3$ neben leichter löslichen Nadeln der Verbindung $(N\,H_4)_2\,O,\,Mo\,O_3,\,C_2\,O_3 + H_2\,O$ ab. Nach ähnlichen Ueberlegungen, wie es die obigen waren, ist die Constitution des letzteren Körpers: $\begin{matrix} COO\,.\,Mo\,O_2\,.\,O\,N\,H_4 \\ COO\,NH_4 \end{matrix} + H_2\,O$ und die des ersteren: $\begin{matrix} COO\,.\,MoO_2\,.\,O\,NH_4 \\ COO\,.\,MoO_2\,.\,O\,NH_4 \end{matrix}$. Sättigt man Kaliumoxalatlösung mit Molybdänsäure, so erhält man grosse Mengen Kaliumtrimolybdat und nur eine geringe Ausbeute an der in glänzenden Prismen krystallisirenden Verbindung $K_2\,O,\,Mo\,O_3,\,C_2\,O_3 + H_2\,O$. Dieselbe lässt sich jedoch ebenso wie der Körper $K_2\,O,\,2\,Mo\,O_3,\,C_2\,O_3$ leicht durch Vereinigung von Oxalsäure mit den Lösungen der geeigneten Molybdate synthetisch gewinnen. Von entsprechenden Natriumverbindungen wurde nur das Salz $Na_2\,O,\,(N\,H_4)_2\,O,\,2\,Mo\,O_2,\,2\,C_2\,O_3 + 4\,H_2\,O$ aus 1 Mol. saurem Ammoniumoxalat und 1 Mol. einer Schmelze von Natriumdimolybdat in grossen Prismen gewonnen. Auch die sauren Oxalate geben mit Molybdänsäure wohlcharakterisirte Verbindungen; so wurden die Salze $(N\,H_4)_2\,O,\,2\,Mo\,O_3,\,2\,C_2\,O_3 + 3\,H_2\,O$ und $K_2\,O,\,2\,Mo\,O_3,\,2\,C_2\,O_3 + 3\,H_2\,O$ in prismatischen Krystallen erhalten. Da sie Vanadinsäure nicht reduciren, kommt ihnen die Constitution $ROOC\,.\,COO\,.\,Mo\,O_2\,.\,OH + H_2O$ zu. Während Vanadinsäure durch Oxalsäure oder saure Oxalate sofort reducirt wird, löst sie sich, als Hydrat oder nach vorsichtiger Röstung als Anhydrid angewandt, in den Lösungen neutraler Oxalate mit tiefgelber Farbe. Aus diesen krystallisiren neben sauren Vanadaten, gelbe lange Prismen der Oxalovanadate, von denen die Salze $3\,(N\,H_4)_2\,O,\,V_2\,O_5,\,4\,C_2\,O_3 + 4\,H_2\,O$, $3\,K_2\,O,\,V_2\,O_5,\,4\,C_2\,O_3 + 6\,H_2\,O$ und $3\,Na_2\,O,\,V_2\,O_5,\,4\,C_2\,O_3 + 6\,H_2O$ dargestellt wurden. Dieselben werden als Condensationsproducte von der Constitution $(RO)_2\,V_2\,O_2\,.\,(O\,O\,C\,.\,C\,O\,O\,R)_4 + x\,H_2\,O$ aufgefasst. In allen vorbeschriebenen Verbindungen spielt die anorganische Säure ganz oder nach theilweiser Sättigung mit Alkali die Rolle einer Basis. Daher geben mit den besprochenen anorganischen Säuren nur starke organische Säuren ähnliche Reactionen wie Oxalsäure; in dieser Richtung treten besonders die α-Oxysäuren hervor. Foerster.

Ueber die Einwirkung von Ammoniakgas auf Molybdänylchlorid, von E. F. Smith und V. Lenher (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 374—380). Molybdänylchlorid, MoO_2Cl_2, reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig mit trockenem Ammoniakgas. Es entsteht, indem Salmiak- und Wasserdämpfe entweichen, ein schwarzes

Product, welches metallisches Molybdän enthält; zur Entfernung des Salmiaks bedarf es dabei beträchtlicher Erwärmung. Steigert man dieselbe bis zur Rothgluth, so ändert sich damit der Charakter des Reactionsproductes nicht wesentlich. Dasselbe enthielt ausser Wolfram stets Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, doch war die Zusammensetzung der erhaltenen Präparate keineswegs die des erwarteten Molybdänylamids.

Foerster

Einwirkung von Ammoniakgas auf Wolframylchlorid, von E. F. Smith und Owen L. Shinn (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 381 bis 383). Wolframylchlorid, WO_2Cl_2, wird zum Unterschiede von Molybdänylchlorid (vergl. das vorhergehende Referat) durch trocknes Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, sondern erst beim Erwärmen. Das dabei entstehende Reactionsproduct hat die gleiche Natur, wie die aus Molybdänylchlorid erhaltenen Präparate; es ist von schwarzer Farbe und enthält metallisches Wolfram.

Foerster.

Die Sublimationsproducte des Arsens, von J. W. Retgers (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 403—439). Nach eingehender kritischer Besprechung der bisherigen Angaben über die verschiedenen Modificationen des Arsens kommt der Verf. zu dem Schluss, dass wir eine sichere Kenntniss über das silberweisse, hexagonale Arsen, nicht aber über ein amorphes Arsen besitzen; das bisher vielfach für amorph gehaltene Arsen, welches bei dessen Sublimation am weitesten ab von der Erhitzungsstelle als schwarzer Spiegel sich ansetzt, ist nach den Beobachtungen des Verf. krystallinisch, vielleicht regulär. Dasselbe ist selbst in feinster Vertheilung rein schwarz und undurchsichtig und unterscheidet sich dadurch von derjenigen Modification des Arsens, welche sich bei Zersetzung von Arsenwasserstoff im Marsh'schen Apparat als Arsenspiegel absetzt, und welche die Arsenflecken bildet. Diese Niederschläge sind in dünnen Schichten braun und durchsichtig und sind ferner dadurch vor dem schwarzen Arsen ausgezeichnet, dass sie in Jodmethylen, Xylol und concentrirter Kalilauge in der Hitze löslich sind, während dieses darin unlöslich ist; ausserdem erfolgt die Reduction von Silberlösungen erheblich langsamer durch das schwarze Arsen als durch die Substanz der Arsenflecken. Hinsichtlich der Natur der letzteren ist der Verf. zu der Ansicht gelangt, dass sie gar kein reines Arsen sind, sondern fester Arsenwasserstoff, AsH, welcher sich alsdann aus dem gasförmigen Arsenwasserstoff nach der Gleichung $AsH_3 = AsH + H_2$ bilden würde. Dieser Anschauung gegenüber muss jedoch bemerkt werden, dass sie wohl im Widerspruch steht zu der Thatsache, welche van't Hoff auch bei 310° messend verfolgt hat, dass nämlich beim Zerfall von Arsenwasserstoff eine Druckvermehrung eintritt, wie sie die Zersetzungsgleichung $AsH_3 = As + H_3$ verlangt (vergl. Nernst, *Theoretische Chemie*, S. 446).

Was die Existenz weiterer Modificationen des Arsens anbelangt, so konnte Verf. das gelbe Arsen von Bettendorff nicht erhalten; sicher bekannt sind nach ihm nur die beiden eingangs erwähnten krystallinischen Modificationen des Arsens, zu welchen vielleicht noch eine dritte, wahrscheinlich monokline Modification hinzukommt, in welcher sich das Arsen als Arsenolamprit gelegentlich in der Natur vorfindet.

Foerster.

Zur Bestimmung der Atomgewichte von Nickel und Kobalt, von Cl. Winkler (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 462—464). Der Verf. hat seine vor Kurzem ausgeführte Atomgewichtsbestimmung des Kobalts (*diese Berichte* 26, Ref. 477) dadurch controlirt, dass er das elektrolytisch abgeschiedene Kobalt sich mit ganz neutralem, schwefelsaurem Silber umsetzen liess und das abgeschiedene Silber wog. Dasselbe erwies sich bis auf Spuren frei von Kobalt, so dass diese Bestimmung durchaus einwandfrei ist; sie hat das früher erhaltene Resultat vollkommen bestätigt.

Foerster.

Zur Geschichte der complexen Säuren werden von F. Kehrmann (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 465—466) einige polemische Bemerkungen gegen Friedheim gemacht.

Foerster.

Ueber die Herstellung von Chlor und Natronhydrat auf elektrolytischem Wege, von C. Häussermann (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 392—394). Der Verf. bespricht die in jüngster Zeit in Bezug auf die technische Ausführung der Elektrolyse von Kochsalz gemachten Vorschläge und stützt sich dabei besonders auf eine Arbeit von Cross und Bevan (*diese Berichte* 26, Ref. 570; *Journ. Soc. Chem. Ind.* 1892, 963). Als Material für haltbare Zellwandungen wird, wie er glaubt, die neuerdings von Pukall (*diese Berichte* 26, 1159) beschriebene hart gebrannte Thonmasse von hervorragender Wichtigkeit werden. Aus Allem geht hervor, dass das Problem der elektrolytischen Gewinnung von Natronhydrat und Chlor aus Kochsalz im Grossen und Ganzen als gelöst bezeichnet werden kann; zuerst ist dasselbe in grossem Maassstab von der chemischen Fabrik Griesheim angewandt worden.

Foerster.

Die Siedepunkte von Salzlösungen, von H. D. Richmond (*Analyst* 18 (1893), 142). Der Verf. hat die Siedepunkte einer Anzahl von Kochsalzlösungen bestimmt, deren Concentration von 7.6 pCt. NaCl bis zur Sättigung anstieg. Mit grossem Befremden liest man, dass der Verf. glaubt, eine directe Beziehung zwischen dem Siedepunkt und dem molecularen Gehalt der untersuchten Lösungen entdeckt zu haben und verspricht, falls es seine Zeit erlaubt, auch bei anderen Salzlösungen auf eine etwa vorhandene ähnliche Gesetzmässigkeit fahnden zu wollen.

Foerster.

Ueber die Eigenschaften von Wasserstoffsuperoxydlösungen, von H. P. Talbot und H. R. Moody (*Technology Quarterly*, Vol. V

(1892), 123—135). Die Wasserstoffsuperoxydlösung des Handels, welche Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Baryum, Calcium, Aluminium und Magnesium in oft nicht unbeträchtlicher Menge enthalten kann, reinigt man vortheilhaft dadurch, dass man sie zunächst mit 10procent. Alkohol und alsdann mit Baryumhydrat bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt. Man filtrirt rasch, fällt das überschüssige Baryum durch Schwefelsäure und filtrirt aufs Neue; nunmehr sind nur noch sehr wenige feuerbeständige Verunreinigungen im Wasserstoffsuperoxyd vorhanden. Zweckmässig concentrirt man diese Lösung durch Destillation unter einem auf 30 bis 40 mm verminderten Druck; man gelangt so, wie auch schon Hanriot gefunden hat, zu ziemlich concentrirten Lösungen, welche auch, wenn sie einen Zusatz mehrerer Procente Säure enthalten, ziemlich haltbar sind. So verlor eine Lösung, welche das 180fache ihres Volumens an disponiblem Sauerstoff enthielt, bei 0° und bei Gegenwart von 3.7 pCt. H_2SO_4 in 37 Tagen 25.6 pCt. ihres Wasserstoffsuperoxyds. Dasselbe geht bei der Destillation auch zum kleinen Theil in das Destillat mit über, hierin hat man, falls in der ursprünglichen Lösung kein Kieselfluorwasserstoff war, eine Methode, um zu einer sehr reinen, freilich stark verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung zu gelangen.

Foerster

Zur Theorie der Lösungen, von B. Pawlewski (*Anz. der Akad. d. Wissensch. in Krakau* 1893, 180—182). Aus der Theorie der Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen lässt sich ableiten, dass zwei Körper, welche chemisch auf einander nicht wirken, ein Gemisch geben, welches niedriger schmilzt als jeder der Bestandtheile. Wenn der Schmelzpunkt eines solchen Gemisches unter der gewöhnlichen Temperatur liegt, so werden, wenn die beiden Theile des Gemisches vorher bei dieser Temperatur fest waren, sie bei ihrer Berührung sich verflüssigen. Solche Gemische sind Campher (Menthol oder Benzophenon) und Chloralhydrat, Campher (Menthol oder Benzophenon) und Chloressigsäure, Menthol und Borneol, Borneol (Benzophenon) und Thymol, Benzophenon und *p*-Toluidin, Borneol und Chloressigsäure, Diphenylmethan und Naphtalin.

Foerster.

Ueber eine lösliche, colloidale Modification des Baryumsulfats, von G. Buchner (*Chem.-Ztg.* **17**, 878). Als Verf. eine 40procent. Baryumacetatlösung und eine 60procent. Aluminiumsulfatlösung in solcher Menge zusammenbrachte, dass zwischen ihnen eine glatte Umsetzung eintreten konnte, erhielt er den Niederschlag von Baryumsulfat nicht, sondern es entstand eine kleisterartige, durchsichtige Flüssigkeit, welche erst auf Wasserzusatz Baryumsulfat abschied. Brachte man die ursprüngliche, dickliche Flüssigkeit auf ein Filter, so konnte im Filtrat durch Wasserzusatz schwefelsaurer Baryt gefällt werden; der Rückstand auf dem Filter wurde nach einigem

Stehen milchweiss. Verf. schliesst aus seinen Beobachtungen, dass in der anfänglichen Flüssigkeit eine colloïdale Modification von Baryumsulfat vorgelegen hat. Foerster.

Zur Fabrication von Sauerstoff aus Calciumplumbat, von G. Kassner (*Chem.-Ztg.* **17**, 1242). Die Darstellung von Sauerstoff aus bleisaurem Kalk (*diese Berichte* **28**, Ref. 192) kann entweder dadurch geschehen, dass man die Verbindung durch starke Hitze zersetzt, oder dadurch, dass man den bleisauren Kalk bei Gegenwart von wenig Feuchtigkeit unter 100° zunächst mit Kohlensäure sättigt und alsdann aus dem dadurch entstehenden Gemisch von Bleisuperoxyd und kohlensaurem Kalk bei Rothgluth im Strom von Wasserdampf Sauerstoff in Freiheit setzt. Hierzu ist keine so hohe Hitze erforderlich, wie im ersten Fall, und man kann bei mässiger Steigerung der Temperatur noch Kohlensäure als Nebenproduct gewinnen. In beiden Fällen dienen die aus Bleioxyd und Kalk bestehenden Rückstände zur Regeneration des bleisauren Kalks, welche durch Einblasen von Luft leicht bewerkstelligt wird. Foerster.

Ueber einige Doppelsalze von Bleitetrachlorid, von H. L. Wells (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 335—340; *Amer. Journ. of Science* 46, 180—186). Unabhängig von anderen, denselben Gegenstand gleichzeitig bearbeitenden Forschern (Classen und Zahorsky, *diese Berichte* 26, Ref. 478; Friedrich, *ebenda* 26, 1434) ist der Verf. dazu gelangt, einige Doppelsalze des Bleitetrachlorids darzustellen, ohne jedoch dieses selbst zu gewinnen. Es werden die Salze $(NH_4)_2PbCl_6$, K_2PbCl_6, Rb_2PbCl_6 und Cs_2PbCl_6 beschrieben; dieselben krystallisiren wasserfrei in gelben Octaëdern, gehören also nach Zusammensetzung und Eigenschaften in die Reihe des Kaliumplatinchlorids und der Doppelfluoride vom Typus $\overset{I}{R_2}\overset{IV}{R}Fl_6$. Zu ihrer Darstellung wurde sehr einfach verfahren, indem Chlor in eine wässrige oder salzsaure Lösung von Bleichlorid und dem betreffenden Alkalichlorid eingeleitet wurde, wobei es nur für die Gewinnung des Ammonium- und des Kaliumsalzes nöthig war, bei 0° zu arbeiten. Die Abscheidung der Salze aus ihrer Lösung erfolgte auf Grund der Thatsache, dass durch Anwesenheit von überschüssigem Alkalichlorid oder Salzsäure oder Bleichlorid in der Lösung ihre Löslichkeit (das Kaliumsalz macht eine Ausnahme) stark vermindert wird; das Cäsiumsalz ist unter diesen Umständen fast unlöslich. Durch Wasser, wie durch überschüssige, kochende Salzsäure werden alle vier genannten Salze zersetzt, das Cäsiumsalz am schwersten. An der Luft sind sie durchaus beständig, beim Erhitzen auf weit über 100° verlieren sie Chlor und werden weiss. Foerster.

Ueber einige eigenthümliche Halogenverbindungen von Kalium und Blei, von H. L. Wells (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 346

bis 351; *Amer. Journ. of Science* 46, 190—195). Lässt man eine Lösung von wechselnden Mengen von Jodblei und Jod in überschüssiger gesättigter Jodkaliumlösung bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten, so erscheinen neben Jodkaliumkrystallen glänzende, schwarze, tetragonale Prismen eines luftbeständigen, aber durch Wasser oder Alkohol leicht zersetzlichen Salzes, dessen Zusammensetzung wahrscheinlich der Formel $K_3Pb_2J_8 . 4H_2O$ entspricht; es konnte noch nicht frei von beigemengtem Jodkalium erhalten werden. In grösserer Reinheit gelingt es, das entsprechende Bromid $K_3Pb_2Br_8 . 4H_2O$ darzustellen, welches nicht mehr luftbeständig ist und nur in einer Atmosphäre von Bromdampf haltbar ist; dasselbe bildet braune Prismen und ist mit dem Jodid isomorph. Beide Salze krystallisiren zusammen und bilden auffallender Weise gelegentlich hellrothe Mischkrystalle. Da in diesen stets bei wechselndem Verhältniss von Bromid und Jodid die Atomzahlen von K : Pb : (BrJ) sich wie 3 : 2 : 8 verhalten, so ergiebt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass Bromid und Jodid entsprechende Zusammensetzung haben. Beide Salze haben unter den bisher bekannten Doppelhalogeniden kein Analogon.

Foerster.

Beiträge zur Charakterisirung des Portlandcementes, von R. und W. Fresenius (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 433—445). In der vorliegenden Arbeit, deren Einzelheiten eine Wiedergabe in kurzem Auszuge nicht gestatten, werden an der Hand zahlreicher Bestimmungen an richtig hergestellten Cementen diejenigen Grenzwerthe des specifischen Gewichts im geglühten und ungeglühten Zustande, des Glühverlustes, der Alkaliabgabe an Wasser, der reducirenden Wirkung auf Permanganat und des Magnesiagehaltes festgestellt, welche von einem als normal zu bezeichnenden Portlandcement nicht überschritten werden dürfen.

Foerster.

Zur Kenntniss des Färbevorganges, von G. Spohn (*Dinglers Polyt. Journ.* 287, 210—212.) Die Theorie der Färberei beschreibt die Aufnahme des Farbstoffes von der Faser entweder als einen mechanischen Vorgang, als Ablagerung des Farbstoffes in oder auf der Faser ohne chemische Veränderung der beiden (auch Witts Lösungstheorie bedeutet nichts anderes), oder als chemische Verbindung der Fasersubstanz mit der färbenden. Verf. hat einige Fälle der Baumwollefärberei untersucht. Erzeugt man Bleichromat auf der Faser, so zeigt das Mikroskop die Bleichromatkrystalle rein mechanisch auf der Faser befestigt; denn selbst die stärkste Vergrösserung lässt keine Veränderung der an der Faser liegenden Krystallflächen (etwa nach Art des Abschmelzungsprocesses oder in Bezug auf Farbe) beobachten. Grösse und Form der Krystalle war dieselbe, gleichgiltig, ob sie mit der Faser in Verbindung waren oder nicht. Auch Asbest lässt sich auf gleiche Weise färben, doch haften auf ihm

nur kleinere Krystalle, während die grossen zwischen den Fasern lose eingestreut erscheinen. Für die chemische Theorie werden vorzugsweise jene Fälle herangezogen, bei welchen die Färbung homogen erscheint, weil die einzelnen Farbstoffpartikelchen optisch nicht unterschieden werden können. Alizarin wird bekanntlich von ungebeizter Baumwolle nicht aufgenommen; mit Thonerde gebeizte Baumwolle wird schön roth gefärbt, während gefälltes Alizarin gelbbraun ist. Trotzdem muss auch diese Färbung als rein mechanische betrachtet werden, weil reine Thonerde mit Alizarin dieselbe rothe Farbe annimmt, wie mit Thonerde gebeizte Baumwolle und weil mit Thonerde imprägnirter Asbest durch Alizarin ebenso roth gefärbt wird. Das Alizarin wirkt lediglich auf die in der Faser aufgespeicherte Beize und die Faser ist nur der Farbstoffträger, welcher mit dem durch die Einwirkung des Alizarins auf die Beize erzeugten, farbigen Niederschlage mechanisch verbunden ist. Es finden chemische Processe zwischen Beize und Farbstoff in der Faser statt, die Substanz der Faser jedoch betheiligt sich an denselben nicht. Schertel.

Einwirkung der Wärme auf das Zinkpermanganat, von T. Klobb (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 105—109). Zinkpermanganat, im Vacuum neben Phosphorsäureanhydrid zur Krystallisation gebracht, bildet violetschwarze, lange Nadeln, welche 6 Mol. Krystallwasser enthalten, von welchen 5 Mol. bei 100° unter theilweiser Zersetzung des Salzes entweichen. Wenig über 100° beginnt das Salz Sauerstoff zu entwickeln, bei 130—140° ist diese Entbindung sehr lebhaft. Wird das Salz rasch erhitzt, so stösst es rothe Dämpfe von Mangantrioxyd aus. Um dieses aufzufangen wurde das Zinksalz mit geschmolzener und gepulverter Borsäure vermischt und in Portionen von 1—2 g in horizontalen Röhren erhitzt. Mit Hülfe einer Pumpe wurden die Dämpfe durch concentrirte, mit etwas Oleum versetzter Schwefelsäure gesaugt, welche die Wasserdämpfe, aber nur Spuren der Manganverbindung aufnimmt und zuletzt das Mangantrioxyd in mit Porcellanstücken gefüllten Glasröhren aufgesammelt. Es bildet eine kermesrothe Masse, welche im zugeschmolzenen Rohre beliebig lange sich hält. In dem rothen Dampfe scheint das Trioxyd nicht als Gas, sondern als feinster Staub enthalten zu sein. Die mit ungenügenden Mengen ausgeführte Analyse ergab Uebereinstimmung mit dem von Franke beschriebenen Oxyde (*diese Berichte* 20, Ref. 537). Das von demselben beobachtete Mangantetroxyd konnte ebensowenig wie von Thorpe und Hambly (*diese Berichte* 21, Ref. 344) aufgefunden werden. Schertel.

Ueber die Tetrachromate von Kalium und Ammonium, von G. Wyrouboff (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 156). Verf. weist darauf hin, dass das von G. C. Schmidt (*diese Berichte* 25, 2917) beschriebene

tetrachromsaure Kalium von ihm bereits im Jahre 1881 (*diese Berichte* 14, 672) mit Angabe der Krystallform beschrieben worden sei. Schertel.

Ueber das dem Atakamite entsprechende Kupferoxybromid, von J. Dupont und H. Jansen (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 193). Erhitzt man eine verdünnte, wässrige Lösung von Kupferbromid im geschlossenen Rohre auf 225°, so erhält man kleine Mengen grüner, ziemlich grosser Krystalle von Kupferoxybromid $Cu_4Br_2O_4H_6$. Dieselben bilden rhombische Tafeln vom spec. Gew. 4.39. Aus Kupferchloridlösungen erhält man auf gleiche Weise Atakamitkryställchen. Das Oxybromid verliert bis 200° zwei Drittel seines Wassergehaltes, steigert man die Temperatur, so beobachtet man erst bei 250° weiteres Entweichen von Wasser. Die Verf. stellen deshalb die Constitutionsformel $Br.Cu.O.Cu.OH + H_2O$ auf in Uebereinstimmung mit der Beobachtung Berthelots, dass dem thermischen Verhalten nach ein Theil des Wassergehaltes nicht einfaches Krystallwasser sein könne. Schertel.

Ueber die natürlichen Manganoxyde (2. Abhandlung), Pollanite und Pyrolusite, von A. Gorgeu (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 496 bis 502; vergl. *diese Berichte* 28, 322). Genaue Analysen des Pollanit von Platten und der Pyrolusite von Platten, Giessen, Horhausen, Ilmenau, Volo und Adrianopel werden gegeben. Das in denselben enthaltene Oxyd des Mangans ist constant von der Zusammensetzung MnO_2. Alle untersuchten natürlichen Hyperoxyde enthalten geringe Mengen Phosphorsäure (0.05—0.45 pCt.), welche durch verdünnte Schwefelsäure oder kochende Salpetersäure nicht ausgezogen werden kann und daher vermuthlich mit der manganigen Säure verbunden ist. Schertel.

Ueber ein krystallisirtes basisches Kupferseleniat und eine entsprechende Kobaltverbindung, von Bogdan (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 384—386). Erhitzt man eine Lösung von neutralem Kupferseleniat im geschlossenen Rohre auf 240—250°, so bilden sich smaragdgrüne, durchsichtige prismatische Kryställchen des Salzes $3CuO.2SeO_3, 3H_2O$. Dieselben verlieren ihr Wasser bei 250° und zersetzen sich gleichzeitig, indem Selen frei wird. Nach gleichem Verfahren wurde ein basisches Kobaltsalz $4CoO, 3SeO_3, H_2O$ in kleinen rothen, spiessigen Krystallen dargestellt. Schertel.

Ueber ein Oxyjodid des Calciums, von Tassilly (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 629). Man erhitze eine Lösung von 20 g Jodcalcium in 40 g Wasser, gebe nach und nach 1 g Aetzkalk hinzu, erhitze noch einige Augenblicke und lasse dann erkalten. Man erhält lange Nadeln der Verbindung $CaJ_2.3CaO.16H_2O$. Schertel.

Ueber das scheinbare Diffusionsvermögen gewisser Gase durch Kautschukmembranen, von A. Reychler (*Bull. soc. chim.*

[3] 9, 404—409). Kautschuk verhält sich gegen Schwefeldioxyd wie Campher. Eine dünne, 0.3 mm starke Kautschukplatte hat in etwa 80 Minuten aus einer Atmosphäre von reiner schwefliger Säure 7.3 pCt. seines Gewichtes d. i. das Vierundzwanzigfache seines Volumens aufgenommen. Verf. füllte ein 5 mm weites, etwa 75 cm langes, an einem Ende mit einer dünnen Kautschukplatte verschlossenes Glasrohr mit Quecksilber, stellte es mit dem offenen Ende in einen Quecksilbertrog und liess reine schweflige Säure eintreten, so dass das innere Quecksilberniveau mit dem äusseren gleich stand. Nach etwa 4 Stunden war das Quecksilber in der Röhre 624 mm hoch gestiegen. Kohlensäure wandert weit langsamer durch eine Kautschukmembran. Die Erklärung dieser Erscheinung ist bereits gegeben. Vergl. Fehlings Handwörterbuch über Diffusion. Schertel.

Ueber den Einfluss einiger organischer Lösungsmittel auf das Rotationsvermögen, von Freundler (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 409—413). Bei einer Untersuchung des Rotationsvermögens der Weinsäureester vom Typus $\begin{matrix} RO_2C.CHOCOR' \\ RO_2C.CHOCOR' \end{matrix}$, worin R und R' die Radicale Methyl, Aethyl u. s. w. darstellen, wurden die Messungen sowohl mit den flüssigen oder im Zustande der Ueberschmelzung befindlichen Aethern, als auch mit den Lösungen derselben in Aceton, absolutem und 94 procent. Alkohol, Benzol, Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid ausgeführt. Dabei ergab sich, dass die sauerstofffreien unter den genannten Lösungsmitteln den algebraischen Werth des Rotationsvermögens beträchtlich herabdrücken, während die sauerstoffhaltigen einen nahezu gleichen oder nur wenig schwächeren Werth geben. So ergab Diacetylweinsäureäthylester (überschmolzen) als normale Rotation $[\alpha]_D = +5^0$; die etwa 5 procent. Lösung desselben in

Aceton	abs. Alkohol	94 proc. Alkohol	Chloroform	Benzol	Kohlenstofftetrachlorid
$+0^0 4'$	$+0^0 20'$	$+1^0 20'$	$-10^0 19'$	$-10^0 53'$	$-7^0 49'$

Ganz entsprechend verhielten sich die vier anderen untersuchten Verbindungen. Mit steigender Temperatur wächst der algebraische Werth des Rotationsvermögens besonders in der Chloroformlösung (bei 20^0 $[\alpha]_D = -10^0 9'$, bei $24^0 = -8^0 37'$ für die oben genannten Ester), vielleicht in Folge der Dissociation molecularer Verbindungen. Das Rotationsvermögen der Lösungen in Aceton nimmt mit wachsender Concentration langsam ab, der algebraische Werth der Rotation der Lösungen in Chloroform wächst mit der Zunahme der Concentration. Schertel

Schmelzen der Titaneisenerze im Hochofen, von Knörtzer (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 456—465). Es wird berichtet über Versuche von Rossi, Titaneisenerze ohne Beimischung anderer Eisenerze mit

solchen Zuschlägen zu verschmelzen, dass die Titansäure bei möglichst niederer Temperatur verschlackt wird. Man erhielt aus einer Beschickung von 50 Erz, 21 Kalk und 50 Koke gut fliessende Schlacken mit 14—22 pCt. SiO_2 und 35—40 pCt. TiO_2, 15 pCt. Al_2O_3, Kalk und Magnesia als Rest. Das erschmolzene Roheisen enthielt 2.90 pCt. gebundenen Kohlenstoff und 0.07 pCt. Titanium. Schertel.

Raffinage des Rohwismuths, von Knörtzer (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 465—468). Bei Matthey in London wird die Raffination des Wismuths nur auf trocknem Wege ausgeführt. Die Edelmetalle, hauptsächlich Gold, werden dem Wismuth wie dem Blei durch Zink entzogen. Der Zinkschaum, welcher alles Gold und Kupfer enthält, wird mit Salpetersäure gelöst, so dass ausser dem Golde noch etwas Wismuth als Oxyd im Rückstande bleibt. Beim Schmelzen desselben mit etwas Borax scheidet sich das Gold rein ab. Zur Abscheidung des Bleies benützt man den Umstand, dass Legirungen von Blei und Wismuth später erstarren, als reines Wismuth. Durch eine Reihe von Krystallisationen gelingt es, das Blei vollständig zu entfernen. Einen Kupfergehalt entzieht man dem Wismuth, indem man es mit Schwefelnatrium auf eine den Schmelzpunkt des Metalles wenig übersteigende Temperatur erhitzt. Arsenik wird durch Schmelzen des Wismuths in einem offenen Kessel weggeraucht. Man lässt die Temperatur gegen Ende bis 500° steigen. Auf antimonhaltigem Wismuth bildet sich, wenn es zur dunklen Rothglut erhitzt wird, eine ölige Haut, reich an Antimonoxyd. Von Zeit zu Zeit rührt man mit einem nassen Holze um und entfernt die gebildeten Krusten. Es gelingt, das Antimon vollständig zu entfernen. Schertel.

Verwendung des Sauerstoffes in der Glasfabrication, von A. M. Villon (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 632). In England soll in die zähflüssige Masse ein Strom von reinem Sauerstoff von etwa 2 Atm. Pressung eingeleitet und dadurch eine raschere Verbindung der Bestandtheile des Gemenges und ein besserer Fluss erzielt werden. (Mit jedem indifferenten Gase würde wohl das Gleiche erreicht werden. D. Ref.) Schertel.

Ueber die Entschweflung von Gusseisen, Stabeisen und Stahl, von Knörtzer (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 633—649). Es wird berichtet über die Versuche, welche Stead über Saniters Verfahren angestellt hat und über die Controverse zwischen Stead und Hilgenstock. Schertel.

Ueber die Uebersättigung von Lösungen des Sauerstoffes in Wasser, von C. A. Seyler (*Chem. News* 67, 87). Werden Wasserproben in nahezu gefüllten Flaschen versendet, so verursacht die Steigerung der Temperatur um etwa 10° keine Verminderung des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff. Die Gaslösung befindet sich im

Zustande der Uebersättigung und giebt den Ueberschuss an Sauerstoff erst ab, wenn sie in halbvollem Gefässe heftig geschüttelt wird. Analytische Belege werden mitgetheilt. Schertel.

Neues Verfahren der Darstellung von Natrium- und Kaliumferrocyanid, von H. N. Warren (*Chem. News* 68, 100). Schwefelcyankalium oder -Natrium werden mit Zinkeisen (eine durch Einwirkung von Eisenchlorür auf Zink entstehende spröde Legirung mit 15—20 pCt. Eisen) zur Rothglut erhitzt. Es bildet sich Schwefelzink und das Ferrocyanid. Schertel.

Ueber Eisennitrid, von G. T. Fowler (*Chem. News* 68, 152). Die Arbeit führte zur Bestätigung der Versuche von Stahlschmidt (*Pogg. Ann.* 125, 37). Schertel.

Ueber das Vorkommen von Cyanstickstofftitan in Ferromangan, von F. W. Hogg (*Chem. News* 68, 163). Aus dem kohlenstoffhaltigen Rückstande, welcher bei der Zersetzung des Ferromangans mit Kupferchlorid oder verdünnter Salpetersäure bleibt, können mikroskopische Kryställchen von Cyanstickstofftitan ausgewaschen werden. Dieselben sind nur $^1/_{10000}$—$^1/_{1000}$ Zoll lang, so dass, wenn im Kubikzoll ihr Gewicht 0.03 g beträgt, ihre Zahl auf mindestens 360000 sich beläuft. Die Krystalle zeigen hohen Metallglanz. Schertel.

Magnetische Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffes, von Prof. Dewar (*Chem. News* 67, 210—211). Das magnetische Moment des flüssigen Sauerstoffes ist = 1000, wenn das des Eisens = 1000000 gesetzt wird. Flüssige atmosphärische Luft wird von den Magnetpolen ebenso angezogen wie Sauerstoff; es findet keine Scheidung der Gemengtheile statt. Schertel.

Ueber die Volumzusammensetzung des Wassers, von A. Scott (*Chem. News* 67, 243). Aus dem Volumverhältniss, in welchem Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser verbinden, ist in einer Reihe von 12 Versuchen, in welchen Sauerstoff aus Silberoxyd und Wasserstoff aus Palladiumwasserstoff angewandt wurde, der mittlere Werth 2.00245 ± 0.00007 ermittelt worden. Aus diesem und dem von Lord Rayleigh für das Verhältniss der Dichtigkeiten gefundenen Werthe 15.882 ergiebt sich als Atomgewicht des Sauerstoffes 15.862. Schertel.

Flammenspectra bei hohen Temperaturen, von W. N. Hartley (*Chem. News* 67, 279). Die Elemente und Verbindungen wurden auf einer Kyanitunterlage einer Wasserstoffflamme ausgesetzt, welche mit comprimirtem Sauerstoff verbrannt wurde. Linien- und Bänderspectren wurden erhalten. Alle untersuchten Metalle mit Ausnahme des Platins erwiesen sich flüchtig, ganz besonders Mangan; selbst ein für rein gehaltenes Iridium hatte nach etwa 2 Stunden merklichen Gewichtsverlust erlitten. Schertel.

Die schwarze Modification des Antimontrisulfides, von C. A. Mitchell (*Chem. News* 67, 291). Eine Lösung von Antimonoxyd in Salzsäure (2 Vol. Säure auf 1 Vol. Wasser) wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Darauf wird die Flüssigkeit mit dem suspendirten Niederschlage zum Sieden erhitzt, während ein Strom Kohlensäure eingeleitet wird. Ein Theil des Sulfides wird gelöst, während der andere in die schwarze Modification übergeht. Schertel.

Die Einwirkung von Silicium auf Gold, Silber, Platin und Quecksilber, von H. N. Warren (*Chem. News* 67, 303). Metallisches Platin vereinigt sich in Rothglut mit Silicium (Graphitmodification) momentan zu einem spröden Regulus. Rascher noch findet die Vereinigung von amorphem Silicium mit Platinschwarz unter einer Decke von Fluorsiliciumkalium statt. Wird Gold oder Silber in feiner Vertheilung mit Fluorkieselkalium und metallischem Natrium erhitzt, so erhält man in hohen Temperaturen wohl geschmolzene, spröde Massen. Quecksilber konnte nicht mit Silicium vereinigt werden. Schertel.

Canfieldit, ein neues Germaniummineral und die chemische Zusammensetzung des Argyrodites, von S. L. Penfield (*Americ. Journ. of Science* [3] 46, 107—113). Das Mineral ist dem Verf. von Hrn. F. A. Canfield aus Bolivia gebracht worden ohne nähere Angabe des Fundortes. Vor dem Löthrohr zeigte es das Verhalten des Argyrodites. Den Angaben Th. Richters wird als charakteristisch noch hinzugefügt, dass der Beschlag auf Kohle unter der Lupe ein eigenthümlich glattes Aussehen habe, als ob er auf der Oberfläche geschmolzen wäre, und dass in der Nähe der Probe zahlreiche kleine, theils durchsichtige, theils milchweisse Kügelchen zu sehen sind, gemengt mit winzigen Silberkügelchen. Weitere Versuche bestätigten die Anwesenheit des Germaniums. Das Mineral ist sehr gut krystallisirt (das von Freiberg nur wenig deutlich); und zwar in den Formen des tesseralen Systems. Auf einigen Stufen befanden sich Octaëder von 7 mm axialem Durchmesser. Bei manchen waren die Ecken durch Dodekaëderflächen abgestumpft, andere zeigten Zwillingsbildung auf den Octaëderflächen. Das spec. Gew. wurde = 6.2657 — 6.270 gefunden. Die Analyse des Minerals ergab S = 17.04, Ge = 6.55, Ag = 76.05, Fe, Zn = 0.13, Unlöslich = 0.29. Daraus berechnet sich die Formel $Ag_8GeS_6 = 4Ag_2S . GeS_2$. Mit dieser stimmt auch Winkler's Analyse des Freiberger Minerals überein. Trotz dieser Uebereinstimmung macht Verf. aus dem Mineral eine neue Species, weil das undeutlich krystallisirte von Freiberg als monoklin beschrieben worden ist und weil es das spec. Gew. 6.085 — 6.111 besitzt (nach des Verf. eigener Bestimmung aber 6.162). Zu erwähnen ist noch, dass die beim Erhitzen des Germaniumsulfids im Wasserstoffstrome entstehenden glänzenden Schüppchen von GeS, welche unter dem Mikroskop im durchfallenden Lichte dunkelbraun

erscheinen, stark pleochroisch sind, und die Richtung der stärksten Absorption rechtwinklig zur längsten Axe der Tafeln steht.

Schertel.

Mackintoshit, ein neues Thorium- und Uranummineral, von C. E. Hidden, mit Analysen von W. F. Hildebrand (*Americ. Journ of Science* [3] 46, 98—104). Ein Mineral, welches zu Thorogummit (vgl. *diese Berichte* 23, Ref. 321) in naher genetischer Beziehung steht, wurde auf derselben Lagerstätte (Llano County, Texas) und eingebettet theils in Thorogummit, theils in Cyrtolit aufgefunden. Dasselbe ist schwarz, spaltet nicht nach bestimmten Richtungen, hat die Härte 5.5 und das spec. Gew. 5.438. Es krystallisirt tetragonal. Aus der Analyse lässt sich die Formel $3\,SiO_2$, UO_3, $3\,ThO_2$, $3\,H_2O$ zusammenstellen. Durch Oxydation des Uranoxyduls zu Uranoxyd und Aufnahme von 3 Mol. Wasser geht es in Thorogummit über.

Schertel.

Ueber Amidophosphorsäure, von H. N. Stokes (*Americ. Chem. Journ.* 15, 198—214). Die Schwierigkeit, Amidoorthophosphorsäuren darzustellen, liegt zum Theile in der Unmöglichkeit, die Zersetzung der aus der Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentachlorid und Oxychlorid entstehenden Producte mittels Wasser zu regeln. Deshalb wurden die Aether der Phosphorsäure zum Ausgange gewählt. Diphenylamidophosphat, $PO.NH_2.(OC_6H_5)_2$. 1 Mol. Phosphoroxychlorid und 2 Mol. Phenol werden in einer mit Rückflusskühler verbundenen Flasche zum Sieden erhitzt, bis keine Entbindung von Salzsäure mehr stattfindet. Ohne zuvor das Diphenylphosphorylchlorid aus der Mischung abzuscheiden, verdünnt man mit absolutem Alkohol und giebt unter Abkühlung langsam alkoholisches Ammoniak hinzu bis zur alkalischen Reaction. Das Product wird mit mehreren Volumen Wasser vermischt, wodurch Chlorammonium gelöst und das krystallinische Amidophosphat ausgeschieden wird, gemischt mit öligen Amidophosphaten. Man saugt diese auf dem Trichter ab, wäscht mit Wasser, trocknet auf einer porösen Platte und krystallisirt mehrmals aus Alkohol oder Chloroform. Man erhält ein Drittel der theoretischen Ausbeute. Die Verbindung schmilzt bei 148° und erstarrt als krystallinische Masse. Bei 180° beginnt Entwicklung von Ammoniak, die bei 230° lebhaft wird und von einer Sublimation der unveränderten Substanz begleitet wird. — Phenylamidophosphorsäure, $PO.NH_2.(OC_6H_5).OH$, konnte nicht in freiem Zustande erhalten werden. Wird das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft, so entsteht das saure Ammoniaksalz der Phenylphosphorsäure, welches aus Wasser in langen Prismen, aus Alkohol in perlglänzenden, rhombischen Tafeln krystallisirt, die bei 140—145° mit Zersetzung schmelzen. Silbernitrat erzeugt eine Fällung von flachen,

auseinander strahlenden Prismen des neutralen, wasserfreien Silbersalzes $PO.(OC_6H_5)(OAg)_2$. — Phenylamidophosphorsaures Ammonium, $PO.NH_2.OC_6H_5.ONH_4$, wird durch Verseifung des Diphenyläthers mit wässrigem Ammon erhalten. Das in Wasser schwer lösliche Silbersalz bildet Schüppchen oder lange, schmale Tafeln mit Perlglanz. Das Baryum- und das Bleisalz krystallisiren in Schuppen. — Amidophosphorsäure, $PO.NH_2.(OH)_2$. Alkalien verseifen den Diphenyläther, verwandeln ihn aber nur sehr langsam in Phosphat. Säuert man die abgekühlte Lösung in Kalilauge mit starker Essigsäure an, so fällt Alkohol das saure Kaliumsalz, $PO.NH_2.OK.OH$, in Gestalt sechsstrahliger, wasserfreier Sterne oder in Rhomboëdern. In warmer wässriger Lösung zersetzt es sich rasch. — Das saure Natriumsalz, $PO.NH_2.ONa.OH + \frac{1}{4}H_2O$, fällt als schwarzes, sandiges Pulver, welches bisweilen aus hexagonalen Tafeln oder Prismen ohne Pyramiden, bisweilen aus Doppelpyramiden ohne Prismen besteht. Das neutrale Salz krystallisirt in Büscheln von Nadeln und wird durch Kohlensäure in das saure Salz verwandelt. Das neutrale Salz ist ungemein löslich in Wasser. — Eine grosse Anzahl saurer und neutraler Salze der Amidophosphorsäure wurde dargestellt und untersucht. Dieselben gehen mit Wasser in der Kälte langsam, beim Kochen besonders auf Zusatz einer Säure sehr rasch in Orthophosphate über. Alle sauren Salze werden beim Glühen zu Metaphosphaten, alle neutralen zu Pyrophosphaten. Davon macht nur das neutrale Silbersalz, $PO(NH_2)(OAg)_2$, eine Ausnahme. Dasselbe verliert bei 180° die Hälfte des Stickstoffes als Ammoniak. Der braune Rückstand kann über dem Gebläse geschmolzen werden, wodurch wenig Sauerstoff frei und etwas Silber gebildet wird. Die geglühte Masse bildet ein gelbes, in Ammoniak lösliches Glas, vermuthlich das Silbersalz der Pyrimidophosphorsäure. — Erhitzt man das neutrale Silbersalz über der Lampe, ohne dass es längere Zeit auf 180° erwärmt war, so treten andere Reactionen ein, deren Untersuchung im Gange ist. — Die freie Amidophosphorsäure wird gewonnen, wenn man das Bleisalz in wenig Eiswasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Lösung filtrirt man in das fünffache Volum Alkohol, wodurch die Säure krystallinisch gefällt wird. Sie ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser und besitzt einen süsslichen Geschmack. Sie fällt Silber nur auf Zusatz von Ammoniak. An der Luft verändert sie sich nur sehr langsam, wird teigig und giebt dann mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag. Sie reagirt mit den gebräuchlichen Indicatoren sauer; die sauren Alkalisalze reagiren neutral. Die Uebergänge sind nicht scharf. Schertel.

Die Hydrate des Manganosulfates, von C. E. Linebarger (*Americ. Chem. Journ.* 15, 225–248). Von jedem der verschiedenen

Hydrate des Manganosulfates wurde die Löslichkeit für eine Reihe von Temperaturen bestimmt. Bei den Hexa-, Penta-, Tetra- und Trihydraten beobachtet man eine mit dem fallenden Wassergehalte abnehmende Löslichkeit. Die Löslichkeit des Monohydrates nimmt mit steigender Temperatur ab, über 117° kann nur noch das wasserfreie Salz bestehen, dessen Löslichkeit gleichfalls mit steigender Temperatur fällt, so dass es ungefähr bei 180° unlöslich würde.

Schertel.

Ueber die Existenz von Doppelsalzen in Lösung, von C. E. Linebarger (*Americ. Chem. Journ.* 15, 337—347.) Die Versuche wurden mit organischen Lösungsmitteln und solchen Doppelsalzen angestellt, deren eine Componente in der Flüssigkeit so gut wie unlöslich war. Die Lösungen des löslichen Salzes wurden in constanter Temperatur in Berührung mit dem unlöslichen gebracht. Hatte sich ein Doppelsalz in Lösung gebildet, so mussten die gelösten Mengen in stöchiometrischen Verhältnissen stehen. Quecksilberchlorid und Chlornatrium vereinigen sich in Aceton zu der Verbindung $HgCl_2NaCl$, in Essigäther zu $(HgCl_2)_2NaCl$. Auch das entsprechende Lithiumsalz scheint in Essigäther existenzfähig zu sein, aber nicht das Kaliumquecksilberchlorid. Die Arbeit wird fortgesetzt. Schertel.

Das Moleculargewicht des Wasserstoffhyperoxydes und Benzoylhyperoxydes, von W. R. Orndorff und J. White (*Americ. Chem. Journ.* [2] 44, 347—356). Uebereinstimmend mit Carrara (*diese Berichte* 25, Ref. 901) wurde das Moleculargewicht des Wasserstoffhyperoxydes aus der Erniedrigung des Gefrierpunktes der wässrigen Lösung $= 34\,(H_2O_2)$ gefunden. Das Moleculargewicht des Benzoylhyperoxydes ergab sich aus der Gefrierpunktsdepression ungefähr gleich 242, der Molecularformel $(C_7H_5O)_2O_2$ entsprechend; zu dem gleichen Ergebnisse führte für Benzoylperoxyd die Bestimmung der Siedepunkte seiner Lösungen.

Schertel.

Ueber das Natriumsalz der Ueberchromsäure, von C. Häussermann (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 70—72). Fügt man zu in Wasser vertheiltem Chrombydroxyd bei etwa 10° allmählich Natriumsuperoxyd, so löst sich das Chrombydroxyd unter heftiger Reaction auf und aus der decantirten, braunen Flüssigkeit scheiden sich bei längerem Stehen braunrothe, anscheinend monocline Krystalle von überchromsaurem Natron aus, $Na_6Cr_2O_{15} + 28(?)\,H_2O$. Das Salz ist schwer löslich in kaltem Wasser und wird von heissem zersetzt; es giebt das Krystallwasser über Schwefelsäure und beim Erwärmen ab; bei 170° verpufft es lebhaft. Die Ueberlegungen bezüglich der Structur des Ueberchromsäureanhydrids siehe im Original. Schotten.

Experimentelle Beiträge zur Kenntniss der Vorgänge bei der Verbrennung von Kohle in der Luft, von R. Ernst (*Journ.*

f. prakt. Chem. 48, 31—45). Der Verbrennungsprocess scheint fast allein von der Temperatur abhängig zu sein, während die Dauer der Berührung der Luft mit der Kohle, wie sie durch die Länge der Kohleschicht und durch die Geschwindigkeit des übergeleiteten Luftstroms geregelt werden kann, ohne Belang sein dürfte. Der Anfang der Bildung von Kohlensäure liegt bei ungefähr 400°; bei dieser Temperatur entstehen aber auch schon geringe Mengen Kohlenoxyd. Während die Bildung von Kohlensäure schnell bis zu einem Maximum von 20 pCt. in den Abgasen steigt bei einer Temperatur von 700°, zeigen sich bei dieser Temperatur immer noch nur geringe Mengen von Kohlenoxyd (2.7 pCt.), während der Sauerstoff vollständig verbraucht wird. Oberhalb 700° bildet sich allmählich immer mehr Kohlenoxyd und weniger Kohlensäure, bis bei 995° nur noch Kohlenoxyd (34—35 pCt.) auftritt, neben Stickstoff. Bei 1092° ist die Zusammensetzung des Gases noch dieselbe. Es ist nicht möglich, durch langsames Ueberleiten der Luft oder durch eine lange Kohlenschicht bei verhältnissmässig niedriger Temperatur beträchtliche Mengen Kohlenoxyd zu erhalten und andererseits folgt für die Generatorgasbereitung, dass eine Temperatur von ungefähr 1000° die unerwünschte Bildung von Kohlensäure fast ausschliesst. Dass bei der angegebenen Temperatur von etwa 1000° nicht erst Kohlensäure gebildet und dann zu Kohlenoxyd reducirt wird, lässt sich daraus folgern, dass die Abgase frei von Kohlensäure sind, während beim Ueberleiten von reiner Kohlensäure über Kohle bei 850° 61 pCt., bei 1062° noch 2.1 pCt. Kohlensäure unzersetzt durch das Rohr gehen. Eine rationelle Heizung verlangt mithin, dass nicht die ganze, zur vollkommenen Verbrennung der Kohle nothwendige Luft direct den Kohlen zugeführt werde, sondern zunächst nur soviel, wie zur reichlichen Bildung von Kohlenoxyd erforderlich ist. Die obigen Resultate erklären auch die bekannte Beobachtung, dass glühende Kohlen bei mässiger Hitze, also etwa 700°, ohne Flamme verbrennen, während sie bei grösserer Hitze, also etwa 1000°, eine Flamme zeigen, weil sich dann Kohlenoxyd bildet, welches bei genügendem Luftzutritt zu Kohlensäure verbrennt. — Die Resultate des Verf. stimmen im Wesentlichen mit den von W. Hempel (*Sitzungsber. d Vereins z. Beförderung des Gewerbfleisses* 1891, S. 83) erhaltenen überein. Schotten.

Verfahren zur Darstellung von überschwefelsaurem Ammonium, von K. Elbs (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 185—188). Nach Berthelot (*diese Berichte* 25, Ref. 492) ist es für die vortheilhafte Herstellung überschwefelsaurer Salze durch Elektrolyse angesäuerter Sulfate wesentlich, an der Anode eine hohe Stromdichte zu verwenden, der Kathode aber zur Verminderung des Leitungswiderstandes eine grosse Oberfläche zu geben. Verf. hat das Verfahren derart verbessert, dass durchschnittlich 65 pCt. der dem Stromverbrauch

entsprechenden Menge von überschwefelsaurem Ammonium erhalten werden, wodurch das genannte Salz ein leicht zugängliches Oxydationsmittel wird. Es kann in saurer, alkalischer und neutraler Lösung angewendet werden und gestattet, berechnete Mengen Sauerstoff zur Wirkung zu bringen, da die Umsetzung genau im Sinne der Gleichung $2\,NH_4SO_4 + H_2O = 2\,NH_4HSO_4 + O$ erfolgt. Die Vorschrift zur Darstellung des Salzes s. im Original. Schotten.

Notiz über Bleitetracetat, von A. Hutchinson und W. Pollard (*Journ. chem. Soc.* 1892, 1, 1136—1137). Beim Auflösen von Bleichromat in heissem Eisessig erhielt Verf. Krystalle, deren Zusammensetzung genau der Formel $Pb(C_2H_3O_2)_4$ entsprach. Die Krystalle beginnen bei 175° zu schmelzen und zersetzen sich bei wenig höherer Temperatur. Das Tetracetat löst sich in concentrirter Salzsäure unter Bildung von Tetrachlorid. Versuche zur Herstellung anderer übersaurer Bleisalze sind noch im Gange. Bei der Behandlung von Bleichromat mit Propionsäure entsteht, wie es scheint, das dem Tetracetat homologe Tetrapropionat. Schotten.

Wärmeerscheinungen beim Vermischen von Aminen mit Säuren, von D. Konowalow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1], 211—223). Zur Bestimmung der Wärmemenge, die sich beim Vermischen von Aminen (Anilin und Dimethylanilin) mit Säuren (Essig-, Butter- und Propionsäure) in wechselndem Mengenverhältniss entwickelt, benutzte Verf. einen Apparat aus zwei dünnwandigen Glascylindern von je 60 ccm Inhalt, welche am Boden durch ein dünnes aufsteigendes Rohr communicirten und in welche die zu vermischenden Flüssigkeiten gegossen wurden. Die Vermischung der letztern wurde, nach Einbringung des Apparats in das Wasser des Kalorimeters, durch Einpumpen von Luft (durch Senken einer Glocke in Quecksilber) in einen der Cylinder bewirkt, wobei infolge des Passirens der Mischung (etwa 45 g) durch das dünne Verbindungsrohr eine rasche Abgabe der sich entwickelnden Wärme an das Kalorimeterwasser (500 g) stattfand. Die Temperaturerhöhung betrug gewöhnlich 0.3—1°. Um dann aus den bei Zimmertemperatur ausgeführten Versuchen die Abhängigkeit von der Temperatur festzustellen, wurde die specifische Wärme der entstehenden Lösungen zwischen 0—20° und 20—40° bestimmt und hieraus die Vermischungswärme bei 0°, 20° und 40° berechnet. Die erhaltenen Resultate sind in Tabellen zusammengestellt und durch Curven veranschaulicht. Die Curven, welche die Abhängigkeit der sich beim Vermischen der genannten Paare Flüssigkeiten entwickelnden Wärme von der Zusammensetzung der Lösung zum Ausdruck bringen, zeigen alle ein mehr oder weniger scharf hervortretendes Maximum, das aber in keinem Falle dem Verhältniss von einem Molekül Amin zu einem Molekül Säure entspricht, sondern immer einen grösseren Gehalt an Säure zeigt. Für die Lösungen von

Anilin mit Essigsäure bei 20° z. B. liegt das Maximum bei 34 pCt. Anilin, was ziemlich genau der Formel A + 3 K entspricht, wenn A das Amin und K die Säure bezeichnet. Für Anilin und Buttersäure entspricht die Formel A + 2 K dem Maximum und für Anilin und Propionsäure hat man zwei sich beiden angeführten Formeln nähernde Maxima. Auch beim Dimethylanilin mit Essigsäure entsprechen beide Krümmungen der Curve den einfachen Molecularformeln A + 6 K und A + 3 K. Für alle Paare wird die Vermischungswärme mit dem Ansteigen der Temperatur geringer. Am grössten ist diese Abnahme bei den Lösungen von Anilin mit Essigsäure, wo der Wärmeeffect des Vermischens bei 40° um 46 pCt. geringer ist, als der bei 0°. Die Curven werden flacher, und an Stelle der schwächer werdenden Biegung erscheint eine andere; beim Anilin mit Propionsäure z. B. entspricht bei 40° das Maximum der Formel A + 3 K und nicht A + 2 K wie bei 0°. Die Verschiebung des Maximums mit der Temperaturzunahme geht immer in ein und derselben Richtung vor sich: die Asymmetrie der Curven wird dabei grösser. Denselben Einfluss wie die Temperaturzunahme hat auch der Unterschied in den Grössen des Gewichts und des Volums der die Lösungen bildenden Moleküle.

Die specifische Wärme der Lösungen (der Amine und Säuren) ist in allen Fällen grösser als die Summe der specifischen Wärme der Bestandtheile. Die entsprechenden Curven zeigen Maxima, die mit denen des Wärmeeffects zusammenfallen. In Bezug auf die Verdünnung der Lösungen ist hervorzuheben, dass mit Zunahme der Säuremenge auch die sich entwickelnde Wärme stetig grösser wird. Nimmt dagegen bei constant bleibender Säuremenge die Menge des Amins zu, so steigt der Wärmeeffect nur bis zu einer bestimmten Grenze, um dann wieder zu sinken. Bei den Lösungen des Anilins mit Essig-, Propion- und Buttersäure wird diese Grenze erreicht, wenn auf ein Säuremolekül mehr als ein Molekül Anilin zugesetzt wird. Beim Dimethylamin ist dazu $^1/_3$ seines Moleculargewichts erforderlich. Zweifellos entstehen beim Vermischen saure Salze der Amine. Aus der Gesammtheit der beobachteten Wärmeerscheinungen schliesst Verf., dass die Lösungen der Amine und Säuren als Systeme labiler Gleichgewichte bestimmter Verbindungen, unter denen die mit einem Säureüberschuss, also saure Salze vorherrschen, zu betrachten seien. Zum Schluss bespricht er noch die elektrische Leitfähigkeit und weist darauf hin, dass namentlich die Lösungen des Dimethylanilins mit Essigsäure ein charakteristisches Beispiel für den Zusammenhang dieser Eigenschaft mit den Erscheinungen des Chemismus liefern, da hier die elektrische Leitfähigkeit nur den in solchen Gewichtsverhältnissen zusammengesetzten Lösungen eigen ist, bei denen die chemische Energie der sie bildenden Bestandtheile noch nicht erschöpft ist. Die Leitfähigkeit ist ganz unbedeutend, wenn keine Anzeichen vorliegen,

die auf das Vorhandensein einer chemischen Verbindung zwischen dem gelösten Körper und dem Ueberschuss des Lösungsmittels hinweisen.

Jawein.

Ueber die Pentahydrate des Jod- und Bromnatriums, von J. Panfilow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1]. 262 bis 275). Nach der Theorie der chemischen Formen von Flawitzky (vergl. *diese Berichte* 26, 1534) sind zwei Arten von Hydraten zu unterscheiden. Die gewöhnlichen Hydrate, deren Zusammensetzung sich aus der Werthigkeit der Elemente und der Voraussetzung ableitet, dass die freien Affinitäten durch Wasserstoffatome und Hydroxyle gesättigt werden, in denen der Sauerstoff zweiwerthig wirkt. In den Hydraten höherer Ordnung ist dagegen dem Sauerstoff eine höhere Werthigkeit zuzuschreiben, wie es die Stellung desselben in der 6. Gruppe des periodischen Systems verlangt. Als solche Hydrate höherer Ordnung betrachtet Verf. die constant siedenden Hydrate der Brom- und Jodwasserstoffsäure mit 5 Wassermolekülen und weist darauf hin, dass die Zusammensetzung derselben in den entsprechenden Salzen $NaJ.5H_2O$ und $NaBr.5H_2O$ zum Ausdrucke kommt. Das Pentahydrat des Jodnatriums ist schon von Coppet beschrieben worden; es schmilzt bei — 14° und zerfällt hierbei in Wasser und das Dihydrat $NaJ.2H_2O$, dessen Schmelzpunkt 64.3° ist. Das Pentahydrat des Bromnatriums bildet farblose, glänzende, dünne und lange, an Glaswatte erinnernde Nadeln, die zwischen 24° und 23° unter 0° schmelzen. In ihrer Darstellung wurde eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung von Bromnatrium der starken Decemberkälte v. J. ausgesetzt. Hierbei schieden sich zunächst immer Krystalle des Dihydrats aus und erst aus der abgegossenen Mutterlauge krystallisirte durch Eintragen von bereits vorhandenen Krystallen das Pentahydrat. In einem Falle gab eine trotz der Kälte zwei Wochen lang klar gebliebene Mutterlauge plötzlich beim Schütteln die erwarteten Krystalle. Gleich dem Jodide scheidet auch das Pentahydrat des Bromides beim Schmelzen, also bei — 24° bis — 23°, das Dihydrat $NaJ.2H_2O$ aus, dessen Schmelzpunkt bei 47.5° liegt.

Jawein.

Ueber die Zersetzung des Hydroxylamins unter der Einwirkung von Aetznatron, von S. Kolotow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1], 295—296). Hydroxylamin, das man als schwefelsaures Salz in wässriger Lösung mit Aetznatron mehrere Tage lang bei Zimmertemperatur stehen lässt, unterliegt einer vollständigen Zersetzung, indem neben Ammoniak und Wasser noch freier Stickstoff, Stickoxydul und salpetrige Säure gebildet werden, was sich durch drei einfache Gleichungen veranschaulichen lässt. In Bezug auf die Menge des angewandten Salzes $(NH_3O)_2H_2SO_4$ fand Verf. in Summe 16.41 pCt. Stickstoff und zwar als NH_3 — 7.12, als $NaNO_3$ bis 0.39, als N_2O — 2.22 und als N_2 — 6.68 pCt. Die fehlenden

0.66 pCt. Stickstoff schreibt er dem von der Lösung (90.4 cc) zurückgehaltenen Stickoxydul zu. In der Voraussetzung, dass als Zwischenproduct der Zersetzung untersalpetrige Säure auftreten könnte, suchte er dieselbe durch Oxydation von Hydroxylamin einerseits mit Natriumhypobromid in alkalischer und andererseits mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung zu gewinnen. In beiden Fällen erhielt er nur äusserst wenig der Säure als Silbersalz $AgNO$. Jawein.

Zur Elektrolyse des Eisenvitriols, von M. Tichwinsky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1], 311—316). Wenn ein schwacher galvanischer Strom mittels Elektroden von Eisen durch eine 30proc. Eisenvitriollösung, die man dabei im Dunkeln hält, geleitet wird, so nimmt dieselbe nach Verlauf eines Monats und länger eine dunklere grüne Färbung an und scheidet, wenn sie jetzt dem Lichte ausgesetzt wird, einen grünen Niederschlag aus. Letzterer besteht hauptsächlich aus Eisenoxydulhydrat, das schwefelsaures Eisenoxydul mitgerissen. Die Lösung selbst enthält, wie Bestimmungen des darin enthaltenen Eisens und der Schwefelsäure ergaben, basisch schwefelsaures Eisenoxydul, $FeSO_4 . FeO$, welches jedoch im krystallinischen Zustande nicht erhalten werden konnte. An der Luft oxydirt es sich, aber selbst nach zwei Monaten bleibt das Verhältniss zwischen der Eisen- und Schwefelsäuremenge dasselbe (1 : 0.7098), sodass man es hier jedenfalls mit einer chemischen Verbindung von $FeSO_4$ mit FeO zu thun hat. Die Bildung dieses basischen Salzes bei der Elektrolyse müsste zur Folge haben, dass die Gewichtszunahme der Kathode geringer als die Gewichtsabnahme der Anode wäre, was aber infolge der Veränderlichkeit des Eisens in wässriger Lösung nicht mit Sicherheit zu bestimmen ist. Dagegen können die bereits vorhandenen Angaben über die Elektrolyse von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Kupfervitriol zur Bestätigung dieser Auffassung herangezogen werden. Jawein.

Untersuchung der Hydratformen des Chlor- und Bromlithiums, von A. Bogorodsky (*Journ. d russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1], 318—342). Eine Chlorlithiumlösung von der Zusammensetzung $LiCl + 3aq$ bleibt noch bei $-17—18^0$ flüssig, dann aber erfolgt eine rasche Krystallisation, die Temperatur steigt auf $+3^0$, und wenn die erhaltenen, äusserst feinen Krystallblättchen schnell zwischen Fliesspapier abgepresst werden, jedoch mit der Vorsicht, dass die Temperatur unter $+21.5^0$ bleibe, so zeigen sie die Zusammensetzung des Dihydrats, $LiCl + 2H_2O$. Letzteres erhält man besser in Form von breiten Blättchen, deren Querschnitte quadratischen Rhomben gleichkommen, wenn man die übersättigte Lösung bei 0^0 durch Einwerfen eines schon vorhandenen Krystalles von $LiCl + 2H_2O$ krystallisiren lässt. Das Chlorlithiumdihydrat ist sehr zerfliesslich; bei 21.5^0 zerfällt es in Wasser und das Monohydrat,

$LiCl + H_2O$, welches sich hierbei löst, so dass die Krystalle gleichsam schmelzen. Ueber Schwefelsäure verwittert es leicht unter vollständigem Verlust des Wassers. Das Dihydrat des Bromlithiums, $LiBr + 2H_2O$, erhält man auf ganz analogem Wege in halbdurchsichtigen Prismen, und zwar viel leichter, da die Krystallisation durch einen fertigen Krystall schon bei Zimmertemperatur erfolgt. Die Zersetzung in Wasser und das Monohydrat tritt erst bei 44° ein. Die Darstellung der Monohydrate, $LiCl + H_2O$ und $LiBr + H_2O$, wurde zunächst aus alkoholischer Lösung versucht, gelang aber erst, als die entsprechenden, wässrigen Lösungen bis zur Bildung einer Haut auf der Oberfläche eingedampft und die ausgeschiedenen Krystalle an einem siedenden Wasserbade mit Fliesspapier abgepresst wurden. Das Chlorlithiummonohydrat zerfliesst noch leichter als Chlorcalcium; seine Zersetzungstemperatur liegt bei ungefähr 98°, während die des Bromlithiummonohydrats nicht unter 116 bis 117° beträgt. Die wasserfreien Haloïdsalze des Lithiums, die allein regulär krystallisiren, lassen sich nach Verf. nicht so leicht in Krystallen erhalten, wie man gewöhnlich annimmt. Versuche zur Isolirung der höheren Hydrate $LiCl + 3H_2O$ und $LiBr + 3H_2O$, die nach den von Flawitzky entwickelten Ansichten (*Journ. f. prakt. Chem.* 1882, 57) existiren müssen, hatten nicht den erwarteten Erfolg, doch glaubt Verf. schliessen zu können, dass einige seiner Daten ziemlich sicher auf die Existenz des Trihydrats des Bromlithiums hinweisen. Eine gesättigte Lösung von Chlorlithium wird durch 25proc. Salzsäure nicht gefällt, leitet man aber Chlorwasserstoffgas ein, so scheidet sich das Monohydrat $LiCl + H_2O$ als feinkörniger Niederschlag aus. Bromwasserstoffgas fällt aus einer Bromlithiumlösung das Dihydrat $LiBr + 2H_2O$. Das Bromid bindet aber das Wasser mit noch grösserer Energie, als das Chlorid. Zum Schlusse weist Verf. auf die grössere Löslichkeit der wasserfreien Haloïdsalze im Vergleiche mit der ihrer Hydrate hin, von denen wieder die niederen löslicher als die höheren Hydrate sind, sucht diese Erscheinung sowohl physikalisch als chemisch zu erklären und bringt Löslichkeitskurven des wasserfreien Chlor-, Brom- und Jodlithiums und auch der verschiedenen Hydrate dieser Haloïdsalze. Das Jodlithium bildet leicht ein beständiges Trihydrat $LiJ + 3H_2O$, das erst bei etwa 72° schmilzt.

Jawein.

Darstellung der untersalpetrigen Säure, von S. Tanatar (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1], 342—345). Die Ausbeute an untersalpetrigsaurem Silber ist doppelt so gross, wenn die Methode von Divers in der Weise abgeändert wird, dass an Stelle des festen flüssiges, einprocentiges Natriumamalgam angewandt wird, welches man zu der mit Eis abgekühlten, schwachen Kaliumnitritlösung (100 g auf 2 Lit. Wasser) so langsam zufliessen lässt, dass

möglichst wenig Wasserstoff entweiche. Noch befriedigendere Resultate erzielt man durch Benutzung der Reaction zwischen Hydroxylamin und salpetriger Säure: $NH_3O + HNO_2 = 2HNO + H_2O$. Zur Ausführung derselben versetzt man eine Lösung von Kaliumnitrit zuerst mit gelöschtem Kalke, dann mit Chlorwasserstoffhydroxylamin (von jedem Reagens je ein Molekül), erwärmt auf 50° und lässt bei Zimmertemperatur einen oder zwei Tage lang stehen. Wird nun vom Kalke abfiltrirt, so erweist sich alle entstandene untersalpetrige Säure im Filtrate, obgleich nach Maquenne das untersalpetrigsaure Calcium unlöslich sein soll. Man führt letzteres gleichfalls in das Silbersalz der untersalpetrigen Säure über, das hierbei in recht bedeutender Menge erhalten wird. — Ein trocknes Gemisch von Kalium- oder Baryumnitrit mit Cyankalium explodirt beim Erwärmen, wenn es aber mit der 5fachen Menge von Baryumcarbonat vermischt und in ein langes Glasrohr gebracht wird, das man an einem Ende erwärmt, so erfolgt eine ruhige Reaction durch die ganze Masse. Aus dem wässrigen Auszuge des Reactionsproductes erhält man, nach Fällung des Cyansilbers durch Silbernitrat, noch einen Niederschlag, der sich als die Silberverbindung des Cyanamids CN_2Ag_2 erweist. Diese unterscheidet sich vom untersalpetrigsauren Silber durch eine intensivere gelbe Farbe und durch ihre Unlöslichkeit in Ammoniak. Jawein.

Wirkung des elektrischen Flammenbogens auf Diamant, amorphes Bor und krystallisirtes Silicium, von H. Moissan (*Compt. rend.* 117, 423—425). Die bereits von Jacquelin (1847) beschriebene Verwandlung des Diamanten in Graphit zwischen den Kohlenpolen einer Batterie lässt sich im Hörsaal bequem mit Hülfe einer Projectionslaterne zeigen. Die Umwandlung kann ferner im Kohletiegel des früher (*diese Berichte* 26, Ref. 5) beschriebenen, elektrischen Ofens bewerkstelligt werden. Erhitzt man dagegen in Kohle eingebetteten Diamant auf 2000° im Sauerstoffgebläse, so überzieht er sich zuweilen mit einer schwarzen, fest anhaftenden Schicht, giebt aber keinen Graphit. — Amorphes Bor (*diese Berichte* 25, Ref. 267) wird zwischen den Kohlenpolen zunächst rothglühend, umgiebt sich mit einem grünen Feuerschein und verschwindet dann, ohne vorher zu schmelzen; nach Beendigung des Versuchs findet man auf der Kohle geschmolzenen, stellenweise krystallinischen Borkohlenstoff und ev. auch Borsäure. — Unter denselben Bedingungen geräth krystallisirtes Silicium ins Schmelzen und Kochen und liefert hellgrüne Krystalle von Kohlenstoffsilicium. (Vgl. auch d. folg. Abhdlg.) Gabriel.

Darstellung und Eigenschaften des krystallisirten Kohlenstoffsiliciums, von H. Moissan (*Compt. rend.* 117, 425—428). Man erhält die genannte Verbindung: 1. Durch directe Vereinigung von Kohlenstoff mit Silicium; entweder indem man im Windofen zwischen 1200—1400° Kohlenstoff im geschmolzenen Silicium löst

und die Schmelze mit Salpetersäuremonohydrat und Flusssäure auszieht, oder zweckmässiger, indem man 12 Th. Kohle mit 28 Th. Silicium im elektrischen Ofen erhitzt und das Gemisch zunächst mit den genannten Säuren und dann mit einem Gemisch von Salpetersäure und Kaliumchlorat behandelt; die so erhaltenen Krystalle sind meist gelb und können (bei Anwendung möglichst eisenfreien Siliciums) völlig klar sein, zuweilen auch saphirblau erscheinen. 2. Durch Krystallisation aus geschmolzenem Eisen, indem man Siliciumeisen mit überschüssigem Silicium oder ein Gemisch von Eisen, Kieselsäure und Kohle im elektrischen Ofen erhitzt und die Schmelze zunächst mit Königswasser, dann mit den oben genannten Mitteln behandelt: 3. durch Reduction der Kieselsäure mit Kohle im elektrischen Ofen: 4. durch Einwirkung von Kohlenstoffdampf auf Siliciumdampf, indem man den unteren Theil eines länglichen Kohletiegels, welcher einen Regulus von Silicium enthält, im elektrischen Ofen möglichst hoch erhitzt. — Das Kohlenstoffsilicium, CSi, ist, wenn eisenfrei, farblos; die Krystalle bilden zuweilen reguläre Sechsecke (s. Zeichnung im Orig.), wirken auf polarisirtes Licht, haben d = 3.12, ritzen Chromeisen und Rubin, werden weder von Sauerstoff noch von Schwefel bei 1000°, von Chlor nur oberflächlich bei 600° und völlig bei 1200°, nicht von schmelzendem Kaliumnitrat oder -chlorat, Königswasser, Flusssäure, dagegen von Bleichromat allmählich verbrannt und von schmelzendem Kaliumhydrat unter Bildung von Carbonat und Silicat zerstört. Gabriel.

Organische Chemie.

Untersuchungen über die Naphtalsäure und ihre Derivate, von G. F. Jaubert (*Archives des sciences phys. et nat.* 29, 141—161). Die Naphtalsäure wurde im Wesentlichen nach der von Graebe und Gfeller (*diese Berichte* 25, 652) angegebenen Methode durch Oxydation des Acenaphtens hergestellt und durch Erhitzen auf 120° in ihr Anhydrid übergeführt. Dasselbe, welches sich am besten aus starker, heisser Salpetersäure umkrystallisiren lässt, wird von Brom, Chlor, Phosphorpentachlorid und rauchender Salpetersäure nicht verändert. Dampft man es wiederholt mit starkem Ammoniak ab, so geht es in Naphtalimid (Schmp. 300°) über, welches durch Sublimation oder durch Krystallisation aus concentrirter Salpetersäure gereinigt wird. Sein Kalium- und Natriumsalz bilden kleine, in

Alkohol schwer lösliche Nädelchen. Werden diese Salze bei 160° mit Jodalkylen, oder wird das Naphtalsäureanhydrid bei 100° mit Basen digerirt, so entstehen die Aether des Naphtalimids. Es wurden dargestellt Methylnaphtalimid (Schmp. 205°), Aethylnaphtalimid (Schmp. 148°), Phenylnaphtalimid (Schmp. 202°), Benzylnaphtalimid (Schmp. 196.6°) und Orthotolylnaphtalimid (Schmp. 214.2°); zur Reinigung wurden diese Körper zweckmässig aus Alkohol umkrystallisirt, wobei sie in Nädelchen anschiessen; auch mit Hülfe von Sublimation gelingt unter Umständen die Abscheidung von Verunreinigungen. Behandelt man Naphtalsäureanhydrid mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in wässriger Lösung, so entsteht Naphtaloxim, $C_{10}H_6<^{CO}_{CO}>N.OH$ (Schmp. 284°), welches einen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser in Wasser, löslichen weissen Körper vorstellt und sehr leicht mit Basen roth gefärbte, gut krystallisirende Salze giebt. Die entsprechenden Aether sind ungefärbt; der Methyläther schmilzt bei 211°, der Aethyläther bei 160°, beide lösen sich in Alkohol und Aether, nicht aber in Wasser. Ebenso wie Phtalsäureanhydrid (*diese Berichte* 21, 1617) reagirt auch Naphtalsäureanhydrid mit Phenylhydrazin bei etwa 170° und giebt das aus Eisessig in dicken Nadeln krystallisirende Naphtalphenylhydrazon (Schmp. 218.5°), welches leicht ein in weissen Blättchen vom Schmp. 230° krystallisirendes Acetylderivat und ein Benzoylderivat vom Schmp. 230.5° giebt. Die Angaben aller hier genannten Schmelzpunkte sind corrigirte. Foerster.

Ueber Parazophenylene, Chinonimide und Derivate, von E. Bandrowski (*Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. in Krakau* 1893, 124—127). Verf. hat nach den von ihm früher angegebenen synthetischen Methoden (*diese Berichte* 20, Ref. 719 und 21, Ref. 434 und 656) zunächst durch Oxydation der entsprechenden *p*-Phenylenderivate mit Quecksilberoxyd in Benzol Di-*p*-tolyl-*p*-azophenylen, $C_6H_4(NC_6H_4CH_3)_2$ und Di-*o*-tolyl-*p*-azophenylen dargestellt; ersteres bildet bronzefarbige Krystallblätter vom Schmp. 122°, letzteres dunkelrothe, grünschimmernde Krystalle vom Schmp. 86°. Durch Oxydation von *o*-Tolyl-*p*-amidophenol entsteht Chinonorthotolylimid, hochrothe Krystalle vom Schmp. 65°. Wie auch schon früher gezeigt, verhalten sich diese Chinonimide und Parazophenylene Anilinen gegenüber ganz wie Chinone (*diese Berichte* 21, Ref. 656). Durch Erhitzen mit Anilin oder Toluidin wurden aus Chinonimiden folgende neuen Körper dargestellt: $C_6H_2.O.(\overset{1}{N}C_6H_4\overset{4}{C}H_3).(NHC_6H_5)_2$ Schmp. 135—136°; $C_6H_2.O.(\overset{1}{N}C_6H_4\overset{2}{C}H_3).(NHC_6H_5)_2$, Schmp. 134—135°; $C_6H_2.O.(\overset{1}{N}C_6H_4\overset{4}{C}H_3).(\overset{1}{N}HC_6H_4\overset{4}{C}H_3)_2$, Schmp.

176—178°; $C_6H_2.O.(\overset{1}{N}C_6H_4\overset{2}{C}H_3).(\overset{1}{N}HC_6H_4\overset{4}{C}H_3)_2$, Schmp. 170°. Dieselben werden aus dem rohen Reactionsproduct mit Weingeist ausgefällt, aus diesem umkrystallisirt, und bilden ziegelrothe bis violetrothe Körper. Aus Azophenylenen und Anilinen wurden bei 130° folgende Azophenine neu erhalten: $C_6H_2.(NC_6H_5)_2.(\overset{1}{N}HC_6H_4\overset{4}{C}H_3)_2$, Schmp. 235°; $C_6H_2.(NC_6H_5)_2.(\overset{1}{N}HC_6H_4\overset{2}{C}H_3)_2$, Schmp. 186—187°; $C_6H_2.(\overset{1}{N}C_6H_4\overset{4}{C}H_3)_2.(NHC_6H_5)_2$, Schmp. 236—237°; $C_6H_2.(\overset{1}{N}C_6H_4\overset{2}{C}H_3)_2.(NHC_6H_5)_2$, Schmp. 205—207°; $C_6H_2.(\overset{1}{N}C_6H_4\overset{4}{C}H_3)_2.(\overset{1}{N}HC_6H_4\overset{4}{C}H_3)_2$, Schmp. 254—256°; $C_6H_2.(\overset{1}{N}C_6H_4.\overset{4}{C}H_3)_2.(\overset{1}{N}HC_6H_4\overset{2}{C}H_3)_2$, Schmp. 208°; $C_6H_2.(\overset{1}{N}C_6H_4\overset{2}{C}H_3)_2.(\overset{1}{N}HC_6H_4\overset{4}{C}H_3)_2$, Schmp. 211—213°; $C_6H_2.(\overset{1}{N}C_6H_4\overset{2}{C}H_3)_2.(\overset{1}{N}HC_6H_4\overset{2}{C}H_3)_2$, Schmp. 168°. Das Reactionsproduct wird jedesmal mit Weingeist gefällt und nöthigenfalls aus Benzol umkrystallisirt; in concentrirter Schwefelsäure lösen sich die Körper mit violetter Farbe, welche beim Erhitzen auf 250—300° in Kornblumenblau umschlägt; nach dem Verdünnen mit Wasser erscheint eine höchst charakteristische braun-kirschrothe Fluorescenz. Foerster.

Ueber einen krystallisirten Bestandtheil der Früchte von Picramnia Camboita Engl., von B. Grützner (*Chem.-Ztg.* 17, 879). Aus den Früchten von Picramnia Camboita Engl., welche als Specificum gegen Sumpffieber bekannt sind, konnte Peckolt eine bei 50.5° schmelzende, krystallisirte Substanz isoliren, welche er Picramnin nannte. Dieselbe ist das Triglycerid einer ungesättigten Säure $C_{18}H_{32}O$, über deren Natur nichts Näheres ermittelt wurde. Vergl. Arnaud, *diese Berichte* 25, Ref. 109. Foerster.

Notiz über die elektrolytische Reduction der Nitrobenzoësäuren, von G. Hostmann (*Chem.-Ztg.* 17, 1099). *o*-Nitrobenzoësäure wird, in der 100fachen Gewichtsmenge Wasser gelöst, bei 90° durch den elektrischen Strom zum Theil zu Anthranilsäure, zum Theil zu Azo- und Hydrazo-*o*-benzoësäure reducirt. *m*-Nitrobenzoësäure in 2-procentiger heisser Lösung liess sich durch den elektrischen Strom ebenso wenig zur Amidosäure reduciren, wie *p*-Nitrobenzoësäure in 2-procentiger Lösung in 50-procentigem Alkohol. In beiden Fällen entstehen die schwer löslichen Azosäuren. Der Lösung wurde stets etwas Schwefelsäure zugesetzt, die Spannung am Bade schwankte zwischen 12 und 20 Volt, die Stromstärke betrug 6 Amp. Vergl. auch *diese Berichte* 26, 990, 1844 und Ref. 328. Foerster.

Ueber die Kohlenhydrate der Kaffeebohnen, von E. Schulze (*Chem.-Ztg.* 17, 1263). In den vom Verf. untersuchten Kaffeebohnen fand sich Rohrzucker und drei Kohlenhydrate, von denen eines eine Pentose, ein anderes Galactose und ein drittes Mannose bei der Hy-

drolyse giebt. Das letztere zeigt in mehrfacher Hinsicht die Reactionen der Cellulose und wird daher vom Verf. als Mannoso-Cellulose bezeichnet; von der eigentlichen Cellulose unterscheidet sie sich, wie E. Gilson fand, dadurch, dass sie aus ihrer Lösung in Kupferoxydammoniak nicht durch Kohlensäure gefällt wird, und dass sie durch Chlorzinkjod nicht blau gefärbt wird. Auch gewöhnliche, in Traubenzucker überzuführende Cellulose findet sich in den Kaffeebohnen. Vergl. auch *diese Berichte* 24, Ref. 530 und 26, Ref. 59. Foerster.

Ein Beitrag zur Holzverkohlung, von J. Sartig (*Chem.-Ztg.* 17, 1269). Es werden Angaben über die Ausbeuten gemacht, welche an Holzkohle, Essigsäure, Holzgeist und Theer bei der Verkohlung von Buchenholz und Birkenholz im Grossbetriebe erhalten wurden. Foerster.

Zur Kenntniss des rectificirten Holzessigs, von G. Buchner (*Chem.-Ztg.* 17, 1319). Die Pharmacopoea Germanica verlangt von rectificirtem Holzessig, dass 10 ccm desselben 100 ccm Kaliumpermanganat mit 0.1 g $KMnO_4$ sofort entfärben. Dieses Reductionsvermögen rührt fast allein vom Kreosotgehalt des Holzgeistes her und entspricht einem Mindestgehalt von 0.5 g Kreosot. Foerster.

Ueber den normalen primären Amylalkohol, von Louis Tissier (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 100). Wyschnegradsky hat im Amylen aus Gährungsamylalkohol Methyläthyläthylen, $CH_3 . CH_2 : CH . CH . CH_3$, gefunden und deshalb die Anwesenheit des normalen Amylalkohols im Gährungsamylalkohol behauptet. Die Untersuchung von 16 hl Fuselöl bestätigte diese Behauptung nicht. Als activer Amylalkohol mit geschmolzenem Chlorzink behandelt wurde, erhielt man ein Product, welches sich in einen bei 118—120° siedenden Alkohol überführen liess. Bei der Einwirkung von geschmolzenem Chlorzink auf activen Amylalkohol entsteht also durch Umlagerung im Moleküle symmetrisches Methyläthyläthylen. Schertel.

Ueber die Propylharnstoffe, von F. Chancel (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 101—104). Vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 729. Schertel.

Mittheilung über einige Derivate der Brenztraubensäure, von L. Simon (*Bull. soc. chim.* [3], 9, 111). Durch sorgfältige Reinigung gelang es, die Brenztraubensäure krystallisirbar zu erhalten. Im Zustande solcher Reinheit ist sie fast farblos und bildet bei ungefähr 0° sehr hübsche Krystalle, welche erst bei 9° schmelzen. Der Refractionsindex der Säure stimmt mit dem aus der bekannten Zusammensetzung abgeleiteten Werthe überein. Die Lösungs- und Neutralisationswärmen sind: $C_3H_4O_4 + aq$: 4.4 cal.; $C_3H_4O_4 + NaOHaq$: 11.0 cal.; $C_3H_4O_4 + KOHaq$: 10.9 cal.; $C_3H_4O_4 + \frac{1}{2}(BaO_2H_2)aq$: 12.5. Anilin verbindet sich schon in der Kälte mit dem Aethylester der Säure und bildet zwei krystallische, gelbe Verbindungen, von

welchen die eine bei 144°, die andere bei 250° schmilzt und welche sonach verschieden sind von dem durch Nef entdeckten, bei 104° schmelzenden Anilide. Natrium reagirt lebhaft mit dem in absolutem Aether gelösten Aethylester der Brenztraubensäure. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Schertel.

Mittheilung über die Darstellung des Brenztraubensäureamylesters, von L. Simon (*Bull. soc. chim.* [3], 9, 136). Reine, völlig entwässerte Brenztraubensäure (Schmp. 10.8°) wird mit der theoretischen Menge Amylalkohol mit Anwendung eines Rückflusskühlers einige Stunden unter vermindertem Drucke im Sieden erhalten. Man ersetzt sodann den aufsteigenden Kühler durch einen Kugelapparat nach Le Bel, verbindet mit einem absteigenden Kühler und destillirt auf dem Wasserbade sehr langsam unter 10—15 mm Druck. Zuerst geht eine geringe Menge Wasser über und dann der Amyläther, so dass fast kein Rückstand bleibt. Man gewinnt 99 pCt. der theoretischen Menge. Das günstige Ergebniss erklärt sich in folgender Weise. Anfänglich schreitet die Aetherbildung bis zu der von dem gebildeten Wasser gestatteten Grenze vor. Wird dann das Wasser abdestillirt, so finden sich Säure und Alkohol unter den günstigen Bedingungen für eine weitere Vereinigung, und weil das entstehende Wasser fortschreitend entfernt wird, so findet eine fast vollständige Aetherification statt. Verf. wird untersuchen, ob dieses Verfahren mit gleichem Erfolge in allen Fällen sich anwenden lässt, in welchen Säure, Alkohol und Aether weniger flüchtig sind, als Wasser.

Schertel.

Ueber die Triacetyl- und Tribenzoyldibromgallussäuren, von A. Biétrix (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 115—117). Triacetyldibromgallussäure $C_6Br_2(OC_2H_3O)_3COOH$ wurde gewonnen, als man Dibromgallussäure mit einem grossen Ueberschuss von Chloracetyl eine Stunde lang sieden liess. Das braune Reactionsproduct erhärtet bei eintägigem Stehen unter kaltem Wasser und bildet eine weisse, amorphe Masse, für welche aus der Brombestimmung die oben angeführte Formel berechnet wurde. Die Säure schmilzt bei 94 bis 95°. Die Tribenzoyldibromgallussäure erscheint ebenfalls als amorphe, weisse Masse, welche bei 95—96° schmilzt und mit Eisenchlorid eine grüne Färbung liefert. Es ist nicht gelungen, die Aetherification bis zu vierfach substituirten Verbindungen zu steigern, so dass vermuthlich die von Nachbaur (*Journ. f. prakt. Chem.* 72, 431) und Priwoznik (*Bull. soc. chim.* 8, 643) beschriebenen Verbindungen nicht bestehen.

Schertel.

Ueber die Identität des Kohlenwasserstoffes C_7H_{14} aus Perseit oder Harz mit Heptanaphten (Hexahydrotoluol), von L. Maquenne (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 129—131). Vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 503.

Schertel.

Ueber die chemischen Bedingungen der Wirkung der Diastase, von J. Effront (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 151—156). Aus einer amerikanischen Fabrik, welche Zucker aus Mais darstellt, erhielt der Verf. einen an Stickstoff reichen Rückstand, dessen wässriger Auszug die Umwandlung der Stärke durch Malzinfusion sehr beschleunigte, auch wenn er zuvor gekocht worden war, für sich allein aber Stärke weder zu verflüssigen, noch in Zucker zu verwandeln vermochte. Die Untersuchung des Rückstandes ergab einen Gehalt an Asparagin, in der Asche fanden sich Salze von Kalium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Phosphorsäure und Schwefelsäure. In einem mit Malzaufguss versetzten Stärkekleister verlief die Bildung von Maltose um so rascher, je mehr Asparagin zugegeben worden war. In einem mit Malzinfusion und 0.04 pCt. Asparagin versetzten Stärkekleister waren bei 50° nach 1½ Stunden 58.2 pCt. Maltose gebildet, während in derselben Mischung ohne Asparagin nur 16.4 pCt. Maltose enstanden waren. Eine ähnlich günstige Wirkung wurde mit essigsaurer Thonerde und mit Alaun erzielt; nur musste der letztere zu der Mischung von Kleister und Malzaufguss gegeben werden; wurde er vorher der Malzinfusion zugemischt, so zerstörte er die Diastase. 0.015 g Phosphorsäure auf 100 g Kleister verstärken ebenfalls die Wirkung der Diastase; eine Dosis von 0.020 g beginnt bereits, nachtheilig zu wirken. Metaphosphorsäure und das saure Kalksalz vermögen, in gewissen Grenzen die Verzuckerung zu beschleunigen. Chemisch reines Chlornatrium unterstützt die Wirkung der Diastase nicht, wohl aber das Kochsalz des Handels. Natriumcarbonat ist dagegen von ungünstigem Einflusse, 0.05 g desselben auf 100 g Stärkekleister heben die Maltosebildung beinahe auf. Schertel.

Ueber die Formamide des Alizarins, von Prudhomme und C. Rabout (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 131—133). Die beiden Amidoalizarine werden durch Ameisensäure in Formamide umgewandelt. β-Amidoalizarin, getrocknet und feingepulvert, wird mit 10 Theilen 70 procentiger Ameisensäure mehrere Stunden erhitzt und das Reactionsproduct mit Wasser gewaschen. Dasselbe wird von Kali und Natronlauge mit blauvioletter, von Ammoniak mit rothvioletter Farbe gelöst; die Lösungen scheiden bei längerem Stehen keine Lacke aus, wie die Lösungen des β-Amidoalizarins. Die zu einem Teige eingetrocknete Lösung ist gelb, während die des β-Amidoalizarins ziegelroth ist. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Product bei 150° unter Kohlenoxydentwicklung in β-Amidoalizarin zurückverwandelt. Es besteht also aus Dioxyanthrachinonformamid (3, 2, 1). Auf dem Wasserbade mit Glycerin und Schwefelsäure erwärmt, giebt es Alizarinblau. Mit Thonerde giebt es eine rothe, mit Chromoxyd und Eisenoxyd braune Farben. — α-Amidoalizarin liefert mit Ameisensäure Dioxyanthrachinonformamid (4, 2, 1), dessen Lösungen sich in den Farben

wenig von den Lösungen des Amidoalizarins unterscheiden. Das Formamid ist wenig löslich in Wasser. Schertel.

Ueber die Darstellung der Schleimsäure durch Oxydation des arabischen Gummis, von E. Maumené (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 138—142). Günstige Ausbeute an Schleimsäure wird nach dem Verf. erhalten, wenn man auf 1 Mol. Gummi 3 Mol. NO_3H anwendet und zwar in derjenigen Concentration, welche man durch Verdünnung der Säure vom spec. Gew. 1.36 mit dem gleichen Gewichte Wasser erhält. Die Quantität des Gummis soll ebenfalls auf das Ergebniss Einfluss haben. Auch in Weinen kommt ein Gummi vor, welcher zu Schleimsäure oxydirt werden kann. Schertel.

Ueber einige Kohlenwasserstoffe, Substitutionsproducte des Benzols, von P. Genvresse (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 219—227). Leitet man Chlor in, nach Fittigs Verfahren dargestelltes, erwärmtes Propylbenzol, so erhält man eine bei 208—210° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.0687. Wird dieselbe im geschlossenen Rohre mit einer concentrirten Kaliumcarbonatlösung auf 180—200° erhitzt, so gewinnt man aus dem Reactionsproducte durch fractionirte Destillation Allylbenzol und unverändertes, bei 205—206° siedendes Monochlorpropylbenzol, welches von Kaliumcarbonatlösung nicht mehr angegriffen wird, mit alkoholischer Kalilauge aber dasselbe Allylbenzol liefert Es giebt also zwei im Siedepunkte wenig verschiedene Monochlorpropylbenzole, welche das Chlor in der Seitenkette haben. Wird siedendes Isopropylbenzol mit Chlor behandelt, so erhält man neben höher chlorirten Producten ein bei 205—206° siedendes Monochlorpropylbenzol, welches von wässrigen und alkoholischen Kalilösungen nicht angegriffen wird und durch Oxydation in Parachlorbenzoësäure verwandelt wird, also das Chlor im Kerne enthält. Isopropylbenzol verhält sich also verschieden vom normalen Propylbenzol. — Das bei der Darstellung von Isopropylbenzol nach Friedels und Crafts' Verfahren gleichzeitig erhaltene Diisopropylbenzol wird durch alkalische Permanganatlösung zu Isophtalsäure oxydirt. — Normales Propyltoluol (Methylpropylbenzol 1, 3, Sdp. 178—180°) in der Siedehitze mit Chlor behandelt, giebt ein bei 218—220° siedendes Monochlorsubstitutionsproduct, welches durch eine Lösung von Kaliumcarbonat in Allyltoluol (Sdp. 188—190°) übergeführt wird. Ein kleiner Theil des chlorirten Propyltoluols bleibt durch Kaliumcarbonat unangegriffen. Isopropyltoluol (Methylmethoäthylbenzol 1, 3, Sdp. 173°) siedend mit Chlor behandelt, gab Chlorproducte, welche bei der Rectification sich zersetzten. — Propyltoluol und Isopropyltoluol gaben bei der Oxydation vorzugsweise Isophtalsäure; sie bestanden aus Gemengen der Meta- und Paraverbindungen im Verhältnisse von ungefähr 5 : 1.

Schertel.

Ueber das Inulin, von C. Tanret (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 227 bis 234). Die Analyse des Inulins, welches nach dem in *diesen Berichten* 26, Ref. 233 erwähnten Verfahren rein dargestellt worden ist, ergab übereinstimmend mit Kiliani's Angabe die Formel $6(C_6H_{10}O_5).H_2O$; die Bestimmung der Moleculargrösse nach Raoult führt zu einer fünfmal grösseren Molecularformel. Das bei 130° getrocknete Inulin nimmt aus der Luft 10.8 pCt. Wasser auf und hält dasselbe fest; diese Menge würde einem Hydrate $[6(C_6H_{10}O_5)H_2O]_5.6H_2O$ entsprechen. Aus Wasser scheidet sich das Inulin in Gestalt unregelmässiger Körnchen, aus Alkohol in Form von Kügelchen aus. Es trocknet zu einer hornartigen Masse, wenn es nicht zuvor mit starkem Weingeist gewaschen worden ist. In Wasser von 15° löst es sich im Verhältnisse 1 : 10000. In heissem Wasser löst es sich reichlich und scheidet sich nach dem Erkalten langsam, aber nicht ganz vollständig aus. Die concentrirte Lösung ist völlig klar. — Wasserfreies Inulin schmilzt bei 178°, färbt sich lichtgelb, nimmt eine schwach saure Reaction an und wird nun leicht löslich in kaltem Wasser. Bei wenig höherer Temperatur geht es in Pyroinulin über. Das spec. Gew. des bei 130° getrockneten, reinen Inulins wurde = 1.539, des Hydrates = 1.478 gefunden. Das bei 130° getrocknete Inulin verschiedenen Ursprungs zeigte das Rotationsvermögen $\alpha_D = -39.5°$, es wird weder durch die Temperatur, noch durch die Concentration der Lösung beeinflusst. Wird Inulin mit verdünnten Säuren erwärmt, so wird es in eine Mischung aus etwa 12 Theilen Levulose auf 1 Theil Glucose verwandelt. In Barytwasser löst Inulin zuerst sich auf und wird durch einen Ueberschuss wieder gefällt; die Verbindung hat die Zusammensetzung $6(C_6H_{10}O_5)H_2O.6BaO$. Diese Reaction ist sehr empfindlich. Schertel.

Ueber die Dipropylamidoessigsäure (Dipropylaminoäthanoinsäure), von F. Chancel (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 234). 3 Mol. Dipropylamin, mit dem gleichen Volum Alkohol verdünnt, werden mit 1 Mol. Bromessigsäure versetzt, und nachdem sich Alles unter Wärmeentwicklung gelöst hat, im geschlossenen Rohre auf 110° erhitzt. Nach Entfernung der Beimengungen erhält man aus der eingedampften, wässerigen Lösung die Dipropylamidoessigsäure $CH_2.N(C_3H_7)_2CO_2H$ in verworrenen Krystallen. Sie ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Chlorhydrat und Chloroplatinat der Säure sind aus Wasser und Alkohol schwer krystallisirbar, das Chloraurat bildet gelbe Krystalle mit $^1/_2$ Mol. Wasser. Das Kupfersalz erscheint in rectangulären Tafeln mit 1 Mol. Wasser. Schertel.

Ueber Acetyltripropylbetaïn (Aethanoyltripropylaïn), von F. Chancel (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 236—238). Erwärmt man gleiche Moleküle trockenes Tripropylamin und Monochloressigsäureester in

einem Kölbchen auf dem Wasserbade, so findet Umsetzung nach der Gleichung statt: $N(C_3H_7)_3 + CH_2ClCO_2C_2H_5 = CH_2[N(C_3H_7)_3Cl]CO_2 . C_2H_5$. Man trennt die syrupartige Schicht mittels eines Scheidetrichters, löst in Wasser und versetzt mit Platinchlorid. Das nach längerer Zeit ausgeschiedene Chloroplatinat wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt und aus dem reinen Chloride durch Schütteln mit Silberoxyd das Aethanoyltripropyltaïn, $CH_2\begin{matrix}N(C_3H_7)_3\\ >O\\ CO\end{matrix}$ gewonnen. Man erhält dasselbe nur als eine zerfliessliche Krystallmasse. Das Chlorhydrat bildet grosse schiefe Prismen, das Chloraurat wasserfreie Nadeln.

Schertel.

Ueber die Monobromgallussäure und ihre Derivate, von A. Biétrix (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 241—243). Die Monobromgallussäure wird vortheilhaft so dargestellt, dass man eine Lösung von Brom in dem vierfachen Gewichte Chloroform allmählich auf Gallussäure einwirken lässt. Man erhält so fast nur das Monobromderivat als weisse, krystallische Substanz. Die folgenden Salze wurden durch Mischen einer Lösung der Monobromgallussäure mit dem Acetate der Base erhalten. Monobromgallussaures Ammonium ist in warmem Wasser sehr leicht, in kaltem kaum löslich. Das Bleisalz bildet einen anfänglich weissen, bald aber schmutzig-grauen Niederschlag. Triacetylmonobromgallussäure ist eine feste, aber nicht krystallische Verbindung, welche in kaltem Wasser sich nicht löst und bei 95° bis 96° unzersetzt schmilzt.

Schertel.

Synthese des Erythrits, von Griner (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 218—219). (Vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 314).

Schertel

Ueber die Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazokörper, von J. Hausser und P. Th. Müller (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 353—361). (Vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 491). Untersucht wurden die Sulfosäuren der Diazotoluole und der Diazobenzoësäuren. Es zeigte sich, dass die Paraverbindungen die beständigsten sind, dann folgen die Orthoverbindungen, die Metakörper sind die unbeständigsten. Die isomeren Para- und Orthoverbindungen besitzen Constante, welche von der Concentration der Lösungen unabhängig sind, während die Constanten der Metaverbindungen eine lineare Function der Concentration darstellen.

Schertel.

Ein rasches und bequemes Verfahren zur Verseifung der Nitrile, von L. Bouveault (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 368—373). Das zu beschreibende Verfahren findet vortheilhafte Anwendung bei den Nitrilen der aromatischen Reihe. Das Nitril wird zuerst in Amid verwandelt, indem man es mit seinem 15—20fachen Gewichte Schwefelsäure (mit 85 pCt. H_2SO_4) versetzt und die Mischung zur

Auflösung drei bis vier Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Erfolgt die Lösung nicht, so setzt man concentrirte Säure hinzu, so dass die Mischung 90 pCt. Hydrat enthält und erwärmt nochmals einige Stunden auf 100°. Löst sich das Nitril auch jetzt noch nicht, so leidet das Verfahren keine Anwendung auf dasselbe. Will man das Amid rein darstellen, so giesst man die Lösung in einen Ueberschuss von kaltem Wasser, wodurch das Amid in reinem Zustande und fast in theoretischer Menge erhalten wird. Will man aber sofort die Säure gewinnen, so setzt man der Lösung des Amides soviel Schwefelsäure hinzu, dass dieselbe ungefähr 90 pCt. H_2SO_4 enthält oder ausgeschiedenes Amid sich wieder löst, lässt erkalten und durch eine Bromröhre die genau berechnete Menge Natriumnitrit in concentrirter, wässeriger Lösung eintropfen. Man bedient sich des unteren Theiles der Röhre als eines Rührstabes und vertheilt so das Nitrit durch die ganze Masse, dabei wohl beachtend, dass die Temperatur der Mischung 30° bis 40° nicht überschreite. Es tritt keine Gasentwicklung auf, aber die Flüssigkeit wird gelb. Bei Benzamid schied sich eine reichliche Menge kleiner Krystalle von Benzamid aus, weil dasselbe in der verdünnteren Säure weniger löslich ist. Nun wird die Mischung langsam erhitzt. Bei etwa 60° tritt eine heftige Reaction ein. Es entwickelt sich soviel Stickstoff, dass die Flüssigkeit übersteigt, wenn das Gefäss nicht sehr gross ist, und die Ausscheidung der Säure erfolgt in der Flüssigkeit. Dieselbe ist rein, höchstens von Spuren Amid begleitet, die Ausbeute ist die theoretische. Das Verfahren wurde bisher erprobt mit Benzonitril, Dimethylbenzonitril und den beiden Naphtonitrilen α u. β. Es versagt, wenn das Nitril durch die Schwefelsäure polymerisirt oder von derselben nicht gelöst wird, wie z. B. Triphenylacetonitril. Schertel.

Ueber die Darstellung des Triphenylacetonitrils und des Triphenylcarbinols, von L. Bouveault (*Bull. soc. chim.* [3] **9**, 373—375). Zur Darstellung des Triphenylacetonitrils wählte Verf. als Ausgangspunkt das nach Allen und Kölliker (*diese Berichte* **18**, Ref. 154) leicht zu erhaltende Triphenylbromomethan. Dasselbe wurde, wie von E. und O. Fischer mit Triphenylchloromethan geschehen, (*diese Berichte* **11**, 1598) mit Quecksilbercyanid erhitzt. Die Ausbeute war sehr befriedigend. Schertel.

Ueber das sogenannte Hydrazon des Cyanacetons, von L. Bouveault (*Bull. soc. chim.* [3] **9**, 375—377). P. S. Burns (*diese Berichte* **26**, Ref. 272) führte Diacetonitril durch Einwirkung von Phenylhydrazin in eine Verbindung über, welche er als Cyanacetonhydrazon bezeichnet. Verf. weist darauf hin, dass er ein höheres Homologes dieses Hydrazons aus Propionylpropionitril dargestellt habe (vergl. *diese Berichte* **23**, Ref. 731), welches wie das angebliche Cyanacetonhydrazon, keine der gewöhnlichen Eigenschaften der Hydrazone

besitzt und für welches er nachgewiesen habe, dass es durch moleculare Umsetzung in ein Amidopyrazol sich umgewandelt habe. Eine gleiche Veränderung wird das Cyanacetonhydrazon und vielleicht auch das von Burns beschriebene Cyanacetophenonhydrazon erfahren haben. Schertel.

Ueber Brenztraubensäureester und sein unter Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure entstehendes Condensationsproduct, von P. Genvresse, (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 377—380). Reiner Brenztraubensäureester wird erhalten, wenn man 100 g Brenztraubensäure und 200 g absoluten Alkohol, welche in einer Mischung von Kochsalz und Eis gekühlt werden, mit trocknem Chlorwasserstoff sättigt und die Flüssigkeit 24 Stunden sich selbst überlässt. Dann destillirt man, sammelt das zwischen 130—155° Uebergehende für sich und rectificirt es. Der reine Aether siedet bei 144° und ist eine farblose, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit. — Methyl-2-penten-2-on-4-dioïnsäureäthylester, $\begin{array}{l} CH_3 . \overset{\cdot\cdot}{C} . CO_2C_2H_5 \\ \quad\quad\quad CH . CO . CO_2 . C_2H_5 \end{array}$, wird dargestellt, indem man den Brenztraubensäureester mit Eis und Kochsalz abkühlt, mit trocknem Chlorwasserstoff sättigt und etwa vierzehn Tage sich selbst überlässt. Die Verbindung bildet sich aus einer Vereinigung von 2 Mol. des Esters und Austritt von 1 Mol. Wasser. Sie ist eine licht rosa gefärbte Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.161, welche unter gewöhnlichem Druck bei 225° siedet und dabei geringe Zersetzung erleidet. Von Wasser wird sie selbst beim Kochen nicht angegriffen. Durch Verseifung mit Baryt wurde aus dem Ester die Säure dargestellt. Dieselbe erscheint als nicht krystallisirender Syrup, welcher stark nach gebranntem Zucker riecht und allmählich sich bräunt. Das Silbersalz ist weiss, wenig löslich in Wasser und bräunt sich am Lichte, das Kupfersalz bildet ein grünes Pulver. — Brenztraubensäureester giebt mit Ammoniak eine krystallische, in Wasser lösliche, aber unbeständige Verbindung. Schertel.

Ueber den Metaldehyd, von C. Friedel (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 384—386). Eine in der Sammlung chemischer Präparate befindliche Probe Metaldehyd fand sich umgewandelt in etwas Aldehyd und Paraldehyd, wie ein gleicher Vorfall von Tröger (*diese Berichte* XXV, 3316) mitgetheilt worden ist. Versuche zeigten, dass eine Temperatur von 60—65°, wenn sie mehrere Tage hindurch täglich einige Stunden einwirkt, diese Umwandlung zu vollbringen vermag. Sie dürfte deshalb in dem erzählten Falle durch die andauernd hohe Temperatur des vorjährigen Sommers verursacht worden sein. Die Verschiedenheit beider Verbindungen, welche, wie es scheint, von gleicher Molecargrösse sind, wird durch stereochemische Formeln zu versinnlichen gesucht. Schertel.

Acrylsäureanhydrid (Propenoïd) $(CH_2:CH.CO)_2O$, von Moureu (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 413—415). Das Anhydrid der Acrylsäure wurde durch Einwirkung von Acrylchlorid auf Natriumacrylat dargestellt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruche, welche unter 35 mm Druck bei 97° siedet und hierbei theilweise Zersetzung erleidet. Beim Aufbewahren verwandelt sie sich allmählich in eine weisse, feste Masse. Das spec. Gew. ist bei 0° = 1.094.

Schertel.

Einwirkung von Acrylchlorid auf die Alkohole und Phenole, von Moureu (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 415—417). Lässt man Acrylchlorid in der Kälte auf Alkohole einwirken, so wird der bei der Reaction frei gewordene Chlorwasserstoff sofort von dem entstandenen Acrylsäureester aufgenommen. Die Aufnahme geschah in allen untersuchten Fällen so, dass das Chlor in die β-Position kam, also die Aether der β-Chlorpropionsäure enstanden. β-Chlorpropionsäuremethylester (spec. Gew. bei 0° 1.198) und β-Chlorpropionsäureäthylester sind bereits von Henry beschrieben. β-Chlorpropionsäurepropylester Sdp. 179—181°. β-Chlorpropionsäureisobutylester Sdp. 191—193°; spec. Gew. bei 0° 1.066. β-Chlorpropionsäurephenylester siedet unter 30 mm Quecksilberdruck bei 154—157°. Acrylchlorid nimmt weder in der Kälte, noch beim Sieden trocknen Chlorwasserstoff auf.

Schertel.

Acrylamid (Propenamid), von Moureu (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 417—419). Eine mit Eis gekühlte Lösung von Acrylchlorid in Benzol sättigt man mit einem langsamen Strom trocknen Ammoniaks, erhitzt dann zum Sieden und filtrirt heiss. Das Acrylamid scheidet sich aus dem Filtrate in glänzenden, sehr dünnen Blättchen aus. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol schmilzt es bei 84—85°. Es bildet zuweilen dünne Tafeln, welche 0.5 cm breit und 3 cm lang sind und besitzt in der Masse das Ansehen von Cholesterin. Es ist völlig geruchlos und leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und in den meisten der üblichen Lösungsmittel. Wird es langsam über den Schmelzpunkt erhitzt, so beginnt es, bei 125° Ammoniak abzugeben. Der Gewichtsverlust ist aber auch bei längerem Erhitzen unbeträchtlich. Zwischen 150—155° erstarrt es plötzlich zu einer hornartigen Masse von glänzendem Bruche, welche nicht nur in den neutralen Lösungsmitteln unlöslich ist, sondern auch in kochenden Säuren und alkalischen Laugen unverändert bleibt. Es scheint in eine polymere Substanz von hohem Molecalargewicht verwandelt zu sein. Ueber 155° hinaus erhitzt erleidet es unter Ammoniakverlust vollständige Zersetzung. Es nimmt Brom in der Kälte auf unter Bildung von Dibrompropionamid, $CH_2Br.CHBr.CONH_2$. Schertel.

Ueber einige substituirte Acrylamide, von Moureu (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 419—424). Methylacrylamid (Propenmethylamid) wird

erhalten, wenn trocknes Methylamin in die Lösung von Acrylchlorid in Benzol geleitet wird. Wird das Benzol weggedunstet, so bleibt eine Flüssigkeit, welche unter 30 mm Druck bei 126—129° siedet. Es ist farblos, von schwachem Geruch und siedet unter Atmosphärendruck bei 220° unter theilweiser Zersetzung. Spec. Gew. bei 0° 1.018. Aethylacrylamid ist eine Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.978, welche dem Methylacrylamid in allen Eigenschaften gleicht und auch Bei derselben Temperatur siedet. — Phenylacrylamid erscheint in weissen, gut gebildeten Krystallen, welche bei 104—105° schmelzen. Bei 300° erfährt es tiefgreifende Zersetzung. Versuche, die Verbindung durch Wasserentziehung in Chinolin umzuwandeln, gelangen nicht. — Paratolylacrylamid bildet weisse, perlmutterglänzende, bei 141° schmelzende Krystalle. Orthotolylacrylamid tritt in guten, bei 109—110° schmelzenden Krystallen auf. — Acrylmethylphenylamid, $CH_2 : CH . CON . CH_3 . C_6H_5$, schmilzt bei 76—77.5°. — Orthoxyphenylacrylamid, durch Einwirkung von Acrylchlorid auf Orthoamidophenol erhalten, bildet farblose, bei 123—124° schmelzende Krystalle, welche in der Kälte in Alkalien sich lösen. Die substituirten Acrylamide erfahren beim Erhitzen keine Polymerisation.

Schertel.

Acrylnitril, Vinylcyanür (Propennitril), von Moureu (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 424—427). Feingepulvertes Acrylamid erhitzt sich merklich beim Mischen mit Phosphorsäureanhydrid. Man destillirt das durch blosses Schütteln hergestellte Gemenge aus dem Oelbade und erhält eine bewegliche Flüssigkeit, welcher nach Analyse und Dampfdichte die Formel $CH_2 . CH . CN$ zukommt. Das Acrylnitril ist farblos, riecht schwach nach Blausäure und löst sich in Wasser. Es siedet bei 78°, während das Nitril der Essigsäure bei 84°, das der Propionsäure bei 97° siedet. Sein spec. Gew. ist bei 0° 0.843. Es fixirt 2 Atome Brom und geht damit in das Nitril der α-β-Dibrompropionsäure (2.3 Dibromopropannitril), $CH_2Br . CHBr . CN$, über. Dasselbe stellt eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit dar, deren Dämpfe die Augen heftig angreifen. Spec. Gew. 2.161 bei 0°. — Umwandlung des Nitrils der Hydacrylsäure in das Nitril der Acrylsäure. Das von Erlenmeyer dargestellte Nitril der Hydacrylsäure (β-Oxypropionsäure) wird roh mit der vierfachen Menge Phosphorsäureanhydrid durchgeschüttelt, wobei lebhafte Erwärmung eintritt. Man destillirt aus dem Oelbade und erhält ein Destillat, welches bei der Rectification bei 78° übergeht. Dasselbe ist identisch mit Acrylnitril.

Schertel.

Ueber eine neue Darstellungsweise der Acrylsäure (Propenoïnsäure), von Moureu (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 386—392). Durch Einwirkung von Alkalien auf organische Säuren, welchen ein Halogenatom in der β-Stellung substituirt ist, entstehen die entsprechenden

ungesättigten Säuren. Zur Darstellung reichlicher Mengen β-Chlorpropionsäure sättigt man getrocknetes und mit einer Kältemischung abgekühltes Acroleïn mit trocknem Chlorwasserstoff. Der rohe Aldehyd der β-Chlorpropionsäure (50 g) wird in kleinen Portionen in rauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1.47 (90 g) eingetragen, und während der Reaction mit kaltem Wasser gekühlt; zuletzt wird das Gefäss, um die Reaction zu vollenden, auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Der Inhalt des Kolbens erstarrt rasch bei der Abkühlung durch Eis. Man bringt ihn auf einen doppelwandigen Trichter, dessen Zwischenräume mit gestossenem Eis gefüllt sind und saugt mit Hülfe der Pumpe ein Oel ab. Um die Säure von dem anhaftenden Oele gänzlich zu befreien, breitet man sie an einem kühlen Orte zwischen Filtrirpapier aus und lässt sie schliesslich im Vacuum über gepulvertem Aetzkalk stehen. Man erhält sie auf diese Weise rein in weissen, bei 41° schmelzenden Krystallen. Das abgesaugte Oel wird mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt, und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Entfernung des Aethers besteht der Rückstand aus β-Chlorpropionsäure, welche durch Abkühlung zum Erstarren gebracht wird. Sie ist etwas gelblich gefärbt, aber zu weiterer Verarbeitung genügend rein. Im Ganzen beträgt die Ausbeute an β-Chlorpropionsäure etwa 90 pCt. der theoretischen. Auf gleiche Weise kann man β-Brompropionsäure gewinnen. Zur Darstellung der Acrylsäure erhitzt man β-Chlorpropionsäure 4 bis 5 Stunden mit der wässrigen Lösung von Kali oder Natron in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben. Die Menge Alkali überstieg die theoretisch berechnete um etwa 10 pCt.; auf 108.5 g (1 Mol.) Säure soll das Volumen der Flüssigkeit ungefähr 1.5 L betragen. Nach beendeter Reaction giebt man genau die zur Neutralisation des überschüssigen Alkalis und zur Zerlegung des acrylsauren Salzes nöthige Menge verdünnter Schwefelsäure hinzu und destillirt, indem man von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser ersetzt, bis das übergehende noch schwach sauer reagirt. Das Destillat ist eine wässrige Lösung reiner Acrylsäure. Aus 1000 g Acroleïn erhält man 750 g Acrylsäure im reinen Zustande. — Acrylylchlorid (Propenoylchlorid) wurde durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf acrylsaures Natrium erhalten. Es bildet eine farblose, leicht bewegliche, die Augen im höchsten Grade reizende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.14 bei 0°; sie siedet bei 75—76°. Mit der Zeit zersetzt sie sich freiwillig und nimmt eine ölige, später gelatinöse Beschaffenheit an, wobei der Geruch schwächer wird. Durch Absorption von Brom verwandelt es sich in α-β-Dibrompropionylchlorid, eine farblose, schwere Flüssigkeit, welche bei 191—193° siedet. Ihr spec. Gew. beträgt bei 0° 2.181. Sie lässt sich nicht unverändert aufheben.

Schertel.

Ueber ein neues Verfahren zur Darstellung des Harnstoffes, von A. Reychler (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 427—429). Die Oxydation des Cyankaliums zu cyansaurem Kalium auf nassem Wege lässt sich weit vortheilhafter mit Natriumhypochlorit statt mit Permanganat ausführen. Einer wässrigen Lösung von 5 g Cyankalium wird in kleinen Portionen unter Umschütteln eine verdünnte Lösung von Natriumhypochlorit, welche genau 5.72 g NaOCl enthält, zugefügt. Man beobachtet einen stechenden Geruch, vermuthlich von einer Chlorverbindung des Cyans herrührend. Nachdem derselbe verschwunden, setzt man der Lösung etwa 10 g Ammoniumsulfat zu, erhitzt zum Sieden und dampft zur Trocknis ein. Die Masse wird mit 94grädigem Alkohol ausgezogen und die Lösung wieder eingedampft. Der Rückstand besteht etwa zur Hälfte aus Harnstoff, zur anderen Hälfte aus Chloriden. Die Ausbeute beträgt etwa 92 pCt. der theoretischen. — Aus der Reaction von Natriumhypochlorit auf Formamid wurde auch Harnstoff gewonnen, doch nur 37.5 pCt. der berechneten Menge.

Schertel.

Ueber die Eukalyptusessenz, von G. Bouchardat und Oliviero (*Bull. soc. chim.* [3], 9, 429—432). Die Abhandlung enthält Angaben über die Verarbeitung der Rückstände von der Darstellung des Eukalyptol. Schertel.

Ueber die Amidonaphtolsulfonsäuren, von Frederic Reverdin und Ch. de La Harpe (*Bull. soc. chim.* [3], 9, 450—455). Eine Anzahl Derivate des α-Naphtols wurde auf ihre Fähigkeit, Farbstoffe zu bilden, untersucht (vergl. *diese Berichte* 26, 1279).

Schertel

Ueber die Bindung der Gruppe CH_2 in gewissen abgeleiteten Aminen, von A. Trillat (*Bull. soc. chim.* [3], 9, 562 bis 565). Als der Verf. Formaldehyd auf die wässrigen, nicht angesäuerten Lösungen primärer und secundärer Amine wirken liess, erhielt er Condensationsproducte der allgemeinen Formel $RN = CH_2$ aus den primären und $R'N - CH_2 - R'N$ aus den secundären Aminen. Auf diesem Wege gelang die Darstellung der Anhydroderivate des Anilins, Phenylhydrazins, Methylamins $CH_3N = CH_2$, des Benzidins, $CH_2 : NC_6H_4 . C_6H_4N : CH_2$ und anderer. Dieser vorläufigen Anzeige werden Vermuthungen über die Constitution dieser und complexerer Verbindungen angeknüpft. Schertel.

Ueber einige von der Acrylsäure sich ableitende Acetone, von Ch. Moureu (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 568—576). Durch trockne Destillation acrylsauren Kalkes oder acrylsauren und ameisensauren Kalkes wurden keine bestimmbaren Producte erhalten. Phenylvinylketon, Vinylbenzoyl (Propenoylbenzen), $C_6H_5 - CO - CH = CH_2$, wurde durch Einwirkung des Acrylsäurechlorides auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium gewonnen. Es bildet lange, bei 42°

schmelzende Nadeln, von ausdauerndem, aromatischem Geruche. Mit Phenylhydrazin bildet es ein leicht veränderliches, bei 130° schmelzendes Product. Das auf ähnliche Weise dargestellte Paraxylylvinylketon (2-Propenoyl-1-4-dimethylbenzen) krystallisirt in langen, völlig geruchlosen Nadeln, welche bei 77—78° schmelzen. Bei 140° vereinigt es sich mit Phenylhydrazin zu einem bei 132—133° schmelzenden Hydrazon. — Mit dem vorher genannten Keton entsteht gleichzeitig in reichlicherer Menge Paraxylyläthylparaxylylketon (Dimethyl-1-4-benzenpropan-2-2'-on-1.4-dimethylbenzen), eine gesättigte Verbindung, welche in schönen weissen Nadeln (Schmp. 52°) auftritt und ein wohl krystallisirtes, bei 82—84° schmelzendes Oxim liefert. Schertel.

Ueber die Constitution der Dicyanüre dimolecularer Säuren, von L. Bouveault (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 576—578). Die Entstehung der Dicyanüre dimolecularer Säuren nach Brunner's Verfahren (*diese Berichte* 26, Ref. 7 u. 371) wird erklärt nach der Gleichung:

$$R.CO.CN + R.CO.CN = R.CO.\underset{\underset{N}{\cdot\cdot}}{C}.R.\underset{\underset{O}{\cdot}}{C}.CN,$$

d. h. es soll das innere Anhydrid des Monoxims eines Oxy-α-cyandiketons entstehen, welches sich spaltet nach der Gleichung:

$$R.CO.\underset{\underset{NOH}{\cdot\cdot}}{C}—R.\underset{\underset{OH}{\cdot}}{C}.CN = R.COOH + \underset{\underset{N}{\cdot\cdot}}{C}.R\underset{\underset{OH}{\cdot}}{C}.CN,$$

d. h. in eine Fettsäure und in das Nitril einer Tartronsäure, welches sofort verseift wird. Schertel.

Ueber die Darstellung des Silberformiates, von E. J. Maumené (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 580—584). Durch Doppelzersetzung zwischen Natriumformiat und Silbernitrat erhält man kein reines Silberformiat. Es bilden sich nebenbei Silberoxalat, metallisches Silber und angeblich Silberhydrür. Schertel.

Ueber Phenylallylcarbinol, von H. Fournier (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 600—601). Lässt man eine Lösung von Benzaldehyd und Jodallyl in Aether auf feine Zinkspäne einwirken, so gewinnt man aus der ätherischen Flüssigkeit eine bei 228—229° siedende, farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruche. Ihr spec. Gew. bei 18° ist = 1.004, ihr Refractionsindex für D bei 17° = 1.534. Analyse und Moleculargewichtsbestimmung weisen der Verbindung die Formel des Phenylallylcarbinols, $C_{15}H_{12}O$, zu. Sie bindet direct 2 Atome Brom. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wurde dieselbe in den entsprechenden Aether $C_6H_5.CHO(COCH_3).C_3H_5$ übergeführt, welcher bei 239—240° siedet. Schertel.

Ueber die Reaction des Brompropionsäureäthylesters mit Natriumnitrit, von G. Lepercq (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 629—632). Wird eine Mischung von Brompropionsäureäthylester, absolutem Al-

kohol und Natriumnitrit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, so entweichen Kohlensäure, Stickstoff, etwas Stickoxydgas und ein brennbares Gas, vermuthlich Salpetrigsäureäther. Aus der blutroth gefärbten Lösung fällt, nachdem der meiste Alkohol im Vacuum verjagt wurde, durch Wasser eine röthliche Flüssigkeit, welche während freiwilliger Verdunstung zu leichten Nadeln krystallisirt, in welchen der Verf. den Nitrosopropionsäureester von V. Meyer und J. Züblin (*diese Berichte* 11, 693) erkennt. Schertel.

Reinigung der Alkohole durch Natriumhyperoxyd, von A. M. Villon (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 639). 24 Stunden vor der Rectification setzt man den Alkoholen auf je 1 hl. 100—500 g Natriumhyperoxyd zu. Man erzielt guten Geschmack, bessere Ausbeute und eine vollständigere Abscheidung des Schweifes. Schertel.

Veredlung der Branntweine und Liqueure, von A. M. Villon (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 640). Statt mit Ozon zu behandeln, lässt man den Branntwein mit Sauerstoff unter Druck in Berührung. Man kann mehrere Hectoliter zu gleicher Zeit der Behandlung unterwerfen. Schertel.

Ueber die Hydrate der Alkohole, von R. de Forcrand (*Ann. Chim. Phys.* [6] 27, 525—549). Aus der Bestimmung der Wärmemengen, welche bei der Lösung verschiedener Mischungen von Isopropylalkohol und Wasser frei werden, wobei stets der gleiche Verdünnungsgrad (1 Mol. C_3H_8O + 333 Mol. H_2O) erzielt wurde, ergiebt sich als wahrscheinlich, dass zwei Hydrate, $2C_3H_8O + H_2O$ und $C_3H_8O + 4H_2O$ bestehen; die Existenz des von Linnemann erhaltenen Hydrates $3C_3H_8O + 2H_2O$ fand in Ergebnissen der calorimetrischen Untersuchung keine Stütze. Die Vergleichung der gewonnenen Resultate mit den von Dupré und Page (*Pogg. Ann. Ergänz.* 5, 234) mit Aethyl- und Methylalkohol ausgeführten Untersuchungen führt zu dem Schlusse, dass der Aethylalkohol kein Hydrat, $2C_2H_6O + H_2O$, aber ein Hydrat $C_2H_6O, 6H_2O$ bilde, und dass der Methylalkohol nur das Hydrat $CH_4O + 2H_2O$ besitze. Schertel.

Studien über das Fluorchloroform, von F. Swarts (*Acad. Roy. de Belgique* [3] 24, 474—484). Lässt man auf Chloroform eine Mischung von Brom und Fluorantimon wirken, wie in einer früheren Arbeit, *diese Berichte* 26, Ref. 291, beschrieben worden ist, so wird unter lebhafter Reaction ein Gas entbunden, welches man durch Schwefelsäure trocknet und in U-Röhren mittels einer Kältemischung verflüssigt. Die farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit trennt man durch Destillation in einen unter 25° siedenden, der Menge nach überwiegenden und einen höher siedenden Antheil. Aus dem ersten wurde eine bei 14.5° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.426 bei 0° gewonnen, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform löslich ist und welcher nach Analyse und Dampfdichte

die Formel $CHFCl_2$ zukommt. Sie wird als Fluorchloroform bezeichnet. Bei gewöhnlicher Temperatur greift die Verbindung Glas nicht an, bei höherer sehr heftig. Sie ist nicht brennbar, färbt aber die Flamme grün; stark erhitzt, verkohlt sie. Rauchende Salpetersäure ist bei 100° noch ohne Wirkung auf dieselbe. — In den weniger flüchtigen Antheilen der Reactionsproducte wurde ausser Kohlenstofftetrachlorür oder Chloroform noch eine krystallische Substanz gefunden, aus Antimontrichlorid und Antimonbromid bestehend. Das Brom scheint mit dem Antimontrifluorid sich zu SbF_3Br_2 zu vereinigen, in welchem das Fluor soviel Beweglichkeit besitzt, dass es mit dem Chlor der organischen Chloride die Stelle zu wechseln vermag. Das entstehende $SbCl_3Br_2$ scheint nicht beständig und zerfällt in Trichlorid und Brom. — Die Erniedrigung des Siedepunktes, welche in Folge der Vertretung des Chlors durch Fluor eintritt, entspricht der Grösse nach den von Moissan zwischen den Alkylfluoriden und Alkylchloriden beobachteten Unterschieden ($CHCl_3$ 60.2°, CHF_2Cl 14.5°; Diff. 45.7°). — Auf Chlorfluorkohlenstoff, CCl_3F, ist Natrium ohne Einwirkung, selbst wenn es mit der ätherischen Lösung der Verbindung in geschlossenem Rohre auf 170° erhitzt wird. Führt man Chlorfluorkohlenstoff in einem Strome trockenen Wasserstoffgases durch eine zur Rothgluth erhitzte Platinröhre, so erhält man nur Kohlenstoff, Chlorwasserstoff und Fluorwasserstoff, wenn der Wasserstoff in grossem Ueberschuss vorhanden ist. Leitet man aber mit Chlorfluorkohlenstoff reich beladenes Wasserstoffgas mit mässiger Geschwindigkeit durch die Röhre, so bildet sich in den kälteren Theilen derselben ein krystallisches Sublimat von Hexachlorbenzen, während Chlor und Fluorwasserstoff entweichen. Schertel.

Ueber das Fluorchlorbrommethan, von F. Swarts (*Acad. Roy. de Belgique* [3] 26, 102—106). Erwärmt man Chlordibrommethan, $CHClBr_2$, welches Jacobsen und Neumeister aus Monochloracetat dargestellt haben, mit der nötigen Menge Brom und Antimonfluorür längere Zeit auf 60°, so entsteht lebhafte Reaction, und man erhält neben Antimonbromür eine flüssige Substanz, welche, von beigemengtem Brom befreit, bei 38° siedet und eine farblose, höchst bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Chloroformgeruch bildet. Sie erstarrt noch nicht bei — 65°. Bei 16° ist ihr spec. Gew. 1.9058. Im Sonnenlichte färbt sie sich lichtgelb. Sie greift in gewöhnlicher Temperatur Glas nicht an, heftig aber bei Rothgluth. Salpetersäure ist ohne Wirkung auf sie, starke Kalilauge zerstört die Verbindung. Analyse und Dampfdichte führen zur Formel $CHFClBr$. Das Fluor verdrängt also dasjenige Element, welches die geringste Affinität zum Kohlenstoff besitzt. Schertel.

Zur Kenntniss der Druckdestillate des Thrans, von E. Dieckhoff (*Dingl. Polyt. Journ.* 287, 41—43). Der von Engler behaup-

teten Bildung des Erdöls aus thierischen Resten wurde einige Zeit entgegengehalten, dass in den Druckdestillaten des Thrans Paraffin und Schmieröle fehlen. Singer ist es jedoch in neuerer Zeit gelungen, aus grösseren Mengen des Druckdestillates krystallisirtes Paraffin vom Schmp. 49—51° und Schmieröle bis zu einer Viscosität von 3.87 darzustellen. Die von Dr. Ad. Spiegel (D. R.-P. 56401 der Gewerkschaft Messel) aus Erdwachs oder den Producten der Braunkohlendestillation dargestellten Tumenolverbindungen, welche aus gewissen, sehr unvollkommen gesättigten und durch Oxydation in noch weniger gesättigte Derivate übergehenden Sulfonkörpern bestehen, (Tumenolsulfon, $(C_{41}H_{67}O)_2SO_2$ und Tumenolsulfosäure, $C_{41}H_{52}O_2SO_3$), sind nun vom Verf. in den nach Engler's Angaben aus Leberthran dargestellten Oelen gleichfalls gewonnen worden, so dass auch in dieser Hinsicht das aus Thran gewonnene Destillat mit dem Erdöle gleichartig erscheint. Schertel.

Ein verbessertes Verfahren der Reinigung von Toluol, Benzol etc. von R. J. Friswell (*Chem. News* 68, 27). Rohes Toluol der Oelgasfabriken wird mehrere Stunden mit Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1.803 durchgepeitscht, nach der Scheidung mit Natronlauge entsäuert und dann destillirt. Die schwächere Schwefelsäure nimmt den Paraffinen durch Polymerisation die Flüchtigkeit und vermag Toluol nicht zu lösen. Schertel.

Die Bildung von Cyanwasserstoffsäure durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker von F. B. Burls, R. E. Evans und C. H. Desch (*Chem. News* 68, 75). Bei der Darstellung von Oxalsäure durch Oxydation von Rohrzucker mittels Salpetersäure wurde der Geruch von Blausäure beobachtet, als die erste Heftigkeit der Reaction vorüber war und die Entwicklung der rothen Dämpfe nachgelassen hatte. Durch Destillation der Mischung wurde Blausäure gewonnen. Dieselbe entsteht auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Zucker und von verdünnter Salpetersäure auf Holzkohle: $2HNO_3 + C = 2HNO_2 + CO_2$; $HNO_3 + 2C = HCN + CO_2$.

Schertel.

Einwirkung des Lichtes auf Phenol, von A. Richardson (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 415—416). Durch Versuche wird gezeigt, dass in reinem Phenol, wie im Phenol des Handels in Folge der Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wasser Wasserstoffhyperoxyd entstehe und dass die Strahlen, welche diese Reaction bewirken, nach dem violetten Ende des Spectrums liegen. Die Gegenwart des Wasserstoffhyperoxyds wurde durch die Titansäurereaction durch Jodkalium und durch Chromsäure nachgewiesen. Schertel.

Weitere Beiträge über die Natur der Gährung der Kleie, von J. T. Wood und W. H. Willcox (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 422—426).

Seide, ihre chemische Constitution und ihre Prüfung in Fabrikaten, von T. W. Richardson (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **12**, 426—431). Indischer, sogen. Tussur-Seide wurde durch verdünnte Natronlösung der Gummi entzogen und das Fibroïn mit alkoholischem Kali gekocht. Dabei lösten sich 42 pCt., der Rest blieb als leimartige Substanz zurück. Das gewonnene Kalisalz war in Wasser und Alkohol leicht löslich; seine Zusammensetzung entsprach ungefähr der Formel $R.C_5H_8NO_3$. Seide, welche von Raupen gewonnen war, die mit Maulbeerblättern genährt wurden, gab bei gleicher Behandlung 86 pCt. lösliche Substanzen und hinterliess 14 pCt. graues Pulver. Für das entstandene Kalisalz wird die Formel $R_3(C_{18}H_{27}N_5O_9)$ aufgestellt und die muthmaassliche Constitution besprochen. — Um Seide neben Wolle und Baumwolle zu bestimmen wird folgende Lösung empfohlen: Man fällt aus 25 g krystallisirtem Nickelsulfat das Nickeloxyd durch kaustisches Natron, wäscht den Niederschlag sorgfältig aus, spült ihn mit 125 ccm Wasser in eine 250 ccm fassende Flasche und füllt mit Ammoniak, spec. Gewicht 0.880, bis zur Marke. Diese Flüssigkeit löst Seide in der Kälte in etwa 2 Minuten vollständig. Baumwolle und Wolle werden davon kaum angegriffen. Will man Seide aus Plüsch lösen, so kocht man die Probe in der Flüssigkeit 10 Minuten lang unter Anwendung eines Rückflusskühlers. Baumwolle verlor bei dieser Behandlung 0.8 pCt. ihres Gewichts.

Schertel.

Ueber Chlorsulfopyroschleimsäuren, von Henry B. Hill und Walter S. Hendrixson (*Americ. Chem. Journ.* **15**, 145—148, vergl. *diese Berichte* **20**, 252; **21**, Ref. 890; **22**, Ref. 229). β-Chlor-δ-sulfopyroschleimsäure. β-Chlorpyroschleimsäure löst sich rasch ohne beträchtliche Verkohlung in rauchender Schwefelsäure (spec. Gewicht 1.95) und bildet die entsprechende Sulfonsäure. Dieselbe wird aus dem Barytsalze freigemacht; sie krystallisirt in undeutlichen, zu halbkugeligen, strahligen Massen vereinigten Nadeln, die an der Luft rasch zerfliessen. Das Baryumsalz, $BaC_5HClSO_6 . 4H_2O$, tritt in Prismen auf, welche in heissem Wasser leicht, spärlicher in kaltem (1.87 : 100 bei 20°) löslich sind. Das Bleisalz krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung beim Abkühlen in dicken, rhombischen Prismen mit 4 Mol. Wasser. Das Kaliumsalz erscheint in durchsichtigen Prismen von der Zusammensetzung $K_2C_5HClSO_6 . H_2O$. — Die Versuche, die β-Chlor-δ-sulfopyroschleimsäure zu δ-Sulfopyroschleimsäure zu reduciren, schlugen fehl, weil sich die Reductionsmittel entweder weniger wirksam erwiesen, als gegen die bromirte Säure oder die Sulfogruppe angriffen. Natriumamalgam wirkt auf das Baryumsalz ein unter Bildung von Baryumsulfit und β-Chlorpyroschleimsäure. Besondere Versuche zeigten, dass die δ-Sulfopyroschleimsäure ebenso leicht zu Pyroschleimsäure reducirt wird, während

β-Sulfopyroschleimsäure unverändert bleibt, und dass die Halogenderivate dieser Sulfosäuren denselben Unterschied im Verhalten aufweisen. — Durch Brom wird β-Chlor-δ-sulfopyroschleimsäure zu Chlorfumarsäure oxydirt. Durch rauchende Salpetersäure wird sie in β-Chlor-δ-nitropyroschleimsäure umgewandelt. Dieselbe krystallisirt in dicken, zu Büscheln vereinigten Nadeln, bei freiwilliger Verdunstung in wohlgeformten, schräg abgeschnittenen (monoklinen?) Prismen $C_5H_2ClNO_5 . H_2O$. Sie verliert das Krystallwasser bei 75° und schmilzt wasserfrei bei 140—141°. — βγ-Dichlor-δ-sulfopyroschleimsäure wird durch Auflösen von βγ-Dichlorpyroschleimsäure in rauchender Schwefelsäure erhalten. Sie krystallisirt in auseinander strahlenden Nadeln und zerfliesst rasch an der Luft. Das Baryumsalz, $BaC_5Cl_2SO_6 . 5H_2O$, erscheint in kugeligen Aggregaten von Nadeln und ist luftbeständig. Erst bei 180° verliert es die letzten Antheile Wasser. Das Bleisalz, $PbC_5Cl_2SO_6 . 3H_2O$, bildet feine Nadeln, das Kaliumsalz, $K_2C_5Cl_2SO_6$, krystallisirt gleichfalls in Nadeln. βγ-Dichlor-δ-sulfopyroschleimsäure und ihre Salze werden durch Brom unter Bildung von Kohlensäure, Schwefelsäure und Dichlormaleïnsäure oxydirt. — β-Sulfo-δ-chlorpyroschleimsäure, aus δ-Chlorpyroschleimsäure dargestellt, krystallisirt in dendritischen Nadeln. Das Baryumsalz, $BaC_5HClSO_6 . 5H_2O$, bildet lange auseinanderstrahlende Nadeln, welche das Krystallwasser langsam über Schwefelsäure verlieren. Das saure Baryumsalz, $Ba(C_5H_2ClSO_6)_2 . 4H_2O$, tritt in wohlgeformten, rhombischen Prismen auf, welche auch in kaltem Wasser gut löslich sind (7.23 : 100 bei 20° C.). Das Calciumsalz, $CaC_5HClSO_6 2H_2O$, bildet durchsichtige Prismen, die erst bei hoher Temperatur alles Wasser verlieren. Das Bleisalz enthält 1 Mol. H_2O, das Kaliumsalz ist wasserfrei. — Reducirt man die Säure oder eines ihrer Salze in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub, so erhält man β-Sulfopyroschleimsäure, identisch mit der aus β-Sulfo-δ-brompyroschleimsäure entstehenden. — Durch Brom wird die β-Sulfo-δ-chlorpyroschleimsäure in wässeriger Lösung oxydirt; Kohlensäure entweicht, aber nur wenig Schwefelsäure wird frei. Wendet man Brom im Ueberschusse an, so entsteht Sulfofumarsäure (*diese Berichte* 22, Ref. 229); wird nur ein Molekül Brom hinzugefügt, so wird in fast theoretischer Menge ein Derivat der Furfuran-β-sulfonsäure gebildet. Man erhielt aus demselben das Baryumsalz der αα-Chlorbromfurfuran-β-sulfonsäure, $Ba(C_4HClBrSO_4)_2 . H_2O$, welches aus heiss gesättigter Lösung bei rascher Abkühlung in perlglänzenden Tafeln, durch freiwillige Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur in zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten wird. Calciumsalz, $Ca(C_4HClBrSO_4)_2 . 2H_2O$; Bleisalz, $Pb(C_4HClBrSO_4)_2 H_2O$; das Kaliumsalz bildet wasserfreie, kleine, glänzende Tafeln. — Durch Einwirkung von Salpetersäure auf β-Sulfo-δ-chlorpyroschleimsäure-

entsteht als Hauptproduct Sulfofumarsäure; eine Nitrosäure konnte nicht beobachtet werden. Schertel.

Ueber gewisse Producte der trockenen Destillation des Holzes: Methylfurfurol und Methylpyroschleimsäure, von Henry B. Hill und Walter L. Jennings (*Americ. Chem. Journ.* **15**, 159 bis 185). Einige Ergebnisse dieser Untersuchung sind aus einer vorläufigen Mittheilung, *diese Berichte* **22**, 607 bekannt. (Vergl. ferner *diese Berichte* 10, 936.) Methylfurfurol ist, wenn frisch destillirt, ein beinahe farbloses Oel, welches beim Aufbewahren noch rascher dunkelt, als Furfurol. Im Geruche ist es dem Furfurol sehr ähnlich. Mit fuchsinschwefliger Säure giebt es eine licht braunrothe bis blasse weinrothe Färbung (nicht wie früher gesagt worden ist, eine ausgezeichnete Aldehydreaction). Mit Diazobenzolsulfonsäure (siehe Penzoldt und Fischer, *diese Berichte* **16**, 637) liefert es dieselbe Färbung, wie Furfurol. Mit Chlorwasserstoff und Resorcin geht es in ein orangerothes, mit Pyrogallol in ein carminrothes Condensationsproduct über. Sein spec. Gew. bei 18° ist 1.1087. Methylfurfuramid, $C_{18}H_{18}N_2O_3$ scheidet sich nach einiger Zeit aus der wässrigen, ammoniakalischen Lösung des Methylfurfurols krystallinisch aus. Es liefert schlanke, auseinanderstrahlende Nadeln, die bei 86 — 87° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sich lösen. — Methylpyroschleimsäure wurde durch Einwirkung von Silberoxyd auf Methylfurfurol mit guter Ausbeute dargestellt. Die Säure löst sich in kaltem Wasser im Verhältnisse 1.89 : 100, sehr reichlich in heissem Wasser; sie wird von Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Benzol leicht gelöst, aber nicht von Schwefelkohlenstoff. Aus der heiss gesättigten, wässrigen Lösung scheidet sie sich in dick sechsseitigen Prismen oder dünnen Tafeln aus, aus verdünnten Lösungen zuweilen in federförmigen Aggregaten. Sie schmilzt bei 108 — 109° und sublimirt bei niedriger Temperatur. Das Baryumsalz bildet octaëdrische, wasserfreie Krystalle, welche in kaltem Wasser etwas leichter löslich sind (22.6 : 100), als in heissem (20.8 : 100). Das Calciumsalz, $Ca(C_6H_5O_3)_2 . 2 H_2O$, krystallisirt in Büscheln langer Nadeln. — $AgC_6H_5O_3$: dünne lange Nadeln. — $NaC_6H_5O_3$ kleine, zu Büscheln vereinigte Nadeln. — $K.C_6H_5O_3$: kugelige Aggregate kurzer Prismen. Der Aethylester der Methylpyroschleimsäure siedet bei 213 — 214° und konnte in einer Mischung von Eis und Salz nicht zur Krystallisation gebracht werden. Das Amid der Säure bildet lange, farblose Prismen die bei 131° schmelzen. — Durch Oxydation mittels Brom wird Methylbrenzschleimsäure in eine bei 123—124° schmelzende Ketonsäure übergeführt (siehe Hill und Hendrixson, *diese Berichte* **23**, 453), welche nach dem Ergebnisse vergleichender Versuche mit L. Wolff's Acetacrylsäure (*diese Berichte* **20**, 426 und **24**, Ref. 747) identisch ist. — Sulfomethylpyroschleimsäure. Das Baryum-

salz, $Ba . C_6H_4SO_6 . 5 H_2O$, bildet lange Nadeln, die in heissem Wasser kaum löslicher sind, als in kaltem und hierin dem Baryumsalze der β-Sulfobrenzschleimsäure ähnlich sind. — Brommethylpyroschleimsäuren. Wie bei den Körpern der aromatischen Reihe tritt in niederer Temperatur das Brom zuerst in den Furfuranring, während in höheren Temperaturen zuerst das Methyl angegriffen wird. Die Verbindungen, welche das Halogen in der Seitenkette enthalten, sind zur Wechselzersetzung geneigt. Monobrommethylpyroschleimsäure wird erhalten, wenn zu der Lösung der Methylpyroschleimsäure in Eisessig bei einer 170° nicht überschreitenden Temperatur nach und nach Brom (3 Atome) gegeben wird. Die Säure krystallisirt in farblosen, verzweigten Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, weniger in Benzol. 100 Th. Wasser von 21.4° nahmen 0.28 Gew.-Th. Säure auf. Folgende Salze wurden dargestellt: $Ba(C_6H_4BrO_3)_2 4 H_2O$, dendritisch verwachsene Nadeln; $Ca(C_6H_4BrO_3)_2 . 3 H_2O$; $Ag . C_6H_4BrO_3$ kugelförmige Aggregate dendritisch verwachsener Nadeln; $K . C_6H_4BrO_3$, kleine wasserfreie Nadeln. Die drei ersten Salze sind in Wasser sehr schwer löslich. — Wird die Säure in Wasser mit Brom behandelt, so entsteht eine Säure von der Zusammensetzung der Bromacetacrylsäure, welche aus Benzol in Rosetten krystallisirt und bei 61° schmilzt. Die Oxydation verläuft also analog, wie bei der Methylpyroschleimsäure, und man darf daraus schliessen, dass die Brommethylpyroschleimsäure das Brom im Furfurankerne enthält. Bei dieser Oxydation entsteht noch eine in Wasser unlösliche, bromreiche Verbindung. — ω-Brommethylpyroschleimsäure wird gewonnen, wenn man die kochende Lösung der Methylpyroschleimsäure in Chloroform mit 2 Mol. Brom versetzt, die mit ihrem gleichen Gewichte Chloroform verdünnt sind. Die Säure krystallisirt in kleinen schiefwinkligen, zu Büscheln vereinigten Tafeln, die bei 147—148° schmelzen. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig oder Aceton, weniger in kochendem Benzol oder Chloroform. Von kochendem Wasser wird sie zersetzt unter Bildung von Oxymethylpyroschleimsäure, $C_6H_6O_4$, einer krystallinischen bei 162—163° schmelzenden Verbindung, welche ein unkrystallisirbares Baryumsalz liefert. — ωβ(?)-Dibrommethylpyroschleimsäure wird erhalten, wenn Methylpyroweinsäure über Nacht den Dämpfen ihres dreifachen Gewichtes Brom ausgesetzt wird, oder wenn man die bei 150—151° schmelzende, bromirte Säure in kochendem Chloroform nochmals mit Brom versetzt. Sie bildet kleine schiefe, tafelförmige Krystalle, die bei 175° unter Zersetzung schmelzen. Durch Wasser wird sie in der Wärme in ω-Oxy-β(?)-brommethylpyroschleimsäure umgewandelt. Diese krystallisirt aus Wasser in grossen, schief zugeschnittenen Prismen mit 1 Mol. Wasser, welches sie über Schwefelsäure verliert. Die wasserfreie Säure schmilzt bei

153—154°. — Wird zu einer in Eis und Salz gekühlten Lösung von Methylpyroschleimsäure in Chloroform mit Chloroform verdünntes Brom (2 Mol.) gegeben, so scheiden sich flache, farblose Nadeln des Additionsproductes $C_6H_6Br_4O_3$ aus. Dasselbe ist höchst unbeständig; es giebt schon über Schwefelsäure Bromwasserstoff ab. Durch Natriumacetat in Eisessig wird es zu Brommethylpyroschleimsäure (Schmp. 150—151°). Schertel.

Mittheilungen über Xylose, von W. E. Stones und W. H. Test (*Americ. Chem. Journ.* 15, 195—197). Es wird darauf hingewiesen, dass die Laugen, welche beim Kochen des Strohes mit Aetzkalk zur Papierfabrication fallen, das Rohmaterial für Darstellung von Xylose abgeben können. Aus solch einer Lauge wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Alkohol ein flockiger Niederschlag von Xylan, welches nach wiederholter Reinigung zwar immer noch 8.6 pCt. Asche enthielt, bei der Destillation mit Salzsäure aber 45.5—47.1 pCt. Furfurol lieferte. Durch Hydrolyse mit Schwefelsäure wurde Xylose erhalten (1 pCt. der angewandten Lauge und etwa 10 pCt. des Xylans). Die von Tollens und Parcus beschriebene rasche Abnahme des Rotationsvermögens der Xylose bis zu einer bestimmten Grenze wurde gleichfalls beobachtet; es verminderte sich innerhalb 3 Stunden von $[\alpha]_D = 71.65°$ auf $[\alpha]_D = 18.95°$. Schertel.

Abkömmlinge von Stickstoff-Halogenverbindungen [1. Abhandlung], von F. Lengfeld und J. Stieglitz (*Americ. Chem. Journ.* 15, 215—222). Die Arbeit hatte als Ziel die Darstellung substituirter Hydroxylamine und Hydrothiamine. Succinimidbromid, $\begin{array}{l} CH_2 . C . O . Br \\ | \qquad\quad \diagup\!\!\!\diagdown N \\ CH_2 . CO \end{array}$, kann leicht gewonnen werden, wenn man (20 g) Succinimid in einer Lösung von 8 g Natron in 50 ccm Wasser auflöst und langsam mit 32 g Brom versetzt, während durch Eis abgekühlt wird. Man erhält sofort einen weissen krystallinischen Niederschlag, und die Masse wird allmählich dick. Man filtrirt rasch, wäscht mit wenig Eiswasser und trocknet auf Thonplatten. Die Verbindung schmilzt, wenn langsam erhitzt bei 172.5°, bei raschem Erhitzen bei 177.5—178.5°. Aus heissem Benzol krystallisirt sie in kurzen, tetragonalen Prismen mit pyramidalen Enden. Säuren machen aus der Verbindung Brom, Ammoniak, Stickstoff frei; sie verhält sich überhaupt analog dem Succinimidjodid von Bunge und dem Chlorid von Bender (*diese Berichte* 19, 2273). Lässt man auf Succinimidbromid eine verdünnte Lösung von Natrium in Methylalkohol wirken, so entsteht als Hauptproduct eine Verbindung $C_6H_{11}NO_4 = \begin{array}{l} CH_2 . COOCH_3 \\ CH_2 . CONH . OCH_3 \end{array}$ ein krystallischer, bei 33.5° schmelzender, geruchloser Körper. Wird

die Lösung desselben mit Kalkmilch geschüttelt, so erhält man das Calciumsalz einer Säure $C_6H_9NO_4 = \begin{matrix} CH_2 . COOH \\ CH_2 . CO . NHOCH_3. \end{matrix}$ Dieselbe krystallisirt in fächerartig verwachsenen, spiessigen Krystallen, welche bei 77—77.5° schmelzen. Die Säure wird noch untersucht werden. Lässt man auf Succinimidbromid eine Lösung von Natrium in wenig Methylalkohol wirken, so tritt eine heftige Reaction auf. Neben der oben erwähnten, bei 33.5° schmelzenden Verbindung erhält man als Hauptproduct eine in sternförmig gruppirten Spiessen auftretende, bei 65.5° schmelzende Substanz von der Formel $C_{10}H_{16}N_2O_6$. Auch entsteht immer etwas Succinimid. Für die Bildung der neuen Verbindung (Schmp. 65.5°) wird die Gleichung aufgestellt:

$$C_2H_4C_2O_2NBr + C_2H_4C_2O_2NaN + 2CH_3OH = NaBr + C_{10}H_{16}N_2O_6.$$

Durch Behandlung mit conc. Salzsäure spaltet sie sich in ungefähr gleiche Gewichte Bernsteinsäure und eines neuen Körpers $C_4H_6O_2N_2$. Dieser wurde aus verdünntem Alkohol in kleinen farblosen, unregelmässigen Tafeln erhalten, welche bei 272° schmelzen. Er ist in absolutem Alkohol und in kaltem Wasser nur wenig, etwas reichlicher in heissem Wasser löslich, besitzt neutrale Reaction und ist sehr beständig. Aus der Verbindung $C_{10}H_{16}N_2O_6$ wird er auch durch Kochen mit einer Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol gewonnen; bei der Abkühlung krystallisirt der Körper $C_4H_6N_2O_2$ aus und das Filtrat riecht nach Bernsteinsäuremethylester. *Schertel.*

Die Producte der Condensation des Acetons durch concentrirte Schwefelsäure, von W. R. Orndorff und S. W. Young (*Americ. Chem. Journ.* 15, 249—276). Zur Darstellung des Mesitylens wurde reines Aceton, Sdp. 56.2—56.6°, frei von Dimethylacetat und Methyläthylketon gewählt, welches nach Bielefeldt Mesitylen nicht geben sollte. Das Verfahren von Varenne (*diese Berichte* 16, 2673, Ref.) wurde unter Beibehaltung der Gewichtsverhältnisse zwischen Aceton und conc. Schwefelsäure insoweit abgeändert, dass man die Schwefelsäure in das mit Eis gekühlte Aceton unter stetem Schütteln durch einen Trichter zutropfen liess. Nachdem die Mischung 24 Stunden in gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen war, wurde langsam erwärmt. Bei 120° begann die Reaction, welche nach Entfernung der Wärmequelle bis 140° stieg. Sobald die Gasentbindung aufhörte, wurde im Dampfstrome destillirt. — Das bei der Reaction auftretende Gas enthielt neben schwefliger Säure Propan. Vergleichende Versuche zeigten, dass dieses, sowie das aus Isopropyljodid dargestellte bei längerem Stehen über rauchender Schwefelsäure absorbirt wird und Bromwasser langsam entfärbt. Kohlenwasserstoffe der Aethylen- und Acetylenreihe waren nicht anwesend. Das rohe Mesitylen wurde mit Natronlauge von Säuren befreit, dann getrocknet

und einige Stunden über Natrium erwärmt, um beigemengte Mercaptane zu zerstören. In der braunen Flüssigkeit sieht man nach der Abkühlung eine dunkle gelatinöse Masse, welche sich absetzt, wenn man das Oel mit dem doppelten Volum absoluten Aethers durchgeschüttelt hat. Man giesst die Lösung ab, entfernt den Aether und wiederholt die Behandlung mit Natrium, bis es nicht mehr auf das Oel wirkt. Aus der gereinigten Substanz wurden 11.5 pCt. der theoretischen Menge reines Mesitylen (Sdp. 164° bei 745 mm Druck) gewonnen. Ein bei 183—185° übergehendes Destillat, welches eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruche und dem spec. Gew. 0.8865 darstellte, besass nach Analyse und Dampfdichtebestimmung die Formel $C_{14}H_{22}O$. — Ein bei 195—197° siedender Antheil wurde als Isoduren, $C_{10}H_{14}$, erkannt. Er bestand aus einer farblosen Flüssigkeit mit einem dem des Mesitylen ähnlichen Geruch und dem spec. Gew. 0.8961. Dieselbe gab ein krystallisches, bei 198° C. schmelzendes Bromsubstitutionsproduct $C_{14}H_{12}Br_2$ und ein in lichtgelben, feinen Nadeln krystallisirendes Dinitroderivat, welches bei 157° schmilzt. Bei —40° wurde der Kohlenwasserstoff noch nicht fest. Alle diese Eigenschaften stimmten mit denjenigen eines nach Jacobsen (*diese Berichte* 14, 2629) dargestellten Isodurens. — Dieselbe Ausbeute an Mesitylen und dieselben Nebenproducte wurden erhalten, als ein Versuch mit reinem, aus der Natriumbisulfitverbindung dargestelltem Aceton (Sdp. 54.8—55.2° unter 727 mm Druck) durchgeführt wurde. — Aus dem Theer, welcher bei der Destillation mit Wasserdampf zurückbleibt, wurde ein Kohlenwasserstoff $(C_3H_4)_5$, ein polymeres Allylen isolirt, eine gelbe zähe Flüssigkeit von schwachem Geruche, welche bei 280—282° siedet. In der wässrigen Schicht, welche bei der Destillation der Reactionsproducte aus Aceton und Schwefelsäure entsteht, wurden ausser schwefliger Säure Mesityloxyd und Essigsäure gefunden. In der Schwefelsäure, welche aus der theerigen Masse beim Abkühlen sich ausscheidet, ist Phoron enthalten. — Zur Bildung von Mesitylen schreitet die Reaction nach den Verf. über folgende Stufen: 1. Vereinigung von Aceton mit Schwefelsäure nach der Gleichung: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CO + \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}>SO_2 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\OSO_2OH\end{matrix}$. 2. Bildung der Sulfonsäure des Isopropenylalkohols, $CH_3.C(OH):CH_2$, unter Austritt von Wasser: $\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!\!C.O.SO_2OH + H_2O$. 3. Isopropenylschwefelsäure, welche mit Wasser in Schwefelsäure und den Alkohol zerfällt, der sofort wieder Aceton bildet, liefert mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt Allylen und Schwefelsäure: $\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!\!C.O.SO_2OH = CH_3.C\vdots CH$

+ H_2SO_4. 4. 3 Mol. Allylen condensiren sich zu Mesitylen. Die nähere Begründung dieser Reaction muss im Original eingesehen werden. Schertel.

Pentosane in Pflanzen, von G. de Chalmot (*Americ. Chem. Journ.* 15, 276—285). Das Verfahren, welches dem Verf. zur Bestimmung der Pentosane diente, ist in *diesen Berichten* 26, Ref. 387 mitgetheilt. Da in allen Samen, welche zu der Untersuchung dienten, wasserlösliche Methylpentosane zugegen waren, welche Methylfurfurol liefern, so galt es, in der Lösung Furfurol neben Methylfurfurol nachzuweisen, worüber die näheren Angaben aus dem Original erholt werden müssen. — Erbsen und Maiskörner wurden auf ihren Gehalt an Pentosan untersucht, keimen gelassen und der Pentosangehalt der Pflänzchen bestimmt. Es ergab sich, dass während der Keimung die Menge der Pentosane zunimmt. Dagegen wurde bei der Keimung der Samen von *Tropaeolum majus* eine Abnahme der Pentosane beobachtet. Die Arbeit soll fortgesetzt werden. Schertel.

Einige Producte der Cassavapflanze, von E. E. Ewell und H. W. Wiley (*Americ. Chem. Journ.* 15, 285—289). Die Wurzel der in Florida wachsenden, süssen Cassava, *Jatropha manihot* enthält 38.7 pCt. Trockensubstanz; 30.98 pCt. davon bestehen aus Stärke und löslichen Kohlenhydraten, aber nur 0.64 pCt. aus Eiweisskörpern. Die Wurzeln enthalten 0.015 pCt. Blausäure, welche durch Dämpfe ausgetrieben werden kann, so dass bei der Verfütterung üble Folgen nicht entstehen. Vollständige Analysen der einzelnen Theile der Pflanze und der Asche werden mitgetheilt. Schertel.

Ueber die Zersetzung der Diazoverbindungen.

V. Ueber die Reaction gewisser Alkohole mit Paradiazometatoluolsulfonsäure, von W. V. Metcalf (*Americ. Chem. Journ.* 15, 301—320). Metatoluolsulfonamid wurde von F. C. G. Müller (*Lieb. Ann.* 169, 47) durch Reduction des Baryumorthobrommetatoluolsulfonates durch Natriumamalgam und darauffolgende Behandlung des Productes mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak gewonnen. v. Pechmann stellte dieselbe Verbindung aus Paradiazometatoluolsulfonsäure dar, indem er dieselbe mit Alkohol kochte und auf das Product Phosphorpentachlorid und Ammoniumhydrat einwirken liess. (*Lieb. Ann.* 173, 195). Beide Präparate unterschieden sich aber im Schmelzpunkte und in der Löslichkeit und dem Krystallwassergehalte der Salze der entsprechenden Sulfonsäuren. Es wird nun gezeigt, dass die Paradiazometatoluolsulfonsäure beim Kochen mit Alkohol nur wenig Aldehyd entstehen lässt und der grösseren Menge nach in die Paräthoxyverbindung übergeht, welche bei weiterer Behandlung Paräthoxymetatoluolsulfonamid liefert. Dasselbe krystallisirt in weissen Nadeln und schmilzt bei 138°—139°. Seine Mischungen mit dem gleichzeitig entstehenden Metatoluolsulfonamid haben aber

weit niedrigere Schmelzpunkte (98°—108°). Durch Verseifung mit Kalilauge und Oxydation mit Permanganat wurde aus dem Amide die Paräthoxymetasulfaminbenzoësäure erhalten. Dieselbe erscheint in rein weissen Nadeln, die auch in kochendem Wasser schwer löslich sind und bei 230°—231° unter Bräunung schmelzen. Anzeichen der Schmelzung treten schon bei 225° auf. Das in weissen Nadeln krystallisirende Barytsalz enthält 2 Mol. Krystallwasser. Beim Schmelzen mit Kali geht die Säure in Protocatechusäure über. — Paradiazometatoluolsulfonsäure wurde unter 450 mm Quecksilberpressung mit Methylalkohol gekocht, die entstehende Säure in das Natronsalz und dieses in das entsprechende Säurechlorid übergeführt. Dasselbe krystallisirt aus Benzol bei freiwilliger Verdunstung in schönen Aggregaten grosser orthorhombischer Tafeln, die bei 84° schmelzen. Sie bilden das Chlorid der Paramethoxymetatoluolsulfonsäure: $C_8H_9O_3SCl$. Die aus demselben gewonnene Säure schmilzt bei 92° bis 93°. Die weissen Nadeln des Bleisalzes enthalten 3 Mol. Wasser. Das Amid krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 180°—181° schmelzen. Durch Oxydation des Amides wurde eine Säure erhalten, vermuthlich: $C_6H_3 . COOH . SO_2NH_2(m) . OCH_3(p)$. Sie wurde nicht rein gewonnen. — Beim Kochen der Paradiazometatoluolsulfonsäure mit Methylalkohol entsteht nur wenig Metatoluolsulfonsäure. Beim Kochen mit Propylalkohol erfolgt in entsprechender Weise die Ersetzung der Diazogruppe durch die alkoholische Gruppe. Ein Amid $C_{10}H_{15}O_3NS$, welches bei 126.5°—128° schmilzt, wurde dargestellt.

VI. **Die Einwirkung von Methylalkohol auf Paradiazoorthotoluolsulfonsäure**, von R. M. Parks, (*Americ. Chem. Journ.* 15, 320—337). Paradiazoorthotoluolsulfonsäure giebt beim Kochen mit Methylalkohol nur Paramethoxyorthotoluolsulfonsäure, sei es, dass unter Atmosphärendruck oder unter erhöhtem oder vermindertem Druck gekocht wird. Die Paramethoxysäure ist schwierig rein zu erhalten, sie krystallisirt in rhomboëdrischen, gelbbraunen Tafeln und zersetzt sich vor dem Schmelzen. Das Baryumsalz $(C_7H_6 . OCH_3 . SO_3)_2Ba . 3 H_2O$ bildet monokline Tafeln. Es verliert einen Theil des Wassers schon bei 60°; aus sehr concentrirter Lösung fällt es als weisses Pulver aus. — $(C_7H_6 . OCH_3 . SO_3)_2Ca . 4 H_2O$ bildet durchsichtige, glänzende Krystalle — $(C_7H_6 . OCH_3 . SO_3)_2 . Mg . 5 H_2O$ krystallisirt aus Wasser in strahlenförmig auseinanderlaufenden Büscheln kurzer, dünner Prismen, aus Alkohol in weissen Tafeln. — $(C_7H_6 . OCH_3 . SO_3)_2Zn . 6 H_2O$ bildet kurze, zugespitzte Prismen. — $C_7H_6 . OCH_3 . SO_3 . Na . 1^1/_2 H_2O$ erstarrt in conc. Lösung zu einer compacten Masse farbloser Blättchen. $C_7H_6 . OCH_3 . SO_3K . H_2O$ bildet feine verzweigte Nadeln. — Das Chlorid der Paramethoxyorthotoluolsulfonsäure ist ein gelblich weisses Oel. Das Amid krystal-

lisirt aus concentrirter alkoholischer Lösung in weissen Tafeln, aus der wässerigen Lösung bei rascher Abkühlung in quadratischen Tafeln, bei langsamer Erkaltung in kurzen, zugespitzten, glasglänzenden Prismen. Es schmilzt bei 151°. — Limpricht und Heffter (*Lieb. Ann.* 221, 344) haben die Paramidoorthotoluolsulfonsäure in die Diazosäure und diese in Oxymethyltoluolsulfonsäure umgewandelt. Verf. hat diesen Theil der Arbeit Heffter's wiederholt und das Barytsalz der Säure, welches Heffter als gelbes Pulver beschreibt, durch mehrfache Reinigung in den Formen des paramethoxyorthotoluolsulfonsauren Barytes dargestellt, also auch die Identität beider Säuren erwiesen. — Aus dem Paramethoxyorthotoluolsulfonamid wurde das Methoxybenzoësäuresulfinid dargestellt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in schönen, langen Halmen ähnlichen Krystallen; beim Abkühlen der heissgesättigten, wässerigen Lösung erscheinen dünne 6 cm lange Nadeln, die bei 271° schmelzen. Das Baryumsalz bildet farblose, lange, concentrisch geordnete Nadeln mit 3 Mol. H_2O. — Aus den Mutterlaugen von der Darstellung des Sulfinides krystallisirt zuletzt nach dem Chlorkalium das saure Kaliumsalz der Paramethoxyorthosulfobenzoësäure in schönen, langen, fast farblosen Prismen, welche 1 Mol. H_2O enthalten. Das saure Baryumsalz krystallisirt aus Chlorwasserstoffsäure in weissen, dünnen Nadeln mit 4 Mol. H_2O. Die Paramethoxyorthosulfobenzoësäure tritt in langen, farblosen, verfilzten, durchsichtigen Nadeln auf, die bei 104° schmelzen; ihr Chlorid bildet farblose, harte Krystalle vom Schmp. 271°. — Die von Zervas (*Lieb. Ann.* 103, 338) dargestellte Sulfoanissäure ist nicht identisch mit der hier beschriebenen Methoxysulfobenzoësäure.

VII. Ueber die Reaction der Alkohole mit Paradiazobenzensulfonsäure, von W. B. Shober (*Americ. Chem. Journ.* 15, 379 bis 391). Wird Paradiazobenzensulfonsäure unter vermindertem Druck mit Methylalkohol zerlegt, so wird die Diazogruppe nur durch Wasserstoff ersetzt; erfolgt die Zerlegung unter gewöhnlichem Drucke oder einem Ueberdruck bis zu 850 mm Quecksilber, so findet Ersatz sowohl durch Wasserstoff, als auch durch die alkoholische Gruppe statt. Bei einem Drucke von 30 Atm. wird nur die Methoxyverbindung gebildet. Mit Aethylalkohol findet unter verschiedenen Pressungen bis 850 mm Ueberdruck die Vertretung des Stickstoffes nur durch Wasserstoff statt; ebenso bei Anwendung von Propylalkohol. — Methylalkohol und Diazobenzennitrat reagiren bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander zur Bildung von Anisol. — Methoxybenzensulfonamid wird durch rauchende Salpetersäure in Metadinitrobenzen umgewandelt. Schertel

Ueber methylirte Dipyridyle, [III. Abhdlg.], von C. Stöhr und M. Wagner (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 1—16). Man erhält das β-β-Dimethyldipyridyl mit der Verkettung der Pyridinringe in

der γ-Stellung in gleicher Weise, wie die α-Verbindung, wenn man wasserfreies β-Methylpyridin in der Kälte mit der Hälfte seines Gewichtes fein zerschnittenen Natriums behandelt, und zwar während 6—8 Tage. Als Nebenproducte treten β-Methylpiperidin und andere secundäre Basen, Ammoniak, Kohlenwasserstoffe und wahrscheinlich Dihydrodipyridyle auf; Wasserstoff wird nicht entwickelt. β-β-Dimethyldipyridyl, Schmp. 125°, Sdp. 301°, ist auch in heissem Wasser schwer löslich; mit Wasserdämpfen kaum, trocken aber leicht flüchtig und schon bei Wasserbadtemperatur sublimirend; beim Erhitzen fruchtartig riechend. Das β-β-Dimethyldipyridyl ist eine zweisäurige Base; die Salze mit Mineralsäuren sind leicht löslich, die Doppelsalze meist schwer löslich und gut krystallisirend. Die krystallisirten Verbindungen mit 2 Mol. Jodmethyl bezw. Chlormethyl vereinigen sich mit den Jodiden bezw. Chloriden der Schwermetalle zu krystallisirten Salzen. Eine Ammoniumbase zu isoliren, ist nicht gelungen. Bei der Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung in der Kälte oder in der Wärme entsteht aus der Base die Dipyridyl-β-β-dicarbonsäure, Schmp. 280°. Sie krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. aq., welche sie bei 100° abgiebt. Mit Eisessig im Rohr auf 300° erhitzt, spaltet sie die Carboxylgruppen ab und geht damit n γ-γ-Dipyridyl über. Von Zinn und Salzsäure wird das β-β-Dipyridyl nicht reducirt; von Natrium und Alkohol zu β-β-Dimethyl-γ-γ-dipiperidyl, $C_{12}H_{24}N_2$, Sdp. 300°. Es bildet gut krystallisirte Salze und Doppelsalze. Schotten.

Ueber Pyrazine, [II. Abhdlg.], von C. Stöhr (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 18—23). Verf. hat, wie L. Wolff, die Pyrazine aus den Carbonsäuren hergestellt, kann aber die Angaben Wolffs, zumal hinsichtlich der Goldsalze, nicht durchweg bestätigen. Die normalen Goldsalze gehen, und zwar noch leichter, wie die Platinsalze, unter Abspaltung von Salzsäure in andere Salze über, sogen. Aurosalze. Ueber die Natur der inneren Bindungen im Pyrazin hofft der Verf. aus dem Studium der Reductionsproducte Aufschluss zu gewinnen. Schotten.

Isomere und Verwandte des Analgens, von G. N. Vis (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 24—30). Unter dem Namen Analgen wird jetzt ausschliesslich das *o*-Aethoxy-ana-monobenzoylamidochinolin in den Handel gebracht. Im Organismus wird es theils total zerstört, theils unter Bildung von Aethoxyamidochinolin gespalten, welches den Urin roth färbt. Aus *o*-Methoxy-ana-nitrochinolin, Schmp. 151.5°, wurde *o*-Methoxy-ana-amidochinolin, Schmp. 155°, *o*-Methoxy-ana-acetylamidochinolin, Schmp. 179° und *o*-Methoxy-ana-benzoylamidochinolin, Schmp. 268°, hergestellt. Die Acetylverbindung geht zum grössten Theil unzersetzt durch den Organismus. Das *p*-Aethoxychinolin liefert ein im Gegensatz zur

Orthoverbindung intensiv süss schmeckendes, *p*-Aethoxy-ana-nitrochinolin, Schmp. 111°. Es wird durch Reduciren, Diazotiren und Behandeln mit Kupferbromür in *p*-Aethoxy-ana-bromchinolin, Schmp. 81°, übergeführt, identisch mit dem aus *p*-Oxychinolin durch Bromiren und Aethyliren erhaltenen. Aus dem *p*-Aethoxy-ana-nitrochinolin wurde das *p*-Aethoxy-ana-amidochinolin, Schmp. der von Krystallwasser befreiten Verbindung 115°, *p*-Aethoxyacetylamidochinolin, Schmp. 163°, und *p*-Aethoxybenzoylamidochinolin, Schmp. 144°, dargestellt. Letztere Beiden gehen als *p*-Aethoxyamidochinolin in den Harn über. (Vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 301 u. 667).

Schotten.

Ueber alkylirte Toluidinsulfonsäuren, von R. Schmidt (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 46—69). Die durch Behandlung von *p*-Toluidin-*o*-sulfosaurem Kali mit Bromäthyl und von Monoäthyl-*p*-Toluidin mit Schwefelsäure und nachher mit Bromäthyl hergestellte Säure ist mit der durch Sulfoniren von *p*-Diäthyltoluidin dargestellten Säure identisch. Diese Diäthyl-*p*-toluidin-*o*-sulfosäure krystallisirt aus Wasser in farblosen Prismen, nicht schmelzbar, ziemlich schwer löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. Sie bildet mit Alkalien und alkalischen Erden gut krystallisirte Salze. Bei der Einwirkung von Bromäthyl auf *p*-Toluidin-*m*-sulfosaures Kali entsteht ein bei 243° schmelzender Körper von der Zusammensetzung, nicht aber von den Eigenschaften einer Diäthyltoluidinsulfosäure. Daneben entstehen Mono- und Diäthyl-*p*-toluidin. In derselben Weise, wie Bromäthyl, wirkt Isopropylbromid auf die Kalisalze der *p*-toluidin-*o*- und *m*-sulfosäure.

Schotten.

Oxydation und Derivate der Erucasäure, [Vorl. Mitthlg.] von M. Fileti (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 72—74). Bei der Oxydation der Erucasäure mit Salpetersäure (1.48) bei 70° entsteht Nonylsäure, ein stickstoffhaltiger Körper $C_9H_{18}N_2O_4$, Brassylsäure, $C_{13}H_{24}O_4$, Schmp. 114°, etwas Harz und wahrscheinlich Arachinsäure, welche in geringer Menge schon in der angewendeten Erucasäure enthalten ist. Nach den vorliegenden Versuchen wird es für wahrscheinlich gehalten, dass sich in der Erucasäure die doppelte Bindung zwischen dem dreizehnten und vierzehnten Kohlenstoffatom, vom Carboxyl aus gerechnet, findet. — Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Monochlor- und Monobrombrassidinsäure entsteht eine bei 83° schmelzende Oxybehensäure, welche die Gruppe $\begin{matrix} CH \,.\, CH \\ O \end{matrix}$ enthalten dürfte.

Schotten.

Ueber das Verhalten einiger Benzolderivate gegen nascirendes Brom, von W. Vaubel (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 75—78). Metakresol nimmt beim Bromiren mit Bromkalium, Kaliumbromat

und Schwefelsäure, wie Phenol, drei Atome Brom auf, *o*- und *p*-Kresol zwei. Brenzcatechin und Hydrochinon nehmen unter den gegebenen Bedingungen kein Brom auf, sondern werden oxydirt, Resorcin nimmt drei Atome Brom auf. Anilin und *m*-Toluidin nehmen drei Atome Brom auf, *o*- und *p*-Toluidin zwei (*Chem. Ztg.* 1893, 413). Das Verhalten der Phenylendiamine wird noch näher untersucht; vom *m*-Phenylendiamin ist schon festgestellt, dass es drei Atome Brom aufnimmt. In den Amidobenzolsulfosäuren erwies sich der Einfluss der Amidogruppe dem der Sulfogruppe überlegen. *m*-Amidobenzolsulfosäure nimmt drei Atome Brom auf, das dritte allerdings langsamer, als die beiden ersten; Sulfanilsäure nimmt zwei Atome auf (*Ann. d. Chem.* 258, 267). Schotten.

Zur Kenntniss der Oxalylverbindungen, von Th. Decer (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 78—80). Durch Einwirkenlassen von Ammoniak und Aminen auf den bekannten Phenylhydrazid oxalester wurden die folgenden Körper gewonnen: Oxaminsäurephenylhydrazid, Schmp. 233°; Methyloxaminsäurephenylhydrazid, Schmp. 186°; Phenyloxaminsäurephenylhydrazid, Schmp. 235°. Ein Monacetylderivat des Oxaminsäurephenylhydrazids mit der Acetylgruppe im Phenylhydrazin entsteht bei der Behandlung des Hydrazids mit Essigsäureanhydrid und bei der Behandlung des Oxalesters mit Essigsäureanhydrid und darauffolgend mit Ammoniak. Bei der Einwirkung von Harnstoff und Thioharnstoff auf Phenylhydrazidoxalester entstehen Oxalur- und Thiooxalursäurephenylhydrazid, Schmp. 223 bezw. 175°. Chlorkohlensäureester liefert ein öliges Urethan, in welchem durch Ammoniak nach und nach die beiden Oxäthyle durch Amid ersetzt werden. Das Monamid schmilzt bei 236°, das Diamid bei 170°. Bei der Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Oxamethan entsteht ausser dem schon von Salomon beobachteten Aethoxalyloxaminsäureester der von Widdige beschriebene sogen. *p*-Cyankohlensäureester. Schotten

Ueber einige Derivate des *p*-Tertiärbutylphenols, von K. Jedlicka (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 97—112). Das schon von Studer (*diese Berichte* 14, 1474 und 2187) beschriebene Dinitroderivat des früher als Isobutylphenol betrachteten Tertiärbutylphenols (vergl. *diese Berichte* 24, 2974) geht bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure in Pikrinsäure über; es hat also beide Nitrogruppen in Orthostellung zum Hydroxyl. Dinitrobutylphenol-methyläther, Schmp. 101°, und -äthyläther, Schmp. 95°, werden wie das Phenol selbst, von alkoholischem Ammoniak in Dinitrobutylanilin umgewandelt, welches von Zinn und Salzsäure zu Triamidobutylbenzol, Schmp. 156°, reducirt wird, einer zweisäurigen Base. Das Triamidobutylbenzol verbindet sich in Eisessiglösung mit Phenanthrenchinon zu Phenanthramidobutylphenazin, Schmp. 219°; mit Benzil zu

Benzilamidobutylphenazin, Schmp. 124°. Von Essigsäureanhydrid wird es in Triacetyltriamidobutylbenzol, Schmp. 220°, übergeführt. Alkoholisches Schwefelammonium reducirt das Dinitroamidobutylbenzol zu Nitrodiamidobutylbenzol, Schmp. 104°, welches mit 1 Aequivalent Schwefelsäure und mit 3 Aequivalenten Salzsäure krystallisirte, gegen heisses Wasser nicht beständige Salze bildet. Es vereinigt sich in Eisessiglösung mit Phenanthrenchinon zu Phenanthronitrobutylphenazin, Schmp. 235°, mit Benzil zu Benzilnitrobutylphenazin, Schmp. 195°; von salpetriger Säure wird es in Nitrouzimidobutylbenzol, Schmp. 205°, übergeführt, welches mit Alkalien Salze bildet. Acetylchlorid verwandelt das Nitrodiamidobutylbenzol in Nitrobutylphenylenäthenylamidin, Schmp. 258°; Ameisensäure in Nitrobutylphenylenmethenylamidin, Schmp. 261°; Benzoylchlorid in Dibenzoyldiamidonitrobutylbenzol, Schmp. 245°. Schotten.

Stereochemie oder Motochemie? von E. Molinari (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 113—135). Die Verschiedenheit zweier Verbindungen derselben Structur hängt nach der motochemischen Hypothese von zweierlei Art von im Molekül stattfindenden Bewegungen ab, mit denselben Elementen ausgeführt. Es wird angenommen, dass der vierwerthige Kohlenstoff successiv in vier Zeiteinheiten vier Bewegungen in verschiedener Reihenfolge ausführt. Im Benzilmonoxim würde danach der mit Stickstoff verbundene Kohlenstoff entweder in den zwei ersten Zeiteinheiten die zwei seitlichen Kohlenstoffatome stossen, in den zwei anderen das Stickstoffatom oder aber im Motoisomeren abwechselnd Kohlenstoff und Stickstoff. Für das Benzildioxim sind 3 Motoisomere möglich, und zwar I und II wie bei dem Monoxim und ein drittes, wenn eine Hälfte des Moleküls sich nach I, die andere nach II bewegt. Bezüglich der weiteren Ausführung und der Begründung der Hypothese wird auf das Original verwiesen; es sei hier nur noch hervorgehoben, dass mit Hilfe der motochemischen Hypothese viele mit der stereochemischen nicht vereinbare thermochemische Erscheinungen ihre Erklärung finden sollen, indem für verschiedene Bewegungen verschiedene Energiegrössen in Anspruch genommen würden. Schotten.

Zur Kenntniss des Chinolins und seiner Derivate, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 135—140). Eine Betrachtung über den Verlauf der Substitutionen im Chinolin. Schotten.

o-Chlorchinolin, von Ad. Claus und M. Schöller (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 140—151). *o*-Chlorchinolin, aus *o*-Chloranilin, Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure und mit allerdings geringer Ausbeute auch durch Destillation von Chinolin-*o*-sulfosäure mit Chlornatrium dargestellt, ist ein bei 288° siedendes Oel, in Wasser merklich löslich. Chlorid, Platinsalz, Nitrat und Chromat wurden gut

krystallisirt erhalten; desgleichen *o*-Chlorchinolin-jodmethylat, Schmp. 165°, und -chlormethylat, Schmp. 140°. Beim Nitriren entsteht immer nur *ana*-Nitro-*o*-chlorchinolin, Schmp. 144°, dessen Salze in Gegenwart von Wasser nicht beständig sind. Alkoholische Salzsäure und Zinnchlorür reducirt das Nitroderivat zu *ana*-Amido-*o*-chlorchinolin, Schmp. 152°, in kaltem Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich. Das krystallisirte Diazochlorid wird von Kupferchlorür und Salzsäure zu dem bei 94° schmelzenden *o*-*ana*-Dichlorchinolin umgesetzt. Beim Erhitzen von *o*-Chlorchinolin mit rauchender Schwefelsäure auf 140° entsteht ohne Nebenproducte die *o*-Chlorchinolin-*ana*-sulfosäure, in kaltem Wasser wenig löslich und aus Wasser mit 2 aq. krystallisirend, bei 300° noch unverändert. Von Salzen krystallisirt das Natriumsalz mit 5, das Barynsalz mit 7, das Kupfersalz mit 5 aq, das Silbersalz wasserfrei; der Aethylester schmilzt bei 140°. Die Säure lässt sich leicht zu der bekannten Tetrahydrochinolin-*ana*-sulfosäure reduciren. Schotten.

o-Bromchinolin, von Ad. Claus und K. Howitz (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 151—160). Dem *diese Berichte* 20, 2877 Mitgetheilten ist das Folgende hinzuzufügen: *o*-Bromchinolin-jodmethylat bildet bei 280°, das -jodäthylat bei 183° schmelzende Krystalle. Salpeterschwefelsäure führt das *o*-Bromchinolin in das nur noch schwach basische *ana*-Nitro-bromchinolin, Schmp. 137°, über. Zinnchlorür reducirt dieses zu *ana*-Amido-*o*-bromchinolin, Schmp. 128—130°. Des letzteren Diazoverbindung wird von Kupferchlorür und Salzsäure nicht glatt in das bei 127° schmelzende *ana*-*o*-Dibromchinolin umgewandelt; daneben entsteht eine bei 162° schmelzende, noch nicht näher untersuchte Substanz. — Beim Nitriren von γ-Bromchinolin bildet sich neben dem früher beschriebenen *ana*-Nitro-γ-bromchinolin (*diese Berichte* 22, Ref. 335) ein *o*-Nitro-γ-bromchinolin, Schmp. 124°, welches durch das *o*-Amido-γ-bromchinolin, Schmp. 108°, zu dem in *diesen Berichten* 23, Ref. 693, beschriebenen *o*-γ-Dibromchinolin umgesetzt wird und dessen Structur somit festgestellt ist. Schotten

Zur Kenntniss der Jodchinoline, von Ad. Claus und P. Grau (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 160—169). Das aus *o*-Amidochinolin durch das Diazosulfat mit Hülfe von Jodkalium hergestellte *o*-Jodchinolin bildet, aus Alkohol oder Aether krystallisirt oder aber sublimirt, lange Nadeln, Schmp. 136°. Es hat nur schwach basische Eigenschaften; die Salze werden durch Wasser zersetzt; mit Halogenalkylen bildet es keine Verbindungen; von rauchender Salpetersäure wird es nicht und von heisser Salpeter-Schwefelsäure kaum verändert. Das aus dem *p*-Amidochinolin auf demselben Wege hergestellte *p*-Jodchinolin, Schmp. 88°, hat bedeutend stärker basische Eigenschaften, als das *o*-Jodchinolin; das chromsaure Salz lässt sich sogar aus Wasser um-

krystallisiren. Das *p*-Jodchinolin-jodmethylat krystallisirt aus heissem Wasser in goldgelben, starken Nadeln, die sich ohne Veränderung auf 300° erhitzen lassen. Das aus *ana*-Amidochinolin dargestellte *ana*-Jodchinolin, Schmp. 100°, steht bezüglich seiner basischen Eigenschaften zwischen dem *o*- und *p*-Jodchinolin; es verbindet sich schwieriger, als das letztere mit Jodmethyl, das *ana*-Jodchinolin-jodmethylat krystallisirt aus Wasser in Nadeln, die sich bei 245° zersetzen. Die Untersuchung des bei 103° schmelzenden *m*-Jodchinolins, dargestellt aus *m*-Amidochinolin, ist noch im Gange.

Schotten.

Zur Kenntniss des *m*-Nitrochinolins und seiner Derivate, von Ad. Claus und C. Massau (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 170—179). Das schon *diese Berichte* 20, 3096 beschriebene *m*-Nitrochinolin, Schmp. 133°, verbindet sich leicht mit Jodmethyl. Das Jodmethylat wird von Chlorsilber zu dem Chlormethylat und von Silbernitrat zum Methylnitrat umgesetzt, sämmtlich gut krystallisirte Verbindungen, Schmp. 231°, 212°, 170°. Das Jodäthylat bildet sich weit schwieriger, als das Methylat. Von alkoholischer Zinnchlorürlösung wird das *m*-Nitrochinolin zu *m*-Amidochinolin, Schmp. 188°, reducirt; wie das *m*-Nitro- und das *m*-Oxychinolin mit Wasserdampf nicht flüchtig; nur schwierig sublimirbar. Es wird durch die Diazoverbindung und durch Erhitzen mit Salzsäure auf 220° in das bei 238—240° schmelzende *m*-Oxychinolin übergeführt; über das Diazobromid, das Diazochlorid und Diazojodid in *m*-Brom-, *m*-Chlor- und *m*-Jodchinolin, Schmp. 34° bezw. 44° und 103°.

Schotten.

Ueber Nitrohydrochinon, von K. Elbs (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 179—185). Nitrohydrochinon wird durch Oxydation von *o*-Nitrophenol mit überschwefelsaurem Ammon dargestellt. Eine Lösung von 35 g *o*-Nitrophenol, 50 g Aetznatron und 50 g überschwefelsaurem Ammon in 1500 g Wasser bleibt unter gelegentlichem Umschütteln 1—2 Tage stehen; dann wird mit Schwefelsäure angesäuert, unverändertes Nitrophenol mit Wasserdampf ausgetrieben, die rückständige Lösung von Harz abfiltrirt und mit Aether extrahirt. Aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erscheint das Nitrohydrochinon in rhomboëdrischen Krystallen, Schmp. 133°, schwierig sublimirbar. Es bildet zwei Reihen von Salzen, welche mit Ausnahme des Kupfer-, Blei- und Silbersalzes leicht löslich sind. Die Lösungen der sauren Salze sind braun, die der neutralen veilchenblau gefärbt; die ersteren Lösungen sind beständiger, als die letzteren. Zum Chinon lässt sich das Nitrohydrochinon, wie das Dinitrohydrochinon, nicht oxydiren. Von Derivaten wurden dargestellt: Diacetylnitrohydrochinon, Schmp. 86°; Dibenzoylnitrohydrochinon, Schmp. 140°; durch Nitriren des letzteren mit kalter concentrirter Salpetersäure Di-*m*-nitrobenzoylnitrohydrochinon, Schmp. 218°; ferner der

bereits bekannte Nitrohydrochinonmonomethyläther, Schmp. 83°, und der Dimethyläther, Schmp. 71°. Schotten.

Einwirkung von Aethylendiamin auf Nitrophenole, deren Aether und corresp. Halogenverbindungen, von K. Jedlicka (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 193—208). Die freien Nitrophenole reagiren schlecht oder gar nicht auf eine 75-procentige Lösung von Aethylendiamin; reactionsfähiger sind die Nitrophenolmethyläther und zwar um so mehr, je mehr Nitrogruppen sie enthalten. Am leichtesten condensiren sich mit dem Aethylendiamin die Chlor- resp. Bromnitrobenzole und zwar auch diese zunehmend leichter mit der Zahl der Nitrogruppen. Di-*o*-nitrodiphenyläthylendiamin, $C_2H_4[NH.C_6H_4NO_2]_2$, Schmp. 190°, wurde aus *o*-Nitroanisol und aus *o*-Bromnitrobenzol durch Erhitzen im Rohr hergestellt. Von Derivaten wird die Diacetyl- und die Dibenzoylverbindung beschrieben, Schmp. 215° bezw. 218°. Di-*p*-nitrodiphenylendiamin, Schmp. 216°, bildet sich aus *p*-Nitrophenol erst bei einer Temperatur von 240°, leichter aus *p*-Nitroanisol und *p*-Bromnitrobenzol. Tetranitrodiphenyläthylendiamin, Schmp. 302°, bildet sich aus *o*-*p*-Dinitroanisol schon unterhalb 100° und aus Bromdinitrobenzol schon in der Kälte; Tetranitro-di-tertiärbutyldiphenyläthylendiamin, Schmp. 174°, bildet sich aus dem Methyläther des Dinitrobutylphenols schon auf dem Wasserbad; Hexanitrodiphenyläthylendiamin, Schmp. 203°, aus Pikrinsäuremethyläther bei Wasserbadtemperatur und aus Pikrylchlorid in heftiger Reaction schon in der Kälte.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat und Ammoniak auf Isocaprolacton, von T. Ström (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 209 bis 222). Das Isocaprolacton wurde aus Terebinsäure, die letztere aus Terpentinöl hergestellt. Beim Erwärmen des Isocaprolactons $C_6H_{10}O_2$ mit Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung geben 2 Moleküle 1 Mol. Wasser ab, und es bildet sich Diisohexolacton, $C_{12}H_{18}O_3$, Schmp. 104°, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, löslich auch in warmem Aether, leicht in Alkohol und sehr leicht in Chloroform und Benzol, mit Wasserdampf etwas flüchtig. Heisse, verdünnte Natronlauge verwandelt das Diisohexolacton in die dem Isocaprolacton polymere Tetramethyloxetoncarbonsäure oder Diisohexonsäure, $C_{12}H_{20}O_4$, Schmp. 108°. Sie krystallisirt aus Wasser mit $^1/_2$ aq. und schmilzt so bei 81°. Sie ist einbasisch; das Kalksalz löst sich leichter in kaltem, als in warmem Wasser. Heisses Wasser und heisse verdünnte Säuren verwandeln die Säure, wie auch das Diisohexolacton, unter Abspaltung von Kohlensäure in Tetramethyloxeton, $C_{11}H_{20}O_2$, eine pfeffermünzähnlich riechende Flüssigkeit, Sdp. 178.5°, leichter als Wasser und darin wenig löslich, und zwar in heissem Wasser noch weniger löslich, als in kaltem; be-

ständig gegen Alkalien und Säuren; alkalische Silberlösung in der Wärme langsam reducirend. Neben dem Diisohexolacton entsteht bei der Einwirkung des Natriumäthylats auf Isocaprolacton eine flüchtige Säure, vielleicht γ-Oxäthylisocapronsäure. Ammoniakgas wirkt auf Isocaprolacton in absolut-alkoholischer Lösung unter Bildung von nur γ-Oxyisocapronamid, Schmp. 101°; γ-oxyisocapronsaures Ammoniak kann nur durch Umsetzung von γ-oxyisocapronsaurem Baryum mit Ammoniumsulfat hergestellt werden. — Vergl. auch Erdmann, *Lieb. Ann.* 228, 183. Schotten.

Zur Kenntniss des Phenylacridins, von Ad. Claus und J. Beckenkamp (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 222—225). Die durch Sublimation des gelben prismatischen Phenylacridins erhältlichen, farblosen Blättchen sind mit jenen Prismen chemisch und krystallographisch identisch. Die Krystalle gehören dem monoklinen System an. Farblos wird das Phenylacridin auch aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt; aus Chloroform fällt es mit Krystallchloroform in schwach gelb gefärbten, triklinen Krystallen, die an der Luft rasch verwittern. Aus Benzol scheidet es sich beim Verdunsten des Lösungsmittels in triklinen Krystallen mit Krystallbenzol ab, während es aus heiss gesättigten Lösungen beim Erkalten in gelben monoklinen Prismen fällt, benzolfrei und identisch mit den aus Alkohol ausfallenden Formen. Schotten.

Ueber die Verflüchtigung des Dextrinbegriffes, von V. Griessmayer (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 225—230). Von den vielen Dextrinen, die in den letzten zwei Jahrzehnten beschrieben wurden, sind — so sagt der Verf. — nur Amylodextrin, Maltodextrin und das Achroodextrin übrig geblieben, welches Verf. im Jahre 1871 als Product der Einwirkung der Diastase auf das Maischgut aufgefunden hat. Das Achroodextrin wird durch Jod nicht gefärbt und reducirt Fehling'sche Lösung nicht; sein Drehungsvermögen ist $\alpha_j = 216°$, $\alpha_D = 195°$. Schotten.

Zur Kenntniss des Orthoameisensäureäthylesters, von Joh. Walter (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 231—235). Orthoameisensäureäthylester lässt sich durch Digestion von Chloroform mit wässriger, bezw. verdünnt-alkoholischer Natronlauge herstellen; die günstigsten Bedingungen für den Umsetzungsprocess sind indess noch nicht festgestellt. Während sich der Ester mit Diphenylamin nicht condensiren lässt, wurde durch Erwärmen mit Methyldiphenylamin und Chlorzink auf dem Wasserbad eine Substanz erhalten, die als Trimethyltriphenyl-*p*-leukanilin angesprochen wird. Sie bildet ein graues, amorphes Pulver, das sich an der Luft bald bläut. Die Oxydationen in einer Lösung haben zu einem greifbaren Resultat bisher nicht geführt. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Jod auf Natriumpropylat, von A. Kessler (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 236—230). Bei der Ein-

wirkung von Jod auf Natriumpropylat in Gegenwart von Propylalkohol in der Kälte bildet sich neben wenig Jodoform und einer flüchtigen Säure, wahrscheinlich Propionsäure, ein unter 28 mm Druck bei 111—114° siedender Körper $C_9H_{20}O_3$, aus welchem sich durch Erhitzen mit Essigsäure die Propylgruppe in Form von Essigsäurepropylester abspalten lässt und andererseits ein ammoniakalische Silberlösung reducirendes Oel. In dem Körper dürfte also ein Propyläther derivat des Oxypropionaldehyds vorliegen und die Reaction wäre somit analog der Einwirkung von Jod auf Natriumisobutylat verlaufen (*diese Berichte* 23, Ref. 328). Schotten.

Ueber Azoverbindungen der Orthoreihe, I, von R. Meldola und E. Hawkins, II von R. Meldola und F. B. Burls (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 923—937). Das Acetylderivat des *p*-Toluolazo-*β*-naphtols liefert bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure als Hauptproduct Acet-*p*-toluidid und daneben Acetamido-*β*-naphtol, Ammoniak, *p*-Toluidin und wahrscheinlich auch Amido-*β*-naphtol; bei der Reduction mit Zinkstaub und Ameisensäure Acet-*p*-toluidid, Acetamido-*β*-naphtol, Amido-*β*-naphtol, *p*-Toluidin und wenig Ammoniak; das Acetylderivat des *o*-Toluolazo-*β*-naphtols liefert bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure unter anderen Producten Acet-*o*-toluidid und Acetamido-*β*-naphtol. Da ferner auch bei der Reduction der Acetylderivate des Benzolazo-*β*-naphtols, *p*-Chlorbenzolazo-*β*-naphtols und Pseudocumolazo-*β*-naphtols die Acetylgruppe zum Theil zusammen mit dem Amido-*β*-naphtol, zum Theil zusammen mit Anilin, *p*-Chloranilin oder Pseudocumidin abgespalten wird, so hat die Reduction der Acetylderivate Aufschluss darüber nicht gegeben, ob in den in Rede stehenden Azoverbindungen Hydrazone oder wahre Azoverbindungen vorliegen. Indess wird der in beiden Richtungen vor sich gehende Zerfall der Acetylderivate wohl am besten durch die Annahme erklärt, dass zunächst — sei es aus Hydrazonen, sei es aus wahren Azoverbindungen — Anhydroverbindungen entstehen, welche zum Theil in dem einen, zum Theil in dem anderen Sinne zerfallen. Schotten.

Ueber das Fluorescein des Camphersäureanhydrids, von N. Collie (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 961—964). Entgegen einer Beobachtung von Marsh (*diese Berichte* 24, Ref. 947) findet der Verf., dass sich Camphersäureanhydrid mit Hülfe von Schwefelsäure oder Chlorzink mit Resorcin zu einem Fluorescein condensiren lässt. Indess kann hieraus der positive Schluss, dass die Camphersäure eine substituirte Bernsteinsäure sei, nicht gezogen werden; denn bezügliche Versuche zeigten, dass auch die Anhydride der Glutarsäurereihe Fluoresceïne bilden. Uebrigens liefert das Resorcin, für sich mit Condensationsmitteln behandelt, ebenfalls einen fluorescirenden Körper, dessen Fluorescenz aber nicht eine gelblich-, sondern eine bläulich-

grüne ist. Das Camphersäurefluorescein wurde in Form eines amorphen, braunen Pulvers analysirt. Die rosenrothe, alkalische Lösung fluorescirt moosgrün. Schotten.

Ueber die Zusammensetzung einer in England gezogenen Jutefaser, von A. Pears (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 964—968). Die Faser unterscheidet sich von der importirten vor Allem durch einen geringeren Kohlenstoffgehalt und ein geringeres Aufnahmevermögen für Chlor und Salpetersäure; sie hat, wenn der importirten die Formel $2\,C_{12}H_{18}O_9$ gegeben wird, die Zusammensetzung $2\,C_{12}H_{18}O_9$, $3\,H_2O$. Schotten.

Ergänzende Bemerkungen über Krapp-Farbstoffe, von E. Schunck und L. Marchlewsky (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 969 bis 974). Das früher von dem einen der Verf. im Krapp aufgefundene Rubiadin ist darin, mit Traubenzucker vereinigt, als Glykosid vorhanden. Das Glykosid $C_{21}H_{20}O_9$ bildet gelbe mikroskopische Nadeln, Schmp. gegen 270°, mässig löslich in heissem Wasser, leichter in Alkohol und in Aether. Mit Essigsäureanhydrid behandelt, liefert es ein krystallisirtes Pentaacetylderivat, Schmp. 237°. Das Rubiadin, $C_{15}H_{10}O_4$, schmilzt gegen 290° und sublimirt bei weiterem Erhitzen unzersetzt. Seinen Eigenschaften nach ist es ein Methylpurpuroxanthin; es scheint mit keinem der bisher bekannten Isomeren der angegebenen Formel identisch zu sein. Schotten.

Ueber die Bestandtheile des indischen Farbstoffs Kamala, von A. G. Perkin (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 975—990). Das Rottlerin oder Mallotoxin (*diese Berichte* 19, 3109 u. 20, 182) hat die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_3$ und schmilzt bei 191°. Es bildet ein krystallisirtes, gegen 135° schmelzendes Diacetylrottlerin. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Rottlerin Benzoësäure, Essigsäure und eine amorphe Substanz. Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung entsteht neben den genannten Producten auch Benzaldehyd. Kalte concentrirte Salpetersäure erzeugt aus Rottlerin zwei zweibasische Säuren, $C_{17}H_{14}O_9$, Schmp. 282°, und $C_{17}H_{16}O_9$, Schmp. 226°. Heisse concentrirte Salpetersäure erzeugt aus den genannten Säuren und aus Rottlerin neben Oxalsäure eine zweibasische Säure $C_{13}H_{10}O_9$, Schmp. 232°. Ausser dem Rottlerin wird der Kamala durch Schwefelkohlenstoff ein gegen 100° schmelzendes Harz entzogen, welches von Salpetersäure ebenfalls zu der bei 232° schmelzenden Säure oxydirt wird; ferner in sehr geringer Menge ein gelber, bei 192—193° schmelzender, krystallischer Körper, dem Rottlerin sehr ähnlich, aber in den gebräuchlichen Lösungsmitteln weniger löslich; und ferner ein bei 82° schmelzendes, farbloses Wachs $C_{28}H_{54}O_2$. Aus den in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Antheilen der Kamala wird durch Aether

Isorottlerin ausgezogen, Schmp. 198—199°, dem Rottlerin gleichend, aber, wie in Schwefelkohlenstoff, auch unlöslich in Chloroform und Benzol; bei der Oxydation mit heisser conc. Salpetersäure ebenfalls die bei 232° schmelzende Säure liefernd. In den ätherischen Mutterlaugen des Isorottlerins wurde ein dasselbe Oxydationsproduct lieferndes, gegen 150° schmelzendes Harz gefunden. Die Kamala enthält auch kleine Mengen eines Zuckers, der wohl in Form eines Glykosides darin ist, und kleine Mengen eines ätherischen Oels. Die vom Verf. untersuchte Kamala war übrigens stark mit Sand und eisenhaltiger Erde verunreinigt; sie hinterliess beim Glühen 46—56 pCt. Asche.
Schotten.

Die Umwandlung von Aconitin in Isaconitin, von W. Dunstan und F. Carr (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 991—994). Die Umwandlung geht vor sich, wenn das Hydrobromid mit Wasser unter Zusatz von wenig freier Bromwasserstoffsäure längere Zeit erhitzt wird. Mit anderen Säuren, bezw. Salzen liess sich derselbe Effect nicht erreichen, indem das Aconitin entweder unverändert blieb oder gespalten wurde. Der Schmelzpunkt des Aconitinhydrobromids liegt bei 163°, derjenige des Isoaconitinhydrobromids (*diese Berichte* 26, Ref. 494) bei 282° (corr.). Schotten.

Ueber einige Modificationen des Aconitingoldchlorids, von W. Dunstan und H. Jowett (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 994—998). Das aus Wasser oder verdünntem Alkohol auskrystallisirende, bei 135.5° schmelzende α-Aurichlorid fällt aus starkem Alkohol als bei 152° schmelzendes β-Aurichlorid; letzteres, nicht aber das α-Aurichlorid, wird aus einer Chloroformlösung durch Aether als bei 176° schmelzendes γ-Aurichlorid gefällt. Beim Schmelzen und beim Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Wasser und Aceton geht die β- und γ-Modification wieder in die α-Modification über. Schotten.

Ueber die Bildung von Fleischmilchsäure bei der Fermentation der inactiven Milchsäure, von P. Frankland und J. MacGregor (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1028—1035). Wenn eine mit Pepton, Nährsalz und Calciumcarbonat versetzte Lösung von inactivem Calciumlactat mit einer geringen Menge einer in lebhafter Gährung befindlichen Calciumlactatlösung geimpft wird, so enthält sie nach einer gewissen Zeit und in Folge einer reichlichen Fermentation nur die linksdrehende Fleischmilchsäure. Bei länger fortgesetzter Fermentation wird auch diese letztere vollkommen zerstört. Ueber die Natur des die Zersetzungen hervorrufenden Bacillus wird später berichtet werden. Schotten.

Studien über die Citrazinsäure. I. von W. J. Sell und T. H. Easterfield (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1035—1051). Citrazinamid, $C_6H_6N_2O_3$, wird mit Vortheil durch Zusammenschmelzen von trockener Citronensäure (1 Mol.) mit Harnstoff (3 Mol.) bei einer Temperatur

von 155—160° hergestellt. Von diesem Amid wird eine Anzahl von Salzen beschrieben, ferner das Diacetylcitrazinamid, Schmp. 184°, und eine krystallisirte Verbindung des Citrazinamids mit Citrazinsäure. Von Salzen der Citrazinsäure wird das Diammoniumsalz, $C_6H_5NO_4 . 2NH_3 . 1\frac{1}{2}O$, das saure Ammoniumsalz, $C_6H_5NO_4 . NH_3 . H_2O$, und das normale Kaliumsalz, $C_6H_3K_2NO_4$, beschrieben. Beim Einleiten von Chlor in Wasser, in welchem Citrazinsäure suspendirt ist, entsteht Trichlorcitrazinsäure, die aus Alkohol oder warmem Wasser in Rhomboëdern krystallisirt, von kochendem Wasser aber zersetzt wird. Sie verbindet sich mit Phenylhydrazin unter theilweiser Eliminirung des Chlors. Auf analoge Weise wird die Tribromcitrazinsäure dargestellt. Wenn Citrazinsäure in Natronlauge gelöst, die Lösung mit Essigsäure eben angesäuert und kalt mit Diazobenzolchlorid und etwas Salzsäure versetzt wird, so fällt das Natronsalz, $C_{12}H_8NaN_3O_2 + 6aq$, der Phenylhydrazocitrazinsäure in gelben Krystallen. Die freie Säure konnte in ein Pyrazolon nicht umgewandelt werden. Der Verlauf der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Citrazinsäure wechselt mit den Reactionsbedingungen. Bei nur kurze Zeit fortgesetztem Einleiten nitroser Dämpfe in Wasser, in dem Citrazinsäure suspendirt ist, bildet sich Isonitrosocitrazinsäure, $C_6H_4N_2O_5 . H_2O$, die von Schwefelwasserstoff unter Entwicklung von Kohlensäure zu einem Ketochinhydron, $2(C_5H_3NO_3)$, umgewandelt wird, welches letztere von Salpetersäure zu Chinoketopyridin, $C_5H_2NO_3$, oxydirt wird. Lässt man die nitrosen Dämpfe länger einwirken oder lässt man Nitrit in warmer saurer Lösung auf Citrazinsäure oder lässt man Salpetersäure auf die Isonitrosocitrazinsäure einwirken, so bildet sich eine in gelben Nadeln krystallisirende zweibasische Säure, $C_6H_2N_2O_5 . 4H_2O$. Mit Zinnchlorür und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt geht sie in das oben erwähnte Ketochinhydron über. Schotten.

Ueber einige Periderivate des Naphtalins, von R. Meldola und F. W. Streatfield (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1054—1062). Perinitronaphtylamin (*diese Berichte* 17, 261), dessen Herstellung hier eingehend beschrieben wird, liefert bei der Behandlung nach der Sandmeyer'schen Methode das bei 99—100° schmelzende Perinitrobromnaphtalin. Das letztere wird durch Zinkstaub und Essigsäure zu Peribromnaphtylamin, Schmp. 89—90°, reducirt. Der Schmelzpunkt des Acetylperibromnaphtylamins liegt bei 138°. Das durch Diazotiren des Peribromnaphtylamins und Zersetzung der Diazoverbindung hergestellte Peribromnaphtol, Schmp. 60—61°, vereinigt sich in alkalischer Lösung mit Diazobenzolchlorid zu dem in Alkali löslichen, aus verdünnter Essigsäure in grünen, metallisch glänzenden Nadeln krystallisirenden Benzol-

azo-Peribromnaphtol, Schmp. 197°, und dem in wässrigem Alkali unlöslichen, in alkoholischem Alkali mit rothvioletter Farbe löslichen, aus Benzol in magentarothen, kupferglänzenden Nadeln krystallisirenden Benzoldisazo-Peribromnaphtol, $HO.C_{10}H_4Br.(N_2C_6H_5)_2$, Schmp. 222°. Mit Hülfe der Sandmeyer'schen Methode wird das Peribromnaphtylamin in Peridibromnaphtalin, Schmp. 109°, übergeführt, welches zwei, in Form der bei 230° bezw. 252° schmelzenden Sulfonamide trennbare Sulfosäuren liefert. Durch Kochen einer alkoholischen Lösung des Perinitronaphtylamins mit Benzaldehyd erhält man Benzylidenperinitronaphtylamin. Dieses krystallisirt aus Alkohol in ockergelben Blättchen, Schmp. 128°, aus Benzol in Nadeln, Schmp. 133°, aus Eisessig wieder in der bei 128° schmelzenden Modification. Der Versuch, durch Reduction zu einem Naphtotriazin zu gelangen, führte nur zu harzigen Producten. Schotten.

Ueber Hexanitro-Oxanilid, von A. G. Perkin (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1063—1069). Erwärmt man Trinitro-Oxanilid (*diese Berichte* 25, Ref. 675) mit wässrigem Ammoniak, so scheidet sich Trinitranilin ab und aus dem Filtrat von diesem nach Neutralisiren mit Salzsäure Trinitrophenyloxamid, $C_6H_2(NO_2)_3.NH.CO.CO.NH_2$, in glänzenden Nadeln, Schmp. 257°. Es bildet mit Kalium, Natrium und Ammonium gut krystallisirende Verbindungen. Ein kaltes Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure verwandelt es in Trinitroxanil, $C_6H_2(NO_2)_3.N(CO)_2$, Schmp. 146°; kaltes Ammoniak stellt das Ausgangsproduct wieder her. Bei dem Versuch, das Hexanitroxanilid weiter zu nitriren, wurde nur symmetrisches Trinitrobenzol erhalten. Tetranitroxal-*o*-toluidid wird von einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure in Dinitrotoluol (1, 3, 5), Tetranitroxal-*p*-toluidid in die bei 199° schmelzende Dinitrobenzoësäure, Tetranitrocarbanilid in Hexanitrocarbanilid, Schmp. 203°, übergeführt. Schotten.

Die Farbstoffe der Drosera Whittakeri, von E. Rennie (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1083—1089). Der bereits *diese Berichte* 20, Ref. 330 erwähnte, als ein Trihydroxymethylnaphtochinon angesprochene Körper $C_{11}H_8O_5$ liefert ein, scheinbar mit 1 Mol. Essigsäure krystallisirendes und so bei 137°, nach dem Erhitzen auf 100° aber bei 153° schmelzendes Triacetylderivat. Von Salzen wurden die folgenden hergestellt: $C_{11}H_7O_5Na$, $2H_2O$; $(C_{11}H_7O_5)_2Ca$, $2H_2O$; $C_{11}H_6O_5Na_2$, H_2O. Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung konnte nur Essigsäure, bei der Oxydation mit Salpetersäure nur Oxalsäure als entstanden nachgewiesen werden. Der loc. cit. ebenfalls erwähnte Körper $C_{11}H_8O_4$, der ein Diacetylderivat, Schmp. 109°, bildet, schmilzt nach dem Umkrystallisiren bei 174—175°. Nach einer Behandlung mit Chromsäuregemisch, bei der sich Essigsäure

bildet, scheint der Körper mit dem Schmp. 178° in noch reinerem Zustand vorzuliegen. Schotten.

Ueber die Darstellung von activem Amylalkohol und activer Valeriansäure aus Fuselöl, von W. Rogers (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1130—1135). Mit Hülfe einer Modification der Le Bel'schen Methode und zwar durch Erhitzen von Fuselöl mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° erhielt Verf. von 16 L gereinigten Fuselöls 250 ccm Alkohol, der in 200 mm langer Röhre 8° 30′ nach links drehte; Sdp. 128.35—129.15° unter 768 mm Druck; spec. Gew. 22°/22° = 0.818; spec. Drehungsvermögen bei 22° = — 5.2°; von angenehmerem und weniger stechendem Geruch als der gewöhnliche. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat wurden aus 40 g Alkohol neben Essigsäure 19 g Valeriansäure erhalten, Sdp. 174.5—175.3° unter 768 mm Druck; spec. Gew. 22°/22° = 0.936; α_D = + 13.9°, entsprechend einer Drehung von 26° in 200 mm langer Röhre. Das nicht mit Salzsäure behandelte, in 200 mm langer Röhre nur 2° nach links drehende Fuselöl lieferte bei der Oxydation eine Valeriansäure mit dem Drehungsvermögen von nur + 5° 52′ in 200 mm langer Röhre. — Bei der Behandlung des Fuselöls mit Salzsäure entsteht neben dem linksdrehenden Alkohol Diamyläther, Sdp. 167—168° unter 758 mm Druck. Vergl. auch Guye und Chavanne *Compt. rend.* **116**, 1454. Schotten.

Die Constitution des Rubiadinglycosids und des Rubiadins, von L. Marchlewski (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1137—1142). Durch Condensation von *p*-Methylbenzoësäure mit *m*-Dihydroxybenzoësäure mittels conc. Schwefelsäure erhielt der Verf. ein bis auf den abweichenden Schmelzpunkt (267°) mit dem Rubiadin übereinstimmendes Methylpurpuroxanthin; der Constitutionsformel des Glycosids wird die Tollens'sche Zuckerformel zu Grunde gelegt. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Natriumverbindungen einiger Phenole, von C. Schall und K. Kopp (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 241—253.) Schweflige Säure verbindet sich mit Natriumphenolaten nicht zu den dem phenolkohlensauren Natrium analog constituirten Salzen, sondern zu Natriumsalzen der noch nicht beschriebenen Phenylester der unsymmetrischen schwefligen Säure, $Na.S:O_2.OC_6H_5$. Trocknes Phenolnatrium absorbirt lebhaft und unter starker Wärmeentwicklung 1 Aequivalent schweflige Säure. Der dabei entstehende Natriumsulfonsäurephenylester wird theilweise von Wasser und leicht von Säuren zersetzt; er hat sich auf keine Weise analog dem phenolkohlensauren Natrium umsetzen lassen. Mit Jodmethyl im Rohr erhitzt liefert er den Methansulfonsäurephenylester, aus Alkohol in Blättchen krystallisirend, Schmp. 61°, Sdp. 279°, der sich leicht zu Methansulfonsäure-*p*-bromphenyl-

ester, Schmp. 83°, bromiren lässt. Wird dieser letztere mit dem etwa dreifachen Gewicht Brom und Aluminiumbromid auf 60—70° erwärmt und das Product mit Natriumsulfitlösung verrührt, so resultirt Methansulfonsäuretetrabromphenylester, $H_3C.SO_2.OC_6HBr_4$, Schmp. 164°, während bei Anwendung des etwa siebenfachen Gewichtes Brom Methansulfonsäurepentabromphenylester, Schmp. 171°, entsteht. Methansulfonsäure-*p*-nitrophenylester, Schmp. 94°, bildet sich, wenn der Methansulfonsäurephenylester in kalter, schwefelsaurer Lösung mit 2.3 Th. Salpeter, Methansulfonsäure *o*-*p*-dinitrophenylester, Schmp. 83°, wenn er mit 6.1 Th. Salpeter behandelt wird. Aus den Nitroverbindungen wurden Methansulfonsäure-*p*-amidophenylester, Schmp. 89°, dessen Acetylverbindung, Schmp. 177°, Methansulfonsäure-*o*-*p*-diamidophenylester, Schmp. 103°, dessen Diacetylverbindung, Schmp. 236°, hergestellt. Von weiteren Derivaten der unsymmetrischen schwefligen Säure wurden dargestellt: Aethansulfonsäurephenylester, Schmp. 34°, Sdp. 287°; Normalpropansulfonsäurephenylester als nicht erstarrendes, dickflüssiges Oel; Methansulfonsäure-*p*-kresylester, Schmp. 45°, Sdp. 295°; mit Hülfe von Kaliumpermanganat dessen Oxydationsproduct Methansulfonsäure-*p*-Carboxylphenylester, Schmp. 224°. Natriumsulfonsäure-*α*-naphtylester und -*β*-naphtylester liessen sich nicht alkyliren. Auf Resorcinnatrium wirkt Schwefeldioxyd unter den angegebenen Bedingungen nicht ein. Schotten.

ana-Chlorchinolin, von Ad. Claus und K. Junghanns (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 253—266). Das *ana*-Chlorchinolin, nach dem Vorgang von La Coste (*diese Berichte* 18, 2940) in der Form seines schwerlöslichen, bei 178° schmelzenden Bichromates von dem bei der Synthese aus *m*-Chloranilin neben ihm entstehenden *m*-Chlorchinolin getrennt, bildet farblose Krystalle, Schmp. 31°, Sdp. 268°. Das Platinsalz lässt sich auch aus alkoholischer Salzsäure umkrystallisiren; die Silbernitratverbindung, $(C_9H_6ClN)_2.AgNO_3$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln, löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Gut krystallisirte Verbindungen sind auch das Jodmethylat, das Chlormethylat und des letzteren Platinsalz. Ein kaltes Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure verwandelt das Chlorchinolin fast glatt in *o*-Nitro-*ana*-Chlorchinolin, Schmp. 184°. Dieses verbindet sich nicht mehr mit Jodmethyl, das Platinsalz ist nur in concentrirter salzsaurer Lösung herzustellen. Das *o*-Amido-*ana*-Chlorchinolin krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, Schmp. 69°; es ist eine einsäurige Base; mit Hülfe der Sandmeyer'schen Methode wurde es in das bei 93.5° schmelzende *o*-*ana*-Dichlorchinolin übergeführt. Bei der Nitrirung des *ana*-Chlorchinolins entsteht neben dem *o*-Nitro-*ana*-Chlorchinolin in nur ganz geringer Menge ein isomeres, bei 128° schmelzendes, welches

aus dem sauren Filtrat von jenem durch Alkali gefällt wird. Rauchende Schwefelsäure verwandelt das *ana*-Chlorchinolin erst bei 150—180°, dann aber vollständig in *ana*-Chlorchinolin-*o*-sulfosäure; in kaltem Wasser nur sehr wenig, in heissem nicht gerade leicht lösliche Krystalle. Diese Säure wird durch Zinn und Salzsäure zu Tetrahydrochinolin-*o*-sulfosäure reducirt. Von den Salzen der *ana*-Chlorchinolin-*o*-sulfosäure krystallisirt das Kaliumsalz + 1 aq. besonders schön, und zwar in dicken glänzenden Prismen. Aus dem *ana*-Chlorchinolin-*o*-sulfochlorid, Schmp. 146°, wurde das -amid, Schmp. 178°, hergestellt; aus dem Silbersalz der Säure und Jodäthyl der *o*-sulfosäureester, Schmp. 85°. Schotten.

o-Nitro-*ana*-Bromchinolin, Richtigstellung von Ad. Claus und G. N. Vis (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 267—269). Das in *diesen Berichten* 28, Ref. 111 für *p*-Nitro-*ana*-Bromchinolin erklärte, bei 146° schmelzende Product der Nitrirung des *ana*-Bromchinolins ist thatsächlich *o*-Nitro-*ana*-Bromchinolin. Der Schmelzpunkt des *ana*-*p*-Dibromchinolins liegt nicht, wie *diese Berichte* 28, Ref. 110 angegeben ist, bei 124°, sondern bei 134—135°. Schotten.

m-Chlorchinolin, von Ad. Claus und Rud. Kayser (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 270—285). *m*-Chlorchinolin, in der Form seines leicht löslichen, unrein bei 109—111° schmelzenden Bichromates von dem *ana*-Chlorchinolin (s. oben) getrennt, bildet farblose Krystalle, Schmp. 45°, Sdp. 256°. Das reine Bichromat schmilzt bei 121°; das Oxalat, welches sich, als in Alkohol schwer löslich, sehr gut zur Abscheidung des reinen *m*-Chlorchinolins aus der unreinen Base benutzen lässt, schmilzt bei 145°. Die abweichenden Angaben Freydl's (*diese Berichte* 20, Ref. 723) hinsichtlich des Bichromats und des Nitroderivats mögen auf einer Verwechslung beruhen. Von Derivaten des *m* Chlorchinolins wurden ausser dem Platinsalz die Silbernitratverbindung, das Jodmethylat, das Chlormethylat und des letzteren Platinsalz dargestellt. Beim Nitriren des *m*-Chlorchinolins mit kalter Salpeterschwefelsäure bildet sich nur *o*-Nitro-*m*-chlorchinolin, Schmp. 138°, eine sehr schwache Base, deren Platinsalz nur in conc. salzsaurer Lösung hergestellt werden kann. Bei der Reduction entsteht das einsäurige *o*-Amido-*m*-chlorchinolin, Schmp. 114°, welches durch die Diazoverbindung in das bei 85.5° schmelzende *o*-*m*-Dichlorchinolin übergeführt wird. Durch mehrstündiges Erhitzen des *m*-Chlorchinolins mit rauchender Schwefelsäure auf 150° erhält man die *m*-Chlorchinolin-*o*-sulfosäure; farblose Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, nicht sehr reichlich in heissem, fast unlöslich in Alkohol. Die dargestellten Salze, das Ammonium-, Kalium- und Silbersalz, krystallisiren wasserfrei. Aus dem *m*-Chlorchinolin-*o*-sulfochlorid, Schmp. 137°, wurde das Amid, Schmp. 122°, hergestellt. Bei der Reduction der Säure mit Zinn und Salz-

säure entsteht die bei 243° schmelzende Tetrahydrochinolin-o-sulfosäure. Schotten.

Ueber die α_1-α_2-Amidoacetnaphtalidmonosulfosäure des Patentes No. 66354, von A. Ammelburg (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 286—292). Von der in *diesen Berichten* 26, Ref. 300 beschriebenen Säure sind noch einige Salze hergestellt worden. Das Baryumsalz krystallisirt mit 7 aq, das Zinksalz mit $3^1/_2$ aq, das Kaliumsalz wasserfrei, das Bleisalz mit $1^1/_2$ aq. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht aus der Säure neben wenig Phtalsäure eine Phtalsulfonsäure, denn wenn die vom Braunstein abfiltrirte Lösung eingedampft und der Rückstand mit Aetzkali verschmolzen wird, so resultirt β-Oxyphtalsäure. Daraus folgt, dass die Sulfogruppe mit den Amidgruppen nicht in demselben Kern sitzt. Da nun ferner die Säure durch Diazotiren und Reduciren in eine Acetnaphtalidhydrazinsulfosäure übergeführt wird, welche bei der Behandlung mit Kupferchlorid in eine Säure mit allen Eigenschaften der 1.7-Naphtylaminsulfosäure übergeht, so dürfte die Amidoacetnaphtalidmonosulfosäure als 1,4,7-Säure aufzufassen sein. Zur Ueberführung der erhaltenen Naphtylaminsulfosäure in ein Dichlornaphtalin reichte die zur Zeit zur Verfügung stehende Menge Substanz nicht aus. Schotten.

Untersuchung des bulgarischen Rosenöls, von W. Markownikoff und A. Reformatzky (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 293 bis 314.) Das Rosenöl besteht aus einem Stearopten $C_{16}H_{34}$, Schmp. 36.5—36.8°, Sdp. 350—380° (vergl. *diese Berichte* 28, 3191) und einem Eläopten $C_{10}H_{20}O$, welchem die Verf. den Namen Roseol gaben. Das Roseol ist ein bei 224.7° siedendes, 3°45' nach links drehendes Oel. Die Molecularrefration, $R_\alpha = 49.48$, zeigt nur eine doppelte Bindung an. Es addirt zwei Atome Brom; weitere Mengen Brom wirken substituirend. Der bei 235—236° siedende Essigester $C_{10}H_{19}O.C_2H_3O$ ist eine farblose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit mit einem sehr zarten, dem Geruch des Rosenöls ganz unähnlichen, weit angenehmeren Duft. Bei der Oxydation des Roseols mit Permanganat scheint ein Glycerin $C_{10}H_{19}(OH)_3$ zu entstehen, bei der Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{22}$, bei der Oxydation mit Chromsäure neben einer öligen Säure ein Aldehyd. Vergl. die abweichenden Resultate Eckart's, *diese Berichte* 24, 958 und 4205. Schotten.

Ueber das Verhalten einiger Benzolderivate gegen nascirendes Brom, von W. Vaubel (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 315 bis 322). Die Erklärung, warum das Brom, wie beim Anilin, den Toluidinen und Phenylendiaminen (vergl. Ref. S. 795), so auch bei den Monoalkylanilinen, den Dialkylanilinen und den Acetamidobenzolver-

bindungen in die Ortho- oder in die Parastellung tritt, s. im Original, wo die Erörterungen durch Figuren erläutert sind. Schotten.

Oxydation und Constitution der Erucasäure, von M. Filetti und G. Ponzio (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 323—336). Die (Ref. S. 795 erwähnte) bei der Oxydation der Erucasäure mit Salpetersäure entstehende Verbindung $C_9H_{18}N_2O_4$ ist schon mehrfach (vergl. *diese Berichte* 26, 639) beschrieben worden. Verf. erklären sie für Dinitrononan, $CH_3.(CH_2)_7.CH(NO_2)_2$. Das Arachinamid schmilzt bei 108°, nicht aber, wie von anderer Seite angegeben ist, bei 98 bis 99°. Der Schmelzpunkt der Behensäure liegt bei 84°, der des Behenamids bei 111°. Die durch Umkrystallisiren ihres Methyläthers gereinigte Brassylsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen flachen Nadeln, Schmp. 114°, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, löslich nur in warmem Benzol, nicht in Petroleumäther, wenig in kochendem Wasser und noch weniger in kaltem. 100 Th. Wasser von 24° lösen 0.74 Th. Brassylsäure. Der Dimethyläther krystallisirt aus verd. Alkohol in Blättchen, Schmp. 36°, Sdp. 326—328°, das Brassylamid aus Alkohol in Nadeln, Schmp. 177°. Da bei der Oxydation der Erucasäure neben ganz geringen Mengen Dinitrononan und Arachinsäure als Hauptproducte Brassylsäure und Nonylsäure entstehen, so wird angenommen, dass die Spaltung gemäss folgender Gleichung verläuft,

$$C_{22}H_{42}O_2 + 2\,O_2 = C_{13}H_{24}O_4 + C_9H_{14}O_2,$$

und weiter, dass in der Erucasäure die doppelte Bindung sich zwischen dem dreizehnten und vierzehnten Kohlenstoffatom, vom Carboxyl ausgerechnet, befindet. Vergl. auch Baruch, *diese Berichte* 26, 1867. Schotten.

Ueber Oxybehensäure, von M. Filetti (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 338—344). Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Monochlor- oder Monobrombrassidinsäure entsteht eine bei 83—84° schmelzende Oxybehensäure, offenbar identisch mit der Säure, welche Holt und Baruch (*diese Berichte* 26, 838) aus Schwefelsäure und Behenolsäure erhalten und als Oxybrassidinsäure bezeichnet haben. Der Aethylester (Schmp. 54°) wurde sowohl mittels Salzsäure und Alkohol, als durch Einwirkenlassen von Jodäthyl auf das Natriumsalz hergestellt. Der Methylester schmilzt bei 57—58°. Für die Formel der neuen Säure als $C_{22}H_{42}O_3$, und nicht $C_{22}H_{40}O_3$, sprechen übrigens auch spätere Beobachtungen Baruch's (*diese Berichte* 26, 1867). Das nicht dem Carboxyl angehörende Sauerstoffatom ist nicht als Hydroxylsauerstoff vorhanden, sondern wahrscheinlich als Ketonsauerstoff, da die Substanz sich beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° nicht verändert und ausserordentlich leicht ein Oxim bildet, welches durch Beckmann'sche Umlagerung ein Product liefert, das durch Salzsäure in Nonylsäure und

Amidotridecylsäure gespalten wird, und endlich weil stereochemische Erwägungen für die Ketonformel sprechen. Schotten.

Ueber einige basische Derivate des Chloracetopyrokatechins und des Chlorogallacetophenons, von S. Dzierzgowski (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 (1) 275—291). Das Ammoniumsalz des Chloracetopyrokatechins, $C_6H_3(OH)(ONH_4).CO.CH_2Cl + \frac{1}{2}H_2O$, entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Chloroketons mit einem Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak. Es krystallisirt leicht aus Alkohol in citronengelben, bei 111° schmelzenden Prismen. In gleicher Weise erhält man das Ammoniumsalz des Chlorogallacetophenons in braungelben Prismen vom Schmelzpunkt 89°. Dem Ammoniak vollkommen analog wirkt Methylamin auf die beiden Chloroxyketone ein. Lässt man dagegen Dimethylanilin (2 Mol.) auf das Chloracetopyrokatechin (1 Mol.) einwirken, so entsteht kein Salz, sondern ein Amin, nämlich Dimethylamidoacetopyrokatechin, $C_6H_3(OH)_2.CO.CH_2N(CH_3)_2$, das nur schwierig zu isoliren, aber leicht in Form seiner Salze zu erhalten ist. Das oxalsaure Salz krystallisirt in farblosen, bei 235° schmelzenden Prismen, das mit Chlorwasserstoff in nadelförmigen Prismen vom Schmelzpunkt 232°. Ebenso leicht erhält man das oxalsaure Salz des Dimethylamidoacetopyrogallols, $C_6H_3(OH)_3CO.CH_2N(CH_3)_2$, in farblosen, prismatischen, bei 190° schmelzenden Krystallen. Anilin wirkt auf die Chloroxyketone nicht wie Monomethylamin, sondern, weil es eine schwächere Base, unter Bildung von Ketoaniliden ein. Anilidoacetopyrokatechin, $C_6H_3(OH)_2CO.CH_2NHC_6H_5$, krystallisirt in flachen, grüngelben Prismen vom Schmelzpunkt 149°. Mit derselben guten Ausbeute (von 90 pCt.) wie mit Anilin, können auch die basischen Verbindungen des Chloracetopyrokatechins mit Ortho- und Paratoluidin erhalten werden; es sind gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 157° und 103°. Die grüngelben Prismen des Methylanilidoacetopyrokatechins schmelzen bei 155° und die gelben, tafelförmigen Krystalle des Methylanilidoacetopyrogallols, $C_6H_2(OH)_3.CO.CH_2.N(CH_3)(C_6H_5)$, bei 168°. Weiter beschreibt Verf. die von ihm alle in Krystallen erhaltenen Chlorwasserstoffsalze des Dimethylanilidoacetopyrokatechins und des Dimethylanilidoacetopyrogallols, dann das Paraamidophenetolacetopyrogallol, $C_6H_2(OH)_3.CO.CH_2.NH.C_6H_4(OC_2H_5)$, die salzsauren Salze des Chinolinacetopyrokatechins, Chinolinacetopyrogallols, Pyridinacetopyrokatechins und Pyridinacetopyrogallols, das Piperidinacetopyrokatechin und das piperidinsaure Salz des Chlorogallacetophenons, $C_6H_3(OH)_2(O.NH_2C_5H_{11})COCH_2Cl$. Als Zusammenfassung seiner Resultate führt er an, dass bei der Wechselwirkung von Chloroketonen mit primären und secundären Basen entweder Salze dieser Ketone oder Ketonbasen entstehen, mit tertiären Basen aber unter denselben Bedingungen salzsaure Salze quaternärer Ketonbasen. Jawein.

Untersuchung des Suberons, von W. Markownikow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1], 364 — 378). Als Ausgangsmaterial diente vollkommen reine Korksäure, von der über 2 Kilo verarbeitet wurden. Je 100 g derselben wurden mit 75 g frisch gelöschten Kalks sorgfältig gemischt, mit Wasser angefeuchtet und in kleinen Portionen aus Retorten aus schwer schmelzbarem Glase von 125 ccm Inhalt der Destillation unterworfen. Als Destillat wurden 40 — 43 pCt. eines zwischen 130 und 250° übergehenden Oeles vom spec. Gew. 0.935 (bei 20°) erhalten, das nach dem Waschen mit Lauge, dem Trocknen und Fractioniren etwa 17 pCt. reinen Suberons ergab. Jedoch selbst nach sorgfältigstem Fractioniren enthielt letzteres immer noch Spuren von Beimengungen. Vollkommen rein konnte es erst später aus dem krystallinischen Suberoxim durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Destilliren mit Wasserdampf erhalten werden. Reines Suberon, $C_7H_{12}O$, siedet bei 178.5° (bei 742 mm), hat das spec. Gew. 0.9685 bei 0° und wird durch Bromdämpfe sofort gelb gefärbt. Durch Reduction lässt es sich in den Suberylalkohol oder das Suberol überführen — eine ölige Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.9595 bei 15°, die bei 184 — 185° (bei 755 mm) siedet und nach Pilzen und Schimmel riecht. Zur Darstellung werden 10 Th. Suberon, gelöst in 40 Th. wasserfreien Alkohols mit allmählich zugesetzten 20 Th. Natrium gekocht. Wenn dann das Alkoholat auszukrystallisiren beginnt, so wird der Alkohol abdestillirt, mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure neutralisirt und die vom Oel getrennte, wässrige Lösung mit Aether extrahirt. Nach Verjagen des letzteren wird das erhaltene Suberol fractionirt. Das entsprechende Suberylchlorid, $C_7H_{13}Cl$ ist leichter als Wasser und siedet bei 173 — 175° (unter 746 mm). Mit Carbanil bildet das Suberol sehr leicht ein Urethan, das aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirt, die bei 85° schmelzen. Das Suberoxim resultirt, wenn man 50 g Suberon und 35 g Chlorwasserstoffhydroxylamin in 80-procentigem Alkohol löst, mit 40 g gepulverter Soda 5 — 7 Stunden lang kocht, dann mit Wasser versetzt und das hierbei aufschwimmende Oxim trocknet und unter vermindertem Drucke destillirt. Das Suberoxim, $C_7H_{13}NO$, schmilzt bei 23.3° und krystallisirt dann in vierseitigen Prismen vom spec. Gew. 1.0228 bei 20°. Es riecht nach Kampher und geht unter 751 mm Druck grösstentheils bei 230° über, wobei aber zuletzt Zersetzung eintritt. Obgleich es an der Luft zerfliesst, ist es in Wasser unlöslich; leicht löslich aber in Alkohol, Aether und Petroleumäther. Leitet man in eine Lösung von Suberoxim in letzterem trocknen Chlorwasserstoff ein, so erhält man das Chlorwasserstoffsalz des Suberoxims als ein weisses Pulver, das aus Alkohol in rhombischen Blättchen krystallisirt und beim Erhitzen auf etwa 145° sich zu zersetzen beginnt. Beim Kochen des Salzes mit Wasser destillirt reines Suberon

über. Auf diese Weise, d. h. indem zunächst das Suberoxim dargestellt wurde, konnte auch aus den andern sowohl zwischen 130 und 175.5°, als auch zwischen 179 und 186° übergehenden Antheilen der Fractionirung des Destillationsproductes der Korksäure mit Kalk reines Suberon gewonnen werden. In Gegenwart von Feuchtigkeit zersetzt sich das Suberoxim beim Erwärmen in Ammoniak und Suberon, wodurch der Schmelzpunkt des Oxims erniedrigt wird. Durch Reduction wird das Suberoxim in Suberylamin oder Amidoheptamethylen, $C_7H_{13}NH_2$, übergeführt. Dieselbe lässt sich auf dreierlei Weise ausführen: durch Einwirken von Natrium auf eine alkoholische Oximlösung oder von 4procentigem Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung des Chlorwasserstoffoxims oder von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung des Oxims. In allen drei Fällen zerfällt aber ein Theil des Oxims in Ammoniak und Suberon. Das Suberylamin ist eine schwach nach Ammoniak riechende, farblose Flüssigkeit vom Sdp. 169° (bei 751 mm), die leichter als Wasser ist und an der Luft gierig Kohlensäure absorbirt, mit der es ein krystallinisches Salz bildet. Es löst Wasser und wird auch von diesem zum Theil gelöst. Mit Chlorwasserstoff giebt das Suberylamin eine weisse, hygroskopische Masse, die sich äusserst leicht in Wasser und Alkohol, schwer aber in Aether löst. Das Chloroplatinat, $(C_7H_{13}NH_3Cl)_2PtCl_4$, krystallisirt in feinen, hellgelben Blättchen. Jawein.

Ueber Darstellung und Eigenschaften der Korksäure, von W. Markownikow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1], 378—381). Die Korksäure wird bekanntlich durch Einwirken von Salpetersäure auf Kork oder Ricinusöl dargestellt. Die Ausbeute aus Kork beträgt nach Markownikow nur 5 pCt. derselben, aus Ricinusöl dagegen ist es ihm gelungen, die Ausbeute von den gewöhnlichen 4 auf 13 pCt. zu steigern. In einen sehr geräumigen Kolben werden zu 200 g des Oeles allmählich 400 g Salpetersäure (1.25) gegossen. Die Einwirkung muss jedesmal erst bei Zimmertemperatur und dann auf dem Wasserbade zu Ende geführt werden. Zuletzt erhitzt man auf dem Sandbade so lange noch braune Dämpfe entweichen, setzt viel heissen Wassers zu, lässt abstehen, dampft die abgeheberte, wässrige Schicht bis zur Consistenz eines Breies ein, saugt auf einem Leinconus ab, wäscht mit kaltem Wasser alle Oxalsäure ab, löst in heissem Wasser und filtrirt heiss. Dem auskrystallisirten Gemische entzieht man die Azelaïnsäure durch Aether und krystallisirt zuletzt die Korksäure wieder aus heissem Wasser um. Die vollkommen reine Korksäure erscheint in sehr dünnen und langen Nadeln, die äusserst spröde sind und bei 140—141° schmelzen. Wenn Spuren von Azelaïnsäure oder anderen Beimengungen zugegen sind, so erscheinen auf den Nadeln Wärzchen. Jawein.

Ueber eines der Dekanaphtene (α), von Zubkow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1], 382—385). In der Voraussetzung, dass mit dem von Markownikow beschriebenen Dekanaphtene, $C_{10}H_{20}$, auch noch andere isomere Kohlenwasserstoffe in dem kaukasischen Erdöle enthalten sein müssen, wurde der zwischen 165° und 175° übergehende Antheil von bereits chemisch gereinigtem Kerosin noch weiter sorgfältig ausfractionirt. Die Fraction 162—164° erwies sich als das bekannte Dekanaphten (vom spec. Gew. 0.7936 bei 0°), das Markownikow jetzt durch den Buchstaben α unterscheidet, aber auch die höher siedenden Fractionen (bis zu 172°) bestanden aus Kohlenwasserstoffen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}$ (vergl. das folgende Referat). Das bei 206—209° siedende Chlorid $C_{10}H_{19}Cl$ des α-Dekanaphtens gab bei weiterem Chloriren die Chloride $C_{10}H_{18}Cl_2$ und $C_{10}H_{17}Cl_3$. Aus dem Dichloride gelang es nun, durch Erwärmen mit Chinolin einen Kohlenwasserstoff zu erhalten, der sich als das gesuchte Terpen, $C_{10}H_{16}$, herausstellte. Das Monochlorid gab, als es mit Natriumacetat und Essigsäure auf 210° erhitzt wurde, neben Naphtylenen vom Sdp. 159—162°, einen fruchtähnlich riechenden, bei 224—230° siedenden Ester vom spec. Gew. 0.9269 bei 0°, aus welchem durch Verseifen mit Kalilauge ein Dekanaphtenalkohol vom Sdp. 215° und dem spec. Gew. 0.8856 bei 0° erhalten wurde.

Ueber das β-Dekanaphten des kaukasischen Erdöls, von W. Rudewitsch (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1], 385 bis 389). In der Absicht, von einem Naphtene durch das Bromid zu einem Terpene zu gelangen, wurde aus den von Zubkow (vergl. das vorhergehende Referat) erhaltenen, höher siedenden Fractionen (160° bis 170°), welche nach Markownikow aus dem β-Dekanaphtene bestehen, zunächst das Chlorid $C_{10}H_{19}Cl$ gewonnen. Dieses wurde dann mit Natriumacetat und Essigsäure auf 250° erwärmt und das Reactionsproduct fractionirt. Die Antheile 167—169° und 169—172° enthielten das sich an der Luft schnell oxydirende Dekanaphtylen $C_{10}H_{18}$, während aus dem Antheil 235—240° der Essigester eines Dekanaphtenalkohols vom Sdp. 237.5—239.5° und dem spec. Gew. 0.9323 bei 0° erhalten wurde. Beim Verseifen gab der Ester den Dekanaphtenalkohol, eine dicke, farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.8932 bei 0°. Dem Naphtylendibromide, $C_{10}H_{18}Br_2$, das sich von dem Menthendibromid Berkenheim's (*diese Berichte* 25, 695) scharf unterscheidet, wurden nun merkwürdiger Weise beim Erwärmen mit Chinolin nicht 2 HBr, sondern Br_2 entzogen und man erhielt wieder Naphtylen. Auch durch Erwärmen mit wasserfreiem Kupfersulfat konnte der Uebergang von dem Dekanaphtylen zum Terpen nicht bewirkt werden. Jedenfalls ist das Dekanaphten aus dem Erdöl mit dem Menthonaphten Berkenheims nicht identisch.

Jawein.

Ueber die Bindung des Jodes durch Stärke, von G. Rouvier (*Compt. rend.* **117**, 461). Bei Fortsetzung seiner Versuche (*diese Berichte* **25**, Ref. 724) hat Verf. Folgendes beobachtet: 1. Wenn man zu gleichen Stärkemengen unter gleichen Versuchsbedingungen Jod in allmählich wachsenden Mengen hinzufügt, so wächst die aufgenommene Jodmenge so lange, bis sie etwa 19.6 pCt. d. h. den der Formel $(C_6H_{10}O_5)_{16}J_5$ entsprechenden Betrag erreicht. 2) Vermehrt man bei gleichbleibender Jod- und Stärkemenge und unter gleichbleibenden sonstigen Versuchsbedingungen das Flüssigkeitsvolumen, so nimmt die gebundene Jodmenge ab, vorausgesetzt, dass die angewandte Jodmenge nicht wesentlich höher ist, als diejenige, welche zur Bildung des Productes mit 19.6 pCt. Jod führt; ist sie höher, so kann trotz der Volumenzunahme der Procentgehalt 19.6 erreicht werden.

Gabriel.

Ueber asymmetrische secundäre Phenylhydrazine, von O. Widman (*Nova Acta Reg. Soc. Ups.* III, 1893). Nach Besprechung der Methoden zur Darstellung asymmetrischer, secundärer Phenylhydrazine, berichtet Verf. ausführlich über eigene Untersuchungen, die zum Theil schon früher kurz mitgetheilt sind (*diese Berichte* **26**, 945). Die α-Acidylphenylhydrazine wurden leicht erhalten aus Säurechloriden und β-Acetylphenylhydrazin durch Kochen in Benzollösung und Verseifung der entstandenen Acetylverbindungen mit verdünnten Mineralsäuren. Die frühere Annahme des Verf., dass in den $\alpha\beta$-Diacidylverbindungen das β-ständige Radical immer zuerst abgespalten wird, hat sich indessen als fehlerhaft erwiesen. Aus $\alpha\beta$-Diacetylphenylhydrazin erhält man durch Mineralsäuren nicht die α-Acetyl- sondern nur die β-Acetylverbindung. Um die nach angeführter Methode erhaltenen, zahlreichen Verbindungen näher zu charakterisiren, hat Verf. sie in entsprechende Benzylidenhydrazone und Semicarbazide übergeführt. — Aus α-Phenylglycinylphenylhydrazid, $C_6H_5 . N<^{NH_2}_{CO . CH_2 . NHC_6H_5}$, wurde durch Kochen mit concentrirter Ameisensäure das Diphenylacitetrahydrotriazin, $C_6H_5 . N<^{N:CH-}_{CO . CH_2}>N . C_6H_5$, erhalten. Die Verbindung, welche bei 173—174° schmilzt, zeigt keine sauren Eigenschaften, verhält sich aber wie eine schwache Base. — Die α-Acidylsemicarbazide waren nicht zur inneren Condensation resp. Ringschliessung geneigt. Aus Phenylsemicarbazid dagegen wurde beim Kochen mit Ameisensäure ein Phenyloxytriazol, $C_6H_5 . N<^{N:C.OH}_{CH:N}$ (ev. mit CO-Gruppe), erhalten. Die Verbindung, welche in gewöhnlichen Solventien unlöslich oder schwerlöslich ist und hoch schmilzt, giebt Salze sowohl mit Säuren als Basen. Hydrochlorat und Silbersalz sind leicht darzu-

stellen. Das neue Triazolderivat ist isomer mit dem Phenylpyrodiazolon von Andreocci (*diese Berichte* 24, Ref. 203). Durch Reduction mit Phosphorsulfid gehen beide Verbindungen in dasselbe 1-Phenyl-1.2.4-triazol, $C_6H_5 . N\begin{matrix}N:CH\\CH:N\end{matrix}$ (Schmp. 46—47°), über. — α-Alkylderivate des Phenylhydrazins werden leicht erhalten durch Einwirkung von äquimolecularen Mengen alkoholischer Kalilauge u. Halogenalkylen auf β-Acetphenylhydrazid und Verseifung des Acetylproductes. Auf diese Art wurde dargestellt α-Isopropylphenylhydrazin, α-Benzylphenylhydrazin und α-Phenylhydrazinacetanilid, $C_6H_5 . N<\begin{matrix}NH_2\\CH_2 . CO . NH . C_6H_5\end{matrix}$ (aus Bromacetanilid). Die letztangeführte Verbindung schmilzt bei 149°, die entsprechende β-Verbindung, die zum Vergleich dargestellt wurde, bei 144°. Hjelt.

Physiologische Chemie.

Chemische Untersuchungen über die Mineralstoffe der Knochen und Zähne, von S. Gabriel (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 257—303). Die vom Verf. ausgeführten vollständigen Analysen von Knochen und Zähnen gaben folgendes Resultat:

Procente	Zähne vom Rind Schmelz	Zähne vom Rind Bein	Menschen-	Rinder-	Gänse-knochen
CaO	51.98	50.36	51.31	51.28	51.01
MgO	0.53	1.83	0.77	1.05	1.27
K_2O	0.20	0.14	0.32	0.18	0.19
Na_2O	1.10	0.80	1.04	1.09	1.11
Krystallwasser .	1.80	2.90	2.46	2.33	3.05
P_2O_5	39.70	38.60	36.65	37.46	38.19
CO_2	3.23	3.97	5.86	5.06	4.11
Cl	0.21	0.03	0.01	0.04	0.06
Constitutionswasser	1.17	1.25	1.32	1.37	1.07
Summe	99.92	99.88	99.74	99.86	100.06

Ausser den genannten gehört zu den wesentlichsten Bestandtheilen der Knochen und Zähne auch noch Fluor, dessen Menge allerdings nur bis 0.05 pCt. beträgt und allein in den Knochen von Rindern 0.1 pCt. erreicht. Die Zähne enthalten nicht mehr Fluor, als die Knochen und der Schmelz nicht mehr, als das Zahnbein. Für die

Bestimmung so geringer Mengen von Fluor sind die bisher üblichen Methoden nicht brauchbar. Verf. ermittelt dieselben mit Hülfe der Aetzprobe durch eine Reihe vergleichender Versuche, welche theils an Zahnasche, theils an Mischungen derselben mit steigenden Mengen von reinem Fluorcalcium unter steter Beobachtung genau derselben Bedingungen angestellt wurden. Die Menge des Chlors erreicht einen relativ hohen Werth nur im Zahnschmelz. Kali und Natron sind reichlicher als in den übrigen Geweben vorhanden. Die Hauptbestandtheile der Knochen und Zähne, Kalk und Phosphorsäure, sind nur geringen Schwankungen unterworfen, welche denen der Magnesia und Kohlensäure umgekehrt proportional sind, sodass sowohl die Summe dieser beiden Basen, als auch die der Säuren eine fast constante Zahl ergiebt. Das Knochenphosphat besitzt basischen Charakter; auf 15 Aequivalente Säuren kommen 16 Aequivalente Basen. Es stellt eine lockere Verbindung von basischem mit neutralem Phosphat dar, von denen das erstere leicht in neutraler Ammoncitratlösung bei 50° löslich ist. Die Zusammensetzung und Eigenschaften der Knochenaschen und Zahnaschen finden ihren einfachsten Ausdruck durch folgende Formel,

$$(Ca_3[PO_4]_2 + Ca_5HP_3O_{13} + aq.),$$

unter Berücksichtigung, dass 2—3 pCt. Ca durch MgO, K_2O, Na_2O und 4—6 pCt. P_2O_5 durch CO_2, Cl und Fl vertreten sind. Der individuelle Charakter einer Knochen- und Zahnasche wird nur durch den mehr oder weniger grossen substituirten Theil des Kalkes und der Phosphorsäure bestimmt. Das bei allen früheren Aschenanalysen von Knochen und Zähnen erhaltene Deficit von etwas über 1 pCt. wird vom Verf. auf Rechnung des von ihm in Knochen und Zähnen neben dem bei 350° entweichenden Krystallwasser nachgewiesenen Constitutionswassers gesetzt. Dasselbe entweicht selbst bei Weissgluth nicht; wird aber die Asche mit reinster Kieselsäure nochmals auf Weissgluth erhitzt, so verliert sie nun die in der Tabelle angegebenen Werthe an Gewicht. Verf. giebt ein neues bemerkenswerthes Verfahren an, um die Knochenasche frei von organischer Materie zu erhalten: In einen 250 ccm fassenden Kolben bringt man 10—15 g gepulverte und getrocknete Knochen und erhitzt dieselben mit 75 ccm einer Lösung von 30 g Kaliumhydroxyd in 1 Liter Glycerin allmählich bis auf 200° und erhält auf dieser Temperatur 1 Stunde lang. Die auf 150° erkaltete Lösung giebt man in 500 ccm siedendes Wasser, rührt um, lässt absitzen und zieht die Flüssigkeit mit einem mit Leinwand überspannten Heber ab; der Rückstand wird mit Wasser vollständig ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Die Glycerinasche zeigt, abgesehen von ihrem höheren CO_2- und H_2O-Gehalt, dieselbe Zusammensetzung, wie die Glühasche. Sie ist hygroskopisch und stark elektrisch.

Krüger.

Beiträge zur Kenntniss der Alkaptonurie, von H. Embden (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 304—334). Verf. stellt an der früheren Patientin (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 869) Versuche über die Ausscheidung der Homogentisinsäure an. Die Ausscheidung der Säure wurde nach Eingabe von Substanzen, welche die Gährungs- und Fäulnissprocesse im Darm herabsetzen, wie Kefyr und Ricinusöl, nicht vermindert; ebenso waren Phenylessigsäure und Phenylamidoessigsäure, nach deren Eingabe eine Erhöhung der Ausfuhr erwartet wurde, ohne Einfluss. Dagegen vermehrte Tyrosin die Menge der Homogentisinsäure im Harn beträchtlich; die Homogentisinsäure per os gegeben erschien zu 75° im Harn wieder. Bei einem normalen Menschen rief erst eine grössere Gabe von 8 g eine geringe Ausscheidung der unveränderten Homogentisinsäure im Harn hervor. Wurde die Säure einem Hunde subcutan injicirt, so erschien $^1/_3$ im Harn unverändert innerhalb 24 Stunden wieder. Krüger.

Analyse zweier seltener Harnsteine, von J. Horbaczewski (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 335—340). Die der Untersuchung unterworfenen Concremente von bohnen- bis erbsengrosser Gestalt waren nicht vollkommen abgerundet, etwas bröckelig, leicht zerdrückbar, jedoch knetbar und von graubrauner Farbe. Sie lösten sich zum grössten Theil in Aether und hinterliessen dünne, grau und braun gefärbte Hülsen, welche die Gestalt der Steine hatten, aber innen hohl waren. Die Analyse ergab:

Wasser		2.5 pCt.
Anorganische Stoffe		0.8 »
Organische Stoffe, in Aether unlöslich		11.7 »
Organische Stoffe, in Aether löslich		85 »
darunter Freie Fettsäuren	51.5 pCt.	
Fette	33.5 «	
Cholesterin	Spuren	

Die anorganischen Stoffe enthielten CaO, MgO, Fe_2O_3, CO_2, P_2O_5; die organischen, in Aether unlöslichen, enthielten unlösliche Calcium- und Magnesiumseifen, wahrscheinlich etwas Blut, Eiweiss oder Mucin; die Fettsäuren bestanden aus einem Gemenge von Palmitinsäure, Stearinsäure und wahrscheinlich Myristinsäure. Durch diese Analyse ist das Vorkommen fetthaltiger Blasenconcremente, sog. Urostealithen, bewiesen. Ein Cholesterinconcrement von birnförmiger Gestalt und seltener Grösse (25.4 g) hatte folgende Zusammensetzung:

Wasser		3.76 pCt.
Anorganische Stoffe		0.55 »
Organische Stoffe		95.99 »
davon Cholesterin	95.87 pCt.	
In Aether unlöslich	0.15 »	

In der anorganischen Lösung gefunden: CaO, P_2O_5, CO_2; ferner gefunden: Spuren von Fettsäuren und Gallensäuren. Krüger.

Ueber die Trennung der Harnsäure von den Xanthinbasen, von F. Horbaczewski (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 341—350). Die Versuche, Harnsäure von Xanthin aus ihren Lösungen in wenig Lauge durch Zusatz von Salmiak nach der Fokker'schen Methode zu trennen, ebenso diejenigen, die Trennung durch Salzsäure zu bewirken, führten zu keinem befriedigenden Resultat. Als brauchbar erweist sich folgendes Verfahren: Das Gemenge von Harnsäure und Xanthin oder Harnsäure und Guanin wird in einem Platinschälchen in reiner conc. Schwefelsäure (auf 0.1 g 2 ccm) unter gelindem Erwärmen gelöst und die Lösung mit der 4-fachen Menge Wasser versetzt. Nach tüchtigem Umrühren, bis sich die Harnsäure reichlich abzuscheiden beginnt, wird die Flüssigkeit 3—6 Stunden stehen gelassen. Alsdann wird die ausgeschiedene Harnsäure auf ein kleines Filter gebracht, zunächst mit schwefelsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird darauf in demselben Schälchen in wenig reiner Natronlauge gelöst, mit Salzsäure stark angesäuert und auf einige ccm eingedampft. Nach einstündigem Stehen wurde durch ein Ludwig'sches Glaswollfilter filtrirt, mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit Wasser allein, schliesslich mit Alkohol und Aether gewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen. Addirt man die gemessenen Mengen der beiden Filtrate und der Waschwässer und bringt entsprechend der Löslichkeit der Harnsäure in Wasser und verd. Säuren 1 : 16000 eine Correctur an, so wurden folgende Resultate erhalten: Bei der Tennung der Harnsäure (0.0494—0.1379 g) von Guanin (0.0525—0.1454 g) ergab sich ein Plus von 0.0—1.8 mg; bei der Trennung von Harnsäure (0.0325—0.1410 g), von Xanthin ein Minus von 0.6—5 mg. Bei Gegenwart von Xanthin bleibt demnach etwas Harnsäure gelöst; es sind (ausser der obigen Correctur) für 100 mg Xanthin noch 3.2 mg Harnsäure zu addiren. Krüger.

Ueber die Fällbarkeit der Harnsäure und der Basen der Harnsäuregruppe als Kupferoxydulverbindungen, von M. Krüger (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 351—357). Drechsel (*diese Berichte* 25, 2454) hat vor längerer Zeit gezeigt, dass ebenso wie die Harnsäure auch Xanthin, Guanin und Hypoxanthin aus fix-alkalischer mit Fehling'scher Lösung versetzter Lösung bei Gegenwart von reducirenden Reagentien als schwerlösliche Kupferoxydulverbindungen gefällt werden. Als Reductionsmittel wurden angewendet Hydroxylamin und Zucker. Verf. zeigt nun, dass bei Anwendung von Natriumbisulfit oder Natriumthiosulfat als Reductionsmittel dieselben Basen auch aus neutraler oder schwach saurer Lösung gefällt werden können, sowohl in der Kälte, als noch besser in der Wärme. Natriumthiosulfat und

Natriumbisulfit wirken jedoch in bemerkenswerther Weise verschieden, worüber folgende Tabelle Aufschluss giebt.

Verbindungen:	$CuSO_4 + NaHSO_3$	$CuSO_4 + Na_2S_2O_3$.
Harnsäure . . .	gefällt	—
Adenin	gefällt	gefällt
Methyladenin . .	gefällt	gefällt
Hypoxanthin . .	gefällt	gefällt nur in der Wärme
Dimethylhypoxanthin	nur aus starker Lös. in der Kälte kryst.	—
Theobromin . .	—	—
Caffeïn	—	—
Kreatin	—	—
Kreatinin	—	—
Guanin	gefällt	gefällt

Die Löslichkeit des Adenin- resp. Hypoxanthin-Kupferoxyduls in heissem Wasser ist 1 : 200000 resp. 1 : 280000. Krüger.

Ueber das Vorkommen von Cellulose in Bacillen, Schimmel- und anderen Pilzen, von J. Dreyfuss (*Zeitschr f. physiol. Chem.* 18, 358 — 379). Zur Untersuchung auf Cellulose wurden die Objecte, wenn nöthig, zerkleinert, mit Wasser gewaschen, dann der Reihe nach mit Alkohol, Aether, zweiprocentiger Salzsäure, zweiprocentiger Natronlauge mehrere Tage in der Kälte, darauf noch in der Wärme extrahirt. Der Rückstand wurde nach Hoppe-Seyler mit der zehnfachen Menge Aetzkali und wenig Wasser allmählich bis auf 180° erhitzt, dann mit verd. Schwefelsäure durch geglühten Asbest filtrirt. Wurden grössere Mengen Cellulose erhalten, so wurde die Löslichkeit in Kupferoxydammoniak geprüft, bei kleineren Mengen, welche nicht vom Asbest losgelöst werden konnten, wie bei der Cellulose aus Bacterien und Schimmelpilzen, wurde dieser mit conc. Schwefelsäure befeuchtet, dann nach dem Hinzufügen der 20-fachen Menge Wassers erhitzt und im Filtrate durch Reduction von Kupferoxyd und Fällbarkeit mit Phenylhydrazin Dextrose nachgewiesen. Von den Schimmelpilzen und Bacterien wurden zunächst Reinkulturen dargestellt, dieselben durch Filtration über ausgeglühten Asbest von den Flüssigkeiten getrennt, mit Wasser gewaschen und wie oben behandelt. Untersucht wurden: Eine Polyporusart (ein Pilz vom abgestorbenen Pappelstamme), Agaricus campestrio (Champignon), verkäste Lymphdrüsen, Bacillus subtilis, Eiterbacillen (aus pyelonephritischem Urin), Aspergillus glaucus. In allen Objecten wurde echte Cellulose im Sinne E. Schulze's gefunden, welche bei der Hydrolyse Dextrose giebt und in verd. Säure unlöslich ist. Bei der hydrolytischen Spaltung der Cellulose aus der Polyporusart wurden gewisse Mengen von Pentaglycosen gefunden. Cellulose in Substanz konnte nur bei den

ersten 3 Objecten erhalten werden; die Cellulose aus Champignon ist entgegen der Angabe Fremy's in Kupferoxydammoniak löslich, wenn auch schwierig. Die Cellulose der verkästen Lymphdrüsen ist nicht ein Bestandtheil der tuberculösen Gewebe, sondern stammt aus den darin enthaltenen Bacterien. Neben den chemischen Untersuchungen gingen Färbungsversuche mit Anilinfarbstoffen an den Präparaten in den verschiedenen Stadien ihrer Zubereitung einher. Es zeigte sich, dass die Pilze und Bacterien durch Behandeln mit Alkohol, Aether oder verdünnter Salzsäure ihre Färbbarkeit nicht verloren, wohl aber bei Einwirkung von verdünnter Natronlauge. Die die Anilinfarben bindenden Bestandtheile der Zellen sind daher Nucleïne.

Krüger.

Ueber das Vorkommen von Gallensäuren, Hippursäure und Benzoësäure in den Nebennieren, von E. Stadelmann und K. Beier (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 381—396). Die Nebennieren enthalten weder Gallensäuren noch Hippursäure oder Benzoësäure.

Krüger.

Der Uebergang des Alkohols in die Milch, von F. Klingemann (*Virch. Arch.* 126, 72—80). Der Gehalt der Milch an Alkohol wird aus dem spec. Gew. und der Tension ihres Dampfes ermittelt. Die Jodoformreaction wird verworfen, weil schon Milch, welche Kühe nach mehrtägigem Genuss reinen Weidefutters liefern, die Jodoformreaction giebt. Nach mässiger Alkoholaufnahme, 50 ccm, ist kein Alkohol in der Milch von Ziegen nachweisbar. Bei Steigerung der Dosis wurden geringe Mengen Alkohols, bei Gaben von 100—200 ccm erst 0.5 g nachgewiesen. Ebenso tritt beim Menschen nach Gaben von 46—57 ccm kein Alkohol in die Milch über; erst bei grossen, giftig wirkenden Dosen ist das Auftreten desselben in der Milch wahrscheinlich.

Krüger.

Ueber die Einwirkung des Tuberculins auf die Gallenfarbstoffbildung, von G. Hoppe-Seyler (*Virch. Arch.* 128, 43—47). Nach Injection von Tuberculin kann eine Vermehrung des Gallenfarbstoffes (Urobilin) im Harne auftreten, aber nur dann, wenn der Organismus durch Fieber, örtliche Störungen etc. auf die Injection reagirt. In grossen Gaben injicirt kann Tuberculin eine zerstörende Wirkung auf den Blutfarbstoff ausüben.

Krüger.

Die Einwirkung der Hitze auf Milch, von H. D. Richmond und L. K. Roseley (*Analyst* 18 (1893), 141). Erhitzt man Milch auf 100°, so findet mit der Zeit eine allmähliche Abnahme des Drehungsvermögens statt, ohne dass jedoch gleichzeitig die reducirende Wirkung der Milch auf Fehling'sche Lösung dadurch geändert wird.

Foerster.

Die physiologische Wirkung des Natriumfluorides, von A. G. Bloxam (*Chem.-Ztg.* 17, 1244). Es ist darauf zu achten, dass

das gelegentlich als Antisepticum bei der Conservirung von Nahrungsmitteln angewandte Fluornatrium nicht unerhebliche Giftwirkungen auf den Organismus ausübt. Foerster.

Ueber die in der Verhütung von Fäulniss und in der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bestehende Wirkung des Lichtes auf organische Substanzen enthaltende Flüssigkeiten, von A. Richardson (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1109—1130). Als Versuchsflüssigkeit diente im vorliegenden Fall ausschliesslich Urin. Die Ergebnisse der Versuche lassen sich in Folgendem zusammenfassen: Wenn frischer Urin dem Sonnenlicht und der Luft ausgesetzt wird, so bildet sich regelmässig Wasserstoffsuperoxyd, und zwar in ammoniakalischem Urin mehr, in mit Säure versetztem weniger, als wie in normalem; in unverdünntem mehr, als in verdünntem. Das Wasserstoffsuperoxyd ist in durch Hitze sterilisirtem Urin beständig, während es von lebenden Mikroorganismen rasch zersetzt wird. Es bildet sich aber auch in Gegenwart lebender Organismen; Luft und Licht sind es also, welche mit Hülfe des Wasserstoffsuperoxyds Mikroorganismen zerstören und den Urin somit sterilisiren können. Frischer, belichteter Urin äussert antiseptische Wirkung, wenn er in Zersetzung begriffenem Urin (im Dunkeln) zugemischt wird. — Das Wasserstoffsuperoxyd wurde vorzugsweise durch die Titansäurereaction — Gelbfärbung — nachgewiesen. Mit Hilfe dieses Reagens lässt sich auch die Menge colorimetrisch bestimmen. Schotten.

Neues Verfahren zur Darstellung von Oxyhämoglobin mit Hilfe von Oxyhämatin und einem Eiweisskörper, von H. Bertin-Sans und J. Moitessier (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 243—244). Es werden weitere Vorschriften zu der in *diesen Berichten* 25, Ref. 435, bereits erwähnten Darstellungsweise gegeben. Schertel.

Ueber Vergiftung durch Fische, welche in schlecht verzinnten Büchsen aufbewahrt und verdorben waren, von A. B. Griffiths (*Chem. News.* 68, 45). Aus faulen Sardinen ist ein neues Ptomaïn dargestellt worden. Dasselbe ist eine weisse, krystallinische Substanz, welche in Wasser mit schwach alkalischer Reaction sich löst und von Salzsäure als ein weisses, krystallisches Chlorhydrat gefällt wird. Mit Platinchlorid und Goldchlorid giebt es gelbe, krystallinische Niederschläge. Mit Phosphormolybdänsäure erzeugt es einen grünlichen, mit Phosphorwolframsäure einen gelblichweissen, mit Pikrinsäure einen gelben Niederschlag. Die Zusammensetzung der Base, welcher der Name Sardinin beigelegt wurde, entspricht der Formel $C_{11}H_{11}NO_2$. Sie ist giftig und ruft Erbrechen, Durchfall und schliesslich den Tod herbei. Schertel.

Bestimmung des Harnstoffes, von Walter Colquhoun (*Chem. News.* 67, 123). Der empfohlene Apparat kann nur aus der

Zeichnung des Originals verständlich werden. Die Ermittlung des Harnstoffgehaltes geschieht in demselben durch Messung des entwickelten Stickstoffes. Schertel.

Vegetation in Wasserstoffgas, von T. L. Phipson (*Chem. News.* 67, 303). In einer Atmosphäre von reiner Kohlensäure dauerten Pflanzen mehrere Tage oder Wochen aus, jedoch ohne Wachsthum. Als die Pflanzen (Convulvulus arvensis, Antirrhinum majus) in eine Atmosphäre von reinem Wasserstoff gebracht wurden, — die Wurzeln standen in Wasser, welches mit Kohlensäure beladen war — verminderte sich das Gasvolum im Laufe einiger Wochen bis auf 20 pCt. Auch diese bestanden nicht mehr aus Wasserstoff. Die Pflanzen waren gesund geblieben, nur etwas gebleicht. Verf. glaubt, dass der aus den Blättern freigewordene Sauerstoff den Wasserstoff oxydirt habe. Schertel.

Die Bewegung des Phosphors in dem Mineralreiche, Pflanzen- und Thierreiche und die biologische Function der Lecithine, von W. Maxwell (*Americ. Chem. Journ.* 15, 185—195). In einer früheren Arbeit (*diese Berichte* 25, Ref. 126) wurde gezeigt, dass die Pflanze den im Samen vorhandenen unorganischen Phosphor in Lecithine umwandelt. Die Untersuchung des Hühnereies im Verlaufe der Bebrütung zeigte, dass, während im frischen Ei 58.5 pCt. des Phosphorsäuregehaltes in Form von Lecithinen vorhanden sind, nach 12tägiger Bebrütung 37.1 pCt., nach 17tägiger 43.0 pCt., im reifen Küchlein 27 pCt. als Lecithine vorkommen. Diese Verhältnisse sind im Einklange mit den Ergebnissen von Hoppe-Seyler. Es wird daraus geschlossen, dass der Organismus nicht nur im Stande ist, die Phosphorsäure der Lecithine zur Bildung von Knochensubstanz zu verwenden, sondern umgekehrt auch die Phosphorsäure der Knochen in Lecithine umzuwandeln, eine Folgerung, welche schon von Miescher in seinen Beiträgen zur Kenntniss vom Leben des Rheinlachses gezogen worden ist. Schertel.

Analytische Chemie.

Ueber die Zuverlässigkeit der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumphosphat, insbesondere nach der Molybdatmethode. II., von H. Neubauer (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 251 bis 266). Wie schon mitgetheilt (*diese Berichte* 25, Ref. 916), enthält das bei Gegenwart überschüssiger Ammonsalze gefällte Magnesium-

ammoniumphosphat einen Ueberschuss von Phosphorsäure; entsteht es aber bei Gegenwart von überschüssigem Magnesiumchlorid aus ammoniakalischer Lösung, so enthält das Salz stets zu viel Magnesia; nur, wenn ein Ueberschuss an Ammoniak bei der Fällung sorgfältig vermieden wird, erhält man, vorausgesetzt, dass Magnesiumsalz im Ueberschuss angewandt wird, einen Niederschlag, dessen Zusammensetzung genau der Formel $MgNH_4PO_4$ entspricht. Die Bedingungen aber, unter denen man hierzu gelangt, sind so schwer innezuhalten, dass man praktisch zu einem reinen Salz niemals gelangen wird, und es daher für genaue Phosphorsäurebestimmungen nöthig wird, eine Correction anzubringen. Auch die Citratmethode giebt im Allgemeinen keine ganz genauen Resultate; gelegentlich mit ihrer Hülfe gefundene scharfe Zahlen (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 335) sind nur scheinbar genau, da der Niederschlag stets zu viel Magnesia enthält, das Ammoniumcitrat aber kleine Mengen der Phosphorsäure am Ausfallen hindert. Es wird nun eine genaue Vorschrift angegeben, nach welcher man das Magnesiumammoniumphosphat fällen soll, und eine graphische Darstellung gestattet, alsdann für jede so erhaltene Menge von Magnesiumpyrophosphat das zugehörige Correctionsglied zu finden. Die Genauigkeit der nach dieser Methode ausgeführten Phosphorsäurebestimmungen ist eine recht grosse. Es wird auch hier, wie üblich, die Phosphorsäure zunächst mit Molybdänlösung gefällt und in der ammoniakalischen Lösung des phosphormolybdänsauren Ammoniums alsdann der Niederschlag des Magnesiumammoniumphosphates hervorgerufen. Foerster.

Neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl, von O. Pettersson und A. Smitt (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 305—309 und *Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 385—403). Das zu untersuchende Eisen wird in Blattform oder in Spähnen mit schmelzendem Kaliumbisulfat aufgeschlossen (vergl. *diese Berichte* 23, 1401). Dabei bleibt der Graphit in Krystallblättchen zurück, während der gebundene Kohlenstoff fast ausschliesslich zu Kohlensäure oxydirt wird und nur zu einer sehr kleinen Menge in Kohlenwasserstoff übergeht. Die entstehenden gasförmigen Reactionsproducte werden durch einen kohlensäurefreien Luftstrom zunächst über Chromsäure, welche die als Reductionsproduct reichlich entstandene schweflige Säure zurückhält, und alsdann zur Verbrennung der kleinen Menge von Kohlenwasserstoffen über glühendes Kupferoxyd geleitet. Die Kohlensäure, welche nunmehr dem gesammten im Eisen vorhandenen, chemisch gebundenen Kohlenstoff entspricht, wird in Barytwasser aufgefangen, alsdann mit Salzsäure aus diesem vertrieben und im Pettersson'schen Apparat zur Kohlensäurebestimmung gemessen (*diese Berichte* 23, 1402). Die für die kleine aus den Reagentien stammende Kohlensäuremenge nöthige Correction wird für eine be-

stimmte Versuchsanordnung durch einige blinde Versuche leicht ermittelt. Foerster.

Kritische Studien über Schwefelbestimmungsmethoden. II. von L. Marchlewski (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 23, 403—411). Bei der Fortsetzung seiner kritischen Untersuchungen über die zur Sulfidschwefelbestimmung vorgeschlagenen Methoden (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 333) hat Verf. zunächst das von Gröger und später wieder von Treadwell (*diese Berichte* 24, 1937) angegebene Verfahren geprüft, bei welchem Schwefelkies durch Erhitzen mit Eisen in Eisenmonosulfid übergeführt wird, aus welchem alsdann Säuren den Schwefelwasserstoff vollständig austreiben. Wie aber schon Treadwell fand, wirkt das Eisen auch auf manche etwa anwesenden Sulfate reducirend ein. Hiergegen lieferte die neue Treadwell'sche »Zinnmethode« (*diese Berichte* 25, 2377) recht zufriedenstellende Resultate. Das gleiche gilt von der Sauer'schen Methode, bei welcher der Schwefel durch Verbrennung im Sauerstoffstrom und Auffangen der Verbrennungsproducte in einem oxydirenden Absorptionsmittel bestimmt wird; als solches wurde mit Vortheil die von Zulkowski vorgeschlagene alkalische Lösung von Kaliumhypobromit angewandt. Diese Methode ist jedoch immerhin umständlicher, als die Lunge'sche, welche zumal die gleichzeitige Ausführung mehrerer Bestimmungen gestattet. Von weiteren Methoden gab diejenige nach Föhr, bei welcher der Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Zinklösung aufgefangen, das gefällte Schwefelzink in der Lösung direct mit Eisenoxydsulfat zersetzt und das entstandene Eisenoxydulsulfat titrirt wird, unbefriedigende Ergebnisse. Hinsichtlich der Methode von v. Klobukow konnte das abfällige Urtheil, welches C. Friedheim über dieselbe gefällt hat, bestätigt werden (vergl. *diese Berichte* 19, 1120). Foerster.

Unterscheidung der Naturbutter vom Margarin, von F. Gantter (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 411—413). Naturbutter lässt sich von Margarin nach der vom Verf. früher (*diese Berichte* 26, Ref. 509) angegebenen Schwefelsäuremethode unterscheiden, indem dabei Butterfett sich nur strohgelb bis rothgelb färbt, während das zur Herstellung von Margarin vorzugsweise angewandte Erdnussöl tiefbraun wird. Da die Jodzahl von Butterfett um den Werth 15, diejenige des Erdnussöls um 50 schwankt, so ist auch nach der Jodadditionsmethode (a. a. O. S. 505) nicht nur eine Erkennung, sondern auch eine Schätzung des gegenseitigen Mengenverhältnisses beider Fette in Gemische leicht auszuführen. Foerster.

Neue volumetrische Methode zur Gehaltsbestimmung der Fowler'schen Lösung und des Brechweinsteins, von St. Györy (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 415—421). Die Bestimmung des Gehaltes an arseniger Säure in der Fowler'schen Lösung oder des

Brechweinsteins an reinem Kaliumantimonyltartrat kann man leicht und genau in der Weise bewerkstelligen, dass man die genannten Substanzen bei Gegenwart von Salzsäure mit zehntelnormalem Kaliumbromat titrirt. Der Oxydationsvorgang erfolgt dabei auf Grund der Gleichung: $KBrO_3 + 6HCl = KCl + 3H_2O + Br + 5Cl$, so dass also auf $3As_2O_3$ bezw. $3Sb_2O_3$ immer $2KBrO_3$ verbraucht werden. Zur Erkennung des Endpunktes der Reaction fügt man einen Tropfen Methylorange hinzu, welches durch den geringsten Ueberschuss von Kaliumbromat, also von frei werdendem Brom, entfärbt wird. Bei der Analyse des Brechweinsteins verfährt man praktisch so, dass man auf 0.3 g desselben 25 ccm 10 proc. Salzsäure anwendet. Foerster.

Titerstellung von Säuren mittels Natriummetall, von E. Neitzel (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 422—423.) Als bequem zur Titerstellung von Säuren empfiehlt der Verf., in einem Becherglase zunächst Petroleum abzuwägen, rasch ein blankes Stück Natriummetall einzutragen, darauf aufs neue zu wägen, alsdann das Natrium in Alkohol zu lösen und nun nach dieser Lösung von genau bekanntem Gehalt denjenigen der zu untersuchenden Säure zu bestimmen. Der durch Oxydation des Natriums vor dem Eintragen desselben in das Petroleum herbeigeführte Fehler ist bei Anwendung eines Stückes von 0.6—1.0 g Natrium so gut wie belanglos. Foerster.

Ueber eine Reitersicherung an analytischen Wagen, von A. K. Markl (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 431—432). Die im Original durch Zeichnungen in ihrer Wirksamkeit erläuterte Einrichtung bezweckt, das Abspringen des Reiters beim Arbeiten mit der Wage zu verhindern. Foerster.

Ueber Kohlenstoffbestimmung im Stahl und über eine neue Methode derselben, von R. Lorenz (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 313—324, 395—397 und 411—414). Von den bisherigen Methoden der Kohlenstoffbestimmung im Eisen, von denen die Chlormethode und die Kupferchloridchlorammoniummethode besprochen werden, giebt keine genügend sichere Resultate. Die erstere giebt zu niedrige Resultate, da ein kleiner Theil des Kohlenstoffs sich mit dem Chlor verflüchtigt, und die zweite Methode giebt deshalb fast immer keine ganz genauen Zahlen, weil die Aufschliessung erst nach mehreren, oft erst nach 10 und mehr Tagen beendet ist; lässt man den, übrigens stets chlórhaltigen, Kohlenstoffniederschlag aber zu lange mit dem Kupferchloridchlorammonium in Berührung, so gehen kleine Theile desselben in Lösung. Besonders ungenügende Resultate wurden mit der von Ullgren vorgeschlagenen Kupfersulfatmethode gewonnen. Der Verf. hat nach diesen Erfahrungen die Regnault'sche Methode zur Kohlenstoffbestimmung im Eisen so ausgebildet, dass sie ihm genaue Resultate gegeben hat. Dieselbe besteht bekanntlich in der

Verbrennung des Eisens im Sauerstoffstrom, welche jedoch erst bei Weissgluth eine vollständige ist; zweckmässig wird dieselbe bei Gegenwart von Bleichromat vorgenommen. Zur Erzielung des gewünschten Hitzegrades bedient sich der Verf. seines besonders für vorliegenden Zweck construirten Ofens (*diese Berichte* 26, Ref. 252). Die Hitze bei der Verbrennung ist so gross, dass ein Theil der Kohlensäure zu Kohlenoxyd sich dissociirt. Deshalb muss das entweichende Gas, ehe es in die Absorptionsapparate gelangt, über eine Schicht glühenden Kupferoxyds geleitet werden. Die nach dieser Methode erhaltenen Zahlen fielen stets, und zwar oft nicht unerheblich, höher aus, als die, welche nach den bisher üblichen Methoden erhalten wurden. Foerster.

Zuverlässiger Destilliraufsatz, von L. L. de Koninck (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 394). Der Destilliraufsatz soll besonders beim Abdestilliren von Ammoniak Verwendung finden, kann aber auch für fractionirte Destillation angewandt werden. Er ist durch Zeichnungen im Original erläutert. Foerster

Vereinfachung am Kohlensäureapparat von Lunge und Marchlewski, von G. Lunge (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 395). Für die meisten Zwecke genügt an dem Kohlensäureapparat von Lunge und Marchlewski (*diese Berichte* 24, Ref. 798) ein einfacheres und darum weniger zerbrechliches »Entwicklungskölbchen«, als früher beschrieben wurde. Foerster.

Ergänzung der Lunge'schen Tabellen zur Reduction von Gasvolumen für verschiedene Drucke, von A. Lwoff (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 443—445). Die Lunge'schen Tabellen zur Reduction von Gasvolumen, welche bei verschiedenen Temperaturen und Drucken gemessen sind, auf 0° und 760 mm Druck umfassen nur die Drucke bis 710 mm abwärts. Der Verf. hat eine Ergänzungstabelle berechnet, welche bis zu einem Druck von 680 mm herabreicht. Foerster.

Quantitative Analyse durch Elektrolyse, von F. Rüdorff (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 450—453). Nachdem der Verf. die Angriffe Classen's, welche sich wesentlich gegen die von ihm empfohlene Benutzung Meidinger'scher Elemente bei der Elektrolyse richteten (*diese Berichte* 26, Ref. 252 und 511), zurückgewiesen hat, fährt er fort (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 595), die von ihm als brauchbar erkannten Methoden der Metalltrennungen auf elektrolytischem Wege genau zu beschreiben. Es wird die Trennung des Kupfers vom Kobalt, Zink, Eisen, Mangan und Blei besprochen. Dieselbe wurde theils in schwefelsaurer, theils in salpetersaurer Lösung vorgenommen; die von Classen vorgeschlagene, elektrolytische Trennung des Kupfers vom Kobalt in einer neutralen Lösung ihrer Kalium-

und Ammoniumoxalatdoppelsalze ergab keine befriedigenden Resultate. Hinsichtlich der Trennung des Wismuths vom Kupfer führten die Versuche des Verf. ebenso wie diejenigen von E. Smith (*diese Berichte* 26, Ref. 511) zu einem ungünstigen Urtheil über die Classen'sche Methode zur elektrolytischen Trennung jener beiden Metalle.

Foerster.

Ueber die Anwendung des Furfurols als Reagens zur Erkennung des Sesamöles in Oelmischungen, von V. Villavecchia und G. Fabris (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 505—506). Nach Baudonin erkennt man Sesamöl daran, dass es nach dem Schütteln mit Salzsäure und Zucker der sich abscheidenden Flüssigkeit eine carmoisinrothe Farbe ertheilt. Wie Aehnliches wiederholt für andere Reactionen gefunden wurde (vergl. F. Mylius, *diese Berichte* 21, Ref. 33, v. Udransky, *diese Berichte* 22, Ref. 600), hat sich auch hier gezeigt, dass die genannte Farbreaction auf das durch Salzsäure aus Zucker erzeugte Furfurol zurückzuführen ist, welches bei der Baudonin'schen Reaction also zweckmässig den Zucker ersetzen wird. Es werden zwei Verfahren genau beschrieben, durch welche mittels Furfurol und Salzsäure in Oelgemischen sich noch weniger als 1 pCt. Sesamöl scharf nachweisen lässt. Foerster.

Ueber Butteruntersuchung, von E. Spaeth (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 513—515). Das vorgeschlagene Verfahren gestattet, mit einfachen Hülfsmitteln in derselben Butterprobe nach einander Wasser-, Fett- und Kochsalzgehalt zu bestimmen. Foerster.

Ueber die Bestimmung des Kupfers auf volumetrischem Wege mit Schwefelnatrium, von A. Bornträger (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 517—524). Es werden Angaben über die Ausführung der Titrirung von Kupferlösungen mit Natriumsulfid und besonders über die Schärfe der Erkennbarkeit der Endreaction gemacht, und die bei der Analyse verschiedener Kupferpräparate nach der genannten Methode gewonnenen Erfahrungen mitgetheilt. Auch neben Zink lässt sich Kupfer in ammoniakalischer Lösung sehr gut durch Titriren mit Natriumsulfid bestimmen, da Zinksulfid so lange, als noch Kupferlösung vorhanden ist, sich stets mit dieser zu Schwefelkupfer umsetzt. Zur Erkennung des Endpunktes der Kupferfällung bedient man sich in diesem Falle einer mit Essigsäure angesäuerten Ferrocyankalilösung. Wenn die Menge vorhandenen Zinks keine allzu grosse ist, stört das allmählich erst sich ausscheidende Ferrocyanzink die sofort auftretende Kupferreaction nicht merklich. Foerster.

Zum Nachweis des Ammoniaks mit Nessler'schem Reagens, von B. Neumann (*Chem. Ztg.* 17, 880). Entgegen der von de Koninck mitgetheilten Beobachtung (*diese Berichte* 26, Ref. 506) findet der Verf., dass Spuren von Ammoniak in wässrigem, wie in absolutem Alkohol deutlich von Nessler'schem Reagens angezeigt werden.

Foerster.

Stickstoffbestimmung in Nitraten, sowie eine einfache neue Modification zur Bestimmung des Gesammtstickstoffs in Gemischen von Nitraten mit organischen und anorganischen Stickstoffverbindungen, von V. Schenke (*Chem. Ztg.* 17, 977). Unter den zur Reduction des Salpeterstickstoffs zu Ammoniak vorgeschlagenen Methoden (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 511 und 556) giebt das zuerst von Ulsch (*diese Berichte* 24, Ref. 585) angegebene Verfahren, bei welchem Ferrum reductum als Reductionsmittel angewandt wird, bei raschester Ausführung sehr befriedigende Ergebnisse, vorausgesetzt, dass die richtigen Concentrationsverhältnisse innegehalten werden. Zur Bemessung derselben dient die Angabe, dass man 0.5 g $NaNO_3$, in 25 ccm Wasser gelöst, 4 g Ferrum reductum und 12 ccm Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.35 anwenden soll; das Gemisch wird bei ziemlich lebhafter Gasentwicklung vorsichtig bis zum Sieden erhitzt. Die Reduction dauert 8—10 Minuten; dann macht man die Lösung alkalisch und destillirt das Ammoniak ab, was nach 20 Minuten vollendet ist. Man kann diese Methode auch mit der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung verbinden und so zur Bestimmung des Gesammtstickstoffs in Gemischen von Nitraten und organischen und anorganischen Stickstoffverbindungen gelangen, ähnlich wie dies schon wiederholt angegeben ist. Die als Belege mitgetheilten Bestimmungen zeigen recht befriedigende Uebereinstimmung mit solchen, welche mit anerkannt guten Methoden ausgeführt waren. Foerster

Ein neuer Schwefelwasserstoffapparat für analytische Laboratorien, von L. L. de Koninck (*Chem. Ztg.* 17, 1099). Der im Original durch eine Zeichnung erläuterte Apparat bezweckt besonders möglichst vollständige Ausnutzung der angewandten Säure. Foerster.

Der nach dem de Koninck'schen Schwefelwasserstoffapparat umgeänderte Kipp'sche Apparat, von F. Meyer (*Chem. Ztg.* 17, 1242). Zeichnung im Original. Vergl. das vorhergehende Referat. Foerster.

Zur Hübl'schen Jodadditionsmethode, von W. Fahrion (*Chem. Ztg.* 17, 1100). Die Hübl'sche Jodadditionsmethode giebt stets zu hohe Werthe, indem einerseits von dem Lösungsmittel der Sublimatjodlösung Jod verbraucht wird, und zwar von Aethylalkohol mehr als von Methylalkohol, und indem andererseits geringe Temperaturerhöhung oder Bestrahlung durch Sonnenlicht die Jodzahl erhöhen. Vergl. F. Gantter, *diese Berichte* 26, Ref. 505. Foerster.

Chrombestimmung im Ferrochrom, von J. Spüller und S. Kalman (*Chem. Ztg.* 17, 880 und 1207). Zur Aufschliessung werden 0.35 g des sehr fein zerriebenen Ferrochroms mit 4 g Natriumsuperoxyd und 8 g Aetznatron in einem Silberschälchen sehr vorsichtig zum Schmelzen gebracht und alsdann eine Stunde lang darin unter-

halten. Man löst alsdann die Schmelze in Wasser, zerstört durch Zusatz von Natriumsuperoxyd mangansaures und eisensaures Natron, beseitigt durch einen Kohlensäurestrom in der Wärme den Ueberschuss von Natriumsuperoxyd und titrirt nun in der Lösung die Chromsäure, indem man sie durch eine gemessene Menge von Eisenammonsulfat reducirt. Die so erhaltenen Resultate stimmten mit denen der Gewichtsanalyse gut überein. Vergl. auch Giorgis: Ueber Bestimmung des Chroms im Chromstahl (*diese Berichte* 26, Ref. 200 und 453), sowie W. Hempel: Ueber Anwendung von Natriumsuperoxyd in der Analyse (*diese Berichte* 26, Ref. 252). Foerster.

Titration chlorhaltiger, alkalischer Laugen, von C. Ullmann (*Chem. Ztg.* 17, 1208). Zur Titration chlorhaltiger Laugen, wie solche bei der Elektrolyse von Kochsalz entstehen, eignet sich die Bernsteinsäure, da sie Kohlensäure und unterchlorige Säure, nicht aber Salzsäure auszutreiben vermag und gegen Chlor und unterchlorige Säure beständig ist. Man fügt zu der zu untersuchenden Lösung Bernsteinsäure im Ueberschuss, treibt die unterchlorige Säure durch Erhitzen aus und titrirt unter Anwendung von Phenolphtaleïn den Ueberschuss der Bernsteinsäure zurück. Foerster.

Ueber die Farbenreaction zwischen Phenylhydrazin und Lignin, von E. Nickel (*Chem. Ztg.* 17, 1209). Holz nimmt in Berührung mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin eine gelbe Farbe an, welche durch verdünnte Salzsäure verstärkt wird und nach einiger Zeit alsdann in ziemlich reines Grün übergeht. Foerster.

Die Farbenreaction des Hydrazinsulfats auf Lignin und einige Aldehyde, von E. Nickel (*Chem. Ztg.* 17, 1243). Hydrazinsulfat ist ein Reagens auf Lignin, indem es verschiedene Holzarten verschieden stark gelb färbt. Durch 20procentige Salzsäure geht das Gelb in Orange über. Ebenso wie Lignin reagiren auch andere Aldehyde, z. B. Vanillin. Foerster.

Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des gelben (gewöhnlichen) Phosphors, von J. Tóth (*Chem. Ztg.* 17, 1244). Dieselbe besteht darin, dass man den gelben Phosphor mit Schwefelkohlenstoff der zu untersuchenden Substanz entzieht, die entstandene Lösung mit Silbernitratlösung schüttelt, und das dabei sich bildende Phosphorsilber mit Salpetersäure oxydirt und im Oxydationsproduct die Phosphorsäure bestimmt. Foerster.

Neue Patentthonkühlschlangen, von A. Staub (*Chem. Ztg.* 17, 1270). Es ist erreicht worden, dass thönerne Kühlschlangen hergestellt wurden, welche in ihrer ganzen Länge gleiche Wandstärke besitzen. Foerster.

Schnellwage mit Fernrohrablesung für analytische und physikalische Zwecke mit nur neun Secunden Schwingungsdauer

bei Mittelbelastung, von W. H. F. Kuhlmann (*Chem. Ztg.* 17, 1271). Die Wage ist so gearbeitet, dass die Centigramme noch mit dem Reiter bestimmt werden können, und dass in allen Belastungen einem mg Uebergewicht ein constanter Ausschlag von 2 mm entspricht. Mittels Fernrohr lassen sich die Bruchtheile des Milligramms dann bequem ablesen. Die Empfindlichkeit der Wage ist die gleiche, wie die anderer Analysenwagen. Doch ist diesen gegenüber ihre Schwingungsdauer auf die Hälfte reducirt. Foerster.

Bestimmung der freien Säure in Lösungen von Oxydsalzen der Schwermetalle, von F. Hoffmann (*Chem. Ztg.* 17, 1318). Die vom Verf. vorgeschlagene Methode besteht darin, dass man der zu untersuchenden Salzlösung in möglichst geringem Ueberschuss Ferrocyankalium zusetzt; dann wird das vorhandene Salz eines Schwermetalls in Ferrocyanid umgesetzt und als solches gefällt, während vorhandene freie Säure Ferrocyanwasserstoff in äquivalenter Menge bildet, welcher alsdann in der Lösung unter Anwendung von Phenolphtalein als Indicator titrirt werden kann. Dieses Verfahren hat offenbar die freilich wohl nicht immer streng erfüllte Voraussetzung zur Grundlage, dass die ausfallenden Ferrocyanide genau die Zusammensetzung neutraler Salze haben. Die, namentlich bei Gegenwart von Oxydulsalzen, gelegentlich mit Vortheil anwendbare Methode der Bestimmung auch sehr kleiner Mengen von freier Säure mit ätherischer Jodeosinsäure als Indicator (*diese Berichte* 24, 1487) scheint dem Verf. nicht bekannt zu sein. Foerster.

Zur Schwefelbestimmung in regenerirter Gasreinigungsmasse, von F. Meyer (*Chem. Ztg.* 17, 1319). Die Bestimmung geschieht, indem die Gasreinigungsmasse in einem geeigneten Extractionsapparat mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen wird, und der dadurch gelöste Schwefel mit rauchender Salpetersäure oxydirt und als Baryumsulfat bestimmt wird. Foerster.

Ueber eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Cäsium und zur Darstellung reiner Cäsium- und Rubidiumverbindungen, von H. L. Wells (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 341—345; *Amer. Journ. of Science* 46, 186—190). Die Methode beruht auf der Beobachtung, dass das Salz Cs_2PbCl_6 (vergl. ein Referat weiter oben) in einer mit Chlor gesättigten, salzsauren Lösung von Bleichlorid sehr schwer löslich ist, während das entsprechende Rubidiumsalz diese Eigenschaft in viel geringerem Grade besitzt. Hierdurch ist freilich eine genaue Bestimmung von Cäsium allein schon nicht möglich, und bei Gegenwart von Rubidium fallen stets erhebliche Mengen desselben mit dem Cäsium aus. Man gelangt dann aber indirect dadurch zu einer annähernden Bestimmung beider Alkalien, dass man zunächst das Gemisch der bei 100° getrockneten Bleitetra-

chloriddoppelsalze wägt und diese dann in die entsprechenden Alkalisulfate überführt und wieder wägt. Auf diese Weise kann man Cäsium bei Gegenwart aller Alkalimetalle näherungsweise bestimmen. Durch Vereinigung dieser Methode mit anderen Reinigungsverfahren (*diese Berichte* 26, 1019) gelangt man zu ziemlich weitgehend gereinigten Cäsium- und Rubidiumverbindungen. Foerster.

Die Haltbarkeit von Titerlösungen von Brechweinstein, von H. Grüner (*Amer. Journ. of Science* 46, 206—208). Brechweinsteinlösungen verändern mit der Zeit dadurch ihren Titer, dass Pilzvegetationen in ihnen einen Theil der Weinsäure aufbrauchen und in Folge dessen Antimonoxyd sich ausscheidet; eine Oxydation desselben kommt dabei nicht in Frage. Man macht die Lösungen auf Monate vollkommen haltbar, wenn man auf das Liter 20 bis 30 g überschüssige Weinsäure oder besser, zum Zweck der Sterilisirung, 1 ccm Salzsäure hinzusetzt. Da bei der Titration von Brechweinstein mit Jod zur Hervorbringung einer deutlichen Endreaction ein kleiner Ueberschuss von Jod immer gebraucht wird, stellt man die anzuwendende Jodlösung zweckmässig auf eine Brechweinsteinlösung von bekanntem Gehalt ein. Vergl. hierzu auch ein Referat weiter oben. Foerster.

Ueber die Bestimmung von Chloraten und Nitraten und von Nitriten und Nitraten in einer Operation, von Charlotte F. Roberts (*Amer. Journ. of Science* 46, 231—235). Nach der Methode von Gooch und Grüner (*diese Berichte* 25, Ref. 951) können Nitrate mit Hülfe von salzsaurer Manganchlorürlösung bestimmt werden, indem folgende Reactionen vor sich gehen: $2KNO_3 + 6MnCl_2 + 8HCl = 2KCl + 2NO + 3Mn_2Cl_6 + 4H_2O$; $3Mn_2Cl_6 = 6MnCl_2 + 3Cl_2$. Man kann also sowohl aus dem entwickelten Stickoxyd, wie aus dem in Freiheit gesetzten Chlor die Menge des Nitrats bestimmen. Bei Gegenwart von Chloraten wird die Menge des abgeschiedenen Chlors zunehmen; die Differenz aus den dem gefundenen Stickoxyd entsprechenden Chlor und dem wirklich gefundenen ist auf vorhandenes Chlorat zurückzuführen. Sind Nitrit und Nitrat gleichzeitig vorhanden, so kann man aus der gefundenen Menge Stickoxyd und freien Chlors indirect die von beiden Salzen vorhandenen Mengen ermitteln. Die gewonnenen Ergebnisse sind keine ganz befriedigenden. Die Ausführung der Methode geschah stets in einer Kohlensäureatmosphäre; die Einschaltung einer Jodidkalilösung schliesst die Anwendung des Schulze-Tiemann'schen Apparates aus. Foerster.

Eine Methode zur quantitativen Trennung des Jods von Chlor und Brom, von D. S. Macnair (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1051—1054). Das gut ausgewaschene Gemisch von Chlor-, Brom- und Jodsilber wird in Gegenwart von möglichst wenig Wasser mit

etwa 2 g Kaliumbichromat und 15 ccm starker Schwefelsäure versetzt; das Gefäss mit einem Uhrglas bedeckt und auf dem Sandbad erhitzt, bis alles Wasser verkocht ist und weisse Dämpfe von Schwefeltrioxyd aufzusteigen beginnen. In diesem Stadium ist Chlor und Brom vollkommen verjagt, das Jod aber als Silberjodat vorhanden. Zu der vorsichtig mit heissem Wasser verdünnten Flüssigkeit (150—300 ccm) wird schweflige Säure gefügt, welche das in der Wärme in Lösung gebliebene Silberjodat als Silberjodid fällt; es wird dann noch einige Zeit erwärmt, nochmals schweflige Säure zugefügt, decantirt, das Silberjodid wiederholt mit ganz verdünnter Salpetersäure ausgekocht und in der bekannten Weise zur Wägung gebracht. Durch Bestimmung des in das Filtrat vom Jodsilber übergegangenen Silbers als Chlorid und der Summe von Chlor-, Brom- und Jodsilber in einer zweiten Portion Substanz lässt sich die Menge des Chlors und des Broms feststellen. Schotten.

Ueber die Verwendung des Natriumsuperoxyds in der analytischen Chemie, von J. Clark (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1079—1083). Während Hempel (*diese Berichte* 25, Ref. 918) zur Oxydation des Schwefels in schwefelhaltigen Mineralien ein Gemisch von Natriumsuperoxyd und Natriumcarbonat vorschlägt, um die Heftigkeit der Reaction zu vermeiden, erhitzt der Verfasser Pyrite vorsichtig mit dem sechsfachen Gewicht von nur Natriumsuperoxyd in einem Platin- oder Nickeltiegel, der etwa zwei Zoll hoch über eine ganz kleine Bunsenflamme gestellt wird. Das Gemisch wird rothglühend und die Einwirkung ist binnen wenigen Minuten beendet, ohne dass ein Verspritzen eintritt. Durch Glühen mit Natriumsuperoxyd lassen sich auch Chromerze und chromhaltige Legirungen aufschliessen, event. unter Wiederholung des Processes mit den beim ersten Mal nicht aufgeschlossenen geringen Antheilen. Endlich hat Verf. das Verfahren der Trennung des Chroms von Eisen und Mangan und des Mangans von Zink, Nickel und Cobalt mit Natriumsuperoxyd auf nassem Wege bewährt gefunden. Schotten.

Ueber die Bestimmung des Fluors in brennbaren Gasen, von M. Meslans (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 109—111). Die gasförmigen, organischen Fluorverbindungen, welche in einer Glocke über Quecksilber gemessen worden sind, lässt man langsam durch ein Platinrohr in einen Glasballon zu Sauerstoff treten. Vor der Mündung des Platinrohres ist eine Platinspirale, welche durch den elektrischen Strom glühend gemacht ist und die sofortige Verbrennung bewirkt. In dem Ballon befindet sich titrirte Natronlauge, welche die Glaswände benetzt, sodass Absorption des gebildeten Fluorwasserstoffes ohne Anätzung des Glases erfolgt. Die überschüssige Natronlauge wird zurücktitrirt und daraus die Menge des absorbirten Fluorwasser-

stoffes berechnet. Will man das Fluor gewichtsanalytisch bestimmen, so ersetzt man die Natronlauge durch Kalkmilch. Schertel.

Ueber eine Reaction der Kupfersalze, von E. Lenoble (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 137). Versetzt man die Lösung eines Kupfersalzes mit Kaliumquecksilberjodid, so erhält man einen lebhaft rothen Niederschlag, während die Lösung von ausgeschiedenem Jod braun wird. Das freie Jod lässt sich auf dem Filter durch Waschen mit Wasser entfernen, der glänzend rothe Rückstand aber ändert seine Farbe nicht in Berührung mit conc. Jodkaliumlösung. Seine Zusammensetzung ist vermuthlich $Cu_2J_2 + 2HgJ_2$. Der Niederschlag wird noch in Lösungen sichtbar, welche $^1/_{1000}$ Kupfer enthalten. Schertel.

Ueber die Bestimmung des Phosphors in Eisen und Stahl, von A. Carnot (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 340—343). Siehe *diese Berichte* 26, Ref. 102. Schertel.

Ueber die Bestimmung des Phosphors in Ackererden, von A. Carnot (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 343—346). 10 g der getrockneten Probe werden, wenn sie viel organische Substanz enthält, bei möglichst niederer Temperatur geröstet, dann mit Wasser durchfeuchtet und mit Salpetersäure einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, aber nicht eingetrocknet. Die Masse wird mit warmem Wasser behandelt und die filtrirte Lösung, nachdem man sie auf etwa 50 ccm eingeengt, mit 5 ccm conc. Salpetersäure und 0.5 g Chromsäure zur Zerstörung noch vorhandener organischer Substanz $^1/_2$ Stunde gekocht. Aus der Lösung fällt man nach Zusatz von 5 g Ammoniumnitrat die Phosphorsäure nach dem in der vorstehenden Abhandlung angegebenen Verfahren. Schertel.

Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure, der Cyanwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure, von P. L. Jumeau (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 346—351). Rhodanwasserstoffsäure wird durch Kaliumpermanganat in Blausäure und Schwefelsäure umgewandelt. Man stellt die Permanganatlösung auf eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Rhodanammonium ein, deren Gehalt durch Silberlösung scharf bestimmt worden ist. Verwendet man statt Schwefelsäure Salzsäure, so kann man durch Bestimmung der durch Oxydation gebildeten Schwefelsäure eine Controle üben. Hat man neben Rhodanwasserstoff noch Cyanwasserstoff oder Salzsäure zu bestimmen, so fällt man eine Portion mit Silbernitrat und ermittelt das Gewicht beider Silbersalze, in einer anderen titrirt man den Schwefelcyanwasserstoff. Gilt es, die drei genannten Säuren zu bestimmen, so fällt man aus einem Theil der Lösung dieselben mit Silbernitrat und wägt den Niederschlag. Dann löst man denselben in Ammoniak, versetzt die Lösung mit Salzsäure, oxydirt mit Permanganat und ermittelt den Gehalt an

Rhodanwasserstoff aus der Menge der entstandenen Schwefelsäure. In einer anderen Portion bestimmt man den Stickstoffgehalt der Mischung nach Kjeldahl's Verfahren. Man erhält den gesammten Stickstoffgehalt der Cyanide als Ammoniak, wenn man den gewogenen Silberniederschlag, etwa 1 g, in einer Platinschale mit 15 ccm rauchender Schwefelsäure übergiesst, 0.750 g Quecksilber zufügt, auf die Schale einen Trichter von etwas geringerem Durchmesser setzt und bis nahe zum Siedepunkt der Säure erhitzt. Die Lösung erfolgt rasch. Nach dem Erkalten spült man den Trichter innen und aussen ab, bringt den Inhalt der Schale in einen Literkolben und verdünnt auf 300 ccm. Die saure Lösung versetzt man mit 85 ccm starker Natronlauge und 5 ccm Schwefelnatrium und destillirt, während man einen Wasserstoffstrom durch die Flüssigkeit leitet. Verf. hält es für nothwendig, durch eine zweite Destillation mit gleichen Mengen der angewandten Reagentien den Ammoniakgehalt derselben zu ermitteln und danach das Ergebniss zu corrigiren. — Will man das Chlor direct bestimmen, so wird zuerst in der Lösung die Rhodanwasserstoffsäure titrirt, dann durch Kochen in Gegenwart von metallischem Zink die freigewordene Blausäure und diejenige der Cyanide verjagt und aus dem Rückstande das Chlor gefällt. Schertel.

Ein neues Verfahren zum Nachweise der Alkaloïde des Saccharins und der Salicylsäure, von Lindemann und Motten (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 441—446). Nachweis der Alkaloïde. Die zu prüfende Mischung, Flüssigkeit oder Brei, wird schwach alkalisch gemacht und auf einen Dialysator gebracht, wobei man als äussere Flüssigkeit Chloroform anwendet. Der Durchmesser der äusseren Schale mit flachem Boden soll etwa 200 mm sein und die Flüssigkeitsschichten nicht über 10 mm Dicke haben. Nach etwa 24 Stunden hat das Chloroform soviel von dem Alkaloïde aufgenommen, als es dem bekannten Teilungsgesetze zufolge aufnehmen kann; man destillirt den grössten Teil des Chloroforms ab, verdunstet den Rest und prüft den Rückstand. — Nachweis von Saccharin in Bier. Das Bier wurde mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit Aether 5—10 mm hoch überschichtet. Zum Nachweis des Saccharins im Rückstande dient der Geschmack und die Umwandlung in Salicylsäure. Wird der Geschmack durch Bitterstoffe oder Harz verdeckt, so lässt man den Rückstand etwa 5 Minuten in Berührung mit einigen ccm conc. kalter Schwefelsäure, verdünnt unter Abkühlung mit Wasser, filtrirt und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. Nachdem der Aether verdunstet und der Rückstand neutral gemacht ist, wird der süsse Geschmack deutlich sein. Salicylsäure wird auf gleiche Weise aufgesucht wie Saccharin, statt des Aethers kann man auch Benzol verwenden. Schertel.

Versuche über die Bestimmung des Morphiums im Opium, von Cannepin und Van Eijk (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 437—441). Bei den üblichen Verfahren zur Bestimmung des Morphiumgehaltes einer Opiumsorte wird die Löslichkeit des Morphiums in der Flüssigkeit, aus welcher es durch Ammoniak gefällt worden, vernachlässigt. Es entgehen dadurch 0.7—1.7 g Morphium auf 100 g Opium der Bestimmung. Weitere Fehler werden verursacht durch die Löslichkeit des Morphiums in den Waschflüssigkeiten und durch unvollständige Erschöpfung des Opiums. Ausführliche Vorschriften, diese Fehler zu umgehen oder zu corrigiren, werden gegeben. Schertel.

Volumetrische Bestimmung der Pyrophosphorsäure und der pyrophosphorsauren Alkalien, von G. Favrel (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 446—448). Titrirt man Pyrophosphorsäure mit Natronlösung unter Anwendung von Cochenille als Indicator, so verhält sie sich als einbasische Säure; benützt man lösliches Blau (C_4B von Poirrier) als Indicator, so erscheint sie als zweibasische Säure. Titrirt man mit Kalk oder Strontian in Gegenwart von Phenolphtaleïn, so muss man zwei Aequivalente dieser Basen auf 1 Atom Pyrophosphorsäure geben, bis der Farbenumschlag eintritt, von Baryt aber nur $1^1/_2$ Aequivalente. — In der Lösung eines alkalischen Pyrophosphates lässt sich, wenn sie freies Alkali nicht enthält, die Pyrophosphorsäure bestimmen, indem man mit Cochenillelösung versetzt und mit $\frac{n}{10}$ Säurelösung titrirt, bis die gelbe Färbung eintritt. Jeder Cubikcent. verbrauchter Säure entspricht dann 0.0089 g Pyrophosphorsäure. Ist freies Alkali und Alkalicarbonat zugegen, so kann man durch entsprechende Wahl der Indicatoren die Gesammtanalyse volumetrisch durchführen. Schertel.

Volumetrische Bestimmung der Alkalien in den alkalischen Arseniten, von G. Favrel (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 448—449). Freie arsenige Säure wirkt nicht auf Cochenille. Man kann also das in alkalischen Arseniten enthaltene Alkali mit Cochenille als Indicator bestimmen. Der Farbenumschlag wird erst eintreten, wenn die genannte Menge der Basen gesättigt ist. Schertel.

Bemerkungen zur Bestimmung des Titers der fixen und flüchtigen Säuren des Weines, von J. A. Muller (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 592—593).

Ueber die Salze des Diamidophenols (1, 2, 4) und Triamidophenols (1, 2, 4, 6) mit organischen Säuren, von A. Lumière und A. Seyewitz (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 595—599). Oxalsaures Diamidophenol, ($C_6H_8NO.C_2H_2O_4$). Diamidophenol (1, 2, 4) wird durch eine wässrige Lösung von Oxalsäure langsam in ein

weisses krystallisches, in Wasser fast unlösliches Pulver verwandelt. Dasselbe Salz fällt beim Vermischen der Lösungen von Diamidophenolchlorhydrat und neutralem Kaliumoxalat aus. Es löst sich in 2000 Th. kalten und 33 Th. kochenden Wassers. Von den Lösungen gewisser schwach alkalischer Salze, wie Natriumsulfit und Natriumacetat wird es reichlich aufgenommen. Die Lösung in dem erstgenannten Salze wirkt als energischer Entwickler latenter photographischer Bilder. — Dargestellt wurden noch pikrinsaures Diamidophenol, $C_6H_8N_2O(C_6H_3N_3O_7)_2$, und pikrinsaures Triamidophenol, $C_6H_9N_3O(C_6H_3N_3O_7)_3$. Schertel.

Eine Fehlerquelle bei der Elementaranalyse organischer Substanzen, von G. St. Johnson (*Chem. News* 67, 99). Angesichts der Mittheilung G. Neumann's über den Wasserstoffgehalt der Kupferdrehspäne weist Verf. darauf hin, dass er bereits 1876 (*diese Berichte* 9, 75) und nochmals im Jahre 1879 (*Journ. chem. Soc.*) auf die Gegenwart von occludirtem Wasserstoff im Kupfer hingewiesen und gezeigt habe, dass mehrfache Oxydation und Reduction des Kupfers die Fähigkeit desselben, Wasserstoff aufzunehmen, vermindere, sowie dass Kupfer den Wasserstoff frei gebe, wenn es in einer Atmosphäre von Stickstoff geglüht wird, nicht aber beim Glühen im Vacuum. Schwefelfreies Kupfer occludirt weniger Wasserstoff als schwefelhaltiges. Schertel.

Chrombestimmung im Chromstahl und Chromeisensteine, von J. Spüller und S. Kalman (*Chem. Ztg.* 1893, 1360). Die durch Auflösung des Chromstahls in verdünnter Schwefelsäure entstandenen Sulfate werden trocken mit Natriumhyperoxyd und Natriumhydroxyd geschmolzen und in der Lösung der Schmelze, nachdem mangansaures und eisensaures Natrium durch Natriumhyperoxyd und der Ueberschuss an diesem durch Kohlensäure zerstört sind, die Chromsäure durch Eisensalz titrirt. Wegen der Einzelheiten der Ausführung sei auf das Original verwiesen. Schertel.

Ueber die Bestimmung des Chroms im Stahl, von J. Clark (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 340—341). 2 bis 5 g des Chromstahls löst man in verdünnter Salzsäure und versetzt die Lösung, ohne vorher zu filtriren, mit Ammoniak, bis ein leichter bleibender Niederschlag entsteht. Darauf giebt man Natriumphosphat hinzu, mehr als zur Fällung des Chroms erforderlich erscheint und reichlich die doppelte Menge Natriumsulfit und kocht etwa 10 Minuten lang. Der Niederschlag wird filtrirt und nach dem Auswaschen bei möglichst niedriger Temperatur im Platintiegel calcinirt. Die geglühte Masse wird mit dem achtfachen Gewichte eines Gemenges von 3 Th. Soda und 2 Th. gebrannter Magnesia auf das Innigste gemischt und etwa eine halbe Stunde lang im Platintiegel über einer niedrigen Bunsenflamme erhitzt.

Der Tiegelinhalt wird dann mit Wasser ausgekocht, das unlösliche abfiltrirt und die Chromsäure mit Ammoniumferrosulfat titrirt. Da leicht etwas Chromoxyd der Oxydation entgeht, so wird das Ungelöste nochmals mit etwa der gleichen Menge der Sodamagnesiamischung geglüht, ausgezogen und titrirt. — 2. Chrom kann aus seinen Lösungen auch als basisches Sulfit gefällt und durch Glühen in Chromoxyd verwandelt werden. Man löst 2—5 g Stahl in verdünnter Salzsäure, versetzt mit Natriumcarbonat bis zur Erscheinung eines bleibenden Niederschlages, welcher mit einem oder zwei Tropfen Salzsäure wieder gelöst wird, giebt Natriumsulfit nach und nach in kleinen Antheilen hinzu und kocht, bis kein Geruch nach schwefliger Säure mehr auftritt. Der Niederschlag wird, wie bei (1) angegeben, zu Chromsäure oxydirt. Schertel.

Die Bestimmung von Gold und Silber in Antimon und Wismuth, von E. A. Smith (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 316—319). 30 g käufliches Antimon werden fein gepulvert, mit dem sechsfachen Gewichte Bleioxyd innig gemischt und in einem Thontiegel im Windofen bis zu ruhigem Flusse geschmolzen. Der Regulus wird auf dem Scherben zum grössten Theile verschlackt und zuletzt auf der Kapelle abgetrieben. Ist das Metall reich an Gold und Silber, so schmilzt man die Schlacke noch einmal mit etwas Bleioxyd und Kohlenpulver und behandelt das reducirte Metall, wie angegeben. — Statt Bleioxyd allein zur Oxydation des Antimons zu verwenden, ersetzt man mit Vortheil einen Theil desselben durch Salpeter. Man mischt 30 g Antimon mit 60 g Bleioxyd, 12 g Kalisalpeter und 12 g Soda bei dunkler Rothgluth und verfährt weiterhin wie oben. — Wismuth wird zur Bestimmung seines Gold- und Silbergehaltes abgetrieben wie Blei, nur wird die Temperatur niederer gehalten. (Dann wird sich empfehlen, gegen Ende noch Blei auf die Kapelle aufzusetzen, um ein rein abgeblicktes Korn zu erhalten.) Schertel.

Neue Studien über Phenolphtaleïn als Indicator, von R. T. Thomson (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 432—433). Werden mässig starke Lösungen von Alkaliseife sowie der Alkalisalze von Borsäure, Kieselsäure, arseniger Säure mit titrirter Schwefelsäure versetzt, bis sie gegen Phenolphtaleïn neutral erscheinen, so wird durch Verdünnung mit Wasser die alkalische Reaction wieder hervorgerufen. Aehnliches tritt ein, wenn man eine mässig concentrirte Lösung von Ammoniumsulfat mit Phenolphtaleïn und Natriumhydroxyd versetzt, bis die rothe Färbung auftritt, und dann verdünnt. Die rothe Färbung verschwindet, und zu ihrer Wiederherstellung bedarf es einer nicht unbeträchtlichen Menge von Natronlösung. Durch das Wasser war Dissociation bewirkt worden; bei dem Ammoniumsulfat übte die freigewordene Säure, bei den drei zuerst genannten Salzen das Alkali stärkeren Einfluss, als die anderen Componenten der Salze.

Diese Erscheinungen lassen sich nur beobachten in solchen Fällen, in welchen die Endreaction von mangelhafter Schärfe ist. Im Gegensatz zu Wasser bewirkt Alkohol oder Glycerin in einer Seifenlösung Wiedervereinigung der Bestandtheile, wie die verblassende Röthung des Phenolphtaleïns anzeigt. Gleiches findet bei der Borsäure statt. Eine wässrige Lösung derselben lässt sich mit scharfer Endreaction titriren, wenn sie mit 30 pCt. ihres Gewichtes Glycerin versetzt ist. Auch arsenige Säure, Kieselsäure und Ammoniumsulfat zeigen in Glycerinlösung stärkere Acidität als in rein wässriger. Stärkezucker und Saccharose wirken auf Borsäure ähnlich wie Glycerin. — Zur Bestimmung der Borsäure im käuflichen Borax löst man 1 g derselben in Wasser, versetzt mit Methylorange, gegen welches Borsäure neutral ist, und mit verdünnter Schwefelsäure, bis die rothe Farbe eben auftritt. Dann lässt man einige Zeit sieden zur Austreibung der Kohlensäure und giebt Normalschwefelsäure hinzu, bis die Färbung des Methylorange rein gelb ist; dann wird alle Borsäure im freien Zustande sich befinden. Man setzt nun soviel Glycerin zur Lösung, dass dieselbe nach der Titration mindestens 30 pCt. enthält, fügt ein wenig Phenolphtaleïn hinzu und titrirt mit $\frac{n}{5}$ Schwefelsäure bis zum Auftreten der rothen Färbung. Schertel.

Eine Modification der Zinnchlorürmethode für Eisenbestimmungen, von R. W. Mahon (*Amer. Chem. Journ.* 15, 361—363). Wird einer Lösung von Eisenchlorid Quecksilberchlorid zugesetzt, so wird dieses durch Zinnchlorür erst dann zu Quecksilberchlorür reducirt, wenn alles Eisenchlorid zu Eisenchlorür geworden ist. Das Auftreten des weissen Niederschlages könnte dann als Zeichen der beendeten Reaction gelten. Da derselbe aber in stark saurer heisser Lösung nicht sogleich sichtbar wird, so fügt man einen Tropfen Platinchlorid hinzu, welches auch erst nach dem Eisenchlorid und gleichzeitig mit dem Quecksilberchlorid reducirt wird. Es erscheint dann eine leichte Wolke von Quecksilberchlorür, welche durch fein vertheiltes Quecksilber und Platin dunkel und sichtbar wird. Die Indicatorflüssigkeit soll im Liter 34 g Quecksilberchlorid und 0.05 g Platin enthalten; zu jedem Versuche werden 15 ccm derselben angewendet. Schertel.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 1. October 1893.

Apparate. A. Diehl in München. Neuerung an Trichtern. (D. P. 69583 vom 29. December 1891, Kl. 12.) Der kegelförmige Theil des innen und aussen geriffelten Trichters ist mit Löchern versehen, sodass die durch das Filter tretende Flüssigkeit auch auf der äusseren Seite des Trichters abfliessen kann.

J. Schmittdiel in Dortmund. Berieselungscondensator mit Gegenstrom. (D. P. 69447 vom 18. Juni 1892, Kl. 6.) Indem man an einem von oben her vom Kühlwasser berieselten Rohrsystem die einzelnen über einander liegenden Röhren derart gegen einander biegt, dass sie sich an ihren Krümmungen berühren, oder indem man an jenem Syphons anordnet, werden in denselben durch die verdichtete Flüssigkeit in angemessenen Entfernungen Flüssigkeitsverschlüsse gebildet, sodass der zu kühlende, unten eintretende Dampf auf seinem Wege nach oben zu immer mehr Flüssigkeit zu durchströmen hat und in Folge dessen in den oberen Röhrenparthieen ganz zu Flüssigkeit condensirt wird, so dass in diesem Theile des Apparates und auch theilweise in der Mitte des letzteren die richtige Anwendung des Gegenstromes zur Geltung kommt.

G. Andersen in Woltersdorf bei Königsborn. Kühlapparat, insbesondere für Condenswasser. (D. P. 69456 vom 19. November 1892, Kl. 6.) Bei diesem Kühlwasser findet ein mehrfaches Zerstäuben der zu kühlenden Flüssigkeit statt, welche inzwischen über Terrassenflächen cascadenartig herabfällt und durch die Luft gekühlt wird.

Metalle. L. Bémelmans in Brüssel. Röstverfahren für sulfidische Erze. (D. P. 69033 vom 16. September 1892, Kl. 40.) Die Erze werden continuirlich in die oberste Sohle eines nach Art der Maletra-Oefen construirten Zwillingsofens eingetragen, langsam von Sohle zu Sohle weiter befördert und unten abgezogen. Während dessen wird eine vollständige Röstung dadurch bewirkt, dass ausser den Verbrennungsgasen der Feuerung, welche über die Erze streichen

und dieselben hoch erhitzen, in den mittleren Sohlen Luft und in den obersten Etagen Wasserdampf eingeführt wird.

Georgs-Marien-Bergwerks- und Hüttenwerk in Osnabrück. Verwendung von feinpulverigen, eisenhaltigen Rückständen der chemischen Industrie beim Zusammenbacken von Kiesabbränden. (D. P. 69345 vom 14. April 1892, Kl. 18.) Die Kiesabbrände (purple ore) werden mit feinpulverigen, eisenhaltigen Rückständen der Anilinölfabriken oder mit Lamingscher Masse in einer Mischmaschine gut gemischt und sodann zu Briketts gepresst, die beim Verhütten sehr gut zusammen halten.

Schwefelsäure, Alkalien. L. Kessler in Clermont-Ferrand. Apparat zur Concentration von Schwefelsäure. (D. P. 69216 vom 25. April 1891, Kl. 75.) Die Schwefelsäure soll durch directe Berührung mit heissen Gasen auf 66° B. concentrirt werden. In eine aus Sandstein hergestellte und durch eine äussere Bleiummantelung abgedichtete, länglich-viereckige Kammer sind eine Anzahl vorn offenener und oben abgedeckter, am zweckmässigsten unter sich gleichgerichtet verlaufender Kanäle unter Belassung von Zwischenräumen so eingebaut, dass ihre senkrechten Seitenwände den Boden der Kammer nicht erreichen und also die Kanäle unten offen sind. Die Zwischenräume sind vorn geschlossen. Die am vorderen Ende oder von dem Vorconcentrator beständig zufliessende Säure wird durch den mit Säuresack versehenen Ablauf innerhalb der Kammer in einer solchen Höhe gehalten, dass zwischen der Oberfläche der Säure und der unteren Fläche der Kanalseitenwände ein enger Zwischenraum bestehen bleibt. Die an der vorderen Stirnwand der Kammer unter Druck in den Apparat (Saturex genannt) eintretenden heissen Gase vertheilen sich in die Kanäle, treten, über die in dünner Schicht ausgebreitete Säure hin- bezw. durch eine geringe Tiefe derselben hindurchstreichend, unter den Seitenwandungen der Kanäle hindurch in die Zwischenräume ein, ziehen mit Wasser- und Säuredampf beladen nach oben und werden eventuell mit Vortheil zur Vorconcentration der Schwefelsäure verwendet. Zu diesem Zwecke ist in die Decke der Kammer ein Vorconcentrator eingebaut, dessen mit Gasdurchlässen und Säureverschlüssen versehene Platten in der üblichen Weise durch Ueberlaufrohre etc. mit Kammersäure gespeist werden. Die oben aus dem Vorconcentrator austretenden Gase geben auf ihrem Wege durch denselben ihren Säuregehalt zum grössten Theil an die Kammersäure ab und werden, um auch noch die letzten Säurereste aus denselben wieder zu gewinnen, durch mit Coks oder Kies gefüllte Kästen geleitet, wo die mitgeführten Säurenebel durch mechanische Filtration zurückgehalten und zu einer gesondert abfliessenden, schwachgrädigen

Flüssigkeit vereinigt werden. Im Saturex soll eine starke Verdampfung von Schwefelsäure und Wasser und dadurch eine plötzliche Abkühlung der heissen Gase bewirkt werden.

E. J. Barbier in Paris. Apparat zur Erzeugung von Schwefelsäure. (D. P. 69501 vom 10. Juli 1892, Kl. 75.) Der Apparat besteht aus einer Reihe von in zweckmässiger Weise unter einander verbundenen, mit Vertheilungskörpern theilweise ausgesetzten und unten offenen Thürmen, unten denen terrassenförmige Verdampfgefässe oder ein schräg liegender beheizter Sammelkanal angeordnet sind, welche sich bis in einen zwischen dem Kiesofen (Schwefelbrenner oder dergl.) und dem ersten Thurme eingeschalteten Kanal erstrecken. Schweflige Säure und Luft werden den Thürmen zugeleitet und bewirken im Verein mit der in den Thürmen beständig herabfliessenden nitrosen Schwefelsäure und den aus den Verdampfgefässen bezw. dem Sammelkanal emporsteigenden Nitrose- und Wasserdämpfen die Bildung von Schwefelsäure. Die aus den Verdampfgefässen bezw. dem Sammelkanal dem zwischen dem Kiesofen und dem ersten Thurme angeordneten Kanal zuströmende Säure wird in diesem völlig concentrirt, indem zugleich auch hier schon durch die noch entweichenden Nitrose- und Wasserdämpfe und die schweflige Säure, welche diesen Kanal auf ihrem Wege nach dem ersten Thurme passirt, eine Schwefelsäurebildung stattfindet. Der letzte oder die letzten Thürme werden vortheilhaft als Gay-Lussac-Thürme benutzt.

E. B. Cutten in New-York. Apparat zur Elektrolyse wässriger Kochsalzlösungen. (D. P. 69461 vom 16. Januar 1892, Kl. 75.) Der Apparat soll die störende Bildung von Natriumoxychlorid bei der Elektrolyse von Kochsalzlösungen möglichst verhindern. Zu diesem Zwecke ist die die Anode enthaltende Zelle in einiger Entfernung von dem trichterförmig gestalteten Boden der Kathodenzelle angeordnet und nur in der Mitte porös, nach oben und unten zu dagegen glasirt, während der obere Theil der Kathodenzelle mit einem isolirenden Material überzogen ist, damit die Entwicklung des Aetznatrons räumlich möglichst getrennt von der des Chlors stattfindet; das Aetznatron sammelt sich in dem zwischen der Anodenzelle und dem Boden der Kathodenzelle freigelassenen Raum an und wird aus diesem durch eine Oeffnung abgelassen. Der schädlichen Einwirkung des Aetznatrons auf das Chlor kann auch in der Weise entgegengetreten werden, dass man im unteren Theile der Kathodenzelle in einigem Abstande von der inneren Zellenwand eine wagerechte, nicht ganz bis an die Zellwandungen reichende und in irgend einer geeigneten Weise unterstützte Scheidewand aus Glas anordnet, unter welche das sich entwickelnde Aetznatron durch seine Schwere herabsinkt. Die Anode ruht hierbei auf der Glasplatte.

A. L. Lawton in Rochester (Monroe, New-York) und W. S. Dodge in Washington (Columbia, V. St. A.). Verfahren und Apparat zur Herstellung von gekörntem Salz. (D. P. 69389 vom 24. Mai 1892, Kl. 62.) Geschmolzenes Salz wird in zerstäubtem Zustande mittels Ejectors in eine Kammer geschleudert, welche vortheilhaft in mehrere, mit konischen Böden ausgestattete Abtheilungen getheilt ist, in die sich das Salz entsprechend der Grösse der Kügelchen vertheilt. Das zum Betriebe des Ejectors erforderliche Gas oder die Luft wird in gepresstem Zustande durch ein innerhalb der genannten Kammer angeordnetes und somit zugleich als Kühler des eingeschleuderten Salzes dienendes Schlangenrohr dem Zerstäuber (Ejector) zugeführt, indem zugleich auch die vom Compressor angesaugte Luft auf ihrem Wege dahin zur Kühlung der konischen Böden der einzelnen Abtheilungen der genannten Kammer benutzt wird.

H. und E. Albert in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Alkaliphosphaten. (D. P. 69491 vom 6. Februar 1892, Kl. 16.) Bei der Gewinnung von Alkaliphosphat aus Alkalisulfat mittels einer sauren Lösung von Calciumphosphat zeigt sich der grosse Uebelstand, dass der sich bildende Gyps sich in ausserordentlich voluminöser Form ausscheidet, sich nur schwer von der Lösung trennen lässt und ein höchst langwieriges und umständliches Auswaschen erfordert. Nach vorliegender Erfindung kann man den Gyps als eine leicht abzufiltrirende Ausscheidung bekommen, wenn man die Alkalisulfatlösung mit einem abgemessenen Volumen Phosphorsäurelösung und einer berechneten Menge fein gemahlenen Calciumcarbonats (Kreide) behandelt. Anstatt der reinen Kreide kann man vortheilhaft ein kreidehaltiges Phosphat verwenden, wie solches unter dem Namen craie grise in Nordfrankreich, Belgien u. a. O. massenhaft vorkommt. Die Kreide dieses Phosphats wird durch den Process in Gyps umgewandelt und seine unlösliche Phosphorsäure kann nunmehr ohne grösseren Schwefelsäureaufwand, als gewöhnlich, aufgeschlossen werden, oder dient zur Darstellung der für das vorliegende Verfahren nöthigen Phosphorsäure.

P. R. Vicomte de Lambilly in Nantes. Verfahren zur Darstellung von Cyanalkalien bezw Erdalkalien. (D. P. 69316 vom 6. September 1892; Zusatz zum Patente 63722[1]) vom 15. November 1890, Kl. 75). Die für das Verfahren des Hauptpatentes 63722 erforderliche Anreicherung des Leuchtgases geschieht zweckmässiger in der Weise, dass man es durch Cylinder streichen lässt, welche mit Kohle und einem specifisch schweren, flüssigen (z. B.

[1]) Diese Berichte 25, 3, 879.

Steinkohlentheer) oder halbfesten Kohlenwasserstoff (z. B. Pech) beschickt sind und auf eine gelinde Temperatur erhitzt werden. Eine weitere Aenderung des Hauptpatentes bezweckt, nicht nur den Kohlenstoff, sondern auch den Stickstoff im status nascendi auf die zu cyanirende Alkali- oder Erdalkaliverbindung einwirken zu lassen, weshalb dem Kohlenwasserstoffgas an Stelle von Stickstoff Ammoniakgas oder ein Gemisch von Stickstoff oder Ammoniakgas beigemengt wird.

Glas und Thonwaaren. Capelle & Gaetschenberger in Fürth. Verfahren zur Herstellung von Silberspiegeln aus geblasenen ungeschliffenen Gläsern auf ebenen Belegtischen unter Anwendung von mechanischem Druck. (D. P. 68782 vom 16. Februar 1892, Kl. 32.) Bei dem gewöhnlichen Belegeverfahren ungeschliffener Gläser in Kästen wird sehr viel Silberlösung verbraucht. Diesem Uebelstande soll dadurch abgeholfen werden, dass die Glasscheibe auf einen ebenen Tisch aufgelegt und sodann durch ein Gewicht, welches sich an einem drehbaren Arm befindet, derartig auf den Tisch aufgedrückt wird, dass sie eine genügend horizontale Fläche bildet. Auf diese wird die Silberlösung einfach aufgegossen.

H. Seger und E. Cramer in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Dinassteinen. (D. P. 69318 vom 30. September 1892, Kl. 80.) Bei der Hestellung von Dinassteinen, bestehend aus grob gepulvertem Quarz und einem basischen Bindemittel, liegt die Hauptschwierigkeit in der Formung der unplastischen Masse. Durch einen höheren Gehalt an Bindemitteln kann man dieselbe zwar beseitigen, zu gleicher Zeit wird dadurch aber auch die Feuerfestigkeit der Masse beeinträchtigt. Um nun den Zusatz der Bindemittel möglichst herabzusetzen und dabei eine hohe Festigkeit zu erzielen, wird als Bindemittel Gyps verwendet unter Zusatz von schwefelsaurer Thonerde oder schwefelsaurer Magnesia. Bei diesem Verfahren reicht ein Zusatz von weniger als 1 pCt. Kalk (als Gyps) und einer Kleinigkeit Thonerde oder Magnesia (als schwefelsaure Salze) aus, um gute Steine formen zu können.

L. O. Röser-Müller in München. Verfahren zur Herstellung von Gyps-Hohlplatten mit Einlage aus Nadelholzgeflecht. (D. P. 69436 vom 4. December 1892, Kl. 80.) Zur Herstellung von Gyps-Hohlplatten werden Kernstücke aus Glas oder emaillirtem Eisen benutzt, die mit Nadelzweigen umflochten sind. Die Kernstücke sind in Filzplatten eingelagert und lassen sich leicht ohne Beschädigung des Werkstückes entfernen. Das zurückbleibende Nadelholzgeflecht verleiht den Hohlplatten eine bedeutende Festigkeit.

F. A. Shaw in Boston, V. St. A. Lichtbilder und Verfahren zu ihrer Herstellung aus natürlichem Kalkgestein.

(D. P. 69449 vom 12. Juli 1892, Kl. 80). Zur Herstellung der Lichtbilder wird die durchscheinende Eigenschaft einiger Kalkgesteinarten (weisser Marmor, Alabaster, Gyps) benutzt. Dies geschieht in der Weise, dass man auf einer derartigen Steinplatte das Bild, je nach Art der Zeichnung, an einigen Stellen mehr und an anderen weniger tief einarbeitet. Das hindurchscheinende Licht erzeugt dadurch verschiedene Abstufungen von Licht und Schatten, die das Bild ergeben.

Plastische Massen u. dergl. P. Dame & L. Prud'hon in Paris. Herstellung eines dem Fischbein ähnlichen Materials aus Haaren. (D. P. 69306 vom 8. Juli 1892, Kl. 39). Man behandelt Haare zunächst mit Aetznatron, Aetzkali oder einem Gemisch derselben mit Kalkmilch, wodurch die Proteïnstoffe an der Oberfläche des Haares sich zum Theil lösen und beizt sie darauf mit Essigsäure, wodurch die gelösten Proteïnstoffe in Form eines weissschimmernden Häutchens coaguliren. So behandelte Haare presst man, in einer Form zu dicker Schicht vereinigt, unter einer starken hydraulischen Presse und trockuet sie unter Druck in einer Trockenkammer. Die Proteïnstoffe wirken hierbei als Bindemittel.

L. A. Amigo und M. Marschall in Wien. Verfahren zur Herstellung gestanzter Steinnussknöpfe. (D. P. 69323 vom 26. October 1892, Kl. 39). Die rohen, rund ausgebohrten Knöpfe werden zunächst in einer heissen Lauge von übermangansaurem Kali gebeizt, in einem Bade von schwefliger Säure gebleicht, zur Neutralisation der ihnen aldann noch anhaftenden Säure mit einem heissen alkalischen Bad (Soda) behandelt und erst nachdem sie durch diese Behandlungen genügend geschmeidig und weich geworden sind, ausgestanzt.

Organ. Verbindungen, verschiedene. Haarmann & Reimer in Holzminden. Verfahren zur Darstellung von Monocarbonsäuren, welche nach der Formel $C_9H_{14}O_2$ zusammengesetzt sind, von Dicarbonsäuren, welche der Formel $C_9H_{14}O_4$ entsprechen, sowie von Anhydriden der letzteren aus Campherarten. (D. P. 69426 vom 9. November 1892, Kl. 12). Das Verfahren stützt sich auf die Beobachtungen, dass gewisse nach der Formel $C_{10}H_{16}O$ zusammengesetzte Campherarten, welche als Methylketone, d. h. die Ketongruppe $COCH_3$ enthaltend, ermittelt wurden, bei der Einwirkung von Brom und Alkali Monocarbonsäuren von der Formel $C_9H_{14}O_2$ liefern; dass diese Campherarten durch verdünnte Kaliumpermanganatlösung zu Ketonsäuren oxydirt werden, welche unter dem Einfluss von Brom und Alkali in Dicarbonsäuren von der Formel $C_9H_{14}O_4$ übergehen, und dass die letzteren unter der Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln Anhydride von der Formel $C_9H_{12}O_3$ liefern.

Solche Campherarten wurden in dem Rainfarn-, Absinth-, Salbei- und dem Thujaöl aufgefunden. Die aus dem Campher des Rainfarnöls mittels Brom und Natronlauge gewonnene Monocarbonsäure destillirt bei einem Druck von 15 mm bei 113.5° und erstarrt in der Kältemischung zu Nadeln. Wird dieser Campher in üblicher Weise mit verdünnter Chamäleonlösung oxydirt, so erhält man eine unter 10 mm Druck bei 169° destillirende Ketonsäure, welche bei weiterer Oxydation mit Brom und Natronlauge unter Abspaltung von Bromoform zwei isomere Dicarbonsäuren von der Formel $C_9H_{14}O_4$ liefert, von denen die eine in weissen, bei 141° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Diese Dicarbonsäure geht durch Erhitzen mit Essigsäure oder Acetylchlorid in ein unter 16 mm Druck bei 171° siedendes, bei 55° schmelzendes Anhydrid über. Die vorstehenden Producte sollen zu Zwecken der Parfümerie und Pharmacie verwendet werden.

Leim. F. Wolff in Heilbronn. Verfahren und Apparat zur Herstellung consistenter, beliebig dicker, trockenfähiger Gelatine- oder Leimtafeln. (D. P. 69463 vom 27. März 1892). Die flüssige Leimmasse fliesst auf ein endloses, von Walzen getragenes Band. Die Ränder desselben sind durch Leisten aufwärts gebogen, so dass ein flacher Kanal entsteht, wodurch ein seitliches Ueberlaufen vermieden wird. Das Band kann auf der unteren Bahn nach Art geschränkter Riemen zweimal gewandt werden, so dass auch hier die zu trocknende Masse oben liegt. Die ganze Vorrichtung befindet sich in einem Gehäuse, in Folge dessen es möglich ist, einen trocknenden Luftstrom der bewegten Leimmasse entgegen zu saugen oder zu blasen. Die zur endgültigen Trocknung vorbereitete Masse wird schliesslich durch einen Schieber vom Band abgelöst, um durch weitere Transportmittel den üblichen Trocken- und Schneidevorrichtungen zugeführt zu werden.

Gespinnstfasern. J. Rhodes in Sydney (Neu-Süd-Wales, Australien). Apparat zum Reinigen und Entschweissen von Wolle. (D. P. 69242 vom 27. October 1892, Kl. 29). Die Wolle wird mit Hülfe von endlosen Filzen oder Ketten und zwischen diesen angeordneten Druckwalzen unter einer Reihe von Behältern hinweggeführt, aus denen die Waschflüssigkeit (z. B. Benzin) durch die Wolle hindurch nach darunter befindlichen Gefässen herabfliesst. Da die Waschflüssigkeit in den letzten oberen Behälter eingeführt und aus dem unteren durch geeignete Schöpfwerke immer wieder nach dem vorhergehenden oberen Behälter geschafft wird, so wird nach dem Gegenstromprincip die reinste Wolle mit der reinsten Flüssigkeit und die frische Wolle mit ziemlich erschöpfter Flüssigkeit behandelt. In dem oben breiten und unten engen Auffangbehältern für das Benzin etc.

sind dachförmige Kappen angeordnet, welche die auffallende Flüssigkeit nach dem Boden der Behälter führen und auf diese Weise das Absetzen der in der Flüssigkeit suspendirten Theilchen erleichtern. Die gesammte Vorrichtung ist in einem Gehäuse eingeschlossen, um die Dämpfe der Waschflüssigkeit sammeln zu können.

Farbstoffe. F. W. Schmidt in München, Verfahren zur Darstellung eines blaufärbenden Farbstoffes aus molybdänsaurem Ammoniak und Phosphorsäure. (D. P. 69410 vom 29. April 1892, Kl. 22). Molybdänsaures Ammoniak (100 Theile) wird mit Phosphorsäure (250 Theile) 4—5 Stunden lang geschmolzen. Der erhaltene farblose Kuchen, der sich in Wasser mit tiefblauer Farbe löst, besteht aus Molybdänimetaphosphat, der Farbstoff selbst aus Molybdäniphosphat. Letzterer färbt Wolle und Seide direct, Baumwolle unter Anwendung von Aluminiumacetat oder Ferriacetat.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von ϑ-Amidonaphtol aus ϑ-Amidonaphtalinsulfonsäure. (D. P. 69458 vom 4. Juni 1891, Kl. 22.) Die Clève-sche ϑ-Naphtylaminmonosulfosäure (diese Berichte 19, 2179 und 21, 3376) liefert beim Verschmelzen mit der 3—4fachen Menge Aetznatron bei 240—260° in offenen oder geschlossenen Gefässen das $\alpha_1\beta_4$-Amidonaphtol. Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in flachen Prismen, die bei 206° C. schmelzen; in Alkohol ist es leicht, in Aether ziemlich schwer löslich; die wässrigen Lösungen der Salze fluoresciren violet. Mit Diazoverbindungen bildet es Azofarbstoffe; mit Nitrit liefert es eine Diazoverbindung, welche sich mit Phenolen und Aminen zu Azofarbstoffen vereinigt. Beim Behandeln mit Schwefelsäure entstehen Amidonaphtolsulfosäuren.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung eines Naphtoltrisulfosäuremonamids aus der im Patente 38281[1]) beschriebenen Naphtalintrisulfosäure (vgl. Bd. 8, S. 39). (D. P. 69518 vom 11. Mai 1890, Kl. 22.) Behandelt man die Naphtosultondisulfosäure des Patentes 56058[2]) bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 bis 3 Theilen wässrigem Ammoniak von 20 pC., so erhält man das Ammoniumsalz des Naphtoltrisulfosäuremonamids. Dasselbe wird durch Alkohol aus der Lösung als citronengelbes Pulver gefällt. Beim Kochen der wässrigen Lösung entweicht, unter Rückbildung von Naphtoltrisulfosäure, Ammoniak; mit Alkali erfolgt die Umwandlung rasch und vollständig. Mit Diazoverbindungen vereinigt sich das Naphtoltrisulfosäuremonamid zu Farbstoffen, welche sich durch eine besonders blaustichige Nüance auszeichnen.

---

[1]) Diese Berichte 20, 3, 125. [2]) Diese Berichte 24, 3, 485.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a./M. Verfahren zur Darstellung der *m*-Diamidodiphensäure und der Diphenylindicarbonsäure aus *m*-Nitrobenzaldehyd. (D. P. 69541 vom 14. October 1892, Kl. 22.) Beim Erhitzen von *m*-Nitrobenzaldehyd mit Natronlauge von 40° B. und Zinkstaub entstehen die Natronsalze der *m*-Diamidodiphensäure und der Diphenylindicarbonsäure. Die beiden Säuren lassen sich durch Behandeln der Lösung mit Salzsäure leicht trennen, indem hierbei die Diphenylindicarbonsäure als schwer lösliches Chlorhydrat sich ausscheidet. Aus dem Filtrat lässt sich die *m*-Diamidodiphensäure nach Zusatz von Natriumacetat durch Salzsäure ausfällen. Die Diphenylindicarbonsäure lässt sich aus den Lösungen ihrer Salze durch Essigsäure in Form eines gelb gefärbten, in allen Lösungsmitteln unlöslichen Niederschlages abscheiden. Ihre Blei- und ihre Erdalkalisalze sind farblose unlösliche Niederschläge. Mit Nitrit liefert sie eine sehr schwer lösliche Tetrazoverbindung, welche mit Aminen, Phenolen etc. Farbstoffe liefert.

L. Durand, Huguenin & Cie. in Hüningen (Elsass). Verfahren zur Darstellung eines basischen Farbstoffes aus Gallocyanin. (D. P. 69546 vom 16. December 1892, Kl. 22.) Wird Gallocyanin, am besten als Paste, mit Aethylendiamin auf dem Wasserbade erwärmt, so bildet sich eine neue Farbstoffbase, deren Salze in Wasser löslich sind und tannirte Baumwolle und Seide in blauer Nüance anfärben. In concentrirter Schwefelsäure und Eisessig löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe, welche Lösungen auf Zusatz von Wasser in Violet umschlagen. Aus den wässrigen Lösungen ihrer Salze fällt die Farbstoffbase durch Zusatz von Alkalien als dunkelvioletter Niederschlag aus.

A. Einhorn in München. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Cinchonidin und alkylirtem Amidobenzhydrol. (D. P. 69554 vom 5. Juli 1892, Kl. 22.) Durch Erwärmen von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Cinchonidin in concentrirter Schwefelsäure auf 50—60°, entsteht das Sulfat einer Leukobase, welche beim Versetzen mit Natronlauge als zähes Harz sich abscheidet und beim Oxydiren mit Bleisuperoxyd in schwefelsaurer Lösung einen grünen Farbstoff liefert, welcher tannirte Baumwolle blaugrün anfärbt. Ein anderes Condensationsproduct entsteht, wenn man die Vereinigung bei etwa 100° bewirkt; auch dieser Farbstoff eignet sich besonders für tannirte Baumwolle.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung einer α-Naphthylamindisulfosäure aus Acet-α-naphtalid oder $\alpha_1\alpha_3$-Acetnaphtalidsulfosäure. (D. P. 69555 vom 9. Juli 1892, Kl. 22.) Während die

$\alpha_1\alpha_3$-Naphtylaminmonosulfosäure sich nicht direct weiter sulfuriren lässt, erhält man bei der Behandlung der Acetylverbindung der oben genannten Säure mit 8 Th. rauchender Schwefelsäure von 30 pCt. Anhydridgehalt eine α-Naphtylamindisulfosäure, deren Constitution vermuthlich $\alpha_1\alpha_3\beta_4$ ist. Das gleiche Product, wenn auch nicht in reiner Form, erhält man durch directes Sulfuriren von α-Acetnaphtalid. Die Säure bildet ein in Wasser äusserst leicht lösliches Natronsalz; das saure Baryumsalz ist schwer löslich. Durch salpetrige Säure erhält man eine Diazoverbindung, welche sich aus concentrirten Lösungen durch Kochsalz in blassgelben Nadeln abscheiden lässt und mit Aminen und Phenolen etc. Azofarbstoffe liefert; andererseits ist die beschriebene Naphtylamindisulfosäure auch der Combination mit Diazoverbindungen fähig.

Nahrungsmittel. M. von Skotnicki in Berlin. Sterilisirapparat. (D. P. 69214 vom 1. Februar 1891, Kl. 53). In einem durch Deckel verschliessbaren Sterilisirungsapparat ist im unteren Theil eine Reihe von mittels Schrauben in ihrer Höhenlage verstellbaren Tellern, auf welche die Flaschen mit der zu sterilisirenden Flüssigkeit zu stehen kommen, und im oberen Theil eine verstellbare Auflage angebracht, welche den dichten Verschluss der Flaschenstöpsel bewirkt. Durch geeignete Verstellung der Tellerschrauben ist es, selbst bei verschiedener Flaschenhöhe, möglich, auf alle Flaschen einen gleichmässigen Druck auszuüben, und zwar wird derselbe bis zur Beendigung der Sterilisation so regulirt, dass die Flüssigkeit aus den Flaschen auskochen kann, und dann gesteigert, so dass der vollkommene Verschluss unter Ausfliessen von Flüssigkeit, also bei völligem Abschluss von Luft bewirkt wird.

C. Aug. Schmidt Söhne in Hamburg. Selbstthätiger Kochapparat für Wasser. (D. P. 69237 vom 22. September 1892, Kl. 53). In einem Kochgefäss wird das Wasser durch irgend eine Heizvorrichtung zum Kochen erhitzt und dann durch den Druck des Dampfes durch das Schlangenrohr eines Kühlers und von da in den Sammelbehälter getrieben. Eine Anzahl von Schwimmerventilen regeln den Zu- und Abfluss des frischen, des vorgewärmten und des gekochten Wassers.

C. Braconier in Lüttich (Belgien). Verfahren zum Conserviren von Nahrungsmitteln, insbesondere von Fleisch. (D. P. 69394 vom 16. August 1892, Kl. 53). Die Nahrungsmittel werden conservirt, indem man sie kurze Zeit in Autoclaven, welche rings um einen Gasentwicklungs-Behälter angeordnet und mit diesem und unter einander durch Rohre und Hähne verbunden sind, dem Druck eines aus Kohlensäure und Salzsäure bestehenden Gasgemisches aussetzt, welches durch Einwirkung von Salzsäure auf doppeltkohlensaures Natron oder auf sonstige Art erhalten wird.

Gährungsgewerbe. Pfaudler Vacuum Fermentation Co. in Rochester (Staat New-York, V. St. A.). Behälter zum Lüften und Bewegen von Bier während der Gährung. (D. P 69494 vom 11. März 1892). Ein allseitig verschliessbarer Gährbottich steht oben mittels eines im Deckel angebrachten Rohres mit einer Vacuumpumpe und am Boden mit den beiden Schenkeln eines U-förmiggebogenen Rohres in Verbindung, in dessen horizontalen Theil ein mit der Luftpumpe verbundenes Rohr mittels einer Düse einmündet. Die auf diese Weise in das Gährgefäss eingeführte Luft bewirkt ein Aufrühren des Bodensatzes und gleichzeitig eine Circulation der Flüssigkeit durch das Gährgefäss und das U-förmige Rohr, wobei eine innige Vermischung von Luft, Hefe und Würze erfolgt; die gasförmigen Producte der Gährung werden oben abgesaugt.

Zucker. H. Keferstein in Braunschweig. Maisch-Vorrichtung für die Zuckerfüllmasse an Vacuum-Kochapparaten. (D. P. 69225 vom 14. Mai 1892, Kl. 89). Unmittelbar unter dem unten konisch gestalteten Vacuum-Kochapparate ist eine Maischmaschine mit zwei Messerwellen und eine Pumpe mit Kapselrädern angebracht, und vom Ableitungsrohre führt ein Circulationsrohr in den oberen Theil des Vacuums empor. Nachdem der Verkochprocess beendet ist, lässt man nach Oeffnen eines Schiebers die Füllmasse durch die in Gang gesetzte Maischmaschine und Pumpe und das Circulationsrohr in den oberen Theil des Apparates treten und setzt sie in circulirende Bewegung, wobei die Durchmaischung der ganzen Füllmasse stattfindet.

W. Lauke in Trendelbusch bei Helmstedt und W. Huch in Helmstedt. Maischapparat für Zuckerfüllmasse. (D. P. 69262 vom 31. October 1892; Zusatz zum Patente 63032 [1]) vom 22. October 1890, Kl. 89). Der Maischapparat des Hauptpatents, welcher die Gestalt eines liegenden Cylinders besitzt, erhält statt des Dampfdoppelbodens sich kreuzende Siederohr-Bündel zwischen Dampfheizkästen und zwar sind die Bündel so angeordnet, dass sie zwischen den von den Flügeln des Rührwerkes beschriebenen verticalen Ebenen liegen und die Welle desselben über dem Kreuzungspunkt der obersten Siederohre liegt. Die Rohrbündel wirken hierbei gleichzeitig als Widerstände beim Maischen, indem sie ein Ausweichen des Maischgutes (der Füllmasse) vor den Rührflügeln erschweren. Dem Maischcylinder ist ein Dom aufgesetzt, und er soll gleichzeitig zum weiteren Verkochen der Zuckerfüllmasse unter Luftverdünnung und später zu ihrer Kühlung dienen, wobei statt des Heizdampfes Kühlwasser durch die Rohrbündel geleitet wird.

[1]) Diese Berichte 25, 3, 891.

Zündwaaren. C. H. Wolf in Zwickau. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Zündstreifen (D. P. 69453 vom 23. October 1892, Kl. 78). Je nachdem man das Amorces-Zündband ein- oder zweiseitig mit Zündmasse versehen will, wickelt man es schraubenförmig um einen Rahmen oder im Zickzack um auf dem Rahmen angeordnete Stifte, in welch letzteren Falle das Band durch eine aufgesetzte Leiste um 90° gedreht werden muss, damit die Windungen in dieselbe horizontale Ebene zu liegen kommen. Der so vorbereitete Rahmen ist nun zum Beschicken mit Zündmasse fertig. Letztere befindet sich in einem unten scharfkantig zulaufenden und daselbst mit Austrittsöffnungen versehenen Gefäss, das auf das Band gesetzt wird. Auf dem Rahmen angebrachte Stifte dienen zur Innehaltung eines gleichen Abstandes zwischen den einzelnen Auftragungen.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 17; ausgegeben am 27. November 1898).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Die Löslichkeit einiger schwerlöslicher Körper in Wasser, beurtheilt aus der elektrischen Leitungsfähigkeit der Lösungen, von Fr. Kohlrausch und Fr. Rose (*Sitzungsber. d. Akad. d. Wissenschaften Berlin* 1898, 453). Verf. haben die elektrische Leitfähigkeit der gesättigten Lösungen einer grösseren Anzahl schwerlöslicher (zum Theil im gewöhnlichen Sinne unlöslicher) Stoffe zwischen 0° und 40° untersucht, um ein sicheres Urtheil über die Löslichkeitsgrenzen derselben zu gewinnen. Die Vortheile der Methode vor anderen, bei welchen Eindampfen der Lösungen etc. vorkommen, werden ausführlich dargelegt. Die eingehende Vergleichung mit den älteren Angaben bleibt vorbehalten, bis die zur Umrechnung nöthigen Daten für die einzelnen Substanzen genauer bestimmt sind. Für zwei besonders wichtige Körper, $BaSO_4$ und $AgCl$, konnte indessen die Berechnung der Löslichkeit aus der beobachteten Leitfähigkeit jetzt schon hinreichend genau geschehen. Es sind gelöst:

	bei 2°	10°	18°	26°	34°	42°	
$AgCl$ . .	0.76	0.97	1.52	2.24	3.03	4.05	mg/Ltr.
$BaSO_4$ . .	1.72	1.97	2.29	2.60	2.91	—	»

Die Löslichkeit des $AgCl$, die bei 0° nicht halb so gross ist, als diejenige des $BaSO_4$, wächst viel rascher mit der Temperatur und hat das letztere bei 34° bereits überholt. Horstmann.

Ueber die Dichtigkeit verdünnter wässriger Lösungen, von Fr. Kohlrausch und W. Hallwachs (*Göttinger Nachrichten* 1898, 350). Nach der gewöhnlichen archimedischen Methode, mit einem Glaskörper, der an einem Coconfaden aufgehängt war, gelang es Verf., die Dichtigkeit wässriger Lösungen mit einer Genauigkeit von ca. 1 Milliontel zu bestimmen. Sie untersuchten Lösungen von Zucker, Natriumchlorid, Natriumcarbonat, Magnesiumsulfat, Zinksulfat,

Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Monochloressigsäure und Essigsäure in Concentrationen von 0.0025 bis 0.5 g Aeq. im Liter. Die Aenderungen der Dichtigkeit in diesem Gebiete sind im Allgemeinen nicht proportional der Concentration. Vielmehr zeigen sich Abweichungen, die unzweideutig mit denjenigen verwandt sind, welche zuerst an dem elektrischen Leitvermögen sehr verdünnter Lösungen bemerkt wurden. Die Resultate sind durch Kurven veranschaulicht. Horstmann.

Ueber die Dampfdrucke wässriger Lösungen bei 0° C., von C. Dieterici (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 50, 47). Verf. ist es gelungen, nach einer sinnreichen Differentialmethode, mit Hülfe einer Büchse mit gewellter Metallmembrane (Aneroïdbüchse), die Dampfdrucke wässriger Lösungen und deren Aenderung mit der Concentration bei 0° bis auf 0.005 mm Hg genau zu bestimmen. Die Methode ist nicht wie die frühere (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 266) auf 0°, auch nicht auf wässrige Lösungen beschränkt, und verhältnissmässig einfach zu handhaben. Die mitgetheilten Messungen erstrecken sich auf Lösungen von Schwefelsäure und Phosphorsäure, Natrium- und Kaliumhydrat, Calciumchlorid und Jodid, endlich Glycerin, in Concentrationen, die nur wenig unter normal herabgehen. Als allgemeines Ergebniss der Versuche wird hervorgehoben, dass die Verminderung des Dampfdruckes proportional mit der Concentration oder schneller als diese zunimmt. Dieser Widerspruch gegen die Dissociationstheorie steht im Zusammenhang damit, dass die einfachen Voraussetzungen, welche bei der Ableitung der van't Hoffschen Gesetze gemacht sind, in den höheren Concentrationen nicht mehr genau genug gelten. Kinetische Betrachtungen sollen eine bessere Erklärung geben. Horstmann.

Ueber die Wärmeentwicklung bei der Vereinigung von Brom mit einigen ungesättigten Verbindungen der Fettreihe, von Louguinine und Kablukow (*Compt. rend.* 116, 1197). Directe Messungen im Calorimeter, wobei die reagirenden Substanzen zur Mässigung der Reaction und zur Vermeidung von Substitution in Chlorkohlenstoff gelöst waren, ergaben:

1) Trimethyläthylen, $C_5H_{10} + Br_2 = C_5H_{10}Br_2 + 27.3$ Cal.
2) Hexylen, $C_6H_{12} + Br_2 = C_6H_{12}Br_2 + 28.8$ Cal.
3) Diallyl, $C_6H_{10} + Br_4 = C_6H_{10}Br_4 + 56.1$ Cal.
4) Allylalkohol, $C_3H_6O + Br_2 = C_3H_6Br_2O + 27.7$ Cal.
5) Allylbromür, $C_3H_5Br + Br_2 = C_3H_5Br_3 + 26.7$ Cal.

Die beiden letzten Zahlen sind weniger sicher, weil sich theilweise HBr gebildet hatte. Horstmann.

Ueber die Atomgewichte von Stas, von J. D. van der Plaats (*Compt. rend.* 116, 1362). Verf. hat die sämmtlichen Atomgewichts-

bestimmungen von Stas, mit allen bekannten Correctionen versehen, noch einmal nach der Methode der kleinsten Quadrate neu berechnet. Die neuen Werthe sind mit ihrem mittleren Fehler mitgetheilt; sie weichen von den früher angenommenen nur innerhalb der Grenzen dieser Fehler ab. — Im Anschluss wendet sich Verf. gegen die Behauptungen von G. Hinrichs und weist deren Grundlosigkeit nach.

Horstmann.

Ueber die Verbrennungswärme der hauptsächlichsten gasförmigen Kohlenwasserstoffe, von Berthelot und Matignon (*Compt. rend.* 116, 1333). Verf. haben einige wichtige gasförmige Kohlenwasserstoffe von Neuem in der calorimetrischen Bombe mit comprimirtem Sauerstoff verbrannt. Zur Controlle wurde sowohl das Volumen der Gase, als auch die Menge der entstandenen Kohlensäure möglichst genau bestimmt. Folgende Verbrennungswärmen, bezogen auf ein Moleculargewicht bei constantem Volumen, wurden gefunden:

Wasserstoff,	H_2	68.15	Cal.
Kohlenoxyd,	CO	67.9	»
Aethylen,	C_2H_4	340.05	»
Aethan,	C_2H_6	370.9	»
Propan,	C_3H_8	526.7	»
Allylen,	C_3H_4	472.4	»
Propylen,	C_3H_6	497.7	»
Trimethylen,	C_3H_6	505.9	»

Wenn für die letztgenannte Verbindung die Rechnung statt auf das Gewicht der entstandenen Kohlensäure auf das Volumen des Gases bezogen wird, so findet man 508.9 Cal. — (Einige von den auffallenden Differenzen gegen die Angaben von Jul. Thomsen sind nach diesen Neubestimmungen verschwunden, so namentlich bei Aethan und Propan. In anderen Fällen aber, z. B. bei Aethylen und auch Propylen, bleiben die beträchtlichen Unterschiede noch bestehen.) Horstmann.

Ueber das optische Drehungsvermögen von Estern der Valeriansäure und der Glycerinsäure, von Th. A. Guye und L. Chavanne (*Compt. rend.* 116, 1454). In der Reihe der Valerate der homologen Alkyle findet sich ein Maximum des Drehungsvermögens bei dem Methylester, in der Reihe der Glycerate bei dem Propylester. Verf. sehen darin eine Bestätigung der theoretischen Betrachtungen über das Asymmetrieproduct, die in einer vorangehenden Note mitgetheilt sind.

Horstmann.

Dichte, Zusammendrückbarkeit und Ausdehnung des Schwefeldioxydes unter nahe normalen Bedingungen, von A. Leduc (*Compt. rend.* 117, 219). Die Dichte des Schwefeldioxyds bei 0° unter Atmosphärendruck fand Verf. = 2.2639. Bisher war

nach älteren Versuchen 2.234 angenommen; die Theorie verlangt 2.21. Entsprechend der zu grossen Dichte fand sich auch die Zusammendrückbarkeit und der Ausdehnungscoëfficient (0.003978) erheblich grösser, als im normalen Gaszustand. Horstmann.

Ueber die Ursache der Veränderlichkeit des Rotationsvermögens in gewissen Lösungen optisch activer Körper mit der Zeit und Verdünnung und über das Rotationsvermögen wirklich amorpher Substanzen, von A. Béchamp (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 511—529). Gegenüber der Anschauung Wyrouboff's, dass das Rotationsvermögen unveränderlich verknüpft sei mit der Gestalt und krystallinen Constitution der Körper, welche sie in den wässrigen Lösungen sammt dem Krystallwasser beibehalten, stellt Verf. den Satz auf, dass es die chemische Constitution der Körper sei, von welcher das Rotationsvermögen abhängt, dieselben mögen krystallinisch sein oder amorph. Er erinnert an seine Controverse mit Dubrunfaut über die Ursache des Birotationsvermögens der krystallisirten Glucose (*Ann. Chim. Phys.* [3] 48, 499; *Compt. rend.* 42, 640 und 896), in deren Verlaufe er nachgewiesen habe, dass es der in wässriger Lösung erfolgende Uebergang des Hydrates $C_6H_{12}O_6, H_2O$ in das amorphe Anhydrid $C_6H_{12}O_6$ sei, durch welchen die Abnahme des Rotationsvermögens der frisch bereiteten Lösung bis auf eine feste Grenze verursacht werde. Eine Lösung von Kartoffelstärke in Kaliumhydroxyd gewinnt mit wachsender Verdünnung ein höheres Drehungsvermögen, weil die Verdünnung Dissociation bewirkt. Durch Sättigung der Lösung mit Essigsäure erreicht dieselbe ebenfalls das Rotationsvermögen der wasserlöslichen Stärke. Zum weiteren Beweise werden verschiedene, im krystallisirten Zustande unbekannte, optisch active Verbindungen aufgeführt und darauf hingewiesen, dass bei der Verdauung der Eiweisskörper und der leimgebenden Substanzen mit Magensaft amorphe Verbindungen entstehen, welche den polarisirten Strahl in demselben Sinne drehen, wie die Substanzen, aus welchen sie entstehen. Die Diastase verliert durch Kochen die Fähigkeit, Stärke zu lösen, aber sie behält ihre optische Activität unverändert; gleiches ist der Fall mit der Zymase. Beide sind vor und nach dem Kochen ihrer Lösungen unkrystallisirbar. Schertel.

Beiträge zur Kenntniss der Salze des Chromsesquioxydes, von T. Klobb (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 663—668). I. $Cr_2(SO_4)_3 . 3[(NH_4)_2SO_4]$. Zur Darstellung dieses Salzes schmilzt man 5 g Chromoxyd mit 120 g Ammoniumsulfat in einem Porcellantiegel auf dem Sandbade und erhält nöthigenfalls unter erneuerten Zusätzen von Ammoniumsulfat so lange in ruhigem Flusse, bis die homogene Masse unter dem Mikroskope nur noch feine, grüne Nadeln erkennen lässt. Die erkaltete Salzmasse wird mit heissem Wasser behandelt und das Auswaschen mit kaltem Wasser fortgesetzt. Das hellgrüne Pulver

wird selbst von kochendem Wasser nur wenig angegriffen. Auch durch Erhitzen auf 300° wird es nicht zersetzt, sondern nimmt nur vorübergehend eine violette Farbe an. Durch kochende concentrirte Schwefelsäure wird es in Traube's rothes Sulfat verwandelt. Statt vom Chromoxyd kann man bei der Darstellung auch von Chromalaun (15 g) ausgehen. Man unterbricht dann die Operation nach vollendeter Schmelzung und erhält ein Pulver, welches nur undeutlich krystallisirt erscheint und gegen Wasser weniger beständig ist. — II. Wasserfreier Chromammoniumalaun, $Cr_2(SO_4)_3 . (NH_3)_2 SO_4$. Man erhitzt die oben angegebene Mischung, bis der grösste Theil des Ammoniumsulfates verflüchtigt ist. Man erhält ein aus hexagonalen Tafeln bestehendes, grünes Pulver, welches von kochendem Wasser und conc. Salzsäure nicht verändert und selbst von starker, kochender Kalilauge nur sehr langsam angegriffen wird. — Durch Schmelzen von Kaliumchromalaun mit Ammoniumsulfat erhält man auch ein hexagonales Salz, welches aber Kalium und Ammonium enthält. — Werden die beschriebenen Sulfate mit überschüssiger conc. Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, so werden sie in das Sulfat verwandelt, welches Traube als das saure Sulfat $2 Cr_2 O_3 7 SO_3$ beschrieb. Man lässt nach dem Kochen das Salz mehrere Tage sich absetzen, giesst die Säure ab, trocknet auf poröser Platte, wäscht mit 90grädigem Alkohol und trocknet bei 140°. Die Formel des Salzes war $Cr_2(SO_4)_3 1.5 H_2O$. Das Wasser war aus dem Alkohol aufgenommen. Das gewässerte Salz ist dichroisch, wie das wasserfreie.

Schertel.

Thermochemische Untersuchung der sauren Functionen der Camphorsäure, von G. Massol (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 719 bis 721). Die Auflösung der Camphorsäure in Wasser geschieht mit geringer Wärmeabsorption: — 1.87 cal. Bei der Neutralisation werden durch das erste Mol. $NaOH$ + 13.77 cal., durch das zweite + 13.39, insgesammt 27.16 cal. entbunden. Die Lösungswärme des durch Abdampfen des sauren Salzes erhaltenen, getrockneten Rückstandes ist + 4.37 cal., diejenige des bei 110° getrockneten, neutralen Salzes + 15.77. Die Bildungswärme der festen Salze beträgt:

$C_{10} H_{16} O_4 + NaOH = C_{10} H_{15} Na O_4 + H_2 O$ (fest) + 18.71 cal.,
$C_{10} H_{15} O_4 Na + NaOH = C_{10} H_4 Na_2 O_4 + H_2 O$ (fest) + 13.20 »

Die Gesammtwärme, welche bei der Bildung des neutralen Salzes entwickelt wird (+ 31.94 cal.), ist geringer, als bei anderen organischen Säuren, und zwar ist es die geringere Verbindungswärme mit dem zweiten Atom Natriumhydroxyd, welche die Gesammtwärme herabdrückt.

Schertel.

Ueber die Verwitterung einiger Sulfate, von Baubigny und E. Péchard (*Ann. Chim. Phys.* [6] 28, 415—432). Vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 716.

Schertel.

Haloïddoppelsalze von Tellur mit Kalium, Rubidium und Cäsium, von H. L. Wheeler (*Americ. Journ. of science* [3] **45**, 267—279). Cäsiumtellurichlorid, $2\,CsCl.TeCl_4$, wird aus der Lösung von telluriger Säure in heisser Salzsäure durch eine wässrige Lösung von Cäsiumchlorid in Gestalt kleiner, stark glänzender, gelber, luftbeständiger Oktaëder gefällt. Rubidiumtellurichlorid, $2\,RbCl.TeCl_4$, durch Eindampfen der Lösungen zur Krystallisation in gelben Oktaëdern erhalten. Kaliumtellurichlorid, $2\,KCl.TeCl_4$, lichtgelbe Oktaëder, nur bei Ueberschuss von Tellurichlorid rein zu erhalten. Die Löslichkeit dieser, sowie der folgenden Salze wächst vom Cäsium zum Kalium. Cäsiumtelluribromid, $2\,CsBr.TeBr_4$, glänzend rothe Krystalle. Rubidiumtelluribromid, $2\,RbBr.TeBr_4$, glänzend rothe Oktaëder. Kaliumtelluribromide, $2\,KBr.TeBr_4$ und $2\,KBr.TeBr_4.2\,H_2O$. Das wasserfreie Salz fällt aus der in der Wärme concentrirten Lösung aus, das wasserhaltige bei freiwilliger Verdunstung. Das erste bildet Oktaëder, die mit Würfeln combinirt sind, das wasserhaltige bildet orthorhombische Krystalle. — Cäsiumtellurijodid, $2\,CsJ.TeJ_4$, wurde nur als amorpher, schwarzer Niederschlag erhalten. Rubidiumtellurijodid, $2\,RbJ.TeJ_4$, mikroskopische, schwarze Oktaëder. Kaliumtellurijodid, $2\,KJ.TeJ_4.2\,H_2O$, lange, schwarze Prismen. — Alle Salze werden durch Wasser unter Abscheidung telluriger Säure zersetzt.

Schertel.

Wolframoxydul, ein neues Oxyd des Wolframs, vergesellschaftet mit Nioboxyd, von W. P. Headden (*Americ. Journ. of science* [3] 45, 280—286). Bei der Untersuchung von Zinnhärtlingen wurden Rückstände gewonnen, welche zum Theil aus feinen, mikroskopischen Prismen bestanden. Durch längeres Kochen mit verdünnter Salpetersäure wurde ihnen der grössere Theil des Zinns und Eisens entzogen, während die Krystalle, dreiseitige Prismen des hexagonalen Systems, nur wenig angegriffen werden. Die gereinigten Rückstände bestehen nach Abzug des Eisens und Zinns aus Niobium, Wolfram und Sauerstoff, und zwar stehen die Metalle zum Sauerstoffe in dem Verhältnisse von 1 : 1. An der Luft geglüht, verwandeln die Rückstände sich unter beträchtlicher Gewichtszunahme langsam in ein gelbes Pulver. Je zahlreicher im Rückstande die dreiseitigen Prismen sind, desto mehr tritt das Wolfram hervor; dieselben werden also die Verbindung WO darstellen. Sie sind von lichtgrauer bis zinnweisser Farbe, besitzen metallischen Glanz, sind härter als Glas und geben einen dunkelgrauen Strich. Chlorwasserstoffsäure, Flussäure und Schwefelsäure, sowie eine kochende Lösung von Kaliumhydroxyd sind ohne Einwirkung auf das Oxyd; Königswasser und Salpetersäure verwandeln es langsam in Wolframsäure. An der Luft oder unter Wasser können die Krystalle ohne Veränderung aufbewahrt werden.

Schertel.

Ueber das Verhalten der Kohle gegen die Halogene, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, von W. G. Mixter (*Americ. Journ. of science* [3] 45, 363—379). Zuckerkohle wurde fein gerieben, mit Syrup angefeuchtet, in einer hydraulischen Presse comprimirt, bis zur Rothgluth erhitzt und das Durchglühen und Ausglühen so lange fortgesetzt, bis die Stücke in Wasser untersanken. Dann wurde sie in einem Tiegel einige Stunden im Windofen intensiv erhitzt. Sie war dann so hart, dass sie Glas ritzte, war ein guter Leiter der Elektricität und enthielt noch 0.12 pCt. H. Wurde diese Kohle im Chlorstrome drei Stunden zu heller Rothgluth erhitzt, dann 24 Stunden über Aetzkali stehen gelassen und zuletzt noch eine Stunde im Vacuum auf Rothgluth erhitzt, so enthielt sie 3.7 pCt. Chlor. Bei einem anderen Versuche wurde nach dem Erhitzen im Chlorstrome das Chlor durch Stickstoff verdrängt, während die Kohle auf Rothgluth erhalten wurde; sie enthielt dann 4.6 pCt. Chlor. Lampenruss mit 0.23 pCt. H enthielt, auf ähnliche Weise behandelt, nach dem Erhitzen im Vacuum bis zu 9 pCt. Chlor. Zuckerkohle und Lampenruss gaben das Chlor ab, als sie 15 Stunden lang im Windofen bis zur Weissgluth, bei welcher das Porcellan erweichte, erhitzt wurden. Sie enthielten dann noch 0.06—0.07 pCt. Wasserstoff und nahmen beim Erhitzen im Chlorstrome nochmals Chlor auf. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome wurde ihnen das Chlor fast gänzlich entzogen. Retortenkohle mit 0.035 pCt. H und Graphit hielten kein Chlor zurück. Brom und Jod werden von Zuckerkohle und Lampenruss in geringerem Maasse aufgenommen und leichter abgegeben. — Lampenruss, in trockenem Ammoniakgas auf Rothgluth erhitzt, nimmt mehrere Procente Stickstoff auf, welche auch beim Erhitzen im Vacuum nur zum geringeren Theile abgegeben werden. Die entweichenden Gase enthalten Cyan. Zuckerkohle enthielt nach dem Erhitzen in Ammoniakgas 0.16 pCt. N, zum Theil vielleicht als Cyan. Wird Zuckerkohle in einem Strom von Stickoxyd auf helle Rothgluth gebracht, so nimmt sie reichlich Stickstoff auf, wenn sie selbst noch beträchtliche Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff enthält. Ist sie arm an Wasserstoff, wie die zu den oben beschriebenen Versuchen mit Chlor benutzte, so scheint sie durch das Erhitzen im strömenden Stickoxyd auf hohe Temperaturen nicht stickstoffhaltig zu werden. — Berzelius hatte beobachtet, dass Kohle, welche zur Darstellung von Kohlendisulfid gedient hatte, grosse Mengen Schwefel enthält und beim Glühen unter Luftabschluss zurückhält. Als weiche, aschenfreie Zuckerkohle im Schwefeldampfe zu heller Rothgluth erhitzt wurde, entstand viel Schwefelwasserstoff, und es blieb eine schwere Kohle mit 20 pCt. Schwefel, welcher an kochende Kalilauge nicht abgegeben und selbst bei der Eisenschmelzhitze nicht völlig ausgetrieben wurde. Die harte, wasserstoffarme Zuckerkohle behielt da-

gegen keinen Schwefel zurück. — Wird dichte, harte Kohle im Sauerstoffstrome entzündet, so scheint dem Eintritt der intensiven Verbrennung eine Oxydation zu Kohlenoxyd vorherzugehen. Schertel.

Eine rosafarbige, Kalk und Thonerde haltende Varietät des Talkes, von W. H. Hobbs (*Americ. Journ. of science* [3], 45, 404—407). Nahe dem Städtchen Canaan, Conn., fand man auf Kluftflächen im Dolomit rosenfarbige Schuppen eines Minerals vom spec. Gewicht 2.86, welches seinen physikalischen und optischen Eigenschaften nach, sowie durch seine chemische Zusammensetzung zu den Talken zu rechnen ist. Es enthält 3.04 pCt. Al_2O_3 und 4.19 pCt. CaO. Dem grösseren Kalkgehalte verdankt es die leichtere Schmelzbarkeit, 5 nach v. Kobell's Scala. Die Färbung ist vermuthlich durch die Spur Mangan verursacht; sie verliert sich am Sonnenlichte.

Schertel.

Elektrochemische Wirkungen der Magnetisirung, von G. O. Squier (*Americ. Journ. of science* [3] 45, 443—458). Wenn Eisen in einem magnetischen Felde chemischer Einwirkung ausgesetzt wird, so treten zwei einander gerade entgegengesetzte Einflüsse auf: einerseits der unmittelbare Einfluss des magnetischen Zustandes des Metalles, welcher bewirkt, dass die stärker magnetisirten Theile vor chemischen Angriffen bewahrt bleiben, andererseits der indirecte Einfluss des Magneten, erregt durch die Concentration der Reactionsproducte um die stärker magnetisirten Theile des Eisens. Dieser hat das Streben, an den stärker magnetisirten Stellen ein höheres Potential aufrecht zu erhalten und erregt zuletzt permanente elektrische Ströme, welche von den stärker magnetischen Theilen durch die Flüssigkeit zu den neutralen Theilen des Eisens gehen. Schertel.

Ueber die Natur gewisser Lösungen und über ein neues Verfahren zur Untersuchung derselben, von M. Carey Lea (*Americ. Journ. of science* [3] 45, 478—487). Alle normalen Sulfate der schweren Metalle reagiren sauer auf Lakmus, ebenso alle normalen Sesquisulfate. Um zu ermitteln, ob diese Reaction von freier (durch Dissociation frei gewordener) Schwefelsäure hervorgerufen wird, dient das Verhalten des Herapathites (Chininjodosulfat, $4Ch, 3H_2SO_4, 2HJ, J_4$). Derselbe giebt ohne Spaltung des Moleküls die gesammte Schwefelsäure an Baryumcarbonat oder Baryumhydroxyd ab und nimmt dann aus Lösungen die geringsten Spuren ungebundener Schwefelsäure mit charakteristischer Farbenreaction wieder auf. Man verfährt auf folgende Weise: Baryumcarbonat wird in einem Becherglase mit 70procentigem Alkohol bedeckt und krystallisirter Herapatit eingetragen. Derselbe löst sich in Gegenwart von Baryumcarbonat in dem kalten schwachen Alkohol in reichlichen Mengen und giebt eine Lösung von der Farbe des Sherrys, welche bei freiwilliger Verdunstung zu einem ambrafarbigen Firniss ohne Spur von Krystallisation eintrocknet. Versetzt

man aber die Lösung mit einer Spur Schwefelsäure, so hinterbleibt bei der Verdunstung ein charakteristisch blauschwarzes Häutchen mit einzelnen Krystallen von Jodchininsulfat. Ist die Schwefelsäure auch an die schwächsten Basen gebunden, so ist sie unvermögend, Herapathit zu regeneriren. Brucinsulfat oder Chininsulfat vermögen die Reaction ebensowenig hervorzubringen, wie Natriumsulfat. Der Umstand, dass Chininsulfat mit dem Reagens nicht Herapathit bildet, beweist, dass in dem Reagens freies Jod nicht vorhanden ist. — Bei der Prüfung nach diesem Verfahren ergab sich, dass die Alkalisulfate, sowie die Sulfate von Mg, Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Mn, Tl und von Morphium, Chinin, Strychnin und Brucin bei der Lösung in Wasser keine Schwefelsäure frei geben. Ferrosulfat dagegen enthält in Lösung stets freie Schwefelsäure, wie oft es auch mag umkrystallisirt worden sein. Auch die Lösungen seiner Doppelsalze mit Ammonium- oder Magnesiumsulfat enthalten Schwefelsäure in freiem Zustande. Freie Schwefelsäure ist ferner in den Lösungen der normalen Sesquisulfate und der Alaune nachweisbar; nur die Lösung des Chromalauns macht eine Ausnahme. Die sauren Sulfate werden bei der Auflösung ebenfalls dissociirt; die geringste Menge Schwefelsäure, einem neutralen Alkalisulfat zugesetzt, wird erkennbar. — Zur Darstellung des Reagens wendet man Baryumcarbonat im Ueberschuss an und schüttelt die Mischung häufig. Sobald die grünen Partikelchen verschwunden sind, was nach einem oder zwei Tagen eintritt, muss die Lösung filtrirt und mit frischem Baryumcarbonat einige Tage unter häufigem Schütteln in Berührung gebracht werden. Um sich zu überzeugen, dass das Reagens frei von jeder Spur Herapathit ist, versetzt man einen Theil desselben mit einem Tropfen Oxalsäurelösung und lässt verdunsten. Die geringste Spur des Salzes wird sich dann in den charakteristischen Formen zeigen.

Schortel.

Die Verwendung des Kupfernitrates im Voltameter und das elektrochemische Aequivalent des Kupfers, von F. E. Beach (*Americ. Journ. of science* [3] 46, 81—88). Kupfernitrat gestattet die Anwendung weit grösserer Stromdichten (mindestens bis 0.25 Amp. auf 1 qcm), ohne dass der Niederschlag ungleichmässig wird. Zwischen 10^0 und 35^0 wird das Gewicht des Kupfers durch die Temperatur nicht beeinflusst. Bei niederer Temperatur wächst die Neigung zur Oxydation, doch wirkt eine geringe Menge Chlorammonium dieser Neigung entgegen. Man bereitet den Elektrolyt, indem man reinstes Kupfernitrat in Wasser löst, zur Austreibung der Luft kurze Zeit kocht und zur völligen Neutralisation ein oder zwei Stunden bei 100^0 in Berührung mit blanken Kupferstreifen lässt. Die fertige Lösung soll das spec. Gewicht 1.53 haben. Zu je 100 ccm derselben giebt man 1 Tropfen conc. Chlorammoniumlösung. — Das elektrolytische Aequivalent des Kupfers wurde = 0.00032939 — 0.00032948 gefunden.

Schertel

Halogendoppelsalze des Arsens mit Cäsium und Rubidium und einige Verbindungen des Arsentrioxydes mit den Haloïden des Cäsiums, Rubidiums und Kaliums, von H. L. Wheeler (*Americ. Journ. of science* (3) 46, 88—89). Folgende neue Verbindungen werden beschrieben:

$3CsCl.2AsCl_3$	$3CsBr.2AsBr_3$	$3CsJ.2AsJ_3$
$3RbCl.2AsCl_3$	$3RbBr.2AsBr_3$	$3RbJ.2AsJ_3$
$CsCl.As_2O_3$	$CsBr.As_2O_3$	$CsJ.As_2O_3$
$RbCl.As_2O_3$	$RbBr.As_2O_3$	$RbJ.As_2O_3$ und $KJ.As_2O_3$.

Die Darstellung der Halogendoppelsalze gelingt nur aus stark sauren Lösungen. Die Chlor- und Bromverbindungen sind gelb, die Doppeljodide tief roth, in grösseren Krystallen scheinbar schwarz. Die Verbindungen des Arsentrioxydes mit den Haloïden der Alkalien werden durch Krystallisation der Halogendoppelsalze aus verdünnten Säuren erhalten. — Die Krystallformen der deutlich krystallisirten Verbindungen werden beschrieben. Schertel.

Ueber die Doppelhaloïdsalze des Antimons mit Rubidium, von H. L. Wheeler (*Americ. Journ. of science* (3) 46, 269—279). Folgende Verbindungen sind dargestellt worden: $RbCl.2SbCl_3.H_2O$; $RbCl.SbCl_3$; $3RbCl.2SbCl_3$; $23RbCl.10SbCl_3$ (?). $3RbBr.2SbBr_3$; $23RbBr.10SbBr_3$ (?); $3RbJ.2SbJ_3$. — Das erste Doppelchlorid $RbCl.2SbCl_3$ gehört einem neuen Typus an, welcher von Remsen und Saunders (*diese Berichte* 25, Ref. 568) nicht beobachtet worden ist. Es krystallisirt aus salzsauren Lösungen, welche 6 bis 8 Mol. $SbCl_3$ auf 1 Mol. $RbCl$ enthalten, in farblosen, langgestreckten, monoklinen Tafeln, welche ausserhalb der Mutterlauge bald ihren Glanz verlieren, undurchsichtig werden und sich zersetzen. Das Chlorid $RbCl.SbCl_3$ wurde bereits von Remsen und Saunders beschrieben. $3RbCl.2SbCl_3$ entspricht dem Arsentrichloriddoppelsalze, ist gelb wie dieses, von gleicher Krystallform und wahrscheinlich identisch mit der von Remsen und Saunders beschriebenen Verbindung $5RbCl.3SbCl_3$. Die Verbindung $23RbCl.10SbCl_3$ ist zuerst ebenfalls von Remsen und Saunders erhalten worden, doch dürfte ihre Formel noch nicht feststehend sein, weil die Verhältnisse 16:7, 9:4, 7:3 den analytischen Ergebnissen nicht minder gut entsprechen. Die beiden Bromdoppelsalze wurden in glänzend gelben, sechsseitigen Tafeln erhalten. Das Jodid $3RbJ.2SbJ_3$ entsteht, wenn eine Lösung von Rubidiumjodid in Jodwasserstoffsäure heiss mit Antimonjodid gesättigt wird; es bildet tiefrothe, zangenartige Krystalle. — Genaue Beschreibung der Krystallformen wird im Originale gegeben. Schertel.

Gemischte Halogendoppelsalze von Blei und Kalium (Ergänzende Mittheilung), von Ch. H. Herty (*Americ. Chem. Journ.* 15,

357—359). Aus Mischungen von Bromkalium mit Bleibromid und Bleijodid wurde auch das von Wells (*diese Berichte* 26, Ref. 226) entdeckte Salz $K_2PbBr_4H_2O$ erhalten. Enthält das auskrystallisirte Salz jedoch mehr als Spuren von Jod, so gehört es stets dem Typus $KPbBr_3 . H_2O$ an. (Vergl. auch *diese Berichte* 26, Ref. 530). Schertel.

Ueber die Doppelchloride von Blei und Ammonium, von W. W. Randall (*Americ. Chem. Journ.* 15, 494—504). Diese Untersuchung führte, wie die von H. Wells und W. R. Johnston (*diese Berichte* 26, Ref. 525) zu dem Schlusse, dass die von André beschriebenen Salze nicht bestehen. Die einzigen Salze, welche der Verf. als homogen erkannte, sind: $(PbCl_2)_2 . NH_4Cl$ und $PbCl_2 . 2NH_4Cl$. Schertel.

Katalytische Wirkungen des Wassers, von R. E. Hughes (*Philosoph. Mag.* (5) 35, 531—534). Völlig getrocknetes Chlorsilber, in einem theilweise ausgepumpten Exsiccator mehrere Stunden der Sonne ausgesetzt, färbte sich nicht dunkler; nach Einführung einer Spur Feuchtigkeit trat rasche Färbung ein. Getrocknetes Chlorwasserstoffgas hatte bei gewöhnlicher Temperatur, wie bei 100° in 2stündiger Berührung nur schwache Wirkung auf trocknes Silbernitrat (1.7—1 pCt. der theoretischen). Getrocknetes Manganhyperoxyd wird von trockenem Chlorwasserstoff teilweise angegriffen. Lösungen von Metallsalzen in absolutem Aether oder Alkohol werden von trocknem Chlorwasserstoff oder Schwefelwasserstoff kaum verändert. Chlorwasserstoff und Ammoniak in völlig trocknem Zustande vereinigen sich nicht (vergl. auch *diese Berichte* 25, Ref. 459). Schertel.

Ueber einen bemerkenswerthen Fall von ungewöhnlichem Anwachsen des Brechungsvermögens von phenylirten Basen, von F. Zecchini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem., 491—494 und *Gazz. Chim.* 23, 2, 42—46). Wenn man das Brechungsvermögen des Anilins mit demjenigen des Diphenylamins und Triphenylamins vergleicht, so zeigt sich, dass der Zuwachs des Brechungsvermögens bei Eintritt einer Phenylgruppe stets grösser ist, als er sein müsste, wenn die Phenylgruppe in jenen Basen das gleiche Brechungsvermögen besässe, wie im Benzol. Die Unterschiede sind gerade so gross, dass dadurch, wenn man das sonst bekannte, constante Brechungsvermögen der Phenylgruppe in Rechnung zieht, die Atombrechung des Stickstoffs sowohl nach der n-Formel, wie nach der n^2-Formel im Diphenylamin etwa doppelt, im Triphenylamin etwa dreimal so gross erscheint als im Anilin. Vermuthlich nehmen an der Aenderung des Brechungsvermögens der genannten Basen sowohl die Phenylgruppe, wie auch der Stickstoff Theil. Bei den Aethyl- und Propylaminen ist ein ähnliches Verhalten nicht zu bemerken; dagegen zeigte sich, wenn man aus dem Brechungsvermögen

des Anilins sowie des Mono- und des Dimethylanilins die Atombrechung des Stickstoffs berechnet, dass dieselbe von jenem zu diesem recht erheblich ansteigt, wenngleich nicht in dem Maasse, wie bei den phenylirten Basen. Für das Methyldiphenylamin fand schon Brühl ein sehr starkes Brechungsvermögen (*diese Berichte* 19, 2746).

Foerster.

Ueber eine der Gasgleichung entsprechende Gleichung für die Metalle, von E. Boggio-Lera (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem., 559—563). Aus einem Satze von Clausius leitet Verf. die Gleichung $\frac{MKTE}{V} = N^2\psi = H$ ab; in dieser bedeutet M die Masse, V das Volumen des Körpers, K ist seine absolute specifische Wärme, T die absolute Temperatur, E das mechanische Wärmeäquivalent, N bedeutet die Zahl der Molekeln in der Volumeneinheit und ψ die mittlere, auf eine Molekel von den anderen ausgeübte Kraft; H ist eine Constante und ist, da die linke Seite der Gleichung die auf die Einheit des Volumens bezogene, moleculare kinetische Energie bedeutet, für die Metalle mit deren Zerreissungscoëfficienten zu vergleichen. Derselbe ist für eine Anzahl von Metallen von Wertheim bestimmt worden; er ergab sich etwa = H für Au, Ag, Cu, Pt und Pd unter der Voraussetzung, dass deren Moleculargrösse gleich derjenigen des Wasserstoffes sei, während beim Zink ein entsprechendes Resultat auf Grund der Voraussetzung gewonnen wurde, dass dieses Metall aus einatomigen Molekeln besteht. Wie man sieht, hat obige Gleichung viele Aehnlichkeit mit der Gasgleichung; zusammen mit einer von Moutier (*Compt. rend.* 70, 1315) aufgestellten Gleichung führt sie zu dem weiteren Ergebniss, dass der lineare Ausdehnungscoëfficient der festen Metalle gleich ist $^4/_3$ des Productes aus dem reciproken Werth der absoluten Temperatur und der grössten Verlängerung, welche Prismen der Metalle von der Einheit der Länge und des Querschnittes durch Zug erleiden können. Diese Folgerung bewahrheitete sich an den Messungen von Wertheim für Au, Ag, Cu, Pt und Pd mit befriedigender Annäherung.

Foerster.

Ueber das Molecularvolumen einiger Borverbindungen, von A. Ghira (*Gazz. Chim.* 23, 2, 8—11). Ein Referat über diese Arbeit aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* siehe *diese Berichte* 26, Ref. 573.

Foerster.

Beitrag zur Kenntniss der Constitution anorganischer Verbindungen, von A. Werner und A. Miolati (*Gazz. Chim.* 23, 2, 140—165). Nach der Theorie von Werner (*diese Berichte* 26, Ref. 351) können die unmittelbar an ein Metallatom gebundenen negativen Reste nicht als Ionen auftreten; es enthält darnach das Luteokobaltbromid ebenso wie das Roseokobaltbromid und das Tetraminroseo-

kobaltbromid 3, das Purpureokobaltbromid und das Xanthokobaltbromid 2 und z. B. das Praseokobaltbromid nur 1 Atom Brom in einer solchen Form, dass es in der Lösung als Ion auftreten kann. Dies hat mit Hülfe des elektrischen Leitvermögens dieser Salze nun auch bewiesen werden können, indem sich dasselbe für die erstgenannten drei Salze als am grössten und nahezu gleich erwies, und für Purpureo- und Xanthokobaltbromid war es erheblich kleiner; nur für Praseokobaltchlorid wurde ein mit der Zeit sehr veränderlicher Werth erhalten, welcher bald dem für ein dreiioniges Salz gefundenen gleichkam. Dies rührt daher, dass dieses Salz in wässriger Lösung schnell in Tetraminroseokobaltbromid übergeht, indem das Brom im positiven Radical durch $2H_2O$ ersetzt und dadurch, gerade wie es die Theorie verlangt, in den Ionenzustand übergeführt wird. Beständiger in wässriger Lösung ist das Carbonatotetramminkobaltbromid, und dieses zeigt in der That das Leitvermögen, wie es für Salze mit einem negativen Ion hier zu erwarten war. Geht man nun zu Verbindungen über, welche, wie das Erdmann'sche Hexaminkobaltnitrit, überhaupt alle negativen Radicale unmittelbar an das Metallatom gebunden enthalten, so findet sich bei diesen in der That auch nur eine sehr geringe Leitfähigkeit. Das gleiche ist der Fall für Lösungen des Platosemidiamminchlorids, des Platosamminchlorids, des Platindiammin- und des Platinsemidiamminchlorids, welche alle ein nur sehr geringes, mit der Zeit ein wenig anwachsendes Leitvermögen besitzen, während dasselbe für die Verbindung $Pt(NH_3)_4Cl_2$, so wie es die Theorie verlangt, dem des Purpureokobaltchlorids entspricht. Aehnlich wie in diesen Fällen liessen sich die Folgerungen aus der Theorie Werner's über die Constitution vieler Doppelsalze an einer Reihe von Verbindungen bestätigen. So leitet eine Lösung von $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ etwa doppelt so gut, wie diejenige von $[Cl_2Pt(NH_3)_4]Cl_2$, welche Verbindung ebenso leitet, wie K_2PtCl_4 und K_2PtCl_6. Foerster.

Ueber einige Eigenschaften der Bleioxyde, von A. Bonnet (*Compt. rend.* 117, 518—519). Wird Baumwolle mit einem Alkaliplumbat gebeizt und dann gewaschen, so schlägt sich auf der Faser braunes Bleisuperoxyd nieder, welches in Folge seiner oxydirenden Wirkung den Stoff mehr oder minder angreift. Benutzt man dagegen eine entsprechende Bleioxydverbindung (Plumbit), so schlägt sich ein weisses Oxyd nieder, welches die Faser nicht angreift; eine so gebeizte Baumwolle giebt mit Sumach, Campeche, Gelbholz u. s. w. gefärbte Lacke und fixirt die meisten Metalle aus geeigneten Bädern. Gabriel.

Die elektrische Erregung des Benzins und die Verhütung dadurch entstehender Brände, von C. F. Göhring (*Chem.-Ztg.* 1893, 1634). Verf. hat ein sehr einfaches Mittel gefunden, die Entstehung von elektrischer Spannung bei wiederholtem Eintauchen von

trockner Wolle oder Seide in trocknes Benzin zu vermeiden. Dasselbe besteht in einer Zumischung von ca. 0.2 pCt. einer in Benzin löslichen Seife. Das Verfahren hat sich so bewährt, dass dasselbe z. B. in den Spindler'schen Wäschereien schon in den Grossbetrieb eingeführt ist. Will.

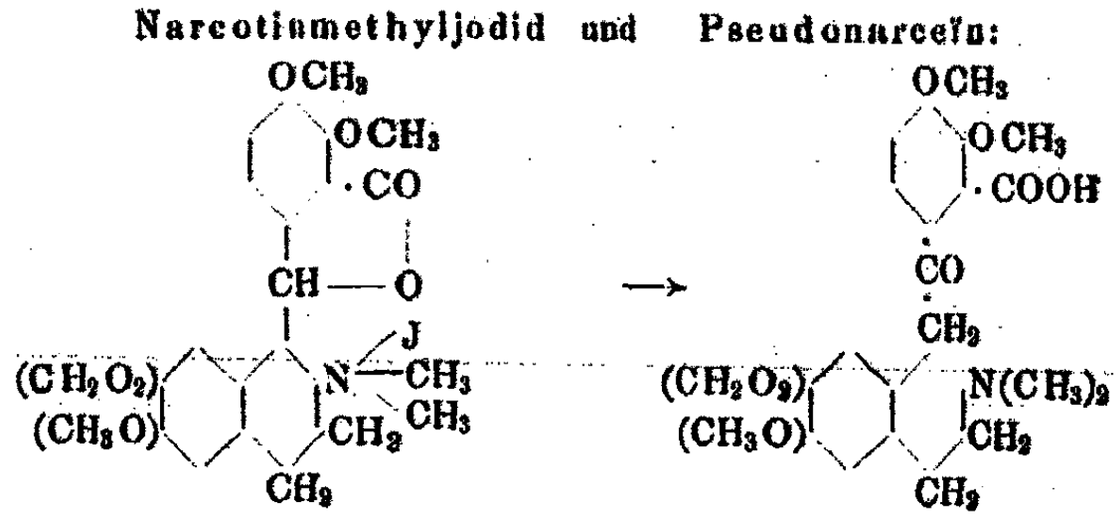
Organische Chemie.

Untersuchungen über die in der Wurzel von Corydalis cava (Schwgg.) enthaltenen Alkaloïde, von M. Freund und W. Josephi (*Lieb. Ann.* 277, 1—19). Zur Ergänzung der vorläufigen Mittheilung in *diesen Berichten* 25, 2411 sei aus der vorliegenden, ausführlichen Abhandlung Folgendes nachgetragen. Corydalin, $C_{22}H_{27}NO_4$, zeigt in Chloroform $[\alpha]_D = +300.1^0$, liefert die Salze $RHCl + 2H_2O$ (Säulen vom Schmp. 206—207°), RHJ (gelbliche Tafeln, bei 220° sich zersetzend) und giebt ein Jodmethylat, welches nach Ueberführung in die entsprechende Chlorverbindung durch Kali das Methylcorydalin, $C_{23}H_{29}NO_4$, liefert. Dieses bildet Säulen vom Schmp. 112° und giebt ein Jodmethylat, $C_{24}H_{32}NO_4J$ (Schmp. 195—196°) sowie ein Chlorhydrat ($+ 6H_2O$). — Bulbocapnin, $C_{19}H_{19}NO_4$ (nicht $C_{34}H_{36}N_2O_7$ l. c.), zeigt in Chloroform $[\alpha]_D = +237.1^0$, liefert die Salze RHCl (bei ca. 270° zerfallend), $R_2H_2PtCl_6$ (zwischen 200—230° zerfallend), RHBr (zerf. bei 250—270°), RHJ (zerf. bei 230—270°), $RH_2SO_4 + 2H_2O$, $RHNO_3$ (zerf. bei 230 bis 250°), $R.CH_3.J$ (Schmp. 257°), enthält 1 Methoxyl und krystallisirt rhombisch-hemiëdrisch. — Corycavin, $C_{23}H_{23}NO_5$; Salze: RHCl $+ H_2O$ (Schmp. 219°), $R_2H_2PtCl_6 + 5H_2O$ (zerf. bei 214°), RHJ $+ H_2O$ (zerf. bei 236°), $RCH_3J + 1^1/_2H_2O$ (zerf. bei 218°). — Aus Schuchard'schem Corydalin pur. wurde neben Corydalin eine zweite Base Corybulbin in filzigen Krystallen gewonnen, welche bei 200° zu sintern begannen, sich bei 207—208° zersetzten und bei der Analyse ergaben: C = 70.07—70.14, H = 7.2, N = 4.5. Gabriel.

Untersuchungen über das Narceïn, von M. Freund (I. Abh.), mitbearbeitet von G. B. Frankforter (*Lieb. Ann.* 277, 20—58). Verf. zeigen, dass das Narceïn nicht nach der Formel $C_{23}H_{29}NO_9 + 2H_2O$ (Anderson), sondern $C_{23}H_{27}NO_8 + 3H_2O$ zusammengesetzt ist, und dass es identisch ist mit dem Pseudonarceïn, welches Roser aus Narcotinjodmethylat durch Erhitzen mit Kali hergestellt hat: schon Roser hatte beide Körper für identisch gehalten, war aber von dieser Ansicht zurückgekommen, weil sein Product sich

physiologisch unwirksam erwiesen und nach dem Trocknen bei 100° die Formel $C_{23}H_{27}NO_8$ ergeben hatte. Nach neueren Untersuchungen wirkt aber reines Narceïn ebenfalls nicht toxisch. — Unter Zugrundelegung der von Roser ermittelten Constitution des Narcotins (siehe *diese Berichte* 28, Ref. 18f.) und nach den Erfahrungen beim Studium des Methylhydrasteïns (Freund, *diese Berichte* 25, Ref. 903) ergiebt sich folgende Beziehung zwischen

Narcotinmethyljodid und Pseudonarceïn:



Mit der angenommenen Constitutionsformel des Pseudonarceïns (Narceïns) erklärt sich eine ganze Reihe älterer Beobachtungen; Verf. zeigen ferner die Anwesenheit dreier Methoxyle und weisen die Ketongruppe im Molekül des Narceïns nach durch Bereitung des Hydrazons und Oxims (s. unten). Der von Claus und Ritzefeld (*diese Berichte* 18, 1571) beobachtete Uebergang der Narceïnbalogenalkyle in Alkylnarceïne:

$$C_{23}H_{29}NO_8RJ + KOH = KJ + H_2O + C_{23}H_{28}RNO_9,$$

musste dagegen Zweifel an der Richtigkeit der neuen Formel erwecken: die Verfasser fanden aber, als sie die Versuche zum Theil wiederholten, dass die fragliche Reaction nach der Gleichung:

$$C_{23}H_{27}NO_8.CH_3J^{1)} + 2KOH = KJ + 2H_2O + N(CH_3)_3 + C_{21}H_{19}KO_8.$$

(narceonsaures Kalium) verläuft; die Narceonsäure (Schmp. 208 bis 209°) enthält statt der Seitenkette $-CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$ des Narceïns den Rest $-CH:CH_2$. — Aus dem experimentellen Theil der Abhandlung seien folgende Einzelheiten angeführt: Narceïn, $C_{23}H_{27}NO_8$, schmilzt wasserfrei bei 140—145°, krystallwasserhaltig bei 163—165° resp. 170°, giebt Salze mit Basen: $RK + C_2H_6O$, Schmp. 90°; $RNa + C_2H_6O$, Schmp. 159—160°; R_2Ba, Schmp. 182°; RAg; R_2Pb, Schmp. ca. 157°; R_2Cu $[R = C_{23}H_{26}NO_8]_4$. Lässt man

[1]) Verf. erhielten ein amorphes Jodalkyladditionsproduct, während Claus und Ritzefeld (l. c.) ein krystallisirtes Narceïnjodmethylat vom Schmelzpunkt 173° beschreiben. Ebensowenig gelang den Verfassern die Darstellung des krystallisirten Narceïnbenzylchlorids von Cl. und R.

ein Jodalkyl JX auf Narceïnnatrium bei Gegenwart eines Alkohols Y.OH einwirken, so entsteht eine Verbindung RY.JX: auf diesem Wege wurden dargestellt: $RC_2H_5.JCH_3$, Schmp. 203°; $RCH_3.JCH_3$, Schmp. 193—194°; $RC_2H_5.JC_2H_5$, Schmp. 131—132°; $RCH_3.JC_2H_5$, Schmp. 203°; $RC_2H_5.JC_3H_5$, Schmp. 154—155°. Salze des Narceïns mit Säuren ($Nr = C_{23}H_{27}NO_8$): $NrHCl$[1]) + $5^1/_2 H_2O$ resp. + $3 H_2O$ resp. + CH_3OH (Schmp. 190—192°) resp. + C_2H_5OH (Schmp. 159—160°); $Nr_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$ (Schmp. 190—191°); $NrHNO_3 + H_2O$ (zerf. bei 97°); NrH_2SO_4 (krystallwasserfrei durch Verweilen im Vacuum). Narceïnester und ihre Salze ($R = C_{23}H_{26}NO_8$): $RCH_3.HCl$ entsteht aus dem oben erwähnten $NrHCl + CH_4O$ durch mehrstündige Digestion mit holzgeistiger Salzsäure, schmilzt bei 149° [151—152°[2])], giebt ein Salz $(RCH_3)_2H_2PtCl_6$ vom Schmp. 205—206° und wird durch KBr resp. KJ verwandelt in $RCH_3.HBr$, Schmp. 148° [152—153°[2])] resp. $RCH_3.HJ$, Schmp. 139° [141—143°[2])]. Analog bilden sich: $RC_2H_5.HCl$, Schmp. 206—207°, $(RC_2H_5)_2H_2PtCl_6$, Schmp. 194 bis 195°, $RC_2H_5.HBr$, Schmp. 215—216° und $RC_2H_5.HJ$, Schmp. 212°. — Narceïnoximanhydrid, $C_{23}H_{26}N_2O_7$, schmilzt bei 171—172° [172—173°[2])] und wird durch Kalilauge in das Oxim, $C_{23}H_{28}N_2O_8 + H_2O$ verwandelt, welches bei 160° sintert, bei 167° sich zersetzt. — Narceïnphenylhydrazonanhydrid-chlorhydrat, $C_{29}H_{31}N_3O_6.HCl$, schmilzt bei 180—182° [185—186°[2])] und verwandelt sich durch Erhitzen in ein isomeres Salz vom Schmp. 220° [222°[2])].

Gabriel.

Ueber die Aether des Chinonoxims (*p*-Nitrosophenols), von J. L. Bridge (*Lieb. Ann.* 277, 79—104). Verf. zeigt, dass Nitrosophenol mit Chinonoxim, $O:C_6H_4:N.OH$, identisch und nicht etwa tautomer ($OH.C_6H_4.NO$) ist. Aus Natrium- wie auch aus Silbernitrosophenol und Jodalkylen resp. Säurechloriden erhält man nämlich Aether von der Constitution $O:C_6H_4.NOR$; so wurden dargestellt: 1) Methylchinonoxim, $O:C_6H_4:NOCH_3$, aus Ligroin in gelben Nadeln vom Schmp. 83°, welche mit Wasserdampf flüchtig sind und ein Dichlorid, $C_7H_7NO_2Cl_2$ (Schmp. 93°) resp. ein Dibromid, $C_7H_7NO_2Br_2$ (Schmp. 123°) geben; aus dem Dichlorid erhält man durch Kochen mit verdünntem Alkohol 2 isomere Methylchlorchinonoxime, $O:C_6H_3Cl:NOCH_3$ (Schmp. 123 resp. 97°), welche sich auch aus Chlorchinon und *α*-Methylhydroxylamin bereiten lassen. 2) Aethylchinonoxim, $O:C_6H_4:NOC_2H_5$, gelbe Tafeln vom Schmp. 30°, mit Dampf flüchtig. 3) Acetylchinonoxim, $O:C_6H_4:NO.C_2H_3O$, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 107°, lässt

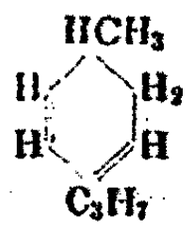
[1]) Bei 120° entwässert schmilzt es bei 188—192°.

[2]) Aus Pseudonarceïn bereitet.

sich auch aus *p*-Nitrosophenol und Essigsäureanhydrid bei 100° bereiten. 4) Carbäthoxychinonoxim, $O:C_6H_4:NO.CO_2C_2H_5$, gelbe Tafeln vom Schmp. 110° (Walker, *diese Berichte* 17, 400). 5) Benzylchinonoxim, $O:C_6H_4:NOC_7H_7$, gelbe Tafeln vom Schmp. 63.5°, entsteht auch aus Chinon und α-Benzylhydroxylamin und liefert ein Dichlorid (Schmp. 64°) und ein Dibromid (Schmp. 68°). 6) Benzoylchinonoxim, $O:C_6H_4:N.OC_7H_5O$, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 172—174° (Walker, l. c.), giebt ein Dichlorid (Schmp. 165°), welches durch kochenden, verdünnten Alkohol 2 isomere Benzoylchlorchinonoxime, $C_{13}H_8ClNO_3$ (Schmp. 197° und 162°) ergiebt; letztere beiden entstehen auch aus Kehrmann's Chlorchinonoxim vom Schmp. 142°, sodass dieses nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von *m*- und *o*-Chlorchinonoxim ist. Aus Benzoylchinonoximdibromid, $C_{13}H_9Br_2NO_3$ (Schmp. 145—146°), erhält man durch Alkohol zwei Benzoylbromchinonoxime (Schmp. 171 resp. 158°). Aus Chinonoxim in Alkohol wird durch Brom u. A. ein Dibromchinonoxim vom Schmp. 170° (unter Zerf.) erhalten, dessen Benzoylderivat bei 191° schmilzt. — Aus Natrium-*p*-nitrosodiphenylamin und Benzoylchlorid resp. Chlorkohlensäureester wurden Benzoyl- resp. Carbäthoxy-*p*-nitrosodiphenylamin in hellbraunen Nadeln vom Schmp. 156° resp. in rothbraunen Tafeln vom Schmp. 89° erhalten. Gabriel.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele, 26. Abhdlg.,[1]) von O. Wallach (*Lieb. Ann.* 277, 105—154). Um in denjenigen Terpenen und Terpenderivaten, welche sich von Hydro-*p*-cymolen herleiten, die Stellung des Sauerstoffs resp. anderer Bestandtheile oder der Aethylenbindungen bequem bezeichnen zu können,

nummerirt Verf. die Kohlenstoffatome des Ringes, wie folgt;



demnach ist z. B. = Δ(3,5)-Dihydrocymol. Ausserdem werden der Kürze halber α-Ketoderivate der Hydrocymole diejenigen, welche das Carbonyl dem Methyl benachbart (d. h. bei 2 = 3), und β-Ketoderivate diejenigen, welche es dem Propyl benachbart (d. h. bei 3 = 5) enthalten, genannt.

[1]) 25. Abhdlg.: s. diesen Band S. 723.

I. Keto-dihydro-*p*-cymole (Carvone), $C_{10}H_{14}O$; in dieser Reihe sind je 3 α- und β-Ketone denkbar, welche sich durch die Lage der Doppelbindungen unterscheiden. In der α-Reihe ist nur das α-Keto-Δ 3,5-dihydrocymol (d. i. Carvon, früher Carvol genannt) bekannt. II. Keto-tetrahydro-*p*-cymole (Dihydrocarvone): es sind je 4 α- und β-Verbindungen denkbar; die ersten Repräsentanten hat Verf. kürzlich (*diese Berichte* 26, Ref. 488) beschrieben; über ein neues Isomeres siehe weiter unten. III. Keto-hexahydrocymole: die α-Ketoverbindung hat Baeyer (*diese Berichte* 26, 823) gewonnen, die β-Verbindung ist das Menthon; als Amido(3)hexahydrocymole sind die Menthylamine aufzufassen; über das erste Amido(2)hexahydrocymol s. unten.

Bei der Oxydation des Terpineols, $C_{10}H_{18}O$, welches nach den Ausführungen des Verfassers wahrscheinlich als Δ_1-Oxy(4)tetrahydrocymol aufzufassen ist, entsteht Trioxy-(1,2,4)-hexahydrocymol, $C_{10}H_{20}O_3$ (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 530 f.); diese Verbindung liefert beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Cymol, $C_{10}H_{14}$, und eine bei 231—233° siedende Verbindung $C_{10}H_{16}O$; letztere ist wahrscheinlich ein Δ 1,4-Oxy(2)dihydrocymol (Carveol), welches sich wie ein Dihydrocarvon verhält (s. weiter unten). Bei dem Versuche, aus Terpineolbromid, $C_{10}H_{17}Br_2OH$, durch Silberoxyd (Bleioxydhydrat, Natriumalkoholat) das oben erwähnte Trioxyhexahydrocymol zu bereiten, wurde statt des letzteren Pinolhydrat, $C_{10}H_{18}O_2$, und Pinol $C_{10}H_{16}O$, erhalten; ein Zusammenhang dieser beiden Verbindungen mit dem Trioxyhexahydrocymol ergab sich aber aus folgender Beobachtung: die aus letzterem mittels Chromsäure erhältliche Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$ (Schmp. 62—63°; *diese Berichte* 26, Ref. 531) wird mit Chamäleon oxydirt zu Terpenylsäure, welche andererseits reichlich aus Pinolhydrat und Pinolglycol gewonnen werden kann (*diese Berichte* 24, Ref. 13). Wie die oben angenommene Stellung der Aethylenbindung im Terpineol voraussetzen lässt, verbindet es sich mit Nitrosylchlorid zu Terpineolnitrosochlorid, $C_{10}H_{18}O.NOCl$, einem krystallinisch erstarrenden Oele, aus welchem sich ein Piperidid, $C_{10}H_{17}(OH)NO.NC_5H_{10}$ (Schmp. 159 bis 160°) und ein Anilid, $C_{10}H_{17}(OH)NO.NHC_6H_5$, (Schmp. 155 bis 156°) bereiten lässt. — Das oben erwähnte Dihydrocarvon (oder Carveol?) $C_{10}H_{16}O$, vom Sdp. 231—233°, zeigt d = 0.929 bei 20°, n_D = 1.48197 (d. h. M = 46.64, ber. f. $C_{10}H_{15}OH_2$ = 46.76), wird durch Behandlung mit Chromsäure nicht wesentlich verändert, liefert mit Hydroxylamin ein Oxim, $C_{10}H_{17}NO$, vom Schmp. 91—92°, vereinigt sich nicht mit Natriumbisulfit und wird in alkoholischer Lösung durch Natrium reducirt zu Oxy(2)-hexahydro-*p*-cymol (Tetrahydrocarveol), $C_{10}H_{19}OH$, vom Sdp. 218—220°, $d_{22°}$ = 0.904 und n_D = 1.4636. Letzteres wird durch Kaliumbisulfat

bei 200° in $C_{10}H_{18}$ vom Sdp. 175—176° verwandelt und durch Chromsäure (in Eisessig) zu α-Ketohexahydro-p-cymol (Tetrahydrocarvon), $C_{10}H_{18}O$, vom Sdp. 221° oxydirt, welches nach Wiederabscheidung aus seinem Oxim, $C_{10}H_{19}NO$ (Schmp. 105°), die Constanten $d_{20°} = 0.904$ und $n_D = 1.45539$ zeigt, und dessen Geruch mehr an Carvon als an Menthon erinnert; das Oxim geht, wenn man es in Chloroform mit Pentachlorphosphor behandelt und dann mit Wasser schüttelt, in α-Iso-oxim, $C_{10}H_{18}NOH$, vom Schmp 51—52° über, und dies verwandelt sich bei 100—110° in β-Iso-oxim vom Schmp. 104°; die beiden letzteren Oxime sind gegen verdünnte, heisse Schwefelsäure beständig, während das ursprüngliche Oxim unter diesen Umständen das Keton regenerirt. (Vergl. auch die folg. Abhdlg.)

i-Amido(2)-hexahydrocymol, $C_{10}H_{19}NH_2$, wird aus dem Oxim vom Schmp. 105° durch Reduction gewonnen, siedet bei 211 bis 212° und liefert ein Chlorhydrat (Schmp. 221—222°), ein Chloroplatinat, eine Formyl- und Acetylverbindung (Schmp. 61—62° resp. 124—125°), einen Phenylsulfoharnstoff, $C_{17}H_{26}N_2S$ (Schmp. 117°), und einen Harnstoff, $C_{11}H_{22}N_2O$ (Schmp. 193—194°). — Ein Alkohol, $C_{10}H_{16}O$, aus Pinylamin(nitrat) und Natriumnitrit, zeigte den Sdp. 215—218°, $d = 0.978$ und $n_D = 1.49787$ bei 22° und gab bei der Oxydation mit Chromsäure ein Oel, aus welchem ein Oxim, $C_{10}H_{14}NOH$, vom Schmp. 98° (isomer mit Carvoxim) zu erhalten war; *demnach ist der neue Alkohol secundär und folglich kann die* Amidogruppe im Pinylamin nicht tertiär (s. *diese Berichte* 24, 1548) gebunden sein. — Wenn Terpineol und Dihydrocarveol nur durch die Stellung der Hydroxyle sich unterscheiden (*diese Berichte* 26, Ref. 489), so sollte aus letzterem durch Oxydation ein isomeres Trioxyhexahydrocymol entstehen; Verf. erhielt nun, als er das nicht krystallisirte Oxydationsproduct (l. c.) ebenso wie die Trioxyverbindung (s. o) mit verdünnter Schwefelsäure behandelte, kein Cymol, sondern lediglich eine ungesättigte Verbindung $C_{10}H_{16}O$, welche vermuthlich ein Oxyd ist und den Sdp. 196—199°, $d_{20°} = 0.962$ und $n_D = 1.484$ (M = 45.2 gef. und ber. f. $C_{10}H_{16}O$) zeigt. Gabriel.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele, von O. Wallach; 27. Abhdlg. (*Lieb. Ann.* 277, 154—161). Ueber das Verhalten cyclischer Ketone: Campheroxim und Fenchonoxim werden bekanntlich durch verdünnte Säuren in Nitrile verwandelt (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 633), während die anderen Oxime cyclischer Ketone bei gleicher Behandlung Ketone regeneriren; es war zu untersuchen, ob diese anderen cyclischen Ketonoxime nicht mittels energisch Wasser entziehender Mittel ebenfalls in Nitrile übergehen; dies ist nach vorliegender Untersuchung[1]) in der That der Fall.

[1]) Vergl. auch die vorangehende Abhdlg. (Isooxime.)

Iso-*l*-Menthonoxim wird aus *l*-Menthonoxim (in Chloroform) durch Behandlung mit Pentachlorphosphor und Schütteln des Productes mit Wasser in Nadeln vom Schmp. 250—251° erhalten, zeigt $[\alpha]_D = -52.25°$ in Alkohol und giebt das Salz $C_{10}H_{18}NOH.HCl$ vom Schmp. 91—93°; dagegen wird das Menthonoxim durch Phosphorsäureanhydrid bei 70° in ein Nitril, $C_9H_{17}CN$ (Sdp. 220 bis 222°, $d_{21°} = 0.8655$, $n_D = 1.45609$) verwandelt.

Thujonoxim (Schmp. 54—55°) wird auf analogen Wegen in ein Isomeres (Schmp. 90°) resp. in ein Nitril übergeführt.

Pulegonoxim, $C_{10}H_{17}NO$, ist fest (Schmp. 118—119°) und regenerirt mit verdünnter Schwefelsäure Pulegon (vergl. dagegen Barbier, *diese Berichte* 25, 110). Gabriel.

Ueber die 1,3-Diketone, von J. U. Nef (*Lieb. Ann.* 277, 59 bis 78). Verf. zeigt, dass ähnlich den β-Ketonsäureestern (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 720) auch die sog. 1.3-Diketone, $RCOCH_2COR$, hydroxylhaltig sind, d. h. der Formel $RCH_2.C(OH):CH.R$ entsprechen, und dass in ihren Salzen das Metall an Sauerstoff gebunden ist.

I. Ueber das Benzoylaceton (α-Benzoyl-β-oxypropylen). Das in Aether suspendirte Natriumsalz des genannten Ketons verwandelt sich durch 12stündiges Stehenlassen mit Acetylchlorid in 3 Körper: Benzoylaceton und 2 isomere Acetylderivate desselben, welche man dadurch trennt, dass man mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, die ätherische Lösung mehrmals mit verdünnter Natronlauge behandelt, die alkalische Lösung nochmal mit Aether behandelt, dann möglichst schnell ansäuert und nun mit Aether auszieht. Letzteres Aetherextract wird durch Schütteln mit Natriumbicarbonat von Essigsäure befreit und enthält dann nur noch Benzoylaceton und α-Acetylbenzoyl-β-oxypropylen, $CH_3.C(OH):C(C_6H_5CO)COCH_3$, die durch Sodalösung von einander getrennt werden können, in welcher sich letzteres, als die stärkere Säure, vorzugsweise auflöst; der neue Körper bildet Tafeln vom Schmp. 35°, siedet bei 167° [22 mm], löst sich nicht in Wasser, dagegen in Sodalösung mit gelber Farbe, färbt sich in Alkohol mit Eisenchlorid blutroth und liefert ein grünblaues Kupfersalz vom Schmp. 228° (u. Zerf.). α-Benzoyl-β-acetoxypropylen, $CH_3.C(OCOCH_3):CH.COC_6H_5$, das Hauptproduct der Reaction, ist neutral und in der mit Natronlauge behandelten Aetherlösung enthalten; es siedet unter partiellem Zerfall bei 170° [22 mm], wird durch alkoholisches Natriumäthylat oder kochendes Wasser in Essigester (-säure) und Benzoylaceton gespalten, und lässt sich auch aus Benzoylaceton und Essigsäureanhydrid bei 170° bereiten. — Aus Natriumbenzoylaceton und Benzoylchlorid erhält man auf analogem Wege neben Benzoylaceton sodalösliches α-Di-

benzoyl-β-oxypropylen, $(C_6H_5CO)_2C:C(OH)CH_3$, vom Schmp. 115° und α-Benzoyl-β-benzoyloxypropylen, $C_6H_5CO.CH:C(OCOC_6H_5)CH_3$, ein neutrales Oel.

II. Ueber Acetylaceton (= α-Acetyl-β-oxypropylen). Das in Aether suspendirte Natriumacetylaceton giebt mit Benzoylchlorid 4 Producte, nämlich 2 saure Producte: Acetylaceton und α-Benzoylacetyl-β-oxypropylen, $C_6H_5CO.C(COCH_3):C(OH)CH_3$ (Tafeln vom Schmp. 35° und Sdp. 167° bei 22 mm), und 2 neutrale Producte: α-Benzoylacetyl-β-benzoyloxypropylen (Benzoylacetylisoacetylmethan), $C_6H_5CO.C(COCH_3):C(CH_3).OCOC_6H_5$, in Nadeln vom Schmp. 103° und ein Oel (wahrscheinlich Benzoat des Acetylacetons, $CH_3COCH:C(CH_3)OCOC_6H_5$). — Aus Natriumacetylaceton und Acetylchlorid erhält man auf analogem Wege neben Acetylaceton ein saures Product, α-Diacetyl-β-oxypropylen (Diacetylisoacetylmethan), $(CH_3CO)_2C:C(OH)CH_3$, vom Sdp. 203 bis 204°, und ein neutrales, nicht unzersetzt destillirbares Oel, ($CH_3CO.CH:C(CH_3)OCOCH_3$?). Silberacetylaceton und Jodäthyl setzen sich um zu alkalilöslichem α-Aethylacetylaceton, $C_2H_5C(COCH_3):C(OH)CH_3$, vom Sdp. 175—180° und einem neutralen Oel, ($CH(COCH_3):C(OC_2H_5)CH_3$?). — Acetylaceton und Benzoylaceton werden hiernach als OH-Verbindungen aufgefasst und zwar wird letzterem die Formel $CH_3.C(OH):CH.COC_6H_5$ zugeschrieben. (Vergl. d. folg. Ref.) Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss der 1.3-Diketone; I. Abhdlg. von J. U. Nef (*Lieb. Ann.* 277, 162—206; [Vergl. das vorang. Ref.]) Nach den Untersuchungen des Verfassers liegen in den sogenannten 1.3-Diketonen augenscheinlich sehr labile Verbindungen vor, welche bald gemäss der Formel $RCOCH_2COR$, bald gemäss der Formel $R.C(OH):CH.CO.R$ reagiren: die Entwirrung dieser Verhältnisse dürfte wohl nur physikalischen Untersuchungsmethoden[1]) gelingen.

I. Ueber die Einwirkung des Chlorkohlensäureesters auf die Alkalisalze des Acetylacetons; (bearbeitet mit W. Zedel; [s. a. *diese Berichte* 25, 1763]). Bei der Einwirkung von Säurechloriden auf die Salze der 1.3-Ketonsäureester kann nach den Beobachtungen von Claisen und Michael (vergl. auch Nef) das Säureradical sowohl an den Sauerstoff, wie an den Kohlenstoff treten: Verf. schlägt für diese beiden Kategorien der Kürze halber die Namen *O*-Acyl- und *C*-Acylderivate vor: so ist z. B. *O*-Acetylacetessigester = Nef's Acetat des Isoacetessigesters $CH_3.C(OC_2H_3O):CH.CO_2C_2H_5$ und *C*-Acetylacetessigester = Diacetessigester. Verf. zeigt nun, dass die Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natriumacetylaceton ebenfalls zugleich einen *O*- und einen *C*-Carbonsäureester entstehen lässt

[1]) Perkin, diese Berichte 26, Ref. 138.

und zwar ersteren als Hauptproduct; sie haben folgende Eigenschaften: Acetylaceton-*C*-Carbonsäureäthylester (=Diacetessigester), $(CH_3CO)_2CH.CO_2C_2H_5$, siedet unter geringem Zerfall bei 209—211° (resp. bei 103—104° und 16 mm), hat $d_{15°} = 1.104$, färbt sich in Alkohol durch Eisenchlorid dunkel blutroth, besitzt saure Eigenschaften, liefert mit Hydroxylamin $\alpha\gamma$-Dimethylisoxazol-β-carbonsäureester[1], $\begin{array}{c} C_2H_5.CO_2.C\text{——}C.CH_3 \\ \vdots\qquad\quad \vdots \\ CH_3.C.O.N \end{array}$ vom Sdp. 218—220°, lässt sich auch nach James und Elion aus Natracetessigester und Acetylchlorid darstellen (zweckmässige Reinigung durch das Kupfersalz) und wird durch warme Alkalilauge (1 Mol.) in Essigsäure und Acetessigester gespalten. Acetylaceton-*O*-Carbonsäureäthylester, $CH_3.CO.CH{:}C(CH_3)OCO_2C_2H_5$, siedet unter einiger Zersetzung bei 221—224°, hat $d_{15°} = 1.082$, giebt mit Alkohol keine Röthung, mit Kupferacetat kein Kupfersalz und wird durch verdünntes Alkali in Kohlensäure und Acetylaceton gespalten. — Die entsprechenden Methylester entstehen auf analogen Wegen und zeigen folgendes Verhalten: $(CH_3CO)_2CHCO_2CH_3$ hat Sdp. 196—198° (resp. 101—102 bei 20 mm), $d_{15°} = 1.151$, Schmp. 22—23°; $CH_3.CO.CH{:}C(CH_3)OCO_2CH_3$ siedet zwischen 115—120° bei 18 mm.

II. Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Alkalisalze des Acetylacetons und des Benzoylacetons; (z. Theil gemeinsam mit A. Smith). Das aus Natriumbenzoylaceton und Benzoylchlorid erhältliche Dibenzoylaceton (E. Fischer und Bülow, *diese Berichte* 18, 2133) kann nur ein *C*-benzoylirtes Benzoylaceton, d. h. $(C_6H_5CO)_2{:}CHCOCH_3$ sein, weil es durch Alkali oder Säure leicht in Essigsäure und Dibenzoylmethan zerfällt. Das genannte Dibenzoylaceton schmilzt bei 101—102°[2]), röthet wie eine starke Säure Lakmus, löst sich in Alkalihydrat und -carbonat, sowie in Ammoniak mit gelber Farbe, giebt ein hellblaues Kupfersalz und ein gelbrothes Eisensalz, $(C_{17}H_{13}O_3)_3Fe^{III} + 3H_2O$ und wird stets so gespalten, dass unter Austritt von Acetyl Dibenzoylmethan entsteht. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol verwandelt es sich in ein Isomeres, Isodibenzoylaceton vom Schmp. 107—110° (109—112°), dem alle Eigenschaften fehlen, die man bei einem Triketon obiger Constitution voraussetzen möchte; diese Isoverbindung giebt in Alkohol mit Eisenchlorid eine Rothfärbung erst nach einigen Stunden, indem die Substanz erst allmählich in ihr Isomeres zurückgeht; ebenso giebt sie in Alkohol mit Kupfernitrat aus gleichem Grunde erst allmählich eine Fällung,

[1]) Die zugehörige freie Säure $C_6H_7NO_3$ schmilzt bei 142°.

[2]) In ein 85—90° warmes Bad getaucht, schmilzt die Substanz, wird bei langsamer Temperatursteigerung gegen 93° wieder fest und schmilzt nun zum zweiten Male bei 101—102°.

die aus dem Kupfersalz der ersten Verbindung besteht. Der Isokörper ist in Soda unlöslich, wird aber auch hier allmählich in Form der ersten Verbindung gelöst. Glatt wird bei gewöhnlicher Temperatur die Rückverwandlung durch Natriumäthylat bewirkt. — Bei der Darstellung des Dibenzoylacetons aus Natriumbenzoylaceton treten auch Benzoylaceton und ein neutrales Product auf; letztere entstehen gleichfalls bei Anwendung von Kaliumbenzoylaceton; die Untersuchung zeigte, dass der neutrale Körper (Oel) ein *O*-Benzoyl-Dibenzoylaceton, $(C_6H_5CO)_2:C:C(CH_3)O.C_7H_5O$ oder $(CH_3CO)(C_6H_5CO):C:C(C_6H_5)O.C_7H_5O$ ist, da er durch Natriumäthylat in Benzoëester und Natriumdibenzoylaceton zerfällt. — Analog verläuft die Reaction zwischen Benzoylchlorid und Kaliumacetylaceton: man erhält nämlich 1) Acetylaceton; 2) *C*-Benzoyl-Acetylaceton, $(CH_3CO)_2CHCOCH_3$, vom Schmp. 34—35°, welches mit Eisenchlorid sich blutroth färbt, ein dunkelblaues Kupfersalz $(C_{12}H_{11}O_3)_2Cu$ (Schmp. 224—225°) liefert und durch Natronlauge in Essigsäure und Benzoylaceton zerfällt; 3) Dibenzoylacetylaceton, $(C_6H_5CO)(CH_3CO):C:C(CH_3).OCOC_6H_5$, vom Schmp. 102—103°, welches sich in Essigsäure und Dibenzoylmethan spalten lässt. Diese Versuche zeigen, dass man im Acetylaceton (Diacetylmethan) durch alternirende Benzoylirung und Spaltung die beiden Acetyle successive durch Benzoyl verdrängen kann. Als Gesammtresultat ergiebt sich: »Dem Benzoylchlorid gegenüber verhalten sich die Alkalisalze der 1.3-Diketone wie Abkömmlinge der Form $(COR)_2CH_2$; dagegen reagiren die Salze des entstehenden monobenzoylirten Productes mit einem zweiten Mol. Benzoylchlorid, wie Derivate der hydroxylhaltigen Form $(COR)_2C:C(OH)R$.« Der Satz, dass die Neigung der diacylirten Methane zur Umlagerung in die Hydroxylform umsomehr hervortritt, je negativer die mit dem Kohlenstoff verbundenen Acyle sind (*diese Berichte* 25, 1763), ist nun dahin zu erweitern, dass diese Tendenz auch mit der Anzahl der Acyle wächst; »die Triacylmethane werden, selbst wenn sie nur Radicale von mittlerer Negativität enthalten, in ihrem Verhalten wahrscheinlich ganz den Oxymethylenverbindungen entsprechen.«

Gabriel.

Ueber Derivate der Triacetylgallussäure, von H. Schiff (*Lieb. Ann.* 277, 206—208). Der Schmelzpunkt des Gallanilides liegt nicht bei 101—102° (*diese Berichte* 26, Ref. 46), sondern bei 161—162° (Cazeneuve ebend. 313); das niedriger schmelzende Product enthält etwas Essigsäure, anscheinend als Krystallessigsäure. Auch die Triacetylgallussäure selbst, sowie ihr Ester und Amid halten leicht Essigsäure zurück.

Gabriel.

Die Zerlegung der Milchsäure in ihre optisch activen Componenten, von T. Purdie (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1143 bis 1157). Das inactive Zinkammoniumlactat lässt sich durch Krystalli-

sation zerlegen, in der Weise, dass man in die genügend concentrirte Lösung einen Krystall des mit Hülfe der Zerlegung durch die Strychninsalze (vergl. *diese Berichte* **25**, Ref. 794) gewonnenen, rechts- oder linksdrehenden Salzes einwirft und die ersten Krystallisationen aus verdünntem Ammoniak umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man etwas schwächer, nämlich $[\alpha]_D = \pm 6.06^0$, drehende Salze, wie mit Hülfe der Strychninrennung, bei welcher man bis zu $[\alpha]_D = \pm 6.49^0$ gelangt. Die activen Zinkammoniumlactate krystallisiren in kurzen Prismen von der Zusammensetzung $C_9H_{15}O_9ZnNH_4 . 2 H_2O$; die Krystalle sind luftbeständig, verlieren ihr Krystallwasser im Vacuum und werden durch reines Wasser dissociirt. Aus den Doppelsalzen erhält man die activen Zinklactate, $C_6H_{10}O_6Zn . 2 H_2O$, $[\alpha]_D = \pm 6.83$, indem man das Zink durch Schwefelwasserstoff entfernt, das Ammoniak durch Kalk austreibt, nach Ansäuern mit Schwefelsäure die Milchsäure mit Aether extrahirt und den Aetherrückstand mit Wasser und Zinkoxyd behandelt. Das inactive Zinkammoniumlactat krystallisirt aus seiner Lösung spontan und in reichlicherer Menge, wie die activen Salze, welche grosse Neigung besitzen, übersättigte Lösungen zu bilden. Das inactive Doppelsalz, $C_9H_{15}O_9ZnNH_4 . 3 H_2O$, ist nicht luftbeständig und auch gegen verdünntes Ammoniak und gegen Alkohol weniger beständig, als die activen Doppelsalze. Schotten.

Ueber die färbenden Substanzen der Rubia sikkimensis, von A. G. Perkin und J. J. Hummel (*Journ. chem. Soc.* 1893, **1**, 1157—1160.) Die der Rubia mungista oder cordifolia botanisch nahe verwandte Wurzel enthält auch dieselben Bestandtheile, wie diese: Purpurin, Purpuroxanthincarbonsäure und Purpuroxanthin. Schotten.

Ueber die färbenden und über andere Bestandtheile der Chaywurzel, von A. G. Perkin und J. J. Hummel (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1160—1184). Die Wurzel der Oldenlandia umbellata, einer in Indien wachsenden Rubiacee, wurde mit einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure extrahirt und die nach Kochen des Extractes unter Zusatz von Schwefelsäure abgeschiedene, gefärbte Masse wurde mit Toluol ausgekocht. Dabei blieb Chlororubin ungelöst, und wenn nun die Toluollösung mit heisser, verdünnter Natronlauge geschüttelt wurde, so liess sich aus der violetrothen, alkalischen Lösung mit Barythydrat Alizarin fällen, während aus dem Filtrat vom Alizarinbaryum durch Salzsäure vier Substanzen gefällt werden konnten, die sich vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol trennen liessen. Die am wenigsten lösliche dieser vier Substanzen erwies sich als ein Anthragalloldimethyläther, $C_{16}H_{12}O_5$, feine, gelbe Nadeln, Schmp. 209°, zum Theil sublimirbar. Essigsäureanhydrid verwandelt ihn in ein bei 213—215° schmelzendes Mono-

acetylderivat; Salpetersäure oxydirt ihn zu Phtalsäure. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert der Aether Anthracen, während er sich, in alkalischer Lösung mit Zinkstaub behandelt, wie ein Anthrachinonderivat verhält. Gebeizte Baumwolle färbt der Körper nicht. *Schwefelsäure und Salzsäure* verwandeln den Anthragalloldimethyläther bei einer Temperatur von 150° in Anthragallolmonomethyläther, Schmp. 275°; Schwefelsäure bei 180° und Jodwasserstoffsäure in Anthragallol. Für die letztere Zersetzung wurde die Abspaltung von zwei Methoxylgruppen nach der Zeisel'schen Methode festgestellt. Werden die alkoholischen Mutterlaugen des oben beschriebenen Dimethyläthers mit Ammoniak und heissem Barytwasser versetzt, so wird nur eine geringe Menge einer harzigen Materie gefällt, aus der filtrirten Lösung aber wieder durch Salzsäure zwei Körper ausgeschieden, *erstens ein isomerer* Anthragalloldimethyläther, Schmp. 225—227°, der ein bei 175° schmelzendes Monoacetylderivat liefert, zweitens ein in den alkoholischen und verdünnt-alkoholischen Mutterlaugen des Anthragalloldimethyläthers bleibender Alizarinmonomethyläther, $C_{15}H_{10}O_4$, Schmp. 178—179°, der ein bei 209 bis 210° schmelzendes Monoacetylderivat bildet. Dieselben Producte erhält man, wenn man die Chaywurzel, statt mit schwefliger Säure, mit heisser Alaunlösung extrahirt und im Uebrigen wie oben verfährt. Bei der Extraction mit heissem Kalkwasser wurde neben wenig Alizarin der bei 225—227° schmelzende Anthragalloldimethyläther und *m*-Hydroxyanthrachinon erhalten; bei der Extraction mit heissem, absolutem Alkohol ein bei 87—88° schmelzendes Wachs $(C_{10}H_{18}O)_n$, Rohrzucker, Ruberythrinsäure, Alizarin, die beiden oben beschriebenen Anthragalloldimethyläther, Rubichlorsäure und *m*-Hydroxyanthrachinon. — Was den Werth der Chaywurzel als Farbstoff betrifft, so besitzt sie auf mit Thonerde oder mit Eisen gebeizter Baumwolle dieselbe Färbekraft, wie der Krapp, wenn man die Ausfärbungen nach dem Seifen vergleicht. Die Farbentöne sind durchweg mehr blau, als die mit Krapp erhältlichen, und die Lilas sind so voll und glänzend, wie die mit technisch reinem Alizarin erzielten. Auf mit Türkischrothöl gebeiztem Zeug giebt die Chaywurzel ebenfalls blauere Töne, als der Krapp, und die Färbungen sind fast so seifenecht, wie die mit Alizarin erzeugten. Mit einer vergleichenden Untersuchung der in der Chaywurzel und in verwandten Drogen enthaltenen, gelben Bestandtheile sind die Verfasser noch beschäftigt. Schotten.

Ueber Phenylnaphtaline. I. *α*-Phenylnaphtalin, von F. D. Chattaway (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1185—1190). Bei der Synthese des *α*-Phenylnaphtalins aus Brombenzol, *α*-Bromnaphtalin und Natrium in Gegenwart von Aether wurden nur 1—2 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten; beim Erhitzen von Quecksilberdiphenyl, *α*-Bromnaphtalin und Magnesium auf etwa 400° wurden 10—12 pCt.

erhalten; beim Erwärmen von α-Bromnaphtalin mit Benzol und Aluminiumchlorid etwa 15 pCt.; beim Erwärmen von α-Chlornaphtalin, Benzol und Aluminiumchlorid etwa 40 pCt. Bei Anwendung von Chlorzink an Stelle von Aluminiumchlorid wurden nicht annähernd so gute Resultate erzielt. Die Synthese aus Brombenzol, Naphtalin und Aluminiumchlorid ergab nur etwa 20 pCt. Ausbeute. Das anfangs ölige α-Phenylnaphtalin, Sdp. 324 — 325°, erstarrt mit der Zeit zu einer weichen, wachsartigen Masse, welche erst bei 45° wieder vollständig geschmolzen ist. Das α-Phenylnaphtalin ist mit Wasserdampf nur wenig flüchtig und auf diese Weise vom Naphtalin leicht zu trennen.

Schotten.

Die Fermentation der Dextrose, der Rhamnose und des Mannits durch ein Linksmilchsäure-Ferment, von G. Tate (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1263—1283). Unter den Mikroorganismen, welche sich in reifen Birnen ansiedeln, wurde einer aufgefunden, welcher aus Dextrose und Mannit Linksmilchsäure erzeugt. Er bildet auf starren Nährböden zwei verschiedene Arten von Culturen, eine weisse, feucht erscheinende, aus Stäbchen und Kokken bestehende und eine zähe, wie Sago oder Tapioka aussehende, aus Askokokken bestehende. Der Mikroorganismus hat grosse Aehnlichkeit mit dem von Liesenberg und Zopf (*Zeitschr für Rübenzuckerindustrie* 1892, November) beschriebenen, auf Rohr- und Rübenrohzucker gefundenen. Aus je 9 Molekülen Dextrose bilden sich bei der bacteriellen Zersetzung 2 Mol. Alkohol, 1 Mol. Bernsteinsäure, 7 — 8 Mol. Linksmilchsäure und Essigsäure und Ameisensäure in kleineren und wechselnden Mengen; aus je 9 Molekülen Mannit 6 Mol. Alkohol, 12 Mol. Linksmilchsäure, 1 Mol. Essigsäure, 2 Ameisensäure und geringe Mengen Bernsteinsäure; aus 9 Mol. Rhamnose 4 Mol. inactive Milchsäure, 5 Mol. Essigsäure, kein Alkohol. Der Mikroorganismus verliert durch seine Wirksamkeit in Rhamnoselösungen nicht die Fähigkeit, aus Dextrose Linksmilchsäure zu erzeugen. Die bei den Zersetzungen beobachteten quantitativen Verhältnisse lassen Verf. annehmen, dass jeweils nicht ein einziges Molekül, sondern immer eine Gruppe von 9 oder eine andere grössere Gruppe von dem Mikroorganismus angegriffen wird.

Schotten.

Ueber die nitrirende Einwirkung der Salpetersäure auf den Charakter gesättigter Verbindungen besitzende Kohlenwasserstoffe, von M. Konowalow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1], 389 —425 und 472—500). Um die nitrirende Einwirkung der Salpetersäure systematisch zu untersuchen, wurde zunächst ein Repräsentant der Naphtene, das Nononaphten, das aus kaukasischem Kerosin ausfractionirt worden war, mit dieser Säure behandelt, die aber durchweg in geringerer Concentration, als wie ge-

wöhnlich verwandt wurde. Das Nononaphten, vom Sdp. 135—137°, wurde in zugeschmolzenen Röhren mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.075; 1.036; 1.155 und 1.32 meist 4—5 Stunden lang auf 120—135° erhitzt und dann die Ausbeute an dem entstandenen Nitroproduct bestimmt. Zu dem Zwecke wurde das, nach dem Erkalten, aus dem Röhreninhalte aufschwimmende Oel von der sauren Flüssigkeit getrennt, gewaschen, getrocknet und der Destillation mit dem Dephlegmator unterworfen. Bis zu 145° ging unverändert gebliebenes Nononaphten über und im Kolben blieb das rohe Nitroproduct zurück, das ohne Zersetzung nicht destillirt werden konnte. Am vortheilhaftesten in Bezug auf die Ausbeute an dem rohen Nitroproduct hatte sich die 12.7 pCt. HNO_3 enthaltende Säure vom spec. Gewicht 1.075 erwiesen, wenn nicht über 130° erhitzt wurde. Die Menge des Nitroproductes betrug im Mittel 51 pCt. des Nononaphtens. Unter 120° war die reichlichste Ausbeute, doch ging die Einwirkung schon zu langsam vor sich. Mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.155 durfte nicht über 115° erhitzt werden und mit einer Säure vom spec. Gew. 1.036 betrug die Ausbeute etwa 32 pCt. Ueberhaupt trat bei stärkerem Erhitzen wohl stets eine Beschleunigung der Reaction ein, aber die Einwirkung ging weiter und infolge reichlicherer Ausscheidung von Gasen platzten die Röhren. Versuche, ohne letztere auszukommen, bei denen das Nononaphten in offenem Gefäss am Rückflusskühler mit der Salpetersäure erhitzt wurde, ergaben, dass hier nur eine stärkere Säure (1.38) einzuwirken beginnt und trotzdem nur wenig vom Nitroproduct entsteht. Auch salpetrige Säure wirkt ohne Druck nicht nitrirend ein, denn beim Erwärmen von Nononaphten mit Kaliumnitrit und Eisessig bildete sich kein Nitroproduct. Zur weiteren Untersuchung wurde das rohe Nitroproduct unter dem verminderten Drucke von 40 mm destillirt, wobei zwei Antheile: zwischen 126—129° und zwischen 130—132° aufgesammelt wurden. Beide Antheile zeigten die Zusammensetzung des Nitrononaphtens, $C_9H_{11}NO_2$. Aus dem Verhalten derselben zu metallischem Natrium, zu concentrirter Kalilauge und namentlich zu Zinkstaub beim Lösen in Eisessig, wobei neben der ganz geringen Menge eines ketonartigen Productes ein Amin resultirte, das mit Chlorwasserstoffsäure ein aus Petroleumäther krystallisirendes und ein nicht krystallisirendes Salz gab, folgte zweifellos, dass die fragliche Nitroverbindung nicht homogen war, sondern hauptsächlich aus tertiärem und secundärem Nitrononaphten bestand. Die Menge des ersteren, das in concentrirter Aetzkalilösung unlöslich war, betrug 62.2 pCt. und die des secundären, in Kalilauge löslichen Nitroproducts etwa 20 pCt. Aus 134 g Nononaphten hatte Verf. durch die erfolgte Nitrirung 83 g oder gegen 45 pCt. und bei äusserst vorsichtigem Arbeiten aus 37 g fast 35 g also 70 pCt. der theoretischen Ausbeute an rohem Nitroproduct erhalten, das unter

120 mm Druck zwischen 150—165° überdestillirte. Dasselbe bestand zu 82—83 pCt. aus dem Gemische von tertiärem und secundärem Mononitronononaphten. Die Salpetersäure hatte also zunächst auf die Gruppe CH und dann erst auf die Gruppe CH_2 eingewirkt. Das secundäre Nitronononaphten, $C_9H_{17}NO_2$, siedet unter 40 mm bei 130.5° und unter Atmosphärendruck unter Zersetzung hauptsächlich zwischen 224 — 226°; es ist fast farblos und besitzt das spec. Gew. 0.9947 bei 0° und 0.9754 bei 20°. Seine Molecularrefraction ist 47.40. In einer Lösung von einem Theil Aetzkali in 2 Th. Wasser löst es sich beim Erwärmen vollständig. Mit Brom bildet es ein flüssiges Bromid, $C_9H_{16}BrNO_2$. Die Reduction erfolgt am besten durch allmähliches Zugiessen von concentrirter Salzsäure zu dem mit sehr wenig ($^1/_5$) Alkohol versetzten Gemisch des Nitronaphtens mit Zinn und weiteres Erwärmen auf dem Wasserbade. Aus dem entstandenen, schwarzen Oele wurde zuerst die geringe Menge des Ketons, $C_9H_{16}O$ (s. unten) mit Wasserdampf abdestillirt und dann, nach Zusatz von überschüssiger Kalilauge auf dieselbe Weise das Amin, $C_9H_{17}NH_2$. Dieses ist eine farblose, bei 175.5—177.5° (unter 752 mm) siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.8434 bei 0° und 0.8273 bei 20° und der Molecularrefraction 45.62. Sein Chlorwasserstoffsalz ist ein unkrystallisirbarer Syrup, der mit Platinchlorid gelbe Schüppchen der Verbindung $(C_9H_{17}NH_2 . HCl)_2PtCl_4$ giebt. Das gleichfalls beinahe farblose tertiäre Nitronononaphten, $C_9H_{17}NO_2$ siedet unter 40 mm Druck bei 128—130° und unter 752 mm bei 220—226°, indem es sich merklich zersetzt. Sein spec. Gew. ist 0.9919 bei 0° und 0.9766 bei 20°. In concentrirter Kalilauge ist es unlöslich. Sein Amin $C_9H_{17}NH_2$, das hauptsächlich zwischen 173 — 175° (751 mm) übergeht und ein spec. Gew. von 0.8485 bei 0° und 0.8329 bei 20° besitzt, bildet ein aus Petroleumäther gut krystallisirendes Salz. Die oben erwähnte Verbindung $C_9H_{16}O$, die sich bei der Reduction der Nitroproducte aus dem Nononaphten bildet, besitzt alle Eigenschaften eines Ketons, giebt jedoch mit saurem Natriumsulfit keine krystallinische Verbindung. Der Hauptantheil des Ketons geht bei 180—182° über und ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.8903 bei 0° und 0.8747 bei 20°. Das entsprechende Ketoxim $C_9H_{16}OH$ siedet unter theilweiser Zersetzung bei 220 — 225°. Die Frage der Structur der Nitronononaphtene hängt natürlich mit der des Nononaphtens selbst zusammen. Bis jetzt liegt jedenfalls keine Thatsache vor, welche gegen die Identität dieses Kohlenwasserstoffes mit dem Hexahydropseudocumol angeführt werden könnte. — Einwirkung von Salpetersäure auf normales Hexan. Die Versuche, die in derselben Weise, wie mit dem Nononaphtene ausgeführt worden waren, ergaben Folgendes: Durch Salpetersäure vom spec. Gew. 1.155 wird das Hexan schon bei 115—120° nitrirt, wobei aber die Ausbeute an

der Mononitroverbindung nicht ergiebig ist. Säure vom spec. Gewicht 1.075 nitrirt merklich erst über 130°, namentlich bei 140°; die Ausbeute steigt auf 63 pCt. der theoretischen und das rohe Nitrohexan enthält nicht weniger als 61 pCt. reinen Nitrohexans. Letzteres kann also in einer Menge von 38 pCt. des Hexans erhalten werden. Das Nitrohexan, $C_6H_{13}NO_2$, wurde als eine vollkommen farblose, unzersetzt bei 176° (758 mm) siedende Flüssigkeit von anisartigem Geruch erhalten, die einen ausgesprochen secundären Charakter zeigte. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig gab sie Methylbutylketon und normales β-Hexylamin. Das erhaltene Nitrohexan ist zweifellos Methylbutylnitromethan. Weiter folgt die Beschreibung des durch die gleiche Einwirkung der Salpetersäure (1.075) bei 125—130° auf normales Heptan entstehenden secundären Nitroheptans und der Reductionsproducte dieses letzteren, nämlich des Ketons (Methylamylketons) und des Heptylamins. Analoge Resultate ergab endlich die Nitrirung von normalem Oktan mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.075. Jawein.

Ueber ein Verfahren zur Synthese der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, von A. Brochet (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 687—690). Das Verfahren ist eine Verallgemeinerung der von G. Kraemer und A. Spilker ausgeführten Synthese des Styroxylens (*diese Berichte* 23, 3169). Benzol wird mit 10 pCt. conc. Schwefelsäure und mit normalem Hexylen (1-Hexen) in einzelnen Gaben geschüttelt, bis neue Antheile keine Temperaturerhöhung mehr bewirken. Es entsteht durch einfache Addition Hexylschwefelsäure, welche mit 2 Mol. Benzol sich zu Hexylbenzol und Benzolsulfonsäure umsetzt. Das entstandene Hexylbenzol siedet bei 208° und besitzt einen stark haftenden, terpentinähnlichen Geruch. Mit Salpetersäure giebt es Benzoësäure, nach der Oxydation mit Chromsäuremischung lässt sich Ameisensäure nachweisen, Permanganat zerstört das Molekül völlig. Die Reaction hat also zur Bildung eines Methylbutyltoluols geführt. Die Ausbeute beträgt 50 pCt. Toluol verhält sich ähnlich, wie Benzol. Schertel.

Allgemeines Verfahren zur Darstellung von Amiden, von A. Verley (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 690—692). Man destillirt eine Mischung aus dem Natronsalze der Säure, deren Amid man verlangt und dem Chlorhydrat der Base, die in Reaction eintreten soll. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung $R.CO.ONa + NR'R''H_2Cl_2 = R.CO.NR'R'' + NaCl + H_2O$. Zur Darstellung von Acetamid wurden 1500 g geschmolzenes Natriumacetat mit 1000 g Chlorammonium aus einer Retorte, welche in einem Bade von Eisenfeilen erhitzt wurde, destillirt. Man gewann 80 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Acetamid. In gleicher Weise wurden Monomethyl- und Dimethylacetamid erhalten. Zur Darstellung von Formiamid destillirt man

ein inniges Gemenge von trockenem Natriumformiat mit Ammoniumchlorid. Man erhält im Destillate Formiamid und Wasser, welche durch Destillation im Vacuum getrennt werden müssen. Die Ausbeute beträgt 78 pCt. Dimethylformiamid, auf gleiche Weise gewonnen, bildet eine schwach riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.968 bei 20°, welche bei 155° ohne Zersetzung siedet. Zur Darstellung von Succinimid wird ein inniges Gemenge von 1 Mol. bernsteinsaurem Kalium mit 2 Mol. Chlorammonium aus einer eisernen Flasche destillirt und das Destillat durch Krystallisation aus Wasser, welchem man etwas Thierkohle zugesetzt hatte, gereinigt. Ausbeute 87%.

Schertel.

Ueber die Sulfone des Benzylalkohols und der Benzoësäure, von P. Genvresse (*Bull. soc. chim.* [3], 9, 707—710). Dibromhydrin des Sulfons des Benzylalkohols, $(C_6H_4.CH_2Br)_2SO_2$. In einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben wird Toluolsulfon auf 160—180° erwärmt und mit 2 Mol. Brom bromirt. Die schwarze, zähe Masse giebt durch wiederholtes Umkrystallisiren kleine, weisse Krystalle des Dibromhydrins, welche bei 108° schmelzen. Werden dieselben mit dem doppelten Gewichte Kaliumcarbonat und der vierzigfachen Menge Wasser in einem mit Rückflusskühler verbundenen Gefässe erhitzt, so erfüllt sich dasselbe nach 2 Tagen mit schönen Nadeln, die bromfrei sind und die Zusammensetzung des Sulfons des Benzylalkohols, $SO_2.(C_6H_4.CH_2OH)_2$, besitzen. Dasselbe löst sich in kochendem Wasser und in Alkohol und schmilzt bei 156°. — Wird das Dibromhydrin mit Kaliumpermanganat in alkoholischer Lösung oxydirt, so entsteht das Sulfon der Benzoësäure, $SO_2<\begin{matrix}C_6H_4.CO_2H\\C_6H_4.CO_2H\end{matrix}$, ein weisser krystallischer Körper, welcher in Wasser nicht, in Alkohol wenig löslich ist, aber von verdünnten Alkalien reichlich aufgenommen wird. Die Silberverbindung, $SO_2.(C_6H_4.CO_2Ag)_2$, wird als weisser Niederschlag erhalten, wenn man die vorher beschriebene Säure mit Natron neutralisirt und mit Silbernitrat versetzt.

Schertel.

Ueber einige Abkömmlinge des Gallussäuremethylesters und des Dibromgallussäuremethylesters, von Alex. Biétrix (*Bull. soc. chim.* [3], 9, 692—696). Der Methylester der Gallussäure verbindet sich mit Metalloxyden zu salzartigen Verbindungen, indem der Wasserstoff des Hydroxyls der Phenolgruppe durch Metalle ersetzt wird. Die Wismuthverbindung $C_6H_2\begin{matrix}CO_2CH_3\\O.Bi(OH)_2\\(OH)_2\end{matrix}$ wird wie das Dermatol dargestellt (*diese Berichte* 26, Ref. 696). Es bildet ein hellgelbes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver. — In ähnlicher Weise wurde eine Bleiverbindung, $C_{24}H_{20}O_{15}Pb_2$, als

weisser, unlöslicher Niederschlag erhalten. — Dibromgallussäuremethylester wird aus wässriger Lösung durch Bleiacetat gefällt. Der blaugrüne Niederschlag hat die Formel $C_6Br_2\begin{cases}CO_2CH_3\\OH\\O_2Pb\end{cases}$. — Triacetyldibromgallussäuremethylester ist ein weisser, bei 150° schmelzender Körper. Schertel.

Ueber einige symmetrische β-Diketone der aromatischen Reihe, von A. Béhal und V. Auger (*Bull. soc. chim.* [3], 9, 696—704). Die Reaction, deren erste Anwendungen in *diesen Berichten* 23, Ref. 143 und 174 erwähnt worden sind, wurde auf eine grössere Anzahl von aromatischen Kohlenwasserstoffen angewendet. Bei der Einwirkung von Chloraluminium auf die Mischung des Malonylchlorids mit dem Kohlenwasserstoffe entstehen: 1) ein Diketon vom Typus $R.CO.CH_2.CO.R$, 2) ein Monoketon $R.CO.CH_3$, 3) Kohlenwasserstoffe, welche sich nach der Gleichung $2(R + H) + COCl.CH_2.COCl = R.CO.CH_2.CO.R + 2HCl$ bilden. Die Monoketone entstehen in Folge einer unvollständigen Reaction: $(R + H) + COCl.CH_2.COCl = R.CO.CH_2.COCl + HCl$. Das Chlorid der β-Ketonsäure giebt in Berührung mit Wasser die Säure und diese spaltet sich, wie die meisten der β-Ketonsäuren, in Kohlensäure und Monoketon. — Das Malonylchlorid wird jedesmal in Parastellung zur Seitenkette des aromatischen Kernes gebunden. Die aus der Reaction hervorgehenden Diketone verhalten sich wie Säuren, sie verbinden sich mit Metallen und geben mit Ferrisalzen violette Färbungen. Durch ätzende Alkalien werden sie in eine einbasische Säure und ein Monoketon gespalten: $R.CO.CH_2.CO.R + KOH = R.COOK + CH_3.CO.R$. Diese Spaltung zeigt, dass alle diese Diketone symmetrisch sind. Ditoluylmethan, $(CH_3.C_6H_4.CO)_2CH_2$, durch Einwirkung von Malonylchlorid auf Toluol, krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 126°. Durch Alkalien wird es in Paramethylbenzoësäure und das bei 221° siedende Keton $CH_3.CO.C_6H_4.CH_3$ zerlegt. — Diäthobenzoylmethan, $(C_2H_5.C_6H_4.CO)_2CH_2$, aus Aethylbenzen und Malonylchlorid krystallisirt in flachen Nadeln vom Schmp. 42°, spaltet sich in *p*-Aethylbenzoësäure und in das Monoketon $C_2H_5.C_6H_4.CO.CH_3$, das bei 235° siedet; spec. Gew. 0.9719. — Diorthoxyloylmethan, $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C_6H_3.CO\right)_2CH_2$, Schmp. 138°, spaltet sich schwierig in Dimethylbenzoësäure und das Keton, $(CH_3)_2C_6H_3.CO.CH_3$, welches nach Claus bei 243° siedet. Spec. Gew. des Monoketons 1.0185 bei 0°. — Dimetaxyloylmethan, bei 82° schmelzende Prismen. Natronlauge spaltet das Diketon in ein bei 241° siedendes Monoketon und in Dimethylbenzoësäure vom Schmp. 164°. Ferner wurde bei dieser Reaction eine in Alkohol fast unlösliche,

aber aus Essigsäure gut krystallisirende, bei 223° schmelzende Substanz gebildet, welche noch untersucht wird. — Diparaxyloylmethan bildet kleine, bei 101—102° schmelzende Krystalle. Das aus demselben sich abspaltende Aethanoylparaxylol siedet bei 225° und hat das spec. Gew. 1.0154 bei 0°. Die gleichzeitig entstehende Dimethylbenzoësäure schmilzt bei 132°. — Diparamesitoylmethan, $[(CH_3)_3 : C_6H_2 . CO]_2CH_2$, schmilzt bei 96—97° und spaltet sich in Aethanoylmesitylen (Sdp. 237 unter 758 mm) und Isodurylsäure, $(CH_3)_3 : C_6H_2 . CO_2H$, Schmp. 151—151.5°. — Die Anwendung der Reaction auf Cymol und Naphtalin hat noch nicht zu befriedigenden Ergebnissen geführt. Schertel.

Ueber die Umsetzung des Diazobenzensulfates mit Isoamylalkohol, von W. R. Orndorff und C. G. Hopkins (*Americ. Chem. Journ.* 15, 518—523). Isoamylalkohol und Diazobenzensulfat wirken bereits bei 70° aufeinander. Als Hauptproduct wird Phenol gebildet; in geringeren Mengen treten auf Isoamylphenyl, Benzen und Isovalerylaldehyd. Die Zersetzung des aus Metanitranilin hervorgehenden Diazokörpers mit Isoamylalkohol lieferte Nitrobenzen, Isovaleral und Metadinitroxyazobenzen. Dasselbe entsteht vermuthlich dadurch, dass Metanitrophenol, welches unter den Reactionsproducten nicht auftritt, im Augenblicke des Entstehens mit Metanitrodiazobenzen sich vereinigt. Schertel.

Eine neue Klasse organischer Elektrosynthesen, von S. P. Mulliken (*Americ. Chem. Journ.* 15, 523—533). Elektrolyse des Natriumdiäthylmalonsäureesters. Die alkoholische Lösung des Natriummalonsäureesters wurde dem Strome ausgesetzt. Die elektrolysirte Lösung wurde mit Essigsäure neutralisirt und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Man gewann ein Oel, welches zum grösseren Theile aus Malonsäureester, zum anderen aus einem bei 190—210° siedenden, bei 73° schmelzenden Körper bestand. Er bildet lange, weisse Nadeln und zeigte die Zusammensetzung des Aethantetracarbonsäureesters, $C_2H_2(CO_2C_2H_5)_4$. Er ist identisch mit dem Acetylentetracarbonsäureester von Bischoff und Ruch (*diese Berichte* 17, 2781). — Methantricarbonsäureester, $CH.(CO_2C_2H_5)_3$, oder vielmehr dessen Natriumverbindung wird durch Elektrolyse zu Aethanhexacarbonsäureester, $C_2.(CO_2C_2H_5)_6$, welcher harte, krystallische, weisse Krusten bildet, die bei 101° schmelzen. Durch secundäre Wirkung entsteht noch Natriumbicarbonat und Malonsäureester: $C_{10}H_{15}NaO_6 + H_2O = C_{10}H_{16}O_6 + NaOH$; $C_{10}H_{16}O_6 + NaOH = CH_2(CO_2C_2H_5)_2 + C_2H_6O + NaHCO_3$. — Als Acetylaceton in Alkohol elektrolysirt wurde, entstanden weisse Schüppchen, die von Zeit zu Zeit aus der Lösung entfernt wurden. Die Elektrolyse wurde so lange fortgesetzt, bis die Bildung neuer Schüppchen nicht mehr bemerkt werden konnte, was nach etwa 3 Wochen eintrat. Die

Schüppchen krystallisirten aus Benzol als farblose Würfel, die bei 191.2° schmelzen. Ihre Zusammensetzung ist diejenige des Tetracetyläthans, $(C_2H_3O)_2CH.CH(C_2H_3O)_2$. Dasselbe verhält sich wie eine schwache Säure. Es löst sich rasch in alkalischen Hydroxyden, langsamer in den Carbonaten und wird durch stärkere Säuren unverändert niedergeschlagen. Als Hauptproduct der Elektrolyse wird ein röthlicher Syrup von aromatischem Geruch gebildet, aus welchem keine bestimmbaren Verbindungen erhalten werden konnten. Grössere Mengen des Tetracetyläthans wurden durch Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindung des Acetylacetons dargestellt. Wird eine Lösung von Tetracetyläthan in Eisessig mit einer Lösung von Ammoniumacetat und darnach mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entsteht unter Austritt von H_2O 1.4-Dimethyl-2.3-diacetylpyrrol. Löst man Tetracetyläthan in concentrirter Schwefelsäure und giesst die Lösung nach etwa 10 Minuten in kaltes Wasser, so erhält man unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O in quantitativer Ausbeute 1.4-Dimethyl-2.3-diacetylfurfuran. Dasselbe krystallisirt aus heiss gesättigter Lösung in langen, seidenartigen Nadeln, die bei 63° schmelzen. — Bei der Elektrolyse von Acetessigester entsteht ein dickes Oel, welches geringe Mengen Diacetylbernsteinsäureester enthält. — Die Producte dieser Elektrosynthesen mit Ketonverbindungen sind also dieselben, welche bei der Einwirkung von Jod auf die Natrium- oder Silberverbindungen derselben Ketonkörper zu erwarten sind. Schertel.

Die Zersetzung des Chloroforms, von C. Schacht und E. Biltz (*Pharm. Journ. and Trans.* **52**, 1005 [No. 1198]; vergl. *diese Berichte* **26**, Ref. 592). Freies Chlor tritt bei der Zersetzung des Chloroforms nur dann auf, wenn es keinen Alkohol enthält, welcher nur durch sehr oft wiederholtes Schütteln mit Wasser entfernt werden kann. Alkoholhaltiges Chloroform lässt bei der Zersetzung zuerst Salzsäure erkennen; sobald der Alkohol durch Chlor und Chlorkohlenoxyd verändert ist, wird Chlor bemerkbar. Entfernt man frei gewordenes Chlor durch Schütteln mit Quecksilber, so tritt der Geruch des Chlorkohlenoxydes deutlicher hervor. Schertel.

Ueber eine Bildungsweise des Silbersalzes der Stickstoffwasserstoffsäure, von A. Angeli (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 569—571 und *Gazz. Chim.* **23**, 2, 292—294). Setzt man zu einer kalten, gesättigten Lösung von Silbernitrit eine ebenfalls gesättigte, wässrige Lösung von Hydrazinsulfat, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein krystallisirter Niederschlag von Stickstoffwasserstoffsilber aus. Die Reaction erfolgte dabei nach den Gleichungen: $H_2N.NH_2 + NO_2H = H_2NN{:}NOH + H_2O$; $H_2N.N{:}NOH = N_3H + H_2O$. Es wird also unter diesen Bedingungen das Hydrazin nur einseitig

diazotirt. Die vorstehende Bildungsweise eines Salzes der Stickstoffwasserstoffsäure ist sehr bequem und dürfte sich für einen Vorlesungsversuch eignen. Foerster.

Ueber einige Salze des Phenylhydrazins und des α-Methylphenylhydrazins, von S. Grimaldi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 483—491). Es werden das Jodhydrat und das Fluorhydrat des Phenylhydrazins dargestellt und beschrieben. Dieselben werden von kaltem Wasser verhältnissmässig reichlich aufgenommen und krystallisiren gut. Sie bilden die leicht löslichen, krystallisirten Doppelsalze $C_6H_8N_2 . HJ + KJ$, $(C_6H_8N_2 . HJ)_2 + MgJ_2$, $C_6H_8N_2 . HFl + KFl$ (bezw. NaFl und LiFl), $(C_6H_8N_2 . HFl)_2 + MgFl_2$. Das Fluorhydrat ist an der Luft beständig, während seine Doppelsalze sich leicht unter Dunkelfärbung an der Luft verändern. Aehnlich verhält sich auch das in Wasser und Alkohol leicht lösliche Fluorhydrat des α-Methylphenylhydrazins. Foerster.

Ueber die basischen Eigenschaften der Pyrrole, von G. Ciamician und C. U. Zanetti (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 518—527). Die von den Verff. in *diesen Berichten* (26, 1711) gemachten Mittheilungen werden ausführlicher behandelt. Foerster.

Ueber die disantonige Säure, von A. Andreocci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 538—539). Wird santonige Säure (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 599) in essigsaurer Lösung mit Eisenchlorid bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, so erhält man disantonige Säure, $C_{30}H_{38}O_6$ (Schmp. 250—250.5°), welche aus Alkohol oder Essigsäure in farblosen Nadeln krystallisirt. Diese Säure entsteht, indem aus je einem Molekül der santonigen Säure ein Atom Wasserstoff wegoxydirt wird, und die Reste zusammentreten. Die Diäthyläther und Dimethyläther der Säure krystallisiren in kleinen Prismen, vom Schmp. 183° bezw. 215°; sie charakterisirt sich als Oxysäure durch Bildung eines Acetyl- und eines Benzoylderivates. Die Untersuchung wird fortgesetzt. Foerster.

Ueber die Constitution der Nitrosite von A. Angeli (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 539—545 und *Gazz. Chim.* 23, 2, 124—135). Den durch salpetrige Säure aus Safrol entstehenden Körper (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 597) nennt Verf. Safrol-α-nitrosit, während der aus diesem durch Kochen mit Alkohol entstehende isomere Körper als Safrol-β-nitrosit bezeichnet wird. Uebergiesst man dieses mit concentrirter Salzsäure und erwärmt gelinde, so tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein, es scheidet sich ein Oel ab, und auf Wasserzusatz entstehen kleine Krystalle der Verbindung $C_{10}H_9NO_5$, welche, aus Benzol umkrystallisirt, bei 86° schmelzen. Die saure Mutterlauge reducirt stark Fehling'sche Lösung. Der neue Körper löst sich leicht in verdünntem Alkali, wird aber dadurch auch nach

längerer Zeit nicht verändert; seine alkalische Lösung giebt mit ammoniakalischem Silbernitrat leicht einen Silberspiegel, und mit Phenylhydrazin verbindet sich der Körper zu einem krystallisirten Hydrazon vom Schmp. 86°. Mit diesem Verhalten am besten vereinbar scheint die Formel $(CH_2O_2).C_6H_3.CH_2.CH(NO_2).COH$ zu sein. Dann würde das Safrol-β-nitrosit das Oxim dieses Aldehyds sein und die Constitution: $(CH_2O_2).C_6H_3.CH_2.CH(NO_2).CH:NOH$ besitzen. Dem Safrol-α-nitrosit kommt nach Ansicht des Verf. die durch die Formel $(CH_2O_2).C_6H_3.CH_2.\underset{\underset{O}{|}}{\overset{\overset{N}{|}}{CH}}.\underset{\underset{O}{|}}{\overset{\overset{N}{|}}{CH_2}}$ wiedergegebene Constitution

zu; dieselbe entspricht also derjenigen des Isosafrolnitrosits (*diese Berichte* 25, 1956 und 26, Ref. 195). Während aber letzteres gleich den Nitrositen der Terpenreihe sich mit Basen zu Nitrolaminen vereinigt, giebt das Safrol-α-nitrosit mit Basen Condensationsproducte, welche von den Nitrolaminen verschieden sind. Es wurden solche mit Piperidin (Schmp. 83°) und mit Phenylhydrazin (Schmp. 87°) in guten Krystallen erhalten. Bezeichnen wir mit RHN_2O_3 das Nitrosit und mit NHR_1 die darauf wirkende Base, so haben die Nitrolamine die Constitution $R\begin{cases}NOH\\NR_1\end{cases}$, während den aus Safrol-α-nitrosit unter gleichen Bedingungen entstehenden Condensationsproducten wahrscheinlich die Formel $RH<\begin{matrix}NO_2\\NR_1\end{matrix}$ zukommt. Verf. glaubt, dass die oben für Safrol-α-nitrosit und Isosafrolnitrosit angegebene Gruppirung der Stickstoff- und Sauerstoffatome allen Nitrositen eigenthümlich sei.

Foerster.

Ueber das symmetrische Tetraacetyläthan, von C. U. Zanetti (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 564—569 und *Gazz. Chim.* 23, 2, 299—312). Lässt man in ätherischer Lösung Jod allmählich auf Natriumacetylaceton einwirken, so entsteht Tetraacetyläthan, $(CH_3CO)_2CH.CH(COCH_3)_2$. Das Reactionsproduct ist in Aether so gut wie unlöslich; durch Wasser trennt man es von Jodnatrium und krystallisirt es aus siedender Essigsäure um. Man erhält so den Körper in schönen Krystallen vom Schmp. 187°; derselbe ist in Alkalilaugen löslich, nicht aber in Alkalicarbonatlösungen; in wässriger oder alkoholischer Lösung giebt er mit Eisenchlorid eine intensive, rothviolette Färbung. Bei kurzem Kochen mit concentrirter Salzsäure geht das Tetraacetyläthan unter Wasserabspaltung in Dimethyldiacetylfuran über, welches aus Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 62.5° krystallisirt. Trägt man Tetraacetyläthan in eine siedende Lösung von Ammoniumacetat in Eisessig ein und kocht kurze Zeit, so wird nach

dem Abkühlen auf Zusatz von überschüssiger Soda $\alpha\alpha'$-Dimethyl-$\beta\beta'$-diacetylpyrrol abgeschieden, welches aus Wasser in kleinen Nädelchen vom Schmp. 180—181° krystallisirt. Ueber die basischen Eigenschaften und sonstige Reactionen dieses Körpers im Vergleich mit dem basischen Verhalten anderer acetylirter Pyrrole ist vom Verf. in Gemeinschaft mit Ciamician bereits berichtet (*diese Berichte* 26, 1713). — Ueber weitere Umwandlungsproducte des Acetylacetons ist schon berichtet (*diese Berichte* 26, Ref. 597). Hinzuzufügen ist noch, dass Acetylaceton in stark alkalischer, concentrirter Lösung durch eine heisse, ebenfalls concentrirte Lösung von Hydrazinsulfat quantitativ in 3, 5-Dimethylpyrazol übergeht (*diese Berichte* 25, Ref. 163). Foerster.

Kamála und Rottlerin, von P. Bartolotti (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 571—576). Die aus der Kamála, einer aus den Früchten von Rottlera tinctoria oder Mallotus philippinensis gewonnenen Droge, bisher dargestellten, krystallisirten Körper, das Rottlerin von Anderson, das Mallotoxin von A. G. und W. H. Perkin (*diese Berichte* 19, 3109), das Kamálin der Firma E. Merck und der von Jawein (*diese Berichte* 20, 182) erhaltene, krystallisirte Körper sind unter einander identisch. Verf. schlägt für diese Verbindung den ihr zuerst gegebenen Namen Rottlerin vor. Ihr kommt die Formel $C_{11}H_{10}O_3$ oder $C_{18}H_{16}O_5$ zu. Schüttelt man ihre Lösung in überschüssiger, verdünnter Sodalösung mit Benzoylchlorid, so scheidet sich ein Oel ab, welches bald erstarrt; nach wiederholtem Lösen in Benzol und Fällen mit Petroleumäther wird dieses Dibenzoylrottlerin als ein gelbes Pulver erhalten, welches in den meisten der gewöhnlichen Lösungsmittel sehr leicht sich auflöst. Ausser den beiden so charakterisirten Hydroxylsauerstoffatomen enthält das Rottlerin noch ein Ketonsauerstoffatom, denn es konnte auch ein Hydrazon des Rottlerins dargestellt werden, indem letzteres auf dem Wasserbade mit Phenylhydrazin erwärmt wurde. Aus der ätherischen Lösung des Reactionsproductes wird mit Petroleumäther das entstandene Hydrazon als flockiger Niederschlag ausgefällt, welcher nicht krystallisirt erhalten wurde. Die Zusammensetzung des Dibenzoylrottlerins, wie des Hydrazons weist in gleicher Weise darauf hin, dass für das Rottlerin die Formel $C_{11}H_{10}O_3$ die wahrscheinlichere ist. Foerster.

Ueber den Einfluss der Halogene auf den optischen Werth der doppelten Bindungen, von G. Carrara (*Gazz. chim.* 23, 2, 1—7). Foerster.

Ueber polymeres Thiophosgen, von G. Carrara (*Gazz. chim.* 23, 2, 12—17). Referate über die vorstehenden Arbeiten nach den *Atti d. R. Acc. d. Lincei.* siehe *diese Berichte* 26, Ref. 598 und 600. Foerster.

Neue Untersuchungen über die Verbindungen, welche die Gruppe $C_2N_2O_2$ enthalten, von A. Angeli (*Gazz. chim.* 23, 2, 21 bis 37). Die Arbeit enthält ausführlichere Mittheilungen über die in *diesen Berichten* 26, 527 und 593 bereits kurz beschriebenen Versuche.

Poerster.

Ueber das Diisonitrosobromisosafrol, von E. Levi (*Gazz. chim.* 23, 2, 37—42). Das von Angeli dargestellte Diisonitrosobromisosafrolperoxyd (*diese Berichte* 26, Ref. 195) verhält sich wie das Diisonitrosoisosafrolperoxyd (*diese Berichte* 25, 1956), indem es bei vorsichtiger Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in Diisonitrosobromisosafrol übergeht, welches aus Eisessig nach Zusatz von Benzol und Petroleumäther sich in schönen Krystallen vom Schmp. 186° abscheidet. Seine Diacetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in weissen Blättern vom Schmp. 147°; dieselbe wird durch Behandeln mit Kali in der Kälte zum Theil in das Dioxim zurückverwandelt, zumeist aber geht dieses dabei unter Wasserabspaltung in das entsprechende Furazanderivat über. Dieses Diisonitrosobromisosafrolanhydrid (Schmp. 120—121°) entsteht auch, wenn man das Diisonitrosoisosafrolanhydrid in eisessigsaurer Lösung bromirt. Das letztere lässt sich auch nitriren, und man erhält das aus Alkohol in schönen, glänzenden Prismen vom Schmp. 101—102° krystallisirende Diisonitrosonitroisosafrolanhydrid.

Foerster.

Ueber das Parachlorbromcymol und seine Oxydationsproducte, von G. Plancher (*Gazz. chim.* 23, 2, 68—75). Ebenso wie mit Phosphorpentabromid (vergl. Mazzara, *diese Berichte* 21, Ref. 329) reagirt Bromthymol (4 Mol.) mit Phosphorpentachlorid (1 Mol.) unter Bildung von *p*-Chlorbromcymol. Man erhitzt dazu im Oelbade anfangs auf 50°, später, wenn die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat, 2 Stunden auf 160—180° und schliesslich auf 200°. Nach beendigter Reaction fügt man Sodalösung hinzu und destillirt im Dampfstrom. Während Tribromthymolphosphorsäureäther zurückbleibt, welcher aus Aetheralkohol in Nädelchen vom Schmp. 94—95° krystallisirt, geht mit dem Wasserdampf *p*-Chlorbromcymol über, Sdp. 259—261° bei 750.9 mm Druck. Die gleiche Verbindung entsteht, wenn man 64 g Chlorcymol mit 61 g Brom bei Anwesenheit einer Spur von Jod in der Kälte und ganz allmählich vermischt. Das Chlorbromcymol giebt, wenn es mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.15 12 Std. auf 180° erhitzt wird, Chlorbromterephtalsäure, welche aus verdünnter Essigsäure in glänzenden Nadeln vom Schmp. 308 bis 310° (corr.) krystallisirt und einen bei 115—116.5° schmelzenden Diäthyläther giebt. Kocht man 10 g Chlorbromcymol mit 60 g Salpetersäure und 120 g Wasser am Rückflusskühler mehrere Tage und filtrirt von Zeit zu Zeit die ausgeschiedenen Krystalle ab, so be-

findet sich in den dabei erhaltenen Säuren eine bei 187—188° schmelzende, dünne Krystalle bildende Chlorbromparatoluylsäure.

Foerster.

Ueber die Darstellung von Parabromthymol, von G. Plancher (*Gazz. chim.* 28, 2, 76—79). Mazzara (*diese Berichte* 22, Ref. 329) erhielt Bromthymol durch Bromiren von Benzoylthymol in Schwefelkohlenstofflösung. Einfacher gelangt man zu *p*-Bromthymol, wenn man 25 g trockenes Thymol in 50 g Eisessig löst, mit Wasser kühlt und eine Lösung von 26 g Brom im gleichen Gewicht Eisessig so langsam hinzufliessen lässt, dass die Operation 2 Stunden beansprucht. Dann giesst man die Mischung langsam unter Umrühren in eine concentrirte Lösung von Ammoniumcarbonat, worauf *p*-Bromthymol in fester Form sich ausscheidet. Durch Abpressen zwischen Fliesspapier und Krystallisation aus Benzol wird es gereinigt. Die Menge der ausser *p*-Bromthymol bei dieser Darstellungsweise entstehenden Bromirungsproducte ist eine sehr geringe. Foerster.

Der Einfluss der Alkoholradicale auf die Beständigkeit einiger inneren Anhydride von Oximidosäuren, von A. Hantzsch und A. Miolati (*Gazz. chim.* 28, 2, 79—95). Die inneren Anhydride von γ-Oximidosäuren vom Typus $\left.\begin{matrix}.C(NOH).R\\.COOH\end{matrix}\right\}$ erwiesen sich als geeignet, um an ihnen den Einfluss der Radicale R (vergl. *diese Berichte* 26, 1689) auf die Beständigkeit dieser Verbindungen quantitativ zu verfolgen; dies konnte geschehen, indem die Geschwindigkeit bestimmt wurde, mit welcher diese Anhydride durch Alkali in die zugehörigen Säuren übergeführt werden. Dieselbe war stets etwa 10 mal grösser, als sie für den gleichen Vorgang an γ- und δ-Lactonen beobachtet wurde (vergl. Henry, *diese Berichte* 25, Ref. 845 und Hjelt, ebenda 25, 3173). Im Einzelnen ergaben sich hier ähnliche Beziehungen wie dort, indem sich das Anhydrid, in welchem $R = C_6H_5$ ist, als am wenigsten beständig erweist; etwa doppelt so starken Widerstand leisten die Anhydride, wenn in ihnen für R die Methyl- oder die Benzylgruppe enthalten ist, und noch mehr erhöhen die Aethyl- und Propyl-, besonders aber die Isopropylgruppe die Beständigkeit der in Frage stehenden Verbindungen. Stellen wir die ihnen entsprechenden Säuren durch die Formel $\begin{matrix}R\,C.C_6H_4COOH\\ \|\\ N.OH\end{matrix}$ dar, so sehen wir, dass das Radical R je nach seiner Natur die OH-Gruppe dem Carboxyl mehr oder weniger nähern kann, und sein Einfluss auf die Beständigkeit der daraus entstehenden Anhydride sich dadurch erklärt. Von diesen wurden für die vorliegende Untersuchung das Oximidopropionylbenzoësäureanhydrid (Schmp. 113 bis 114°), die Oximidonormal- bezw. Isobutyrylbenzoësäureanhydride (Schmp. 60° bezw. 77—78°) und das Oximido-*o*-ben-

zoylbenzoësäureanhydrid (Schmp. 162°) nach bekannten Methoden neu dargestellt. Dieselben krystallisiren gut aus heissem Alkohol oder scheiden sich aus ihrer alkoholischen oder eisessigsauren Lösung auf Wasserzusatz ab. Foerster.

Einwirkung der Jodsäure auf Acetondicarbonsäure, von A. Angeli und E. Levi (*Gazz. chim.* 28, 2, 97—100). Diese Arbeit ist bereits aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* referirt, siehe *diese Berichte* 26, Ref. 598. Foerster.

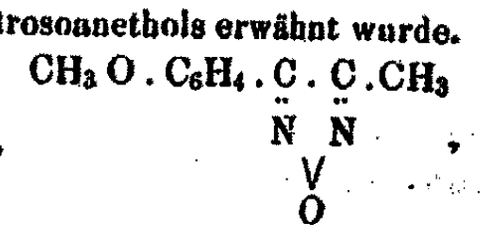
Verschiedene Bemerkungen, von A. Angeli (*Gazz. chim.* 28, 2, 101—104). Ueber die Verwandlung von Allyl- in Propenylverbindungen vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 597. Eine sehr charakteristische Reaction, welche das Hydroxylamin von allen ähnlichen Reductionsmitteln zu unterscheiden gestattet, besteht darin, dass man zu der neutralen Lösung etwas Nitroprussidnatrium hinzufügt, stark mit Natronlauge versetzt und erwärmt. Ist Hydroxylamin zugegen, so entsteht nun eine schöne, fuchsinrothe Färbung, deren Intensität nur durch Anwesenheit überschüssiger Ammoniaksalze beeinträchtigt wird. — Wird Indol oder eines seiner Monoalkylderivate für sich oder in eisessigsaurer Lösung mit etwas wasserfreier Oxalsäure erwärmt, so entsteht eine fuchsinrothe, bei Anwendung von α-Phenylindol eine violette Färbung. — Hydrazin reagirt in wässriger Lösung mit Cyan, wie andere Basen, indem sich beide Körper an einander lagern; kühlt man stark ab, so scheiden sich Krystalle der Verbindung $C_2N_6H_8$ aus, welche aus Alkohol in grossen Prismen anschiesst. Der Körper reagirt energisch mit Aldehyden und Ketonen und giebt mit salpetriger Säure eine in schönen Nadeln krystallisirende Verbindung, in welcher wahrscheinlich Ditetrazol vorliegt. — Um kleine Flüssigkeitsmengen im Vacuum zu destilliren, ohne dass Ueberhitzung eintritt, lässt man die Flüssigkeit zweckmässig durch Glaswolle aufsaugen und erhitzt sie nun im Destillirkölbchen mit Hülfe eines geeigneten Flüssigkeitsbades. Foerster.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anethol, von G. Boeris (*Gazz. chim.* 28, 2, 165—194). Ebenso wie andere, die Propenylgruppe in der Seitenkette enthaltende, aromatische Verbindungen (*diese Berichte* 24, 3994) addirt auch Anethol salpetrige Säure unter Bildung von Diisonitrosoanetholperoxyd, $CH_3O.C_6H_4.\underset{NO}{\overset{\cdot\cdot}{C}}—\underset{ON}{\overset{\cdot\cdot}{C}}.CH_3$.

Dieser Körper ist schon von Toennies (*diese Berichte* 18, 1845) beschrieben, aber anders formulirt worden. Seine Moleculargrösse und sein chemisches Verhalten, welches dem der aus Isosafrol bezw. Isapiol entstehenden Verbindungen genau entspricht (*diese Berichte* 25, 1956 und 26, Ref. 195), machen die obige Formel zur wahrscheinlichsten; der durch alkoholisches Kali aus dem Peroxyd entstehenden, isomeren Verbindung vom gleichen Schmp. 97° wurde zunächst keine

weitere Aufmerksamkeit geschenkt. Jenes giebt ein in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 88—89° krystallisirendes Mononitro- und ein Monobromderivat vom Schmp. 109—110°. Durch Reduction mit Zinkstaub und der gerade nöthigen Menge Essigsäure geht es in α-Diisonitrosoanethol über, welches aus einem Gemisch von Essigäther und Ligroïn in glänzenden Prismen vom Schmp. 125° krystallisirt. Sein Diacetylderivat (Schmp. 89°) zeigt ganz das Verhalten des Diacetyl-γ-benzildioxims, indem es durch Alkohol nach einiger Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher in der Hitze in das Azoxazolderivat, $C_{10}H_{10}N_2O_2$ (s. u.), übergeht. Die gleiche Umwandlung erleidet das Diacetylderivat unter der Einwirkung von Kali. Erhitzt man α-Diisonitrosoanethol längere Zeit auf seinen Schmelzpunkt, so wird die Masse allmählich fest, und es entsteht ein stereoisomeres β-Diisonitrosoanethol, welches bei 206° unter Zersetzung schmilzt und sich von der α-Verbindung auch durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol unterscheidet. Sein Diacetylderivat (Schmp. 104°) ist gegen Alkohol ziemlich beständig; erst bei längerem Kochen damit oder unter der Einwirkung von Kali wird es wieder zu β-Diisonitrosoanethol verseift. Beide Isomere, die α- und die β-Verbindung, werden in alkalischer Lösung durch rothes Blutlaugensalz in das Diisonitrosoanetholperoxyd zurückoxydirt. Wird dieses mit Zinn und Salzsäure in der Wärme reducirt, so verliert es ein Atom Sauerstoff und geht in das Azoxazolderivat über, welches oben schon als Spaltungsproduct des Diacetyl-α-diisonitrosoanethols erwähnt wurde.

Dieses Diisonitrosoanetholanhydrid,



krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln oder aus Benzol in Tafeln vom Schmp. 63°. Es ist sehr beständig und lässt sich in ein Nitroderivat (Schmp. 98—99°) und ein Bromderivat (Schmp. 73—74°) leicht überführen. Die gleichen Reactionen, wie sie oben beschrieben wurden, giebt auch das α-Diisonitrosobromanetholperoxyd (vergl. ein Referat weiter oben über die Arbeit von E. Levi). α-Diisonitrosobromanethol schmilzt bei 143—144°, sein Diacetylderivat bei 101—102°. Durch andauerndes Erwärmen des ersteren entsteht β-Diisonitrosobromanethol (Schmp. 190°), dessen Diacetylverbindung (Schmp. 130—131°) sich von der entsprechenden α-Verbindung ganz so, wie es eben für die nicht bromirten Körper angegeben ist, durch ihr Verhalten gegen Alkohol und Kali unterscheidet. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure giebt Diisonitrosobromanetholperoxyd dasselbe Anhydrid, welches beim Bromiren von Diisonitrosoanetholanhydrid erhalten wurde.

Foerster.

Physiologische Chemie.

Ueber den Einfluss der Gallenblasenexstirpation auf die Verdauung, von S. Rosenberg (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 58. 388). Die Exstirpation der Gallenblase bei einem Hunde, in Folge deren sich die Galle fortwährend in den Darm ergoss, hatte auf die Ausnutzung des Eiweisses und des Fettes in der Nahrung keinen Einfluss. Die Ausnützung vor der Exstirpation war beim Eiweiss 95.75 bis 95.40 pCt., beim Fett 98.66—98.18 pCt., nach der Exstirpation beim Eiweiss 95.10—93.50 pCt., beim Fett 97.69—98.53 pCt. Krüger.

Ein Beitrag zur Lehre von der Verdauung und Resorption der Kohlenhydrate, von N. Hess (*Dissert. Strassburg* 1892). Nach Exstirpation des Pancreas werden nach Abelman noch beträchtliche Mengen Amylum verdaut und resorbirt. Verf. hat nun einem Hunde sowohl das Pancreas, als auch die Mundspeicheldrüsen exstirpirt; es zeigte sich, dass dieser Hund allen eingegebenen Traubenzucker mit dem Harne wieder ausschied, und dass die Verdauung und Resorption des Amylums bis auf ein Minimum zurückging. Hiernach kommt dem Mundspeichel eine wesentliche Rolle bei der Amylumverdauung zu. Krüger.

Die Bedeutung der Mundverdauung, von E. Biernacki (*Zeitschr. f. klin. Med.* 21, Heft 1 und 2). Der Einfluss des Mundspeichels auf die secretorische und motorische Leistungsfähigkeit des Magens ist nach Sticker am grössten, wenn die Speisen schon im Munde mit dem Speichel in Berührung kommen; er ist bedeutend geringer, wenn Speisen und Speichel durch eine Sonde getrennt in den Magen gebracht werden. Die Ursache ist nach Verf. darin zu suchen, dass die Speisen beim Passiren der Mundhöhle eine schwach saure Reaction erhalten, und dass die Leistungsfähigkeit des Magens unter sonst gleichen Umständen am grössten ist, wenn die Speisen mit schwach saurer oder neutraler Reaction in den Magen gelangen. Krüger.

Ueber Glycogengehalt des südamerikanischen Fleischextractes, von E. Kemmerich (*Centralbl. f. d. med. Wiss.* 1893, No. 12). Das Kemmerich'sche Fleischextract enthält 1.158 pCt. Glycogen, das Liebig'sche 0.561 pCt.; ebenso wurde in frischer Fleischbrühe Glycogen nachgewiesen, dagegen nicht im Kemmerich'schen Fleischpepton, welches mittels Dampf in erhitzten Röhren aus Fleisch dargestellt wird. Der hohe Gehalt der Extracte an Glycogen spricht dafür, dass das Fleisch in frischem Zustande verarbeitet wurde. Zur Bestimmung des Glycogens im Fleischextracte wurden 20 g desselben in 200 ccm Wasser in der Wärme gelöst und mit 350 ccm Alkohol

versetzt. Der Niederschlag wird mit 2 pCt. Kalilauge digerirt und die Lösung behufs Fällung der Eiweisskörper und des Glycogens nach Külz behandelt. Krüger.

Ueber die quantitative Analyse des Glycogens, von E. Pflüger (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 53, 491). Bei der quantitativen Bestimmung des Glycogens nach der Methode von Külz gelingt es häufig nicht, nach der Fällung mit Salzsäure und Kaliumquecksilberjodid ein klares Filtrat zu erhalten, selbst wenn man die Flüssigkeit, wie in solchen Fällen vorgeschrieben, neutralisirt und wiederum mit Salzsäure ansäuert. Dagegen kommt man in allen Fällen zum Ziele, wenn man die trübe Flüssigkeit mit Alkohol fällt, den Niederschlag in 2proc. Kalilauge löst, die Lösung wiederum mit Salzsäure ansäuert und mit Kaliumquecksilberjodid fällt. Krüger.

Vorkommen von Glycogen im Blut, von H. Huppert (*Centralbl. f. Physiol.* 1892, No. 14). Der Gehalt des Rinderblutes an Glycogen beträgt 5—10 mg pro Liter. Der Eiter enthält bedeutend mehr Glycogen, die Hauptmenge desselben ist in den Eiterzellen vorhanden. Krüger.

Ueber den Ammoniakgehalt des Harnes, von E. Schwarz (*Wien. med. Wochenschr.* 1893, No. 3). Harne, welche direct in Chloroform aufgefangen werden, enthalten bedeutend weniger Ammoniak, 0.0—0.4326 g pro Tag, im Mittel 0.155 g, als gewöhnlich als tägliche Ausscheidung angegeben wird, 0.6—0.8 g. Harne, welche in der üblichen Weise aufgefangen wurden, enthielten 0.227—0.948 g Ammoniak. Nur ein Theil dieses Ammoniaks ist daher als praeformirt im Harne anzusehen, der übrige entsteht erst beim Stehen des Harns in Folge von Zersetzungen, welche durch Chloroform verhindert werden können. Krüger.

Ueber eine neue, im fadenziehenden Harn gefundene Substanz, von J. Coronedi (*Moleschot's Unters. z. Naturlehre* 14, 637). Bei der Untersuchung fadenziehenden Harnes, welchem diese Eigenschaft durch das Gliscobacterium (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 211) zuertheilt wird, wurde eine Substanz gefunden, welche dem thierischen Gummi Landwehr's ähnlich ist. Sie ist fällbar durch Alkohol, durch Kupfersulfat und Natronlauge, durch Aether und Gerbsäure, löst sich nicht in Wasser, aber auf Zusatz von wenig Salzsäure; sie giebt die Trommer'sche Probe nicht, beim Erwärmen mit Schwefelsäure entsteht Furfurol. Mit Benzoylchlorid und Natronlauge behandelt, entsteht eine campherartige Masse. Das Kohlenhydrat wird durch Mund und Bauchspeichel nicht verändert. Es entsteht aus dem Schleim des Harnes. Krüger.

Ueber quantitative Eiterbestimmungen im Harne, von R. Hottinger (*Centralbl. f. d. med. Wiss.* 1893, No. 15). Zur Bestimmung des Gehaltes der katarrhalischen Harne an Eiterkörperchen be-

dient sich Verf. des Thoma-Zeiss'schen Blutkörperchen-Zählapparates; bei einer Zahl von 40000 Eiterkörperchen pro ccm Harn empfiehlt er, denselben mit 3procentiger Kochsalzlösung eventuell auf das 5fache zu verdünnen. Mit Hülfe dieser Methode wurde constatirt, dass bei den üblichen Sedimentirungsmethoden nur ein Theil (22 bis 83 pCt.) der Eiterkörperchen in das Sediment übergeht, in der Regel um so mehr, je reicher der Harn an Eiterkörperchen ist. Auffallenderweise befinden sich nach dem Sedimentiren mit Hülfe der Centrifuge nicht mehr Eiterkörperchen im Sedimente, als in dem durch Stehenlassen des Harnes erhaltenen Sedimente. Krüger.

Ueber das Vorkommen der Carbaminsäure im Menschen- und Hunde-Harn nach reichlichem Genuss von Kalkhydrat, von J. Abel und A. Muirhead (*Arch. f. exp. Path.* 31, 15). Nach reichlichem Genuss von Kalkhydrat nimmt der saure Harn bei Hunden und Menschen eine alkalische Reaction an. Schon in der Blase bilden sich Sedimente von Calciumcarbonat und Tripelphosphatkrystallen. Der Harn entwickelt beträchtliche Mengen von Kohlensäure und Ammoniak an der Luft, er enthält stets carbaminsauren Kalk, welcher nach Drechsel's Methode nachgewiesen werden kann. Krüger.

Weitere Untersuchungen über die Xanthinkörper des Harns, von G. Salomon (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 207—212). Verf. gelingt es, aus Schweine- und Rinderharn, sowie aus dem leukämischen Harn eine Substanz zu isoliren, welche mit dem Episarkin identisch ist (*diese Berichte* 26, Ref. 493). Sie krystallisirt in glänzenden, grossen Prismen und Nadeln, giebt weder die Xanthin- noch die Weidel'sche Reaction, löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, ist leicht löslich in Salzsäure und Schwefelsäure, schwer in Salpetersäure und Ammoniak. Aus ammoniakalischer Lösung wird die Substanz durch Silbernitrat und durch Einleiten von Kohlensäure gefällt; die wässrige Lösung wird durch Quecksilbersalze, sowie durch Bleiessig und Ammoniak gefällt. Sie giebt ein gut krystallisirendes Pikrat und Golddoppelsalz. Beim Eindampfen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali und nachherigem Zusatz von Ammoniak giebt sie Violettfärbung. — Im leukämischen Wasser wurde ausserdem eine bisher unbekannte Substanz, die gleichfalls durch ammoniakalische Silberlösung gefällt wird, gefunden; die ausführliche Beschreibung erfolgt später. Krüger.

Ueber den positiven Werth der Nylander'schen Probe nebst Bemerkungen über das Phenylhydrazin als Reagens auf Traubenzucker im menschlichen Harn, von C. Kistermann (*Deutsches Arch. f. klin. Med.* 50, 423). Der Werth der Nylander'schen Probe liegt nach Verf. darin, dass bei negativem Ausfall derselben die Anwesenheit von Zucker sicher ausgeschlossen ist. Der positive Ausfall ist nicht immer für Zucker beweisend, da so

wohl pathologische, wie normale Harne Ausscheidung von Wismuth bewirken können, ohne dass sie Zucker enthalten. Die Reduction wird in diesen Fällen wahrscheinlich durch Glycuronsäure veranlasst. — Harne, bei welchen die Phenylhydrazinprobe zunächst keinen sicheren Aufschluss giebt, sollen behufs Wiederholung derselben Probe auf das 5fache Volumen verdünnt werden. Krüger.

Eine empfindliche Probe für den Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn, von H. Rosin (*Berl. klin. Wochenschr.* 1893, No. 5). Zum Nachweis von Gallenfarbstoff überschichtet Verf. den Harn mit Jodlösung, welche durch Verdünnen der officinellen Jodtinctur mit dem 10fachen Volumen Alkohol bereitet ist. Bei Anwesenheit von Gallenfarbstoff tritt an der Berührungsstelle ein grasgrüner Ring auf, bei Abwesenheit von Farbstoff wird die Jodlösung an der Begrenzungsstelle entfärbt. Krüger.

Die Centrifuge im Dienste der Harnuntersuchung, von M. Jolles (*Wien. med. Presse* 1893, No. 2, 3). Die Centrifuge ist gut brauchbar bei der Erkennung geringer Mengen von dem Harn beigemischtem Blut, sowie zur Unterscheidung von Hämoglobinurie und Hämaturie; im ersteren Falle ist der über dem Sediment befindliche Harnrest gefärbt. Auch für die Erkennung des oxalsauren Kalkes leistet die Centrifuge gute Dienste. Krüger.

Ueber das Verhalten der Pentosen im Thierkörper, von E. Salkowski (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1893, No. 11). Im Anschluss an die vom Verf. in Gemeinschaft mit Jastrowitz (*diese Berichte* 25, Ref. 586) gemachte Beobachtung über das Vorkommen einer Pentose, wahrscheinlich Xylose (*diese Berichte* 25, Ref. 870) im Harn stellt Verf. Fütterungsversuche mit Arabinose an Kaninchen an, welche einer 5—6tägigen Carenz unterworfen waren. Von den jedem Thiere eingegebenen 10 g Arabinose wurde etwa $^1/_5$ unverändert durch den Harn ausgeschieden; das Blut enthielt wenig, die Muskeln reichlich Arabinose. In der Leber fanden sich im Durchschnitt 1.228 g gewöhnliches Glykogen, und nicht, wie gehofft war, ein Glykogen der Pentosereihe, ein Pentosan. Die Resorption der Arabinose erfolgt schnell und vollständig. Krüger.

Ueber eine neue stickstoffhaltige Säure der Muskeln, von M. Siegfried (*Math.-phys. Classe der Sächs. Ges. d. Wissensch.* 1893). Zur Gewinnung der Säure wurde ammoniakalische Silberlösung stark reducirendes Muskelextract eines erstickten Hundes mit Aetzbaryt im Ueberschuss versetzt. Nach Filtration und Entfernung des Ueberschusses an Aetzbaryt durch Kohlensäure wurde die Lösung mit Eisenchlorid in der Wärme gefällt. Aus dem abgeschiedenen bas. Eisensalz wird das Eisen durch Baryt, der Ueberschuss an letzterem durch Kohlensäure und Ammoniak entfernt. Der nach dem Ein-

dampfen des Filtrats zurückbleibende Syrup wird in Wasser unter Zusatz von wenig Schwefelsäure gelöst; aus dieser Lösung scheidet Alkohol die vom Verf. Fleischsäure genannte Substanz in krystallinischen, zerfliesslichen Individuen aus, welche die Zusammensetzung $C_{20}N_6O_{19}H_{30}$ haben. Die Fleischsäure ist durch Oxydation mit Eisenchlorid aus der reducirenden Substanz des Muskelextractes entstanden, welche nach Verf. eine Aldehydsäure ist und ein unlösliches Ferrosalz giebt. Die Fleischsäure reducirt nicht mehr ammoniakalische Silberlösung, kann aber durch Einwirkung von Natriumamalgam in die ursprüngliche, reducirende Substanz zurückverwandelt werden. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässrige Lösung der Fleischsäure entsteht ein schwefelhaltiger Körper, der, mit Silbernitrat erwärmt, allmählich unter Abscheidung von Schwefelsilber sich zersetzt; alkalische Bleilösung spaltet dagegen keinen Schwefel ab. — Die Fleischsäure ist ferner im Harn und unter den durch Einwirkung von Salzsäure und Zinnchlorür aus Eieralbumin erhaltenen Spaltungsproducten gefunden worden. Krüger.

Zur physikalischen Chemie der Schwimmblasengase, von G. Hüfner (*Arch. f. Physiol.* 1892, 54). Die durch Anstechen mittels des Troikarts gewonnene Schwimmblasenluft des in einer Tiefe von 60—80 m im Bodensee lebenden Kilch's (Coregonus) enthält 80 bis 96 pCt., zuweilen sogar 100 pCt. Stickstoff, 0—0.25 pCt., selten 5.4 bis 18.4 pCt. Sauerstoff und sehr wenig Kohlensäure (bis 1.7 pCt.). Die Aalraupen, welche in grosser Tiefe leben, enthalten in ihrer geschlossenen Schwimmblase bis 65 pCt. O_2, ferner 30 pCt. N_2 und 5 pCt. CO_2. Bei Seebarschen war, gleichgiltig, ob sie in grossen oder geringen Tiefen leben, kein Unterschied in der Zusammensetzung der Schwimmblasenluft zu constatiren; dieselbe bestand aus 82 pCt. N_2, 14.6 bis 16.5 pCt. O_2 und 1.4—3 pCt. CO_2. Der Sauerstoff kann nach Verf. nur von der Schwimmblase selbst aus nach innen ausgeschieden werden, Luft kann, da die Blase von aussen stark zusammengepresst wird, nicht nach innen diffundiren. Krüger.

Pfeilgifte von dem Genus Acokanthera, von E. M. Holmes (*Pharm. Journ. and Trans.* 58, 41 No. 1203). Wurzeln und Rinde von Pflanzen, welche im Herbarium zu Kew als die Mutterpflanzen des »Tuitu« oder Swahili-Pfeilgiftes bezeichnet sind und aus den N'dara-Bergen des tropischen Ostafrika stammen, gehören zum genus Acokanthera; ebenso die Pflanze, aus welchem die Wa-kinga und Wa-kamba im Massilande ihr Pfeilgift bereiten. Aus Blättern und Früchten einer Acokanthera hat F. E. Fraser ein krystallisches Glucosid, $C_{30}H_{52}O_{14}$, dargestellt, welches mit concentrirter Schwefelsäure eine röthliche Färbung giebt, die in ziegelroth und zuletzt in lichtes Braun umschlägt und die gleichen Wirkungen auf das Nervensystem übt, wie Strophantin. Schertel.

Ueber den Einfluss, welchen die Einführung von Zucker in das Blut auf die Athmung ausübt, von V. Harley (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem., 499—504). Die Einführung von Traubenzuckerlösung in den Blutumlauf erhöht den Respirationsquotienten; die absolute Menge verbrauchten Sauerstoffes und ausgeathmeter Kohlensäure, erleidet eine starke Abnahme, wenn die eingeführten Zuckermengen sehr gross sind Foerster.

Bakteriologische und chemische Untersuchungen über die Veränderungen des Mais. Beitrag zur Aetiologie der Pellagra, von B. Gosio (*Gazz. chim.* 23, 2, 136—140). Vegetationen von Penicillium glaucum auf Mais, das sogenannte Maisgrün, führen einen kleinen Theil der Stärke in phenolartige, krystallisirbare Verbindungen über, welche dem durch diesen Pilz sich zersetzenden Mais durch Aether entzogen werden. In ganz gleicher Weise findet auch durch den Lebensprocess von Penicillium glaucum ein Uebergang der mannigfachsten Kohlenhydrate in aromatische Verbindungen statt. Solche Phenole dürften die Gifte sein, welche als eine Ursache der besonders durch Genuss schlechten Maisbrotes hervorgerufenen Pellagra mitwirken können. Foerster.

Analytische Chemie.

Der Einfluss freier Salpetersäure und des Königswassers auf die Fällung des Baryums als Sulfat, von Ph. E. Browning (*Americ. Journ. of science* [3] 45, 399—404). Durch Versuche wird dargethan, dass die Gegenwart eines Ueberschusses von Salpetersäure oder von Königswasser bis zu 10 Volumprocent der Lösung die Bestimmung des Baryums als Sulfat nicht nur nicht beeinträchtigt, sondern sogar von Vortheil ist, weil der Niederschlag krystallisch ausfällt. Glaubt man das gefällte Baryumsulfat durch mitgerissene Salze verunreinigt, so wird es nach Mar (*diese Berichte* 24, Ref. 678) durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Abdampfen gereinigt. Schertel.

Ueber die Behandlung des Baryumsulfates in der Analyse, von J. J. Phinney (*Americ. Journ. of science* [3] 45, 468—472). Gegen M. Ripper, welcher in seinen Beiträgen zur Gewichtsanalyse der Schwefelsäure (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 161) die Anwendung des Asbestfilters verwirft, weil es nicht auf constantes Gewicht ge-

bracht werden könne, wird gezeigt, dass ein Asbestfilter von dem Gewichte, welches es nach dem Trocknen und 2 Minuten langem Glühen angenommen hatte, durch öfteres, längeres Glühen und wiederholte Behandlung mit kalter und heisser Salzsäure nichts verloren habe. War das Baryumsulfat aus Lösungen gefällt, welche Alkalichloride enthielten, so ist, entgegen den Behauptungen Ripper's, das mitgerissene Salz durch Chlorwasserstoffsäure nicht vollständig zu entfernen. Es muss entweder nach Fresenius mit Natriumcarbonat geschmolzen oder nach Mar in concentrirter Schwefelsäure gelöst werden. Schertel.

Jodometrische Bestimmung der Nitrate, von H. Gruener (*Americ. Journ. of science* [3] 46, 42—50). Das Nitrat wird durch Destillation mit Phosphorsäure und Jodkalium zerlegt und das freie Jod in eine Lösung von arseniger Säure eingeleitet. Das Verfahren bietet keine Vorzüge vor dem ähnlichen von Gooch und Gruener (*diese Berichte* 25, 951) angegebenen, und giebt zuverlässige Resultate nur dann, wenn nicht mehr Nitrat angewendet wird, als etwa 0.03 g NO_3H entspricht. Schertel.

Ueber die Reduction der Salpetersäure durch Eisenoxydulsalze, C. T. Roberts (*Americ. Journ. of science* [3] 46, 126—134). Die besten Ergebnisse mit dem Verfahren der directen Messung des Stickoxydgases wurden erhalten, wenn man das entwickelte Gas vor der Aufsammlung durch Jodkaliumlösung gehen liess. Weil das Stickoxyd beim Schütteln mit Natronlauge merklich gelöst wird, so soll man dieses Gas vor der Messung nicht lange in Berührung mit der Lauge lassen. Schertel.

Trennung des Kupfers vom Cadmium mittels des Jodidverfahrens, von P. E. Browning (*Americ. Journ. of science* [3] 46, 280—283). Die Lösung der Sulfate beider Metalle, mit der zur Fällung des Kupfers erforderlichen Menge Jodkalium oder einem geringen Ueberschusse derselben versetzt, wird, um das Jod zu entfernen, zur Trockniss eingedampft und darauf mit etwa 100 ccm Wasser versetzt. Der Niederschlag wird mit schwachem Drucke auf einem Asbestfilter filtrirt, mit heissem oder kaltem Wasser völlig ausgewaschen — wozu mindestens 100 ccm Wasser erforderlich sind — und bei 120°—150° getrocknet und gewogen. Das Filtrat wird zum Sieden erhitzt, die zur vollständigen Fällung hinreichende Menge Natriumcarbonat zugefügt und das Kochen fortgesetzt, bis der Niederschlag körnig erscheint. Man wäscht denselben erst durch Decantation, dann auf dem Filter, bis keine Reaction auf Schwefelsäure oder Jod mehr auftritt, trocknet und glüht bis zu constantem Gewichte. Fällung der Jodkalium haltenden Cadmiumlösung mit Schwefelwasserstoff gab unfiltrirbare Niederschläge. Die Beleganalysen weisen gute Resultate auf. Schertel.

Die Bestimmung des Paraffins im Braunkohlentheer, von R. Höland (*Chem. Ztg.* 1893, 1410.) Absoluter Alkohol (99.8 procent.) löst rohen Braunkohlentheer auf und scheidet bei 0° das Paraffin, wenigstens die etwas höher schmelzenden Glieder desselben wieder aus. Ein Verfahren, welches diese Eigenschaft des Alkohols zur Werthbestimmung des Rohtheeres verwendet, wird gegeben. Schertel.

Farbenreactionen von Aminen und Aldehyden ohne Säurezusatz, von E. Nickel (*Chem. Ztg.* 1893, 1413.) Es scheint, als ob die Aldehyde der Oxysäuren geneigter seien, mit gewissen Aminen ohne Säurezusatz gelbe Farbenreactionen zu erzeugen. Die gelbe Färbung des Piperidins mit Salicylaldehyd und Vanillin wird durch Säuren aufgehoben. Holz wird von freiem Piperidin, wie von angesäuertem, gelb gefärbt. Schertel.

Ueber den Nachweis von Mineralsäuren neben organischen Säuren durch Farbenreaction, von E. Nickel (*Chem. Ztg.* 1893, 1670). Verf. konnte noch ½ pCt. Salzsäure in verdünnter Essigsäure durch die Farbenreaction nachweisen, welche Holz und Phloroglucin bei Gegenwart von Mineralsäuren giebt. Will.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 15. October 1893.

Allgemeine Verfahren und Apparate. K. Weitenkampf in Berlin. Verfahren und Apparat zur Abscheidung von in Alkohol, Aether und Chloroform gelösten, festen oder flüssigen Stoffen ohne Verdampfung des Lösungsmittels. (D. P. 69884 vom 11. December 1892, Kl. 12; Zusatz zum Patente 57393[1]) vom 15. October 1890.) Viele in Alkohol, Aether oder Chloroform gelöste Stoffe werden in flüssigem oder festem Zustande ausgeschieden, wenn man die Lösung unter Abkühlung mit Kohlensäure sättigt. Auf diese Weise gelingt die Abscheidung von Fuselölen aus Rohspiritus in flüssiger Form, der wirksamen Bestandtheile des Rhabarbers aus seiner alkoholischen Lösung in fester Form u. s. w.

[1]) Diese Berichte 25, 3, 88.

Dies Verfahren des Hauptpatentes wird nun in der Weise erweitert, dass man die derart behandelte Lösung ein oder mehrere Filter zur besseren Abscheidung und Reinigung passiren lässt. Hierbei ist Sorge zu tragen, dass auch die Filter gehörig gekühlt werden. Zur Abkühlung und zum Transport der Lösung bezw. der Flüssigkeit dient flüssige Kohlensäure, die durch geeignete Apparateinrichtung nicht verloren geht.

L. Horn in Berlin. Selbstthätiger Spiritus-Messapparat. (D. P. 69339 vom 17. December 1890, Kl. 42.)

L. Pontallié in Malo (Frankreich). Destillirsäule mit Capillarcanälen. (D. P. 69779 vom 23. December 1891, Kl. 12.) Eine Trennung bei verschiedenen Temperaturen condensirbarer Dämpfe lässt sich dadurch bewirken, dass man das Dampfgemisch durch Capillarcanäle leitet. Letztere lassen sich durch dicht neben einander stehende Flächen oder enge Röhren herstellen. Aus einem Vorrathsbehälter gelangt das zu behandelnde Flüssigkeitsgemisch, in einer Schlange durch condensirte Flüssigkeit vorgewärmt, vermittels eines Dampfzerstäubers in die Destillirsäule. In dieser befinden sich eng neben einander die Condensationsflächen bezw. -Bleche. Die an diesen Flächen condensirte Flüssigkeit sammelt sich in einem darunter befindlichen Gefäss und dient daselbst zur Vorwärmung, wie bereits zu Anfang erwähnt ist. Die nicht condensirten Dämpfe gelangen in eine Condensationsschlange.

L. A. Enzinger in Worms a. Rh. Filterplatte nebst Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung derselben. (D. P. 69045 vom 26. April 1892, Kl. 6.) Die Filterplatten, welche sich im Wesentlichen aus einer Filtrirschicht aus pappenartig verdichtetem Faserstoff (Cellulose) und einem umschliessenden Rahmen, dessen Innentheil in den Rändern der Filtrirschicht gebettet ist, zusammensetzen, werden hergestellt, indem man den Rahmen in der Mitte seines inneren Randes mit einer dünneren, nach Innen vorspringenden Leiste versieht, auf beiden Seiten mit dem durchfeuchteten Faserstoff bedeckt und letzteren dann durch einen gleichmässig auf alle Theile ausgeübten Druck zu einer festen, die Leiste einschliessenden Pappe verdichtet. Zur Ausführung dieses Verfahrens dient eine Presse, welche aus einer oberen drehbaren, mittels Schraubenspindel und Kugelbalanciers auf- und niederzuschraubenden perforirten Druckplatte und einer unteren, sich auf Schraubenfedern stützenden, perforirten Gegendruckplatte besteht. Der Filterplattenrahmen wird auf letztere gelegt und auf diese ein in den Seitenwandungen mit vielen Löchern versehener, bodenloser Kasten aufgesetzt. In diesen Kasten wird der Papierstoff in nassem Zustande eingeführt und durch Herunterschrauben der oberen Druckplatte in

Folge des Widerstandes der Schraubenfedern der Gegendruckplatte gleichmässig in den Filterplattenrahmen zu beiden Seiten der Leiste eingedrückt und zu einer festen, gleichförmigen Masse zusammengepresst, wobei das Wasser durch die Löcher der oberen und unteren Druckplatte herausgedrückt wird und abfliesst.

H. Stier in Zwickau i. S. Verfahren zum Desinficiren bezw. Klären städtischer und industrieller Auswurfstoffe und Abwässer. (D. P. 69631 vom 4. August 1891, Kl. 12.) Durch das Verfahren soll ausser der Desinfection der Abfallstoffe eine Verwerthung der bei der Theer- und Oelindustrie erhaltenen Abfallsäure erreicht werden. Zur Herstellung des Desinfectionsmittels erhitzt man thonerdehaltiges Material mit der Abfallsäure und erhält eine Thonerdelösung, der, in gelöstem sowie ungelöstem Zustande, die in der Säure vorhandenen antiseptischen Stoffe beigemengt sind. Mit dieser Mischung behandelt, geben die zu reinigenden Abwässer sofort flockige Niederschläge, die, in gleicher Weise wie die geklärte Flüssigkeit, durch die gleichzeitig dargebotenen, antiseptischen Stoffe vor weiterer Zersetzung geschützt werden.

Metalle. J. Sachse und E. Richter in Berlin. Röstung von Zinkblende. (D. P. 69669 vom 24. August 1892, Kl. 40.) Die zu röstende Zinkblende wird auf Rothgluth erhitzt und sodann bei fortdauernder Erwärmung mit fein vertheiltem, tropfbar flüssigem Wasser bespritzt. Durch die hierbei stattfindende plötzliche starke Abkühlung des glühenden Erzes wird eine sehr weitgehende Lockerung des Gefüges der einzelnen Erzkörner bewirkt, wodurch man eine sehr rasche und vollständige Röstung des Erzes erzielt.

Sternberg & Deutsch in Grünau bei Berlin. Darstellung von Chrom, Mangan, Molybdän, Titan, Wolfram aus ihren Alkali- oder Erdalkaliverbindungen. (D. P. 69704 vom 23. November 1890, Kl. 12.) Beim Glühen von Erdalkalisauerstoffverbindungen des Chroms u. s. w. mit Kohle auf 1000—1400° C. spaltet sich Erdalkalioxyd ab, während unter Entweichen von Kohlenoxyd das Chrom u. s. w. zu Metall reducirt wird, z. B.

$$2\,CaO, Cr_2O_3 + 3\,C = 2\,CaO + 3\,CO + 2\,Cr,$$

oder

$$CaWO_4 + 3\,C = CaO + 3\,CO + W.$$

Bei Anwendung von Metallsauerstoffverbindungen der Alkalien werden gleichzeitig letztere zu Metall reducirt, z. B.

$$Na_2WO_4 + 4C = 4\,CO + 2\,Na + W.$$

Letztere Reaction kann benutzt werden, um Eisen durch oberflächliche Legirung mit Chrom, Wolfram u. s. w. zu verstählen.

Metallsalze. Grabau's Aluminiumwerke in Trotha bei Halle a/S. Verfahren zur Darstellung von reinem Fluoraluminium. (D. P. 69791 vom 20. August 1892, Kl. 12). Zur

Darstellung von reinem, namentlich von silicium- und eisenfreiem Fluoraluminium, das für die Fabrication völlig reinen Aluminiums unentbehrlich ist, wird in verdünnte Flussäure oder Kieselflussäure möglichst eisenarmer, gepulverter calcinirter Thon eingetragen, wobei gewisse Concentrationsverhältnisse sowie Temperaturgrade — auch bei der Calcinirung — innezuhalten sind. Das heisse Reactionsgemisch muss neutral reagiren. Es wird rasch abgekühlt und filtrirt.

Grabau's Aluminiumwerke in Trotha bei Halle a/S. Verfahren zur Darstellung von eisenfreiem Fluoraluminium aus eisenoxydsalzhaltigen Fluoraluminiumlösungen (D. P. 70155 vom 20. August 1892, Kl. 12.) Nach diesem Verfahren wird eisenfreies Fluoraluminium erhalten, ohne dass vorher aus seiner Lösung verunreinigendes Eisenoxydsalz abgeschieden wird. Man behandelt die betreffende Lösung mit Schwefelwasserstoff, wodurch gelöstes Blei, Arsen u. s. w. gefällt und vorhandenes Eisenoxyd zu Oxydul reducirt wird. Die filtrirte, schwach angesäuerte Lösung wird dann auf 0° abgekühlt, in Folge dessen das reine Fluoraluminium in Krystallen sich ausscheidet.

Chlor und Alkalien. C. Kellner in Manchester (Grafsch. Lancaster, Grossbritannien). Verfahren zur Steigerung der chemischen Energie des Chlorgases. (D. P. 69780 vom 5. Februar 1892, Kl. 75.) Das Chlorgas wird in trockenem Zustande der Einwirkung eines hochgespannten, in rascher Folge umkehrenden elektrischen Wechselstromes oder eines hochgespannten, häufig absetzenden Gleichstromes unterworfen, indem man den Strom entweder als »dunkle Entladung« oder als Funkenstrom durch das Chlorgas sendet. Zur Ausführung des Verfahrens können im Allgemeinen alle zur Umwandlung von Sauerstoff in Ozon dienlichen Vorrichtungen Benutzung finden. Eine sehr zweckmässige Einrichtung setzt sich aus einer Anzahl von dünnwandigen, röhrenförmigen oder flach-trogförmigen, mit gut leitendem Material (Flüssigkeiten, Metallspäne etc.) gefüllten Glaszellen zusammen, welche die Elektroden aufnehmen und in einem gemeinsamen Kasten so zu einander angeordnet sind, dass zwischen ihnen ein Kanal zum Durchleiten des Chlorgases belassen bleibt. Das nach diesem Verfahren behandelte Chlorgas kann zur Herstellung von Chlorpräparaten oder zu Bleichzwecken Verwendung finden und zeichnet sich in allen Fällen durch eine dem gewöhnlichen Chlor weit überlegene Reactionsfähigkeit aus.

A. L. Lawton in Rochester (Staat New York) und W. S. Dodge in Washington (District Columbia, V. St. A.). Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen von Kochsalz durch Schmelzen. (D. P. 69592 vom 24. Mai 1892, Kl. 62.) Das Salz wird in einem Behälter geschmolzen, welcher mit einem basischen,

unschmelzbaren, die Bildung von Natriumsilicat in dem Futter und damit die Zerstörung der Behälterwandungen verhindernden Material, einer Mischung von 4 Theilen Erdalkali und 1 Theil eisenfreiem Thon, ausgekleidet oder daraus hergestellt ist. Dem Salze kann vor, während oder nach der Schmelzung ein Erdalkali oder ein Carbonat oder ein Silicat desselben oder ein Alkali zugesetzt werden. Diese Stoffe verbinden sich mit dem Thon, mit welchem das Steinsalz einiger Minen verunreinigt ist, zu einer schweren Schlacke und setzen sich als solche, die übrigen Verunreinigungen mit sich ziehend, zu Boden. Ein zur Ausführung des Verfahrens geeigneter Ofen ist gekennzeichnet durch einen abwärts geneigten Kanal, in welchem das zu reinigende Salz auf Stufen von oben abwärts gleitet und welcher mit einem parallel hierzu verlaufenden Rauchabzug auf der einen Seite und einem ebenfalls hierzu parallel laufenden Heizkanal auf der anderen Seite derart in Verbindung steht, dass die Heizgase aus dem Heizkanal durch das herabgleitende Salz hindurch und demselben entgegen in den Rauchabzug gelangen können.

E. Andreoli in London. Elektrolytische Vorrichtung. (D. P. 69720 vom 31. December 1892, Kl. 75.) Die übliche Scheidewand (Diaphragma) in elektrolytischen Zellen ist aus gut leitendem Stoff (z. B. poröser Kohle oder Drahtgaze) hergestellt und mit der Kathode leitend verbunden und zwar vermittels eines Leiters, der geringeren Querschnitt hat als derjenige, welcher die Kathode mit der Stromerzeugungsmaschine verbindet; solche Scheidewände, Hülfskathoden genannt, setzen dem elektrischen Strom nur einen geringen Widerstand entgegen und werden durch den infolge ihrer elektrischen Verbindung mit der Hauptkathode sich abscheidenden Wasserstoff gegen chemische Angriffe geschützt. Damit dieser Schutz nach Unterbrechung des Stromes fortbesteht, ist die Hülfskathode noch mit dem negativen Pol einer besonderen Batterie verbunden, an deren positiven Pol die Anode angelegt ist. Die Hülfskathode kann die Gestalt eines Troges haben, in welchem die Anode von irgend welcher Form angeordnet ist, und wird als solcher, oben abgedeckt, in der Weise in den als Hauptkathode dienenden elektrolytischen Behälter eingesetzt, dass er ganz oder nur zum Theil unter der Flüssigkeit steht. Um die Leitung zu erhöhen, kann der Zwischenraum zwischen beiden Behältern mit zerstossener Kohle, Koks oder Metallspähnen gefüllt sein; die Hülfskathode selbst kann ausser aus poröser Kohle gebildet werden aus zwei in einander gesetzten Kufen aus Drahtgaze, unter Belassung eines Zwischenraumes, der mit einem leitenden Stoff ausgefüllt wird. Die Hülfs- und Hauptkathode können auch aus plattenförmigen Körpern bestehen und werden dann innerhalb eines Behälters zu den ebenfalls plattenförmig gestalteten Anoden parallel angeordnet, wobei der eine Anode einschliessende Raum zwischen zwei Hülfskathoden abge-

deckt ist und wobei diese Räume ganz oder nur zum Theil unter der Flüssigkeit stehen.

J. L. C. Eckelt in Berlin. Ammoniak-Destillations-Apparat. (D. P. 69825 vom 26. April 1892, Kl. 75.) Ein als Hahnküken ausgebildetes Ueberlaufrohr dient zur Verbindung zweier über einander angeordneter Behälter eines Ammoniak-Destillationsapparates, wodurch es ermöglicht ist, das ziemlich erschöpfte Ammoniakwasser aus dem oberen Behälter nach dem unteren fliessen zu lassen, während nach einer von aussen bewirkten Drehung des Ueberlaufrohres auch der Kalkschlamm aus dem oberen in den unteren Behälter abgeführt wird, um ihn hier einer Nachkochung unterziehen zu können. Die im unteren Behälter sich noch entwickelnden Ammoniakgase gehen durch ein Rohr nach dem oberen Behälter, vereinigen sich hier mit den Ammoniakgasen dieses Behälters und durchstreichen schliesslich die aufgesetzte Colonne gewöhnlicher Construction.

Künstliche Steine und Mörtel, plastische Massen. H. A. Majewski in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines marmorähnlichen Kunststeins aus Gypsstein. (D. P. 69527 vom 10. Mai 1892, Kl. 80.) Das Härten des entwässerten Gypses durch Tränkung mit Lösungen gut krystallisirender Salze bereitet in sofern Schwierigkeiten, als die Salzlösungen bereits an der Oberfläche auskrystallisiren und so das weitere Eindringen der Flüssigkeit in das Innere verhindern. Dieser Uebelstand wird dadurch beseitigt, dass der entwässerte Gypsstein zunächst in eine concentrirte Lösung von Kaliumsulfit (K_2SO_3) getaucht und dann in die Lösung des mit Gyps eine Doppelverbindung gebenden Salzes gelegt wird. Das Kaliumsulfit dient als Leitflüssigkeit für die Salzlösung in das Innere des Gypssteins. Zur Herstellung farbiger Steine, mit Hülfe anorganischer Farbstoffe, wird die eine, den Farbstoff liefernde Componente der Leitflüssigkeit, die andere der zur Härtung dienenden Salzlösung zugesetzt, oder beide Farbencomponenten werden mit der Leitflüssigkeit nach einander eingeführt.

La Roy Freese Griffin in Troy (Staat New York). Verfahren zur Herstellung eines Mörtels. (D. P. 69874 vom 3. November 1892, Kl. 80.) Leim wird in heisser Sulfitablauge, welche bei Zubereitung von Holzfaser zur Papierfabrication in dem sogenannten Celluloseprocess gewonnen wird, gelöst und nach dem Erkalten mit Gyps, Faserstoffen und Sand oder Mamor oder Schieferpulver gemischt. Der Mörtel leitet die Wärme schlecht und eignet sich zum Verputzen von Wänden.

Horn & Frank in Berlin. Verfahren für die Nachbildung von Blumen u. dergl. aus plastischer Masse. (D. P. 69085 vom 23. September 1892, Kl. 39.) Von dem Naturstück

oder einem Theil desselben wird in flachem Zustande ein Gypsabdruck genommen, der als Form für einen Abdruck aus Guttaperchamasse dient, worauf diesem Abdruck durch Biegen die der Natur entsprechende Lage gegeben und das so gewonnene Modell für eine zweite Gypsform benutzt wird, worin die ebenfalls aus Guttaperchamasse herzustellenden Gebrauchstheile abgeformt werden.

Gespinnstfasern, Papier. A. Mitschertlich in Freiburg i/B. Verfahren und Maschine zur Herstellung spinnbarer Fasern aus Holz. (D. P. 69217 vom 9. Juni; II. Zusatz zum Patent 60653 [1]) vom 1. Februar 1890, Kl. 29.) Es wurde für zweckmässig befunden, das Holz vor seiner Bearbeitung mit gerippten Walzen mit einer verdünnten Lösung von schwefliger Säure bei gewöhnlicher Temperatur zu behandeln, wodurch neben einer helleren Farbe des Holzes ein Aufweichen der inkrustirenden Substanz und hierdurch eine leichte Zerfaserung des Holzes bewirkt wird. Eine weitere Verbesserung des Hauptpatentes stützt sich auf die Beobachtung, dass diejenigen Seiten der gespaltenen Brettchen, auf denen die dunklen Theile der Jahresringe hervorspringen, unter dem Druck der gerippten Walzen weniger leicht Sprünge erhalten, als die anderen Seiten, auf denen die Jahresringe mehr zurücktreten. Es werden deshalb für den Durchgang zwischen den Walzen zwei oder mehrere Brettchen so aufeinander gelegt, dass die Seiten mit den dunklen Theilen der Jahresringe mit den Rippen der Walzen in Berührung kommen, während die anderen Seiten innerhalb sich befinden. Die Lagerung der Walzenpaare ist zweckmässig eine solche, dass die oberen Walzen in nach oben durch Schlittenbewegung verschiebbaren Lagern vermittels Kautschukstücken und Schrauben, je nach Wunsch, elastisch stärker oder schwächer auf die unteren Walzen gepresst werden. Nach genügend langem Walzen der Brettchen (bis sich die Fasern durch das ganze Brettchen mit den Fingern von einander trennen lassen) werden behufs Abziehens der Fasern über dieselben scharfkantige schmale Gegenstände oder stumpfe, mit längsgerichteten Rauhigkeiten, mit einigem Druck in der Richtung der Faser so hinweggeschoben, dass meist neue Theile des Werkzeuges mit dem Holz in Berührung kommen; je nach Druck, Beschaffenheit des Instruments und der vorgeschrittenen Zerfaserung des Holzes findet eine Loslösung gröberer oder feinerer Fasern statt. Zu dieser Operation dient eine Maschine, mittels welcher die auf einer rotirenden horizontalen Scheibe ruhenden gewalzten Brettchen unter einer Anzahl von mit Messern versehenen Schlitten fortbewegt werden. Die Schlitten sind durch Scharniere nach oben beweglich und ruhen mit ihrem ganzen Gewicht, welches durch aufgelegte Metallplatten verstärkt werden kann, auf der

[1]) Diese Berichte 25, 3, 399 und 26, 3, 655.

rotirenden Platte. Geeignet angebrachte sogenannte Kratzen entfernen die losgelösten Fasern von den Messern und machen diese so für weiteres Abziehen geeignet. Für das Loslösen der Fasern von dem gewalzten Brettchen kann auch eine Maschine verwendet werden, welche aus etwa 40 Walzenpaaren, abwechselnd je ein Paar mit geschärften Rippen und dann ein solches mit abgerundeten Rippen, besteht. Die Walzen letzterer Art führen die Brettchen langsam zwischen den Walzenpaaren mit geschärften Rippen hindurch, welche sich mit grösserer Geschwindigkeit in entgegengesetzter Richtung bewegen und mit schwachem Druck über das Holz hinweggehen, um hierdurch die oberflächlichen Fasern abzuziehen. Für diese verschiedenen Operationen des Loslösens der Fasern von dem Holze, sowie für die weitere Verarbeitung desselben empfiehlt es sich, dieses mit Wasser allein oder erst mit Wasser und dann mit Oel zu durchtränken.

W. Wolter in Berlin. Verfahren zur Herstellung farbiger Tiefprägung auf Leder, Pappe u. dergl. (D. P. 69729 vom 5. Mai 1892, Kl. 15.) Gut geleimtes und satinirtes Papier überzieht man mit einer farbigen Masse z. B. einem Gemisch von Zinkweiss, Barytweiss oder Bleiweiss, Wasser, Gelatine und Glycerin und benutzt das überzogene Papier genau wie Blattmetall, indem man es mit der überstrichenen Seite auf den zu prägenden Gegenstand legt und mit einem erhitzten Stempel aufpresst, wobei die farbige Masse sich vom Papier auf den gepressten Gegenstand überträgt.

C. F. Josz in Brüssel. Verfahren zur Herstellung eines Ueberzuges aus Papier, Gewebe u. dergl. auf Metallplatten. (D. P. 69748 vom 27. November 1892, Kl. 55.) Auf einer der beiden Flächen einer Metallplatte wird eine Oxydschicht erzeugt, welche in der Weise fixirt wird, dass auf dieselbe eine Lösung von Albumin (120 g) und Wasser (1000 g), welches etwa 3 pCt. doppelchromsaures Natron bezw. Ammoniak oder Alaun enthält, aufgetragen wird. Auf die so behandelte Fläche, wird Papier oder Gewebe gebracht, das mit einer aus den schwefelsauren Salzen von Barium, Zink, Blei, Magnesium, Aluminium etc. bestehenden und mit Klebstoff versehenen Farbschicht bedeckt wird, worauf die mit Papier oder Gewebe versehenen Metallflächen nach dem Anfeuchten der Papier- bezw. Gewebeüberzüge einem starken Druck ausgesetzt werden.

Brenn- und Leuchtstoffe. M. Hempel in Berlin. Rotirender Gaswäscher. (D. P. 69604 vom 13. September 1892, Kl. 26.) Der Gaswäscher besteht aus einer nach Art der Gasuhrtrommeln construirten Trommel, welche durch den Gasstrom in Drehung versetzt wird und diese einer mit ihr auf gemeinsamer Welle aufgekeilten Horden- oder Stabtrommel mittheilt, wodurch die Leisten der letzteren gegen den hindurchpassirenden Gasstrom eine Stosswirkung

ausüben, welche denselben zwingt, seinen Theer- und Ammoniakgehalt niederzuschlagen, und ihn zugleich durch das Ammoniakwasser führt, so dass er eine vollkommene Waschung erfährt. Die Zahl der Trommelumdrehungen und somit das mehr oder weniger rasche Durchführen der Hordentrommel durch das Waschwasser entspricht somit der Menge, bezw. der Geschwindigkeit des zugeführten Gases, welches schliesslich durch die Seitenwandungen der Hordentrommelwand in die Leitung entweicht.

Gährungsgewerbe. Brewing Improvement Company in Maywood, Grafschaft Bergen, Staat New-Jersey (V. St. A.) Verfahren zur Behandlung des Hopfens mittels erhitzter Luft bezw. Gasen und Herstellung von Extract aus nach diesem Verfahren behandeltem Hopfen. (D. P. 70051 vom 3. Juli 1892, Kl. 6.) Der Hopfen wird, zweckmässig in zerrissenem Zustande, der Einwirkung allmählich stärker erhitzter Luft, bezw. Gasen bis zu einer Temperatur von mindestens 100° C so lange ausgesetzt, bis der Hopfen nicht nur vollkommen getrocknet ist, sondern weiterhin noch eine Röstung erfährt, zum Zwecke, denselben behufs Conservirung und Verbesserung von allen flüchtigen Bestandtheilen zu befreien und insbesondere das Hopfenbitter in Wasser und Bier vollständig löslich zu machen. Aus dem auf angegebene Weise präparirten Hopfen werden entweder durch Einweichen, Auslaugen oder Abkochen oder mittels irgend einer andern Extractionsmethode Extracte hergestellt.

J. Künemann im Haag (Holland). Gährverfahren. (D. P. 70141 vom 10. April 1891, Kl. 6.) Die erste Mutterhefe wird, und zwar nur bei Beginn des Betriebes, dargestellt, indem man die Maische, zum Zweck der Einleitung ihrer Selbstgährung und einer reichlichen Aufnahme von Sauerstoff, in einem flachen Bottich der Säuerung überlässt, deren Grad je nach den verarbeiteten Rohstoffen ein verschiedener sein muss, und dann so lange mit frischer, süsser Maische versetzt, bis eine regelmässige Kohlensäure-Entwicklung eingetreten ist. Diese gährende Maische wird als Mutterhefe zur regelmässigen Kultur des Fermentes benutzt, indem man dieselbe der Hauptmaische im Bottich zusetzt, nachdem in letzterer eine regelmässige Gährung eingeleitet ist, hiervon aus dem oberen Theil des Bottichs unter Zurücklassung des Bodensatzes bezw. der schweren Hefe die Mutterhefe für das nächste Maischquantum, ohne vorhergehende Durchmischung, entnimmt und dies für jede Maische wiederholt.

Zucker. A. Wernicke in Halle a. S. Kohlensäurevertheiler für die Saturationsgefässe der Zuckerfabriken. (D. P. 69544 vom 11. November 1892, Kl. 89.) Der Apparat, durch welchen die Kohlensäure im Zuckersaft vertheilt wird, besteht aus

zwei mit einander durch Wände verbundenen kastenartigen Vertheilern und je vier oder mehr ungleich hohen Wänden, welche mit muldenförmigen Ausschnitten versehen sind. Die durch das Zuführungsrohr eintretende Kohlensäure stösst auf eine Prellwand und bewegt sich im Kreise durch die beiden Vertheilerkasten hindurch, indem sie durch Passiren der Ausschnitte in der Zuckerlösung verteilt wird.

E. Levy-Samson in Paris. Stetig wirkende Schleuder. (D. P. 69464 vom 6. April 1892, Kl. 89.) Bei dieser Schleuder wird das zu behandelnde feuchte Material, speciell Füllmasse der Zuckerfabriken, beständig in der Mitte der Schleuder eingeführt, durch Vermittlung von Flügeln innerhalb der Trommel an dem inneren Umfang des Siebmantels entlang befördert und nach dem Ausschleudern der Flüssigkeit sowie nach dem Decken oder Auswaschen selbstthätig aus der Trommel entfernt.

J. Schwager in Berlin. Gegenstromkühler. (D. P. 69502 vom 10. Juli 1892, Kl. 89.) Der Kühler besteht aus senkrechten oder geneigten Kanälen, welche durch abwechselnde Nebeneinanderreihung ebener und profilirter, durchbrochener Bleche oder Drahtgewebe gebildet und von der aufsteigenden Kühlluft durchstrichen und in Gegenströmung mit dieser von der zu kühlenden Flüssigkeit berieselt werden.

Nahrungsmittel. G. Dupont-Dennis in Nantes. Verfahren und Apparat zur Conservirung von Hülsenfrüchten. (D. P. 69466 vom 1. Juni 1892, Kl. 53.) Die getrockneten Hülsenfrüchte werden in einem mit siebartigen Wandungen versehenen Behälter in kaltes Wasser eingesetzt, mit diesem unter allmählicher und regelmässiger Temperatursteigerung während $2\frac{1}{2}$ Stunden bis auf 50^0 erwärmt, hierauf in eine gesättigte Kochsalzlösung von 50^0 gebracht und schliesslich abgekocht. Das Abkochen geschieht in schalenförmigen Büchsen mit luftdicht in einen, unten mit Oeffnungen versehenen Cylinder eingesetztem Boden und darüber in einer Entfernung von 2 cm angeordnetem starken Drahtsieb, auf welches die Hülsenfrüchte zwischen gut durchfeuchteten Tüchern gelegt werden. Nach dem Aufgiessen von Wasser auf die Hülsenfrüchte werden die Büchsen mit einem Deckel aus Eisenblech verschlossen, mittels Hanfschnur abgedichtet und in einen cylindrischen, mit fester Bodenplatte und mit einer mittels Schraube auf und nieder zu bewegenden Deckplatte versehenen Behälter übereinander eingesetzt. Durch Niederdrücken der Deckplatte werden die verschiedenen Büchsen gegeneinander angepresst, die Deckel werden an die Hanfschnüre angedrückt, so dass ein wasserdichter Verschluss der Büchsen hergestellt wird. Sodann wird der ganze Behälter in einem geschlossenen Kessel $2\frac{1}{2}$ Stunden lang der Einwirkung des Dampfes bei einer Temperatur von 102^0 ausgesetzt, wobei der Dampf durch die in dem

unteren cylindrischen Theil der Büchsen angeordneten Löcher eintritt, und die Wärme gleichmässig auf Seitenwände, Boden und Decke der einzelnen Gefässe vertheilt wird.

W. Schönau in Hamburg. Verfahren zum Frischhalten von Fischen. (D. P. 69710 vom 5. Mai 1992, Kl. 53.) Frische Fische, frisches Fischfleisch, getrocknete Fische oder Fischmehl werden mit Steckrübenmasse oder einem verwandten Stoff in Schichten auf Horden bezw. feingemaschten Platten abgedämpft, hierauf die Dämpfmasse nochmals mit Steckrübenmaterial oder einem ähnlichen Stoff vermischt und nach dem Formen in passende Stücke gebacken bezw. gedörrt.

Popp & Becker in Frankfurt a. M. Sterilisiren von Flüssigkeiten. (D. P. 69824 vom 29. Juli 1892, Kl. 53.) Zur Sterilisirung von Flüssigkeiten wird direct Wasserdampf durch die zur Vermeidung der Condensation desselben Wasserdampfes auf die geeignete Temperatur erhitzten Flüssigkeiten geleitet, wobei durch seitliche Einführung des Dampfes in das Gefäss eine energische Bewegung der Flüssigkeiten verursacht wird und letztere vor localer Ueberhitzung geschützt werden. Eine etwaige theilweise Condensation des Dampfes wird dadurch wieder unschädlich gemacht, dass man unter Verringerung der Dampfströmung und Erhaltung der sonstigen Heizung ein Vacuum über der zu sterilisirenden Flüssigkeit erzeugt.

G. Thon in Görlitz. Herstellung eines aromatischen Kaffeeersatzes aus Gerste. (D. P. 69868 vom 2. October 1892, Kl. 53.) Zur Herstellung des Kaffeesurrogates wird Gerste mit wenig alkoholischem Ammoniak gemischt und nach Zusatz von etwas kohlensaurem Natron geröstet. Das Röstproduct wird hierauf mit entsprechenden Mengen von Zuckercouleur, gerbstoffhaltigem Wein und gemahlenen Eicheln versetzt und gemahlen.

Berlin, den 30 October 1893.

Harze und Fette. E. Schaal in Feuerbach bei Stuttgart. Neuerung in dem Verfahren zur Herstellung harter, harzartiger Körper. (D. P. 69441 vom 2. Februar 1890; II. Zusatz zum Patente 32083[1]) vom 25. September 1884, Kl. 23.) Statt des Kolophoniums und der festen Petroleumsäuren, welche nach dem Verfahren des Hauptpatents als Harzsäuren durch Vereinigung mit Alkoholen harzartige Körper ergeben, lassen sich auch Kopalharze, welche im geschmolzenen Zustande zum grössten Theil in Alkalien löslich sind, nämlich Manilla-, Kauri- und Anime-Harze, und ebenso andere alkalilösliche Coniferenharze, als Kolophonium, nämlich Burgunderharz und rohes Fichtenharz verwenden. Die Kopal- und Anime-

[1]) Diese Berichte 18, 3, 674 und 20, 3, 156.

Harze werden erst in bekannter Weise für sich geschmolzen, dann mit 25—50 pCt. Kolophonium oder Fichtenharz, und wenn die Masse zu strengflüssig sein sollte, mit 10—30 pCt. Leinöl versetzt. Statt der nach einzelnen Beispielen des Hauptpatents zu verwendenden Alkohole lassen sich auch äquivalente Mengen Glycerin oder Mischungen von Mannit oder Glycerin anwenden, welche man bei einer Temperatur von 180—280° C. mit beliebigen Harzsäuren verbindet, am besten bei ½ bis 2 Atm. Druck unter Entfernung des sich bildenden Wasserdampfes oder in einem Strom indifferenter Dämpfe oder Gase. Um möglichst harte und rein harzartige Körper zu erzielen, destillirt man die Rohproducte statt im Vacuum in einem Strom indifferenter Dämpfe oder Gase bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck und versetzt schliesslich solche Harze, welche zur Bereitung von schnell trocknenden Lacken dienen sollen, am Schluss der Destillation mit ½ bis 2 pCt. Blei- und Manganverbindungen, z. B. Mennige und Braunstein, erhitzt bis zur Lösung und lässt das Gemenge, wenn man es nicht sofort weiter verarbeiten will, auf flachen Blechen erstarren.

O. K. Thomassen in Christiania. Apparat zum Reinigen von gebrauchtem Oel. (D. P. 69444 vom 31. December 1891. Kl. 23.) Der Apparat besteht aus mehreren über einander angeordneten Behältern, von welchen der obere mit zwei horizontalen Filtrirsieben und, wie auch der mittlere Behälter, mit einem herausnehmbaren, verticalen Siebfilter versehen ist, welche unabhängig von einander benutzt werden können. Bei den letzteren Siebfiltern werden die Filtertücher zwischen Drahtgeweben gehalten und zur Verhinderung des Oeldurchflusses an den Kanten auf an die Behältertheile angepresste Rahmen gespannt. Der untere Behälter des Apparates enthält ein anderweitig bekanntes Drahtfilter. Dasselbe besteht aus Rohrstücken, in welche Saugdochte etwa in halber Länge eingezogen sind, welche durch Capillarwirkung das fast klare Oel ansaugen und durch Abtropfen wieder abgeben.

Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei in Bremen. Herstellung eines niedrig schmelzenden, neutralen Wollfetts aus Suinter. (D. P. 69598 vom 16. August 1892, Kl. 23.) Das von den Waschmaschinen ablaufende Wollwaschwasser wird nach seiner Befreiung von Thon, Sand und Wollfasern in grossen Behältern zunächst nach Patent 41557 [1]) mittels saurer Chlorcalciumlösung gefällt, indem hierbei die erforderliche Menge Säure nach der durch Analyse genau ermittelten Menge Alkalicarbonat in Wasser festgestellt wird. Der hierbei sich absetzende Suinter, ein Gemisch von Schmutzbestandtheilen der Wolle mit Erdkaliseifen sowie mit niedriger oder höher schmelzenden Wollfetten, welcher sich in möglichst

[1]) Diese Berichte 21, 3, 112.

dichter Form ablagern muss, wird mittels gewöhnlichen Wassers oder wässriger Lösungen von indifferenten Salzen, wie Chlornatrium, Chlorkalium, Chlormagnesium, Chlorcalcium, Magnesiumsulfat, oder mittels geklärten Wollwaschwassers einer Schlämmung unterworfen und dadurch in ein zwischen 25 und 36° C. schmelzendes reines neutrales Wollfett einerseits und ein Gemisch von Erdalkaliseifen nebst höher schmelzendem Wollfett andererseits getrennt. Das Wasser darf den Schlämmapparat, welcher aus einem Kessel mit einem Vertheilungs-Rohrnetz besteht, nicht zu schnell durchlaufen. Das specifisch leichte niedrig schmelzende Wollfett trennt sich bei richtig durchgeführter Schlämmung schliesslich vollständig von den specifisch schwereren Erdalkaliseifen und höher schmelzendem Wollfett; der Schlämmprocess wird erleichtert, wenn man durch Zusatz der oben genannten Salze das specifische Gewicht des Schlämmwassers auf 1.02 bis 1.04 bringt oder statt dessen das nach der Abscheidung des Suinters übrigbleibende Wollwaschwasser benutzt, welches infolge seines Gehalts an Salzen schon dieses specifische Gewicht besitzt. Die Ausbeute an niedrig schmelzendem Wollfett beträgt je nach der Strömungsgeschwindigkeit des Schlämmwassers 2 bis 5 pCt. vom gesammten Wollfett.

Leder. Fr. N. Turney in Nottingham (England). Verfahren zur Entfettung von Leder. (D. P. 69406 vom 31. December 1891, Kl. 28). Die zu entfettenden Häute oder Lederstücke berieselt man in einem geschlossenen Behälter mit einem Fettlösungsmittel, entfernt darauf den Dampf des letzteren durch warme Luft, condensirt ihn zum Wiedergebrauch und führt schliesslich zur Trocknung einen Strom reiner Luft über die Lederstücke. Es wird abwechselnd ein Posten Leder mit Lösungsmittel behandelt, während ein anderer Posten getrocknet wird, so dass das Verfahren sich zur schnellen Verarbeitung sehr grosser Mengen Leder eignet. Das Leder wird mit Metallstiften in hölzernen Rahmen aufgehängt und mit diesen in den Entfettungsbehälter gebracht.

Organische Verbindungen, verschiedene. Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Salicylid-Chloroform, $\left(C_6H_4{}_{[2]}\overset{CO}{O}\right)_4.2CHCl_3$. (D. P. 69708 vom 13. April 1892, Kl. 12.) Man lässt heissgesättigte Chloroformlösungen des nach dem Patent 68960 [1]) erhältlichen Salicylids krystallisiren oder kocht das Salicylid mit einer zur völligen Lösung nicht hinreichenden Menge Chloroform. Das Salicylid-Chloroform krystallisirt in prachtvollen durchsichtigen Krystallen ($C_{28}H_{16}O_8 + 2CHCl_3$), die beim Liegen an der Luft und noch rascher beim

[1]) Diese Berichte 26, 3 651.

Erhitzen unter Abgabe des Chloroforms verwittern. Es soll für therapeutische Zwecke verwendet werden.

W. H. Higgin in Great Lever Bolton (Grafsch. Lancaster, England). Verfahren zur Herstellung von essigsaurem Natrium aus den Abwässern der Zellstoff-Fabrication. (D. P. 69786 vom 8. Mai 1892, Kl. 12.) Um die bei der Behandlung von Espartogras, Stroh, Holz u. s. w. mit Natronlauge entstehenden alkalischen Abfallwässer auf essigsaures Natrium zu verarbeiten, wird die aus dem Faserkochapparat abgezogene Lauge zur Trockne eingedampft und vorsichtig auf höchstens einige Grad unter der Zersetzungstemperatur des essigsauren Natriums erhitzt. Als besonders vortheilhaft hat sich die Innehaltung einer Temperatur von 400° C. erwiesen. Durch Auslaugen des verkohlten Productes erhält man genanntes Salz in Lösung.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von 1.Phenyl.2.methyl.5.pyrazolon. (D. P. 69883 vom 9. December 1892, Kl. 12.) Der von Wislicenus (Ann. d. Chem. 246, 306) entdeckte Oxalessigäther verhält sich als β-Ketonsäureäther gegen Phenylhydrazin ebenso wie der Acetessigäther; durch Erwärmen entsteht unter Wasser- und Alkoholabspaltung der Phenylpyrazoloncarbonsäureäther. Dieser liefert durch Methylirung (mit Methyljodid und Methylalkohol) den bei 86° schmelzenden Phenylmethylpyrazoloncarbonsäureäther, $\begin{array}{l} C_2H_5CO_2\dot{C}:CH.\dot{C}O \\ \qquad CH_3N\text{———}NC_6H_5 \end{array}$; derselbe ist leicht löslich in kaltem Wasser und zeigt Rothfärbung durch Eisenchlorid. Durch Verseifen mit Natronlauge erhält man die Phenylmethylpyrazoloncarbonsäure (schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, ebenso in heissem Alkohol) und schliesslich durch Erhitzen auf 200° oder durch Destillation im Vacuum mit oder ohne Barythydrat das niedere Homologe des Antipyrins, das Phenylmethylpyrazolon, $\begin{array}{l} CH:CH.\dot{C}O \\ CH_4N\text{———}NC_6H_5 \end{array}$. Dieses schmilzt bei 117°, verhält sich gegen Lösungsmittel wie Antipyrin; die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt, durch Ferrocyanwasserstoffsäure entsteht ein krystallinischer weisser Niederschlag.

J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Darstellung von *p*-Methoxyphenyldimethylpyrazolon. (D. P. 69930 vom 23. November 1891, Kl. 12.) *p*-Methoxyphenylhydrazin, erhalten durch Einwirkung reducirender Mittel auf die aus *p*-Amidoanisol erhältlichen Diazosalze und diazosulfosauren Salze nach Patent 68719 [1]),

[1]) Diese Berichte 26, 3, 629.

wird nach dem durch das Patent 26429 [1]) gekennzeichneten Verfahren in molecularer Menge mit Acetessigsäureäthylester erhitzt. Das Reactionsproduct, das *p*-Methoxyphenylmethylpyrazolon, $CH_3OC_6H_4.N{-}N$ $OC{-}C.CH_3$, CH_2, bildet, aus Wasser krystallisirt, feine, farblose Nädelchen vom Schmp. 138° C, die in Alkohol und Benzol leicht, in Wasser und Aether schwer löslich sind. Aus diesem entsteht durch Erhitzen mit Methyljodid und Methylalkohol auf 100 bis 120° C. im Autoclaven das *p*-Methoxyphenyldimethylpyrazolon, $CH_3OC_6H_4.N{-}N.CH_3$ $OC{-}C.CH_3$, CH. Dasselbe schmilzt bei 82° C., löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Aether und Benzin. Seine concentrirte Lösung liefert mit salpetriger Säure grüne Kryställchen von Nitrosomethoxyphenyldimethylpyrazolon, welches in Aether unlöslich ist. Das analog erhaltene *p*-Aethoxyphenylmethylpyrazolon schmilzt bei 147° C., das *p*-Aethoxyphenyldimethylpyrazolon bei 91° C. Die *p*-Oxalkylphenyldimethylpyrazolone zeigen hervorragende antipyretische und antineuralgische Wirkungen.

P. Fritsch in Ludwigshafen a. Rhein. Verfahren zur Herstellung von Acetolsalicylsäureester. (D. P. 70054 vom 9. September 1892, Kl. 12.) Irgend ein salicylsaures Salz wird mit Monohalogenaceton mit oder ohne Lösungsmittel erhitzt:

$$CH_3.CO.CH_2Cl + C_6H_4{<}^{COONa}_{OH}$$
$$= C_6H_4{<}^{COOCH_2.CO.CH_3}_{OH} + NaCl.$$

Das Salicylacetol krystallisirt in langen, wolligen Nadeln vom Schmp. 71°; es ist unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol. Es wird ausserordentlich leicht verseift. Es soll in der Medicin Verwendung finden.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von aromatischen Piperazindisulfonderivaten. (D. P. 70055 vom 6. October 1891, Kl. 12.) Die für die Gewinnung von Piperazin zu verwendenden aromatischen Disulfonpiperazide von der allgemeinen Formel: $RSO_2.N{<}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}{>}N.SO_2R$, wobei R einen Kohlenwasserstoffrest (z. B. C_6H_5, $C_6H_4.CH_3$ oder $C_{10}H_7$) bedeutet, werden erhalten

[1]) Diese Berichte 17, 3, 149.

durch Einwirkung von Aethylenchlorid oder -bromid auf aromatische Sulfonamide (z. B. Benzolsulfonamid) im Verhältniss von 1 zu 1 Molekül bei Gegenwart von Alkali. Man kann auch in der Weise verfahren, dass man zunächst entweder a) durch Einwirkung von 1 Molekül Aethylenchlorid (-bromid) auf 2 Moleküle eines aromatischen Sulfonamids (z. B. Benzolsulfonamid) oder b) durch Einwirkung von 1 Molekül Aethylendiamin auf 2 Moleküle eines aromatischen Sulfochlorids (z. B. Benzolsulfochlorid) bei Gegenwart von Alkali aromatisch substituirte Aethylendisulfondiamide (z. B. Dibenzoldisulfonäthylendiamid, $C_6H_5SO_2.NH.CH_2.CH_2.NH.SO_2.C_6H_5$) herstellt und auf diese 1 Molekül Aethylenchlorid (-bromid) einwirken lässt. Das Dibenzoldisulfonäthylendiamid löst sich in verdünnter Natronlauge und wird daraus schon durch schwache Säuren gefällt. Das Dibenzoldisulfonpiperazid ist ein in fast allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliches Pulver.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Piperazin. (D. P. 70056 von 6. October 1891, Kl. 12.) Aus Dibenzol-, Di-*o*-toluol-, Di-*p*-toluol-, Dixylol-, Di-*α*-naphtalin- oder Di-*β*-naphtalindisulfonpiperazid, welche nach dem Verfahren des Patents 70055 (vergl. vorstehend) erhalten werden, wird durch Wasser oder Mineralsäuren bei erhöhter Temperatur (event. im Autoclaven) das Piperazin abgespalten; neben diesem entsteht der betreffende Kohlenwasserstoff bezw. Sulfosäuren desselben bei Anwendung von starker Schwefelsäure.

F. v. Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Herstellung von Jodderivaten des Eugenols. (D. P. 70058 vom 11. November 1892, Kl. 12.) Eugenol wird in alkalischer Lösung mit Jod behandelt unter Benutzung der Verfahren nach den Patenten 49739, 52828, 52833, 53752, 56830, 61575 und 64405[1]). Werden hierbei äquivalente Mengen von Eugenol, Natriumhydroxyd und Jod verwendet, so erhält man ein hellgelbes, geruchloses und bei 150° schmelzendes Product. Wendet man mehr Jod und Alkali an, so entstehen dunkelgefärbte Producte, welche die Gruppe OJ enthalten, z. B. einen bei ca. 85° schmelzenden Körper. Die jodhaltigen Substanzen sollen pharmaceutische Verwendung finden.

Farbstoffe. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von alkylirten *m*-Amidophenolen. (D. P. 69596 vom 21. Juli 1892; II. Zusatz zum Patente 44792[2]) vom 18. März 1888, Kl. 22.) Durch Sulfurirung von Monoalkyl-*o*-toluidin nach dem im Patent 48151 für Monoalkylanilin angegebenen Verfahren erhält man die monoalkylirten

[1]) Diese Berichte 23, 3, 77; 24, 3, 104, 105 u. 997; 25, 3, 452 u. 832.
[2]) Diese Berichte 22, 3, 622.

o-Toluidin-*p*-sulfosäuren. Dieselben liefern beim Verschmelzen mit der zwei- bis dreifachen Menge Kali oder Natron bei 220—260° die entsprechenden Monoalkyl-*o*-amido-*p*-kresole, welche aus der mit Sodalösung übersättigten Reactionsmasse durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden können. Das Monomethyl-*o*-amido-*p*-kresol schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn bei ca. 108° C., das Monoäthyl-*o*-amido-*p*-kresol bei etwa 87° C. Die Producte sollen zur Herstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

H. Wichelhaus in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Naphtalinindigo. (D. P. 69636 vom 6. März 1892, Kl. 22.) In ähnlicher Weise, wie aus Phenylglycin, kann man auch vom Naphtylglycin ausgehend Körper der Indigoreihe darstellen. Indessen liefert das Naphtylglycocoll schlechte Ausbeuten. Man verfährt daher besser in folgender Weise: *α*- oder *β*-Naphtylamin werden mit 2 Theilen Natriumacetat und 0.7 Theilen Chloressigsäure auf 175 bis 185° erhitzt und nach einiger Zeit bei dieser Temperatur 2 Theile Natron oder Aetzkali zugefügt; man erhitzt dann weiter auf 285 bis 290°, bis eine Probe beim Auflösen in Wasser grüne Ausscheidungen giebt. Man nimmt dann die Schmelze mit Wasser auf, wobei der Naphtalinindigo als grüner Niederschlag zurückbleibt. Durch Reduction erhält man schwach gefärbte lösliche Verbindungen, welche sich an der Luft wieder oxydiren. *α*- und *β*-Naphtalinindigo sind in Wasser unlösliche, in Anilin, Eisessig, Chloroform und Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe etwas lösliche, grüne, jedoch im Farbenton etwas verschiedene Stoffe. Sie sind krystallisirbar, und zwar der *α*-Indigo am leichtesten aus Chloroform, der *β*-Indigo am leichtesten aus Anilin. Durch Behandlung mit sulfirenden Mitteln erhält man Sulfosäuren, welche sich ebenso wie die Küpen zum Färben eignen und zwar nehmen sowohl pflanzliche als thierische Stoffe die Farben aus der Küpe, thierische Stoffe die Sulfosäuren ohne Vermittlung von Beizen an. *α*-Naphtalinindigo färbt bläulich grün, *β*-Naphtalinindigo grün.

Farbenfabriken vorm Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von violetten Säurefarbstoffen der Triphenylmethanreihe. (D. P. 69654 vom 14. October 1891, Kl. 22.) Die Sulfosäuren des Alkylbenzylanilins und des Dibenzylanilins, welche die Sulfogruppen im Benzylrest enthalten, liefern bei der Condensation mit Tetraalkyldiamidobenzhydrol violette Wollfarbstoffe, welche durch ihre Ergiebigkeit und durch ihr Egalisirungsververmögen vor den bekannten Säureviolets ausgezeichnet sind. Die Condensation erfolgt in wässriger Lösung unter Anwendung von verdünnter (5procentiger) Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur. Die gebildete Leukobase wird mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung zum Farbstoff oxydirt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure. (D. P. 69722 vom 3. August 1890, Kl. 22.) Die α-Naphtylamintrisulfosäure, welche beim Nitriren und Reduciren der Naphtalintrisulfosäure des Patentes 38281 [1]) entsteht und welche die Constitution: $\alpha_1\beta_2\beta_3\alpha_4$ besitzt, liefert beim Verschmelzen mit 2 Thl. Aetznatron im offenen Gefäss bei 180—190° oder beim Erhitzen mit 1 bis ½ Thl. 40 procentiger Natronlauge unter Druck bis auf 210° glatt die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, ohne dass die Amidogruppe angegriffen wird. Beim Eingiessen der Schmelze in die berechnete Menge verdünnte Salzsäure scheidet sich das saure Natronsalz der Amidonaphtolsulfosäure in zarten Nädelchen aus. Die Lösungen dieses Salzes werden durch ammoniakalische Silberlösung reducirt, durch Eisenchlorid- oder Chlorkalklösung braunroth gefärbt; auf Zusatz von mehr Chlorkalklösung tritt nahezu vollständige Entfärbung ein. Salpetrige Säure führt die neue Amidonaphtoldisulfosäure in ein Diazoderivat über. Ihre alkalischen Lösungen besitzen eine blaurothe Fluorescenz. Beim Erhitzen mit 5 procentiger Natronlauge unter starkem Druck spaltet sie Ammoniak ab und geht in eine Dioxynaphtalindisulfosäure über. Mit Diazobenzol und seinen Homologen liefert die neue Säure sehr blaustichige rothe, mit Tetrazoverbindungen werthvolle blaue Farbstoffe. Die Säure soll zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung einer β-Amidooxynaphtoësulfosäure. (D. P. 69740 vom 8. September 1892, Kl. 22.) Das Ausgangsproduct für die β-Amidooxynaphtoëmonosulfosäure bildet die β-Amidonaphtoëdisulfosäure. Man erhält die letztere am zweckmässigsten aus der β-Oxynaphtoëdisulfosäure des Patentes 67000 [2]), indem man diese mit 2 Thl. concentrirter Ammoniakflüssigkeit etwa 10 Stunden lang auf 240—280° erhitzt. Die so erhaltene Amidonaphtoëdisulfosäure ist in salzsäurehaltigem Wasser schwer löslich und enthält eine diazotirbare Amidogruppe. Beim Verschmelzen dieser Verbindung mit 2 Thl. Aetznatron oder Kali auf 200—240° in offenen oder geschlossenen Gefässen entsteht die β-Amidooxynaphtoëmonosulfosäure; sie scheidet sich beim Eintragen der Schmelze in verdünnte warme Salz- oder Schwefelsäure als graue krystallinische Masse ab. Sie bildet weisse, in Wasser äusserst schwer lösliche, dicke, zu Rosetten vereinigte Prismen. Ihre Alkalisalze sind dagegen sehr löslich in Wasser und zeigen dunkelgrüne Fluorescenz. Sie enthält eine diazotirbare Amidogruppe und liefert mit salpetriger Säure

[1]) Diese Berichte 20, 3, 125. [2]) Diese Berichte 26, 3, 419.

eine gelblich gefärbte Diazoverbindung. Die β-Amidooxynaphtoëmonosulfosäure soll zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des Methylbenzyl-, Aethylbenzyl- und Dibenzylanilins. (D. P. 69777 vom 14. October 1891, Kl. 22.) Während beim Sulfuriren von Benzylsubstitutionsproducten des Anilins mit niedrigprocentiger rauchender Schwefelsäure die Sulfogruppe stets in den Benzylrest eintritt, gelingt es durch Verwendung von hochprocentiger rauchender Schwefelsäure auch eine Sulfogruppe in den Phenylkern einzuführen und zwar in *m*-Stellung zur Amidogruppe. Man löst z. B. 10 kg Aethylbenzylanilin in 20 kg Schwefelsäure von 20 pCt. Anhydridgehalt, fügt zu der Lösung noch 25 kg rauchende Schwefelsäure von 80 pCt. Anhydridgehalt und erwärmt längere Zeit auf 60°, bis die leicht lösliche Disulfosäure gebildet ist. Dieselbe wird in das Kalksalz verwandelt, welches äusserst leicht löslich ist; auch das Barytsalz ist in kaltem Wasser leicht löslich. Die Alkalisalze lassen sich durch Kochsalz ausscheiden, ebenso durch Natronlauge. In absolutem Alkohol sind die Salze so gut wie unlöslich. Die neuen Sulfosäuren sollen zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

J. Bohner in Basel. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Indulinreihe aus symmetrischen *p*-Diamidodialkylthioharnstoffen. (D. P. 69785 vom 15. April 1892, Kl. 22.) Beim Verschmelzen der salzsauren Salze von dialkylirten Diamidothioharnstoffen mit aromatischen primären Monaminen und *p*-Diaminen erhält man Farbstoffe, welche gebeizte Baumwolle graublau bis blauroth färben. Die Schmelzen mit Monaminen liefern spritlösliche Farbstoffe, welche durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht werden, während die Verwendung von *p* Diaminen direct zu wasserlöslichen Producten führt. Die Darstellung der Diamidodialkylthioharnstoffe erfolgt nach den Angaben des Patentes 582044[1]) oder durch Erhitzen der *p*-Nitramine in alkoholischer Lösung mit Alkali und überschüssigem Schwefelkohlenstoff und darauf folgender Reduction. Die Schmelzen werden bei 150—180° ausgeführt und nach 4 bis 5 Stunden die Farbstoffe mit Alkohol oder mittels verd. Salzsäure aufgenommen.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i. H. Verfahren zur Darstellung blauer basischer Farbstoffe. (D. P. 69820 vom 25. October 1890, IV. Zusatz zum Patent 62367[2]) vom 27. August 1890, Kl. 22.) Die im Hauptpatent beschriebenen Farbstoffe können auch in der Weise dargestellt werden, dass man an Stelle der Chlor-

[1]) Diese Berichte 24, 3, 849.
[2]) Diese Berichte 25, 3, 657 und 831; 26, 3, 634 und 635.

imide oder Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Amine deren Reductionsproducte mit den betreffenden Amidophenolen zusammenoxydirt. Als Oxydationsmittel kann Bichromat, Braunstein und Essigsäure, und vor allem Eisenchlorid Verwendung finden. Die Reaction erfolgt in wässriger saurer Lösung bei Siedehitze; die Farbstoffe werden aus der filtrirten Flüssigkeit mittels Kochsalz und Chlorzink gefällt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von hydroxylreichen Farbstoffen der Alizarinreihe. (D. P. 69835 vom 26. Februar 1891, VI. Zusatz zum Patent 64418[1]) vom 5. October 1890, Kl. 22.) In derselben Weise, wie Dichlor- und Dibromanthracen liefern auch Tribromanthracen, Tetrabromanthracen, Dibromanthracentetrabromid, β-Dibromanthrachinon und Anthranol nach dem Verfahren des Patentes 64418 beim Behandeln mit Schwefelsäureanhydrid beizenfärbende Oxyanthrachinone, welche mit Thonerde gebeizte Wolle violet, mit Chrom gebeizte blau färben.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Klasse der Alizarincyanine. (D. P. 69842 vom 23. Januar 1892, VIII. Zusatz zum Patent 62018[2]) vom 12. Juni 1890, Kl. 22.) Die in der Patentschrift 62018 beschriebene Ueberführung von Oxyanthrachinonen in Farbstoffe der Alizarincyaninreihe, durch Oxydation mit Braunstein in conc. Schwefelsäure, lässt sich noch weiter auf Anthrapurpurin, Oxyanthrapurpurin, Flavopurpurin, Oxyflavopurpurin, Anthraflavinsäure, Isoanthraflavinsäure und Anthrarufin ausdehnen. Man gelangt auch auf diese Weise zu den bereits früher beschriebenen Polyoxyanthrachinonen, dem Alizarinpentacyanin und -hexacyanin des Patentes 66153[3]) und dem Hexaoxyanthrachinon des Patentes 64418[4]). Man kann die Oxydation der genannten Di-, Tri- und Tetraoxyanthrachinone bei gewöhnlicher oder auch bei höherer Temperatur ausführen; im ersteren Fall finden sich die Oxydationsproducte im Reactionsgemisch in Form von Oxyanthradichinonen, welche durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren oder durch Behandlung mit schwefliger Säure in die Hydrochinone, die Cyanine selbst übergeführt werden können.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Klasse der Alizarincyanine. (D. P. 69933 vom 6. Februar 1892; IX. Zusatz zum Patente 62018 vom 12. Juni 1890, Kl. 22; siehe vorstehend.)

---

[1]) Diese Berichte 25, 3, 886; 26, 3, 117, 118, 637 und 735.
[2]) Diese Berichte 25, 3, 611 und 612; 26, 3, 260, 564 und 565.
[3]) Diese Berichte 26, 3, 260. [4]) Diese Berichte 25, 3, 886.

Nach dem Verfahren des Patentes 62018 lassen sich auch β-Nitroflavopurpurin und β-Nitroanthrapurpurin in Alizarincyaninfarbstoffe überführen. Die so erhaltenen Producte lösen sich in heisser Sodalösung mit schmutzig-violetter Farbe; in essigsäurehaltigem Wasser mit blaurother Farbe, in concentrirter Schwefelsäure violetroth. Wolle wird violet bis blau gefärbt. Ferner hat sich ergeben, dass die in der Patentschrift 69842 (vergl. vorstehend) beschriebene Oxydation erheblich glatter verläuft, wenn man die Ausgangsmaterialien in Form ihrer Arsensäureester verwendet. Man erhält diese beim Eintragen von trockner Arsensäure in die Lösung des betreffenden Alizarinderivates in concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, wobei noch keine Oxydation stattfindet.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Klasse der Alizarincyanine bezw. Oxyanthradichinone. (D. P. 69934 vom 28. Februar 1892; X. Zusatz zum Patente 62018 vom 12. Juni 1890, Kl. 22; siehe vorstehend.) Durch Sulfuriren der Polyoxyanthrachinone, des Alizarinpenta- und -hexacyanins des Patentes 66153 [1]) und des Hexaoxyanthrachinons (Patent 64418 [2])) entstehen Sulfosäuren, welche als blaue Wollfarbstoffe von technischer Bedeutung sind. Zu ihrer Herstellung kann man auch in der Weise verfahren, dass man die Sulfosäuren der niedrig hydroxylirten Oxyanthrachinone nach den Angaben der Patentschriften 66153 mit Braunstein und Schwefelsäure oxydirt. Aus den Sulfosäuren lassen sich die Cyanine durch Erhitzen mit verdünnten Säuren auf 100—220° wieder erhalten. Die Färbungen mit den genannten Cyaninsulfosäuren besitzen violette bis grünblaue Nüancen; ihre Lösung in Ammoniak ist blauviolet, die in concentrirter Schwefelsäure ebenso gefärbt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Tetraalkyldiamidodiphenylmethane. (D. P. 69948 vom 28. October 1892; Zusatz zum Patente 67434 [3]) vom 22. Januar 1892, Kl. 22.) An Stelle von Alkalibisulfiten kann man in dem Verfahren des Hauptpatents auch freie schweflige Säure anwenden. Man verfährt dabei in der Weise, dass man das Tetraalkyldiamidobenzhydrol mit einer Auflösung von schwefliger Säure auf dem Wasserbad behandelt, event. unter Einleiten von schwefliger Säure. Aus der Flüssigkeit erhält man die Methansulfosäure durch Eindampfen oder deren Alkalisalze durch Aussalzen der mit Alkali neutralisirten Lösung.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure. (D.

[1]) Diese Berichte 26, 3, 260. [2]) Diese Berichte 25, 3, 886.
[3]) Diese Berichte 26, 3, 464.

P. 69963 vom 13. September 1891, Kl. 22.) Die $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure wird durch salpetrige Säure ähnlich den *o*-Diaminen in eine Azimidoverbindung umgewandelt. Diser Körper krystallisirt aus der wässrigen sauren Lösung in Nadeln von schwach rother Farbe; durch starkes Erhitzen (auf 170°) mit mässig verdünnter Schwefelsäure wird er in die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure übergeführt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Rosanilinreihe durch Condensation von Tetraalkyldiamidobenzophenon mit Benzyl-α-naphtylamin. (D. P. 69863 vom 17. August 1892, Kl. 22.) Die Farbstoffe, welche nach den Angaben der Patentschrift 66712 [1]) aus Benzyl-α-naphtylamin und alkylirten Diamidobenzhydrolen entstehen, können auch nach dem Verfahren des Patentes 27789 [2]) unter Verwendung von alkylirten Diamidobenzophenonen dargestellt werden. Man versetzt die Mischung der Componenten bei gewöhnlicher Temperatur mit Phosphoroxychlorid und rührt einige Zeit unter Erwärmen auf 100°. Sodann nimmt man die Schmelze mit warmer verdünnter Salzsäure auf und scheidet aus der filtrirten Lösung den Farbstoff durch Eingiessen in viel Wasser ab.

Sprengstoffe. J. Lifschütz und die chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer in Grünau bei Berlin. Verfahren zur Herstellung einer für die Bereitung von Nitrocellulose geeigneten Cellulose. (D. P. 69807 vom 23. November 1892; Zusatz zum Patent 60233 [3]) vom 14. December 1890, Kl. 78.) Da die nach dem Hauptpatent hergestellte Cellulose der Baumwollfaser sehr ähnlich ist, so lässt sich das Verfahren in der Richtung hin vortheilhaft abändern, dass man ein für die Bereitung von Nitrocellulose geeignetes Material erhält. Das nach dem Hauptpatent dargestellte Zwischenerzeugniss (vergl. Patentschrift 60233, S. 2, Sp. 2) wird mit kaltem Wasser nur so lange ausgelaugt, bis die Mineralsäuren entfernt sind. Man trocknet dann die Masse, pulverisirt sie, kocht mit Natronlauge, eventl. unter Druck, und wäscht gut aus.

Chemische Fabrik Griesheim in Griesheim a/M. Verfahren, Pikrinsäure in eine dichte und leichter schmelzbare Form zu bringen. (D. P. 69897 vom 30. Januar 1892, Kl. 78.) Das bisherige Verfahren, Pikrinsäure in möglichst dichter Form in Sprengkörper einzufüllen (Eingiessen der geschmolzenen Masse oder Einstampfen des Krystallpulvers) ist mit Gefahren verbunden, die sich vermeiden lassen, sobald man folgendermaassen verfährt. Man mischt die Pikrinsäurekrystalle mit 5 — 10 pCt. Trinitro-

[1]) Diese Berichte 26, 3, 346. [2]) Diese Berichte 17, 3, 339.
[3]) Diese Berichte 25, 3, 298.

toluol oder ähnlichen Nitrokörpern, deren Schmelzpunkt zwischen 30 und 120° C. liegt und füllt sie in eine geeignete Form. Beim Erwärmen derselben, schmilzt der Zusatz und kittet die einzelnen Krystalle zusammen.

Photographie. J. Hauff in Feuerbach bei Stuttgart. Photographische Entwickler. (D. P. 69582 vom 20. August 1891, Kl. 57.) Die Verwendung von Amidophenolen hat den Nachtheil, dass zu ihrer Lösung kaustische Alkalien verwendet werden müssen. Die in der Amidogruppe alkylirten Amidophenole zeigen diesen Uebelstand nicht. Als Entwickler sollen hiernach alkylirte Amidophenole und auch alkylirte Diamine, d. h. Mono-, Di- und Tetramethyl-Derivate verwendet werden.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin Stallschreiberstr. 45/46

Referate

(zu No. 18; ausgegeben am 11. December 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber Bleitetrachlorid, hat H. Friedrich (*Monatsh. f. Chem.* 14, 505—520) bereits selber in *diesen Berichten* 26, 1430 referirt.

Gabriel.

Einfluss organischer Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen, von P. Freundler (*Compt. rend.* 117, 556—559; siehe auch *diese Berichte* 26, Ref. 751). Verf. hat die Drehung des Diacetyl-, Dipropionyl-, Dibutyryl-, Di-*n*-valeryl- und Di-*n*-caproylweinsäurepropylesters in einer grossen Anzahl organischer Lösungsmittel bestimmt und dabei gefunden, dass bei verschiedenen Lösungsmitteln oft sehr verschiedene Werthe gefunden werden: so ist z. B. $[\alpha]_D$ für Diacetylweinsäurepropylester in Schwefelkohlenstoff = + 36.7°, in Aether = + 13.4°, in Bromoform = — 2.6°. Als Ursache derartiger Schwankungen hat man häufig entweder eine Polymerisation der activen gelösten Substanz oder eine Verbindung derselben mit dem Lösungsmittel erkannt. Um zu ermitteln, ob eine derartige Annahme auch im vorliegenden Falle gerechtfertigt erscheint, oder ob nach Landolf und Oudemans die beträchtlichen Schwankungen durch eine specifische Wirkung der Lösungsmittel verursacht sind, hat Verf. die Lösungen der genannten Propylester in Benzol und Aethylenbromid (deren kryoskopische Constanten bekannt sind) sowohl kryoskopisch, wie polarimetrisch untersucht. Es ergab sich, dass die Propylester (ausgenommen Divalerylweinsäurepropylester) in Aethylenbromid einfaches Moleculargewicht zeigen, und dass die beobachteten Drehungen mit den in absolutem Aethyläther gefundenen zusammenfallen; dass dagegen die benzolischen Lösungen der genannten Ester (ebenso wie die Lösung des Divalerylweinsäurepropylesters in Aethylenbromid) ein beträchtlich verändertes Moleculargewicht und gleichzeitig ein von dem in absolutem Aether beobachteten verschiedenes Drehvermögen zeigen. Letzteres verändert sich somit nur dann, wenn das Molekül der activen gelösten Substanz eine kryoskopisch erkennbare Aende-

rung erfährt. Zur Bestimmung der normalen Werthe von $(\alpha)_D$ wird man also künftig nur solche Lösungen benutzen, in welchen der kryoskopischen oder ebullioskopischen Prüfung zufolge das Molekül der betreffenden Substanz unverändert enthalten ist. Gabriel.

Ueber die Beziehungen zwischen dem optischen Drehungsvermögen des Cinchonidins und seiner Salze, sowie den Einfluss von Lösungsmitteln auf die Rotation, von C. A. Schuster (*Monatsh. f. Chem.* 14, 573—595). Verf. untersuchte folgende Cinchonidinsalze: $CiHCl + H_2O$, $CiHJ + H_2O$ (im Dunkeln aufzubewahren; wird bei 152—155° gelb unter Schäumen und schmilzt bei 215—220° unter Röthung), $CiHBr + H_2O$ (schmilzt, bei 120° getrocknet, zwischen 232—234° unter Röthung), $CiHNO_3 + H_2O$, $CiC_2H_4O_2 + H_2O$ und $Ci_2H_2SO_4 + 6H_2O$, sowie auf das Cinchonidin selber. Als Lösungsmittel fungirten Alkohol von 99.75 resp. 49.55 Vol.-pCt., sowie Wasser. Die Concentration der Lösungen wurde vielfach variirt. Das reichhaltige Beobachtungsmaterial ist in einer dem Original beigegebenen Tabelle zusammengestellt, und die gefundenen Beziehungen sind aus einer angefügten Curventafel zu ersehen. Folgende Resultate seien hervorgehoben: Cinchonidin und seine Salze drehen links. Das spec. Drehvermögen steigt im Allgemeinen mit zunehmender Verdünnung (ausgenommen das Sulfat in 50procentigem Alkohol, bei welchem die Drehung constant sinkt, und das Acetat in absolutem Alkohol, bei welchem die Drehung zunächst steigt, dann fällt). Bei allen Salzen ist $[\alpha]_D$ bei gleicher Concentration in absolutem Alkohol am geringsten, in 50procentigem am grössten; wässrige Lösungen zeigen mittlere Drehung. (Beim Sulfat dagegen dreht die wässrige Lösung am schwächsten.) Der Unterschied der Drehung verschiedener Cinchonidinsalze ist sehr gering in wässriger Lösung und zwar ausserordentlich gering in stark verdünnter wässriger Lösung beim Jod-, Brom-, Chlorhydrat, Nitrat und Sulfat. — Verf. berechnet schliesslich aus den in absolut alkoholischer Lösung beobachteten Werthen die absoluten specifischen Drehvermögen $[\alpha]D$ und findet aus letzteren die absoluten molecularen Drehungscoëfficienten $(M)D$ für das Jodhydrat bezw. Bromhydrat bezw. Chlorhydrat bezw. Nitrat zu 124.524 resp. 187.037 resp. 203.499 resp. 270.717.

Gabriel.

Ueber den Zustand der Materie beim kritischen Punkte, von A. Battelli (*Ann. Chim. Phys.* [6] 29, 400—432). Aus zahlreichen Versuchen werden, den Ansichten von Jamin, sowie von Cailletet und Colardeau widersprechend, folgende Schlüsse gezogen: 1. Die kritische Temperatur ist diejenige, bei welcher die Cohäsion unter den Flüssigkeitsmolekülen soweit vermindert ist, dass dieselben den Zusammenhalt untereinander verlassen und sich in dem Raume, in welchem sie eingeschlossen sind, verbreiten. 2. Oberhalb

der kritischen Temperatur fahren die Flüssigkeitsmoleküle fort, zu verdampfen, d. h. im Verhältniss der steigenden Temperatur in Moleküle gesättigten Dampfes zu zerfallen. 3. Die Bestimmung des kritischen Punktes nach der optischen Methode ist im Allgemeinen nicht sehr genau, weil der Meniscus bei einer Temperatur verschwindet, welche höher liegt, als die kritische, und der Nebel bei einer Temperatur auftritt, die um so niedriger liegt, je grösser die Menge der Substanz in der Versuchsröhre ist. Schertel.

Ueber die Beckmann'sche Siedepunktsmethode zur Molecular-gewichtsbestimmung, von G. Baroni (*Gazz. chim.* 28, 2, 249—291). Verf. bespricht eine Reihe von Unregelmässigkeiten, welche sich in den bei der Beckmann'schen Siedepunktsmethode für die Molecular-gewichte erhaltenen Ergebnissen einstellen können, wenn man die durch die Schwankungen des Barometerstandes herbeigeführten Siedepunktsänderungen vernachlässigt (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 441). So dürften wohl auch gewisse, von Pařizek und Šule (*diese Berichte* 26, 1408) gemachte, einigermaassen auffällige Beobachtungen, besonders die wiederholt gefundenen Siedepunktsdepressionen, nach Ansicht des Verf. auf die Nichtberücksichtigung der erwähnten Barometercorrection zurückzuführen sein. Indem nun diese stets sorgfältig in Rechnung gezogen wurde, ist für eine Anzahl von Verbindungen die Aenderung bestimmt worden, welche sich für deren Molecular-gewicht ergab, wenn dieses in verschieden concentrirten, zumeist wässrigen Lösungen nach der Siedepunktsmethode bestimmt wurde. Für NaBr, NaCl, $SrCl_2$, $BaCl_2$ und $B(OH)_3$, sowie für Weinsäure zeigte sich, dass das Molecular-gewicht mit der Concentration langsam abnahm, für KBr und KCl trat dies erst ein, nachdem zunächst eine geringe Erhebung sich geltend gemacht hatte, für KNO_3, $AgNO_3$, $K_2Cr_2O_7$, Bernsteinsäure und Mannit ergab sich eine langsame Zunahme; bei K_2SO_4, K_2CrO_4, Oxalsäure, Citronensäure und Rohrzucker wuchs das Molecular-gewicht anfangs sehr rasch mit der Concentration der Lösung an, um später nahezu constant zu bleiben und gelegentlich auch wieder ein wenig abzunehmen. Ein stetiges, besonders starkes Anwachsen des Molecular-gewichtes ergab sich für Jodsäure, Quecksilberchlorid und für Resorcin in benzolischer Lösung. Ein grosser Theil dieser Erscheinungen dürfte auf Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der gelösten Substanz und denen des Lösungsmittels zurückzuführen sein. Foerster.

Ueber das kryoskopische Verhalten von Substanzen, welche eine Constitution ähnlich derjenigen des Lösungsmittels besitzen, von F. Garelli (*Gazz. chim.* 28, 2, 354—382). Die bisher in einzelnen Fällen beobachtete Thatsache (*diese Berichte* 25, Ref. 937; 26, Ref. 51, 395, 575), dass aus Lösungen von Verbindungen,

welche eine dem Lösungsmittel ähnliche Constitution besitzen, beim Gefrieren homogene Mischungen beider Körper, also feste Lösungen, sich ausscheiden, ist eine ganz allgemeine. Sie zeigt sich für die Lösungen von Chinolin und Isochinolin in Naphtalin, wie für die von Acridin in Phenanthren, besteht aber auch für die Lösungen hydrirter Verbindungen ebenso, wie für die nicht hydrirten. So verhält sich nach Paternò Piperidin gegen Benzol wie Pyridin, und das Entsprechende gilt für Pyrrolin; Tetrahydrochinolin und Dihydronaphtalin bilden mit Naphtalin, Tetrahydrocarbazol mit Phenanthren und Tetrahydrodiphenyl mit Diphenyl feste Lösungen. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass es nicht etwa ähnliche chemische Functionen sind, welche ein Zusammenkrystallisiren von Substanzen bedingen, sondern dass dies allein auf der Aehnlichkeit der Gestalt der Moleküle beruht. Nach diesem Befunde kann man unter Umständen aus dem kryoskopischen Verhalten von Verbindungen auf ihre Constitution Rückschlüsse machen. So folgt aus der Beobachtung, dass γ-Dipyridyl, in Diphenyl gelöst, mit diesem eine feste Lösung bildet, während Nicotin dies nicht thut, dass die letztere Base kein Dipyridyl ist, wie es auch von Pinner und von Blau letzthin gefunden wurde (*diese Berichte* 26, 292, 765, 628). Es entsteht aber auch die Frage, wie sich das kryoskopische Verhalten von ringförmigen Substanzen gegenüber einem ähnlich constituirten Lösungsmittel ändert, wenn in ihren Molekülen Substitution stattfindet. In der Benzolreihe ergab sich dabei keine Neigung zur Bildung fester Lösungen zwischen Benzol und seinen Halogensubstitutionsproducten; für die Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz, welche Phenol in benzolischer Lösung aufweist, liess es sich jedoch wahrscheinlich machen, dass sie zum Theil auf der Bildung fester Lösungen beruhten, und solche scheiden sich scheinbar auch aus benzolischen Anilinlösungen ab. In viel höherem Maasse tritt ein Bestreben, feste Lösungen zu bilden, in der Naphtalinreihe hervor. Ebenso wie die beiden Naphtole krystallisiren auch die Naphtylamine, ferner auch β-Chlornaphtalin und α-Nitronaphtalin mit Naphtalin zusammen, und Aehnliches gilt für Benzidin und Diphenyl. Hierbei zeigt sich, ebenso wie in einigen der übrigen Fälle, dass die sich ausscheidende, feste Lösung im Allgemeinen umsomehr von dem Lösungsmittel enthält, je höher der Schmelzpunkt der gelösten Substanz liegt. Hervorzuheben ist, dass manche der Körper, für welche die vorstehenden Untersuchungen die Möglichkeit des Zusammenkrystallisirens dargethan haben, sich auch durch krystallographische Messungen als isomorph erweisen liessen, so Anthracen und Phenanthren, sowie Naphtalin und die beiden Naphtole.

Foerster.

Ueber das Absorptionsspectrum der Lösungen einiger Chromoxalate der blauen Reihe, von G. Magnanini und

T. Bentivoglio (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, II. Sem. 17—23). Die Chromoxalate des Kaliums, Natriums und Ammoniums, deren verdünnte Lösung nach Ostwald das gleiche Lichtabsorptionsvermögen besitzt, zeigen das nämliche Verhalten auch in sehr concentrirter (20—25 procentiger) Lösung, in welcher ihre Dissociation in $\overset{+}{R}_3$ und $Cr(\overset{-}{C_2O_4})_3$ noch durchaus nicht vollständig ist. Wird eine solche Lösung des Natriumchromoxalats mit Natriumnitrat versetzt und dadurch der Dissociationsgrad von ersterem Salze vermindert, so wird doch das Lichtabsorptionsvermögen der Lösung nicht verändert. Wird andererseits die Lösung jenes Salzes verdünnt, so bleiben die Extinctionscoëfficienten der Concentration der Lösung proportional. Daraus folgt, dass bei den in Rede stehenden Salzlösungen das Lichtabsorptionsvermögen von dem Grade ihrer elektrolytischen Dissociation vollkommen unabhängig ist. (Vergl. auch Magnanini, *diese Berichte* 26, Ref. 573, und J. Wagner, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 12, 314; ferner Lapraik, *diese Berichte* 26, Ref. 437.) Foerster.

Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen der Salze organischer Säuren in Gegenwart von Borsäure, von G. Magnanini und T. Bentivoglio (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, II. Sem. 54—58). Es wurden die Veränderungen untersucht, welche die Lösungen der neutralen Natriumsalze einerseits von Essigsäure, andererseits von Weinsäure, Citronensäure und Salicylsäure, sowie des milchsauren Calciums durch Zusatz von Borsäure erleiden. Der Einfluss derselben ist ein wechselnder und häufig bei den Salzen der Oxysäuren ebenso gering, wie bei den Acetaten, so dass, so werthvoll die Borsäure zur Erkennung des Vorhandenseins von Alkoholhydroxyl in freien Säuren ist (*diese Berichte* 26, Ref. 440), sie bei den Salzen derselben nicht mit der gleichen Sicherheit zur Constitutionsbestimmung angewandt werden kann. Foerster.

Ueber das elektrische Leitvermögen der in Glycerin gelösten Salze, von C. Cattaneo (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, II. Sem. 112—119). Die Ergebnisse einiger früheren, sowie der vorliegenden, auf die Chloride von Ammonium, Natrium, Eisen, Zink und Baryum, sowie auf Kaliumbromid und -jodid sich beziehenden Versuche werden vom Verf. folgendermaassen zusammengefasst: 1) Die elektrische Leitfähigkeit der Salzlösungen ist am grössten, wenn Wasser, kleiner, wenn Alkohol, noch kleiner, wenn Glycerin, und am geringsten, wenn Aether als Lösungsmittel dient. 2) Für alle Lösungen in Wasser und Alkohol wächst das elektrische Leitvermögen nicht proportional mit der Concentration, sondern etwas langsamer; bei den ätherischen Lösungen wächst es jedoch schneller. 3) Mit der Verdünnung nimmt das moleculare Leitvermögen der Salze in Wasser zu, in Alkohol wächst es für die Chloride und nimmt für die Bromide und

Jodide ab; in Aether vermindert es sich für alle Salze, und in Glycerin nimmt es für die Chloride zu. 4) Im Allgemeinen haben die Temperaturcoëfficienten einen grösseren Werth für die wässrigen, als für die alkoholischen Lösungen; für die ätherischen Lösungen nähern sie sich ihrem absoluten Werthe nach der Grössenordnung der Coëfficienten der wässrigen Lösungen, sind aber negativ, und für die Glycerinlösungen besitzen sie einen ausserordentlich hohen Werth. Foerster.

Ueber die Beziehung des kritischen Coëfficienten zu der Formel $\frac{n-1}{d}$, von R. Nasini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, II. Sem. 127—136). Ebenso wie nach der Theorie von Guye das durch die Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ ausgedrückte Brechungsvermögen in gewisser Beziehung steht zu dem kritischen Coëfficienten, so ist dieses auch der Fall, wenn das Brechungsvermögen durch die Formel $\frac{n-1}{d}$ wiedergegeben wird, doch ist in letzterem Falle die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung eine weniger gute, als im ersteren. Auch ist zu bemerken, dass die Theorie von Guye bei einer Anzahl von Verbindungen nicht uneingeschränkt zutrifft, wenn man für dieselben die von Landolt und Jahn (*diese Berichte* 25, Ref. 840) für unendlich lange Wellen ermittelten Brechungsexponenten in die Rechnung einführt. Foerster.

Ueber den osmotischen Druck, von A. Naccari (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, II. Sem., 136—138). Verf. sucht die ihm von Magnanini (*diese Berichte* 26, Ref. 576) widerfahrene Widerlegung zu entkräften, begeht aber dabei seinen früheren Irrthum aufs Neue, nur in etwas anderer Form. Foerster.

Ueber die elektrolytische Dissociation in ihrer Beziehung zum optischen Drehungsvermögen, von G. Carrara (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, II. Sem., 148—154). Es wird festgestellt, dass die Salze des Nicotins mit Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure und Propionsäure das gleiche optische Drehungsvermögen besitzen, und dass dessen Werth dem von Schwebel (*diese Berichte* 15, 2850) für andere Nicotinsalze gefundenen ziemlich nahe kommt. Bei Besprechung der zwischen der elektrolytischen Dissociation von Salzen, Basen und Säuren und ihrem optischen Drehungsvermögen etwa bestehenden Beziehungen kommt Verf. zu dem Schluss, dass solche in der That vorhanden sind und eine grosse, wenn freilich auch nicht die gesammte Zahl der bisher beobachteten Thatsachen erklären. Foerster.

Versuche über das Drehungsvermögen des Coniins und seiner Salze, von F. Zecchini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, II. Sem., 168—173). Von den Salzen des Coniins wurden das Acetat,

das Chlorhydrat und das Bromhydrat in wässriger, alkoholischer und benzolischer Lösung auf ihr Drehungsvermögen untersucht, welches bei den beiden letztgenannten Salzen sich als gleich erwies. Für die wässrigen Lösungen nimmt es gleiche Werthe an, und auch bei Anwendung der beiden anderen Lösungsmittel ist es viel kleiner, als dasjenige der freien Base; in jedem Falle aber drehen die Salze in dem gleichen Sinne wie diese. Foerster.

Weiteres über das kryoskopische Verhalten der Acetate schwacher Basen, von A. Ghira (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, II. Sem., 173—175). Es wurde das kryoskopische Verhalten der Acetate von Di- und Triäthylamin, Piperidin und Coniin untersucht und gefunden, dass dieselben in benzolischer Lösung viel niedrigere Gefrierpunktserniedrigungen veranlassen, als die Theorie verlangt; manche dieser Salze verhalten sich so, als wenn für die von ihnen hervorgebrachten Gefrierpunktserniedrigungen die in ihnen enthaltene Essigsäure allein maassgebend sei, welche ja nach Paternò u. A. in Benzol nur die Hälfte der für dieses Lösungsmittel normalen Moleculardepression erzeugt. Das Gleiche ergab sich früher für die Acetate von Diisoamylamin und Diisobutylamin, während die Acetate schwächerer Basen, wie von Anilin und Diäthylanilin, erheblich zu hohe Gefrierpunktserniedrigungen bewirkten, welche sich als die Summe derjenigen ergeben, welche der Base und der Säure getrennt zukommen (*diese Berichte* 26, Ref. 395). Besonders gering ist die Gefrierpunktserniedrigung, welche Piperidinacetat in benzolischer Lösung veranlasst, während es sich in Wasser normal verhält. Die hier berührten Verhältnisse sollen systematisch untersucht werden. Foerster.

Ueber das Brechungsvermögen des Phosphors. III. Brechungsvermögen einiger organischen Phosphorverbindungen, von F. Zecchini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, II. Sem., 193—199). Es wurde das Brechungsvermögen einiger die Phenylgruppe enthaltenden Phosphorverbindungen untersucht; ausser für die Phosphenylsäure zeigte sich in ihnen die Atombrechung des Phosphors sehr hoch, und dies trat besonders für das Triphenylphosphin hervor, für welches in Bezug auf den Strahl D 26.16 (n-Formel) bezw. 11.79 (n^2-Formel) gefunden wurde (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 863). Diese starke Erhöhung der Atombrechung des Phosphors ist jedoch nicht allein auf den Einfluss der Phenylgruppe zurückzuführen, da jene auch im Triäthylphosphin einen verhältnissmässig hohen Werth besitzt: 17.24 (n) bezw. 9.47 (n^2). Wird ferner im Phosphortrichlorid ein Chloratom durch Phenyl ersetzt, so steigt auch hier die Atombrechung des Phosphors nicht unerheblich. Von weiteren organischen Phosphorverbindungen wurden die Triäthyläther der phosphorigen und der Phosphorsäure mit einander verglichen, wobei sich zeigte, dass in dem

ersteren die Atomrefraction des Phosphors niedriger war, als im letzteren. Wurde das moleculare Brechungsvermögen des Phosphorsäuretriäthyläthers aus demjenigen der Phosphorsäure, welches früher gefunden wurde (*diese Berichte* 26, Ref. 187), und des Alkohols berechnet, so zeigte sich Uebereinstimmung zwischen den Ergebnissen von Versuch und Rechnung. Ein Gleiches war aber für den Phosphorigsäuretriäthyläther nicht der Fall. Foerster.

Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure, von Franz Schranzhofer (*Monatsh. f. Chem.* 14, 521—535). Im Anschluss an die von Roser (*diese Berichte* 19, Ref. 706) ausgeführte Darstellung der Apophyllensäure (= Methylbetaïns der Cinchomeronsäure) aus Jodmethyl und Cinchomeronsäure hat Verf. 2 g Papaverinsäure mit 5 g Jodmethyl und 30 g Holzgeist 18—19 Stunden lang auf 100° erhitzt. Es war Methyläther entstanden und nach dem Verjagen des Holzgeistes verblieb ein Syrup, aus welchem folgende drei Körper isolirt werden konnten: 1. Das Methylbetaïn der Papaverinsäure (α-Veratroylapophyllensäure), $(CH_3O)_2.C_6H_3.CO.C_5H_2(CO_2H)\begin{matrix}CO\\NCH_3\end{matrix}$, schwer löslich in Aceton, bildet rhomboïde, gelbe Täfelchen vom Schmp. 192—194°, krystallisirt + 1 H_2O, giebt die Salze $C_{17}H_{14}AgNO_7$ (krystallinisch), $(C_{17}H_{14}NO_7)_2Ba$ (grünliche Prismen), $C_{17}H_{15}NO_7HCl + H_2O$ in citronengelben Säulchen vom Schmp. 182—184° (u. Zerf.), aber kein normales Platinsalz (gef. C = 40.10, H = 4.16, Pt = 10.06 pCt.), wird durch kochendes Barytwasser in ein Salz verwandelt, welches feine Nadeln bildet und vielleicht das neutrale Baryumsalz eines Methylammoniumhydroxydes der Papaverinsäure $C_{17}H_{15}NO_8Ba$ darstellt und 6 H_2O enthält, von denen bei 120° nur 5 entweichen. 2. Papaverinsäuremethylester, $C_{18}H_{17}NO_7$, in Aceton leicht lösliche, weisse Tafeln vom Schmp. 122—124°. 3. Ein farbloses Isomeres des Methylbetaïns der Papaverinsäure, welches sich in Aceton löst, in glänzenden Nadeln auftritt, bei 195—197° unter Gasentwicklung schmilzt und ein krystallisirtes Salz $C_{17}H_{13}NO_7Ba$ liefert. Gabriel.

Ueber Isochinin und Nichin, von Ed. Lippmann und F. Fleissner (*Monatsh. f. Chem.* 14, 553—558). Verff. betrachten ihr Isochinin, welches nach Skraup (*diese Berichte* 25, 2909) ein

Gemisch von Chinin, Pseudochinin und Nichin sein soll, als eine einheitliche Verbindung; sie ist in trockenem Zustande in Aether schwerlöslich, lässt sich durch ihr Chlorhydrat reinigen und schmilzt bei 185° (nicht 182°). Nichin bildet ein in Nadeln krystallisirendes Hydrat, $3\,C_{19}H_{24}N_2O_2 + 2\,H_2O$, vom Schmp. ca. 70° und schmilzt im wasserfreien Zustande bei 130—132°; $C_{19}H_{24}N_2O_2 . 2\,HCl$ bildet Krystallkörner. Gabriel.

Ueber die Darstellung der Methyl-3-Pentansäure und die Löslichkeitsbestimmungen ihres Calcium-, Baryum- und Silbersalzes, von V. Kulisch (*Monatsh. f. Chem.* **14**, 559—571). Lässt man zu einer Mischung von sec. Butyljodid und Malonester sehr langsam unter Umschwenken mässig concentrirte (1 : 20) Natriumäthylatlösung tropfen und erhitzt das Ganze 6 Stunden lang am Rückflusskühler, so erhält man 33 pCt. sec. Butylmalonester, $(C_2H_5)(CH_3)CH . CH(CO_2C_2H_5)_2$, vom Sdp. 224—225°. Die aus letzterem bereitete freie Säure, $C_7H_{12}O_4$, krystallisirt in Tafeln vom Schmp. 76° und zerfällt bei der Destillation in Kohlensäure und Methyl-3-pentansäure, $(C_2H_5)(CH_3)CH . CH_2CO_2H$, vom Sdp. 196—198°, welche folgende Salze liefert: $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + 3\,H_2O$ in Prismen, Löslichkeit $= 12.642 + 0.31185\,(t-1) - 0.00383\,(t-1)^2$; $(C_6H_{11}O_2)_2Ba + 3.5\,H_2O$ in Nadeln, Löslichkeit $= 11.711 - 0.33372\,t + 0.00464\,t^2$; $C_6H_{11}O_2Ag$, amorph, Löslichkeit $= 0.8803 - 0.00287\,t + 0.000066\,t^2$. Die Löslichkeitscurven s. auf der dem Original beigefügten Tafel. Gabriel.

Neue Synthese des Erythrits und Synthese eines isomeren Erythrits, von G. Griner (*Compt. rend.* **117**, 553—556.) Aus Butadiën, $CH_2:CH . CH:CH_2$, erhält man durch Anlagerung von Brom bei niedriger Temperatur eine instabile Verbindung $CH_2:CH . CHBr . CH_2Br$, welche sich bei 100° umlagert in,

$$\begin{array}{c} HC . CH_2Br \\ \vdots \\ BrCH_2 . CH \end{array} \text{(I)} \quad \text{und wenig} \quad \begin{array}{c} HC . CH_2Br \\ \vdots \\ HC . CH_2Br \end{array} \text{(II)}$$

Schmp. 53—54°; Sdp. 92—93° (15 mm) Sdp. ca. 70° (20 mm)

(vergl. *diese Berichte* **26**, Ref. 314 f). Durch weitere Bromanlagerung wird I in Caventon's Tetrabromid, dagegen II in das Tetrabromid von Ciamician und Magnaghi (*diese Berichte* **20**, 3064) verwandelt, während beide Tetrabromide aus Butadiën und Brom sich gleichzeitig bilden. Durch Einführung zweier Hydroxyle (mittels 1 procentiger Chamäleonlösung bei 0°) wird aus II das Dibrombydrin (Schmp. 135°) des natürlichen, inactiven Erythrits, dagegen aus I das Dibrombydrin (Schmp. 83°) des racemischen, noch unbekannten Erythrits erhalten. Letzteres wird durch Essigsäureanhydrid in ein Dibromdiacetin, $C_4H_6Br_2O_2(C_2H_3O)_2$, vom Schmp. 96° verwandelt, während die isomere Verbindung aus dem anderen Dibrom-

hydrin bei 133—134° schmilzt. Die Umwandlung der Dibromhydrine in die zugehörigen Erythrite kann auf zwei Wegen geschehen: entweder werden erstere durch Silberacetat zunächst in die Tetracetine übergeführt und dann verseift (vergl. l. c.), oder zweckmässiger durch trockenes Kali in die Dioxyde verwandelt und dann durch Wasser unterhalb 100° hydratisirt (vergl. Przibytek, *diese Berichte* 17, 1092). Auf diesem Wege wurde aus dem Dibromhydrin vom Schmp. 135° das Butadiëndioxyd, $CH_2 . CH . CH . CH_2$ (O), vom Schmp. —15° und Sdp. 49° (20 mm), und aus dem Dibromhydrin vom Schmp. 83° ein Butadiëndioxyd, $CH_2 . CH . CH . CH_2$ (O), vom Schmp. 4°, Sdp. 59—60° (30 mm), $d_{16°} = 1.113$ erhalten. Letzteres verwandelt sich bei 100° unter Wasseraufnahme in einen isomeren Erythrit, welcher in Nadelbüscheln vom Schmp. 72° anschiesst, sich äusserst leicht in Wasser und — leichter als Erythrit — in Alkohol löst und ein Tetracetin vom Schmp. 53° liefert. Gabriel.

Ueber Carboxylderivate des Dimethylanilins (Dimethylamidobenzoësäuren), von Charles Lauth (*Compt. rend.* 117, 581—583). Bei der Untersuchung der 3 Isomeren $N(CH_3)_2C_6H_4CO_2H$ hat sich Folgendes gezeigt: die Orthoverbindung (Schmp. 175°, löslich in 500 Th. kalten Wassers) lässt sich mit Kupferchlorür oder Chloranil zu einer rothvioletten Tetramethylrosanilintricarbonsäure oxydiren, durch Condensation mit Tetramethyldiamidobenzhydrol und darauf folgende Oxydation mit PbO_2 in violetblaue Hexamethylrosanilincarbonsäure verwandeln, und mit (*m*-Nitro-) Benzaldehyd zu einem Blaufarbstoff, $HO . C . (C_6H_5)(C_6H_3[CO_2H]N[CH_3]_2)_2$, vereinigen. — Aus der Parasäure, $CO_2H . C_6H_4 . N(CH_3)_2$ erhält man dagegen auf analogen Wegen nur carboxylfreie, d. h. dieselben Farbstoffe, welche aus Dimethylanilin selber entstehen. — Bei der Metasäure fehlt die Fähigkeit, Farbstoffe zu liefern, fast völlig. Gabriel

Ueber eine neue Darstellungsmethode des Methylamins und über die Constitution des Hexamethylentetramins, von A. Trillat und Fayollat (*Compt. rend.* 117, 628—630). 100 Th. 33 procentige Formaldehydlösung werden mit wässrigem Ammoniak bis zum Aufhören der Wärmeentwicklung versetzt, dann fügt man 200 g Zinkstaub hinzu und lässt innerhalb 8—10 Stunden 750 g Salzsäure unter Kühlung eintröpfeln. Dann wird mit Alkali übersättigt und mit Dampf destillirt, wobei zunächst Ammoniak, dann Methylamin übergeht. — Verf. schlägt für das sog. Hexamethylentetramin die halbirte Formel $N_2(CH_2)_3 = CH_2 : (N : CH_2)_2$ vor. Gabriel.

Ueber methyl- und äthylweinsaure Alkalisalze, von J. Fayollat (*Compt. rend.* **117**, 630—633). Verf. hat die Drehung der Methyl- und Aethylweinsäure, welche durch Erwärmen von Weinsäure mit dem betr. Alkohol auf dem Wasserbade bereitet waren, sowie ihrer Alkalisalze, in Wasser und in Alkohol gemessen. Gabriel.

Untersuchungen über die Homologen des Gallanilids; Darstellung des Gallo-*p*-toluidids, von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* **117**, 633—635). Im Anschluss an seine frühere Untersuchung (s. diesen Band S. 691) hat Verf. das Gallo-*p*-toluidid in Blättern vom Schmp. 211° dargestellt, welches mit $2H_2O$ krystallisirt und ähnlich dem Gallanilid Metallsalze, z. B. $C_{14}H_{11}O_4Zn$ und $C_{14}H_{11}O_4Pb$, liefert. Gabriel

Die Zersetzung von Alkohol-haltendem Chloroform, von D. Brown (*The Pharmac. Journ. and Trans.* **53**, 321). Gegenüber der Mittheilung von Schacht und Biltz (*diese Berichte* **26**, Ref. 885) wird zwar anerkannt, dass geringe Mengen Alkohols die Zersetzung des Chloroforms verzögern, aber auch durch Versuche dargethan, dass die eingetretene Zersetzung durch Zinkjodid und Stärke, sowie durch Barytwasser angezeigt wird, bevor noch aller Alkohol durch Chlor umgewandelt ist (vergl. auch *diese Berichte* **26**, Ref. 592). Schertel.

Canaigre Tannin, von H. Trimble und J. Peacock (*The Pharmac. Journ. and Trans.* **53**, 42). Die Knollenwurzel von *Rumex hymenosepalus* enthält in frischem Zustande 11.46 pCt. Gerbstoff (8.1 pCt. reine Gerbsäure). Dieselbe gedeiht auf sandigem Boden in Texas, Neumexico und Arizona und vermag Ernten von 15—20 Tonnen vom Acker zu liefern. Der Auszug der Wurzeln enthält neben dem Gerbstoffe einen schwierig zu entfernenden, gelben Farbstoff, Protocatechusäure und Chrysophansäure. Das Tannin bildet ein lockeres, gelbes Pulver; es scheint der Gruppe jener Gerbstoffe anzugehören, für welche der Gerbstoff der Mangrove typisch ist. Schertel.

Untersuchungen über die Verbindungen mit einem Atom Kohlenstoff, von L. Henry (*Bull. Acad. Roy. de Belgique* [3] **25**, 439—440). IV. Ueber die einfach substituirten Halogenderivate des Methyloxydes, $H_2C{<}^{X}_{OCH_3}$. Der von Friedel 1877 durch Chloriren des Methyloxydes dargestellte Monochlormethyläther wird leicht erhalten, wenn man eine concentrirte wässrige Lösung von Formaldehyd mit Methylalkohol mischt und die mittels einer Kältemischung stark gekühlte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffgas sättigt. Es bildet sich eine farblose Oberflächenschicht, aus welcher die bei 59—61° siedende, reine Verbindung leicht gewonnen werden kann. Das Monochlormethyloxyd hat bei 10° das spec. Gew. 1.0623. Beim Erwärmen mit Methylalkohol oder Natriummethylat bildet es

Methylal, $H_2C.(OCH_3)_2$. In gleicher Weise wird Monobrommethyloxyd, $CH_2Br.OCH_3$, dargestellt, eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 87° siedet und bei 12.5° das spec. Gew. 1.531 besitzt. In Wasser zerfällt es wieder in die Bestandtheile, aus welchen es sich gebildet hat. Bei der Sättigung von Formaldehyd und Methylalkohol mit Jodwasserstoff entsteht neben Jodmethyl das Monojodmethyloxyd (spec. Gew. 2.0249 bei 15.9°; Sdp. 123 bis 125°) und Bijodmethyloxyd, $CH_2J.OCH_2J$; dieses aus der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Formaldehyd. Das Monojodmethyloxyd zersetzt sich beim Aufbewahren in polymeres Formaldehyd und Jodmethyl; gegen Wasser und Methylalkohol verhält es sich, wie die Chlor- und Bromderivate. — Gegen die übrigen Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ verhält sich Formaldehyd wie gegen Methylalkohol, analoge Verbindungen bildend. Mit Phenol dagegen entsteht in heftiger Reaction unter sehr starker Wärmeentwicklung ein weisser, porcellanartiger, in allen den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslicher Körper.

V. Ueber die Ammoniakverbindungen des Formaldehyds (*Bull. Acad. Roy. de Belgique* [3], 8, 200—208). Formaldehyd reagirt in wässriger Lösung energisch mit den primären und secundären Aminen. Trägt man eine Lösung von Methylamin in kleinen Antheilen in die wässrige Lösung der äquivalenten Menge Formaldehyd, so tritt lebhafte Erwärmung ein, welche zur Abkühlung nöthigt. Aus der Lösung wird durch festes Kali Methylmethylenamin, $H_2C:N.CH_3$, ausgeschieden. Dasselbe bildet eine bewegliche, farblose Flüssigkeit, welche in Wasser leicht löslich ist, bei 18.7° das spec. Gew. 0.9215 besitzt und bei 166° siedet. Durch eine Mischung von Aether mit fester Kohlensäure wird sie zum Erstarren gebracht und schmilzt bei — 27°. — Aethylmethylenamin hat das spec. Gew. 0.8923 bei 18.17°; es siedet bei 207—208° und schmilzt nach dem Erstarren bei —45° bis —50°. Normales Propylmethylenamin ist unlöslich in Wasser, es siedet bei 248° und besitzt bei 18.7° das spec. Gew. 0.880. Bei — 75° erstarrt es noch nicht. — 2 Mol. Dimethylamin verbinden sich in wässriger Lösung heftig mit 1 Mol. Formaldehyd. Der bedeutenden Wärmeentbindung wegen darf man nur kleine Mengen der einen Verbindung in die andere eintragen und muss abkühlen. Tetramethylmethylendiamin, $CH_2<^{N(CH_3)_2}_{N(CH_3)_2}$, stellt eine farblose, sehr leicht bewegliche, stark riechende Flüssigkeit dar, welche in Wasser sich löst, bei 18.7° das spec. Gew. 0.7491 hat und ungefähr bei 85° siedet. Eine Mischung von Aether und fester Kohlensäure bringt es nicht zum Erstarren. — Tetraäthylmethylendiamin bildet eine farblose, schwach riechende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, welche bei 168° siedet. Spec. Gew. 0.8105 bei 18.7°. — Die entsprechende Propylverbindung siedet unter Zer-

setzung bei 225—230°. Sie hat bei 18° die Dichte 0.8014. — Piperidin bildet mit Formaldehyd eine farblose, etwas zähe Flüssigkeit, welche bei 18.7° das spec. Gew. 0.9148 besitzt. Sie ist unlöslich in Wasser und krystallisirt in kleinen Nadeln, die bei —2° schmelzen. Methylen-diamylendiamin (normal) siedet bei 237—238°. — Alle diese Verbindungen sind unlöslich in stark alkalischen Flüssigkeiten und nehmen, wie die Amine der Säuren und die Nitrile, Wasser auf, indem sie Formaldehyd und die Ammoniakbase regeneriren. — Während Methylmethylendiamin, $CH_2 . NCH_3$, bei 166° siedet, liegt der Siedepunkt der Verbindung $CONCH_3$ bei 43°, so dass die Vertretung von H_2 durch O im Methylen eine Siedepunktserniedrigung von 120° bewirkt. Anders bei den Diaminen, da Tetramethylmethylendiamin bei 85°, $CO<^{N(CH_3)_2}_{N(CH_3)_2}$, dagegen bei 177° siedet. — Verf. erwähnt, dass die von ihm dargestellten Verbindungen völlig verschieden sind von denjenigen, welche Trillat (*diese Berichte* 26, Ref. 779), wie es scheint, auf gleichem Wege erhalten hat. Schertel.

Ueber die Zersetzung der monochloressigsauren und monobromessigsauren Salze, von J. H. Kastle und A. B. Keiser (*Americ. Chem. Journ.* 15, 471—493). Die Zersetzung der monochloressigsauren Salze in wässrigen Lösungen von wachsender Verdünnung nimmt denselben Verlauf, wie die Zersetzung des Silbermonochloracetates (*diese Berichte* 26, Ref. 546), ohne dass die Natur der Basis Einfluss auf denselben gewinnt. Für die Zunahme der Zersetzung während längerer Zeit gilt das von Wilhelmy für die Inversion des Rohrzuckers aufgestellte Gesetz. Die Zersetzungsproducte selbst üben einen leise beschleunigenden Einfluss auf den Vorgang. Die Coëfficienten der Zersetzungsgeschwindigkeiten für normale, $\frac{n}{3}$ und $\frac{n}{10}$ Lösungen sind umgekehrt proportional zu den Affinitätscoëfficienten bei diesen Verdünnungsgraden. Für die monobromessigsauren gilt dasselbe wie für die monochloressigsauren. — Wird Natriummonobromacetat mit wenig Wasser erhitzt, so scheidet sich eine wachsähnliche, weisse Masse aus, welche als Glycolid erkannt wurde. Schertel.

Abkömmlinge von Stickstoff-Halogenverbindungen [II. Abhandlung], von F. Lengfeld und J. Stieglitz (*Americ. Chem. Journ.* 15, 504—518). In der ersten Mittheilung sind durch Einwirkung von Natriummethylat auf Succinimidbromid zwei Körper erhalten worden, von welchen einer bei 33.5°, der zweite bei 65.5° schmilzt. Wie die weitere Untersuchung lehrte, ist der erste Carbmethoxy-β-amidopropionsäuremethylester, $CH_2OCNH . CH_2CH_2CO_2CH_3$. Denn erhitzt man ihn in geschlossener Röhre mit Salzsäure auf 120 bis 130°, so erhält man das Chlorhydrat der β-Amidopropionsäure.

Verseifen mit Kalihydrat hatte dasselbe Resultat. Es hat also bei der Reaction zwischen Succinimidbromid und Natriummethylat, welche voraussichtlich zur Bildung eines α-Methylhydroxylamins führen sollte, eine moleculare Umlagerung stattgefunden.

Aus dem Chlorhydrat wurde die β-Amidopropionsäure dargestellt. Dieselbe schmolz bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 205°—206° (Hoogewerf und van Dorp geben 196° als Schmelzpunkt an; ein nach ihrem Verfahren dargestelltes Präparat schmolz und zersetzte sich auch bei 206°). Das Sulfat der Amidosäure bildet, aus Wasser krystallisirt, feine, weisse Nadeln, die bei 150° unzersetzt schmelzen. Das Chlorhydrat des β-Amidopropionsäuremethylesters erscheint in weissen, glänzenden Schuppen, Schmp. 94°–95°, das Chlorhydrat des Aethylesters schmilzt bei 65.5°. Der Carbmethoxy-β-amidopropionsäuremethylester wurde aus β-Amidopropionsäuremethylester und Chlorameisensäuremethylester synthetisch dargestellt. Er schmilzt, wie der aus Succinimidbromid erhaltene, bei 33.5° und liefert dieselbe bei 77° schmelzende Carbmethoxy-β-amidopropionsäure, $CH_3.OOCNH.CH_2.CH_2.COOH$. Dieselbe konnte aus amidopropionsaurem Kalium und Chlorameisensäuremethylester direct gewonnen werden. Der Aethylester derselben Säure schmilzt bei 15.5°; ihr Amid krystallisirt aus Wasser oder Ammoniak in grossen, orthorhombischen Tafeln, welche bei 142.5° schmelzen. — Aus β-Amidopropionsäuremethylester und Chlorameisensäureäthylester entsteht Carbäthoxy-β-amidopropionsäuremethylester, welcher in Kältemischungen erstarrt, aber noch unter 0° schmilzt. Durch Verseifen mit Kalkwasser erhält man Carbäthoxy-β-amidopropionsäure, $C_2H_5OOC.NH.CH_2.CH_2.COOH$; dieselbe bildet farblose, bei 59° schmelzende Krystalle, ihr Amid schmilzt bei 120.5°. — Succinylo-β-ureïdopropionsäuredimethylester, $\begin{matrix} CH_2.NH.CO.NH.CO.CH_2 \\ CH_2.COOCH_3 \qquad\qquad CH_2.COOCH_3 \end{matrix}$, entsteht als zweites, bei 65.5° schmelzendes Product bei der Reaction zwischen Succinimidbromid und Natriummethylat. Durch Verseifen mit Kalkwasser liefert er Bernsteinsäure und β-Ureïdopropionsäure, durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure wird er in Bernsteinsäure und β-Lactylharnstoff verwandelt. — β-Ureïdopropionsäuremethylester, $NH_2.CO.NH_2CH_2CH_2CO_2CH_3$, wurde erhalten durch Mischen der Lösungen des Chlorhydrates des Amidopropionsäuremethylesters und des Kaliumcyanates. Die Mischung wurde langsam zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Aether gewaschen und mit warmem Chloroform ausgezogen. Es krystallisirt in seideglänzenden Nadeln und schmilzt bei 66.5°. Durch Verseifung mit Barytwasser wird daraus die β-Ureïdopropionsäure gewonnen. Dieselbe schmilzt bei 170—171° und geht leicht in Lactylharnstoff über. Das Kaliumsalz

der Säure wird leicht durch Einwirkung von β-Amidopropionsäure auf cyansaures Kalium gewonnen. Dampft man dasselbe auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure ein, so verwandelt es sich quantitativ in β-Lactylharnstoff, $\begin{matrix} CH_2 . NH . CO \\ CH_2 . CO . NH \end{matrix}$. Derselbe schmilzt bei 272° und ist in jeder Hinsicht identisch mit dem aus Succinylureïdopropionsäuredimethylester erhaltenen. Schertel.

Ueber einige Umwandlungsproducte der normalen α-Aminovaleriansäure, von A. Menozzi und A. Pantoli (*Gazz. chim.* 23, 2, 209—214). Behandelt man α-Aminonormalvaleriansäure mit Jodmethyl und Kali, so erhält man das Kaliumsalz des Jodids der Trimethylaminonormalvaleriansäure, $C_3H_7 . CH N(CH_3)_3 J . COOK$, welches aus absolutem Alkohol in langen, an der Luft zerfliesslichen Nadeln krystallisirt. Dies Salz giebt mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure ein Oel, welches allmählich zu einer metallglänzenden, grünen Krystallmasse des Perjodids der Base erstarrt. Dieses wird durch Schwefelwasserstoff zum Jodid der Trimethylaminonormalvaleriansäure reducirt, welches aus jodwasserstoffhaltigem Wasser im monoklinen System (a:b:c = 1.4852:1:1.2459; β = 80°33′) mit 2 Mol. Krystallwasser anschiesst (Schmp. 181—182°); krystallisirt aber seine alkoholische Lösung, so erhält man würfelförmige Krystalle des Salzes $[C_4H_8 . N(CH_3)_3(COOH)]_2J$. Aus dem ersten Jodid wurde das Chlorid und aus diesem das Platinsalz dargestellt, welche beide in Prismen krystallisiren; das letztere enthält 2 Mol. H_2O und schmilzt bei 219°, das Goldsalz bildet gelbe Blättchen vom Schmp. 160°. Wird das Anfangs erhaltene Kaliumsalz mit feuchtem Silberoxyd behandelt, die entstandene Lösung nach Entfernung des Jodsilbers eingedampft und das Reactionsproduct schliesslich im Oelbade erhitzt, so wird Trimethylamin und Wasser abgespalten, und es entsteht nach einer von Körner und Menozzi schon wiederholt in anderen Fällen ausgeführten Reaction (*diese Berichte* 14, 2239; 15, 529; 16, 2670) Propylidenessigsäure (Sdp. 194—195°); das spec. Gew. dieser Säure wurde ein wenig abweichend von den Angaben von Zincke und Küster (*diese Berichte* 22, 494) bei 0° bezw. 15°, 20°, 50° zu 1.0074 bezw. 0.9921, 0.9904, 0.9550 gefunden. (Vergl. auch Ott, *diese Berichte* 24, 2601). Neben der Propylidenessigsäure entstehen bei der genannten Reaction auch kleine Mengen α-Oxynormalvaleriansäure. Foerster.

Einwirkung des β-Naphtols und des α- und β-Naphtylamins auf die Nitrobenzaldehyde, von M. Zenoni (*Gazz. chim.* 23, 2, 215—224). Aehnlich anderen Aldehyden (vergl. *diese Berichte* 19, 3009 und 3316, 25, 3213 und 3477) condensiren sich auch die Nitrobenzaldehyde mit β-Naphtol. Unter der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure geben *o*-Nitrobenzaldehyd und β-Naphtol in Eisessig

gelöst bei gewöhnlicher Temperatur *o*-Nitrophenyl-*β*-dinaphtolmethan (Schmp. 207°); bei Siedetemperatur entsteht das betreffende Oxyd $NO_2 . C_6H_4 . CH < {C_{10}H_6 \atop C_{10}H_6} > O$, welches gelbgrüne Nadeln bildet und unter 250° sich zersetzt. *m*-Nitrophenyl-*β*-dinaphtolmethan entsteht mit Hülfe von rauchender Salzsäure als Condensationsmittel, krystallisirt wie die *o*-Verbindung aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroïn und schmilzt bei 184°. Mit Essigsäureanhydrid giebt es eine Diacetylverbindung (Schmp. 242°) und geht, in Eisessiglösung bei Gegenwart von Schwefelsäure gekocht, in das Oxyd über, welches in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 220° krystallisirt. *o*- und *m*-Nitrophenyldinaphtolmethan lösen sich nur schwer in warmer Kalilauge zu unbeständigen Kaliverbindungen auf; in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sind sie ebenso wie die aus ihnen entstehenden Oxyde schwer oder nicht löslich. Paranitrobenzaldehyd vereinigt sich mit *β*-Naphtol in Eisessiglösung schon in der Kälte zu dem Oxyd des *p*-Nitrophenyl-*β*-dinaphtolmethans sowohl, wenn man rauchende Salzsäure, als wenn man concentrirte Schwefelsäure als Condensationsmittel benutzt. Der Körper bildet leuchtend-gelbe Nadeln, welche sich oberhalb 260° zersetzen. Noch leichter als mit dem Naphtol vereinigen sich ohne Mithülfe eines Condensationsmittels die Nitrobenzaldehyde in Eisessiglösung oder in siedender, alkoholischer Lösung mit den Naphtylaminen zu Verbindungen von der Zusammensetzung $NO_2 . C_6H_4 . CH : NC_{10}H_7$ [1]). Solche wurden aus *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd und *α*-Naphtylamin dargestellt mit den Schmelzpunkten 119—120°, bezw. 102—103° und 161—162°, die isomeren Derivate des *β*-Naphtylamins schmelzen bei 92—93° bezw. 90—91° und 120—121°. Diese Körper bilden gelbe bis gelbgrüne Krystalle und sind besonders in Aether löslich, manche auch in Aceton oder in Chloroform, während sie von Alkohol, Essigsäure und Ligroïn meist nur wenig aufgenommen werden. Erhitzt man Nitrobenzaldehyde in alkoholischer Lösung mit *β*-Naphtylamin und rauchender Salzsäure, so werden krystalline Condensationsproducte erhalten, welche von den obigen verschieden sind und noch näher untersucht werden sollen. Foerster.

Ueber die Reductionsproducte des Benzilhydrazons, von A. Purgotti (*Gazz. chim.* 23, 2, 225—231). Die früher als Reductionsproduct des Benzilhydrazons aufgefundene Base $C_{14}H_{15}N$ (*diese Berichte* 26, *Ref.* 198) erwies sich als das von Leuckart und Janssen (*ebenda* 22, 1409) beschriebene Diphenyläthylamin $C_6H_5CH_2$.

[1]) Nach brieflicher Mittheilung des Verfassers beruht die hiervon abweichende Angabe im Original auf einem Irrthum, welcher auch in der Gazz. Chim. demnächst berichtigt wird.

$CH(NH_2).C_6H_5$); ihr Chlorhydrat schmilzt bei 242—243°, das Platinsalz bei 188°, das Oxalat bei 158° und das Pikrat bei 190°. Als primäre Base giebt sie mit Oxaläther das aus Benzo in wessen Nädelchen krystallisirende Diphenyläthyloxamid, (Schmp. 212°). Neben dieser Base entstehen bei der Reduction des Benzilhydrazons kleine Mengen von Diphenyl; das gesuchte Diphenyläthylendiamin konnte auch bei mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nicht erhalten werden. Foerster.

Untersuchungen über die Amidoderivate des Hydroxylamins. II. Mittheilung. Constitution der Dibenzhydroxamsäure, von G. Minunni und G. Ortoleva (*Gazz. chim.* 23, 2, 237—244). Aehnlich wie Benzhydroxamsäure (*diese Berichte* 24, Ref. 152) reagirt auch Dibenzhydroxamsäure in gelinder Wärme leicht und glatt mit Phenylhydrazin, Anilin oder *p*-Toluidin unter Bildung von Benzoylphenylhydrazin, bew. Benzanilid oder Benz-*p*-toluidid; ausserdem entsteht nur noch Hydroxylamin. Diese Thatsachen lassen sich nach der Ansicht des Verf. nur erklären, wenn man der Dibenzhydroxamsäure die Formel $C_6H_5CO.NH.OCOC_6H_5$ zuschreibt; alsdann dürfte die in Rede stehende Reaction in folgenden beiden Phasen verlaufen: I. $C_6H_5CO.NH.OCOC_6H_5 + H_2N.NHC_6H_5 = C_6H_5CONH.NH.C_6H_5 + C_6H_5CO.NH.OH$. II. $C_6H_5CO.NH.OH + H_2NNHC_6H_5 = C_6H_5CONHNHC_6H_5 + H_2NOH$. Ein ganz anderer Reactionsverlauf wäre zu erwarten, wenn man annähme, dass die Lossen'sche Formel $C_6H_5C.(OH):NOCOC_6H_5$ für die Dibenzhydroxamsäure richtig wäre, und diese alsdann mit Phenylhydrazin ebenso reagirte, wie andere, die Gruppe $NOCOC_6H_5$ enthaltende Körper (vergl. Minunni und Corselli, *diese Berichte* 26, Ref. 52). Foerster.

Ueber zwei neuere, die Benziloxime betreffende Mittheilungen, von G. Minunni und G. Ortoleva (*Gazz. chim.* 23, 2, 244—248). Verff. versuchen, ganz ohne neues experimentelles Material, ihre früher gemachten Angaben sowie die daraus gezogenen Schlüsse über die Constitution der Benziloxime (*diese Berichte* 26, Ref. 52) gegenüber den Einwendungen von Auwers und Siegfeld (*diese Berichte* 26, 788) und von Claus (*diese Berichte* 26, Ref. 273) aufrecht zu halten. Foerster.

Eine neue Reihe von Verbindungen aus der Camphergruppe, von G. Oddo (*Gazz. chim.* 23, 2, 314—336). Bei Gelegenheit einer früheren Untersuchung (*diese Berichte* 26, Ref. 323) hat Verf. schon darauf hingewiesen, dass, wenn Natrium und Kohlensäure auf α-Bromcampher einwirken, neben Borneol und Camphocarbonsäure ein Körper $(C_{10}H_{15}O)_2$ entsteht; dieses Dicamphochinon, welchem nach zahlreichen Analysen jedoch die Formel $(C_{10}H_{14}O)_2$ zukommt,

wird am besten auf folgendem Wege gewonnen: Unter möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit werden 18 g Natrium mit 600 g Toluol übergossen, und alsdann 90 g wasserfreier Bromcampher hinzugefügt. Bei 90° tritt eine heftige Reaction ein, welche man nach einigen Minuten noch durch Erwärmen unterstützt; durch sorgfältige Kühlung ist ein Entweichen von Toluol hierbei zu vermeiden. Dann kocht man gelinde noch 10 Stunden, setzt dann die Digestion bei 90° in einem raschen Kohlensäurestrom während 3 Stunden fort und lässt schliesslich unter diesem Gase erkalten. Von dem aus Bromnatrium bestehenden, festen Rückstande giesst man das erhaltene, flüssige Reactionsproduct ab, wäscht es mehrfach mit seinem doppelten Volumen Wasser, welches Borneol und Camphocarbonsäure aufnimmt, treibt dann das Toluol und den entstandenen Campher im Wasserdampfstrome ab und krystallisirt den festen Rückstand (30 g) aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser. So erhält man das Dicamphochinon in glänzenden, gelben Blättchen oder auch in grossen, rechtwinkligen Prismen vom Schmp. 148—150°; bei 320—325° destillirt es unter Atmosphärendruck, ohne sich zu zersetzen, ist in den meisten der gewöhnlichen Lösungsmittel leicht löslich, besitzt angenehmen Geruch und kein optisches Drehungsvermögen. Der Körper enthält keine Hydroxylgruppe, da er mit Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat giebt; bei 150° wird er jedoch durch dieses Reagens in eine bei 129—130° schmelzende Modification verwandelt, welche auch aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Bei 220—230° wird die ursprüngliche Verbindung aber durch Essigsäureanhydrid nicht verändert. Während auch Hydroxylamin auf dieselbe nicht einwirkt, reagirt Phenylhydrazin auf das Dibromcamphochinon, und es bilden sich in freilich sehr geringer Menge Nadeln eines Körpers von der Zusammensetzung eines Hydrazons (Schmp. 190 — 191°), welcher schwach basische Eigenschaften besitzt. Aus diesem Verhalten schliesst Verf., dass das Dicamphochinon wie andere Chinone bald als Superoxyd, bald als Diketon reagire und ihm bald die Formel:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C & \text{———} & C\\ \ddot{C} & . O . O . & \ddot{C}\end{matrix}>C_8H_{14} \quad \text{bald} \quad C_8H_{14}<\begin{matrix}C & = & C\\ CO & & CO\end{matrix}>C_8H_{14}$$

zukomme. Durch Einwirkung von Brom bildet Dicamphochinon ein in Nadeln krystallisirendes, sehr zersetzliches Additionsproduct, welches scheinbar 4 At. Brom enthält. Durch Reduction mit Zinkstaub und der für die Entwicklung von 2 Atomen Wasserstoff nöthigen Menge Essigsäure geht das Chinon in Dicamphoryl, $(C_{10}H_{15}O)_2$ über, welches aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 160—162° krystallisirt. Wendet man zur Reduction Alkohol und Natrium an, so erhält man das bei 164 — 166° schmelzende, aus Spiritus in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende Diborneol,

$(C_{10}H_{17}O)_2$. Diese beiden Körper reagiren mit Säurechloriden und enthalten daher den Sauerstoff in Gestalt von Hydroxylgruppen. Darüber sollen noch weitere Untersuchungen stattfinden. Foerster.

Ueber die *m*-Phenylendiessigsäure und das entsprechende Nitril, von G. Oddo (*Gazz. chim.* 28, 2, 337—344). Zur Darstellung der Metaphenylendiessigsäure wurde der von Kipping (*diese Berichte* 21, 42) eingeschlagene Weg verfolgt. Verseift man 24 g des Metaxylylencyanids durch 6-stündiges Kochen mit der gleichen in 100 ccm Alkohol gelösten Menge von Kali, so krystallisirt beim Erkalten der Lösung das Kaliumsalz der *m*-Phenylendiessigsäure, aus welchem dieselbe durch Salzsäure alsbald im Zustande der Reinheit (Schmp. 170°) abgeschieden wird. Das genannte Kaliumsalz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Prismen mit 7 Mol. H_2O, von denen 6 Mol. im Vacuum über Schwefelsäure entweichen, während das letzte erst bei 115—120° abgegeben wird; das Baryumsalz wird aus seiner wässrigen Lösung durch Alkohol in Nädelchen abgeschieden; das Calciumsalz krystallisirt aus Wasser in strahlenförmig angeordneten Prismen; ausser durch Blei-, Zink- und Silbersalze wird die Lösung von *m*-phenylendiessigsaurem Kalium auch durch Quecksilber-, Kupfer- und Eisenoxydsalze gefällt. Das saure Kaliumsalz der Säure bildet Blättchen vom Schmp. 231—232°, und ihr Methyläther siedet bei 298—300°. — Das Metaxylylencyanid wird durch Schwefelsäure unter Wärmeentwicklung gelöst, und aus der Lösung wird durch Wasser ein sauerstoffhaltiger, weisser, pulveriger Körper gefällt, über dessen chemische Natur nichts Näheres ermittelt wurde. Foerster.

Ueber die Oxydation und Constitution der Erukasäure, von M. Fileti und G. Ponzio (*Gazz. chim.* 28, 2, 382—398).

Ueber die Oxybehensäure, von M. Fileti (*Gazz. chim.* 28, 2, 398—407). Referate über diese Arbeiten siehe *diese Berichte* 26, Ref. 795 und 811. Foerster.

Ueber ein weiteres neues Isomeres des Santonins und ein ebensolches der santonigen Säure, von A. Andreocci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, II. Sem. 175—183). Wird Desmotroposantonin (*diese Berichte* 26, 1373) mit dem gleichen Gewicht Kali unter Zusatz von etwas Wasser auf 210—220° erhitzt, bis das Ganze erstarrt, so entzieht Wasser dem Reactionsproduct das Kaliumsalz einer der Desmotroposantoninsäure isomeren Säure, und aus der so erhaltenen Lösung fällt Schwefelsäure das entsprechende Lacton, Isodesmotroposantonin, welches aus Alkohol und Aether in Nadeln vom Schmp. 187—188° krystallisirt; $[\alpha]_D = +127°55'$. Dasselbe enthält ebenso wie das Desmotroposantonin ein Phenolhydroxyl und giebt daher ein Acetylderivat, kleine, glänzende Prismen

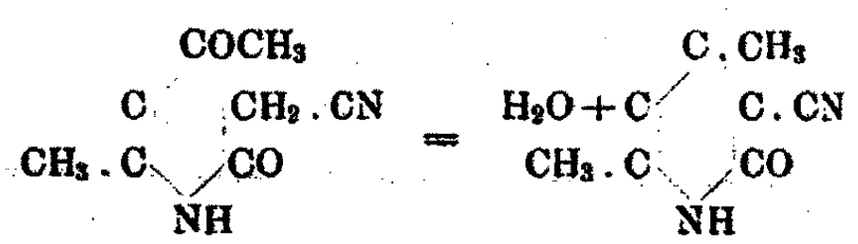
vom Schmp. 154°; $[\alpha]_D = + 122^0 36'$. Diese beiden Verbindungen drehen also in alkoholischer Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes etwas stärker nach rechts, als das Desmotroposantonin und sein Acetylderivat, für welch' letzteres $[\alpha]_D = + 92^0 51'$ ermittelt wurde. Die Isomerie dieser Verbindungen beruht offenbar nur auf der verschiedenen räumlichen Stellung, welche die Wasserstoffatome der Lactongruppe gegenüber einnehmen. Durch Barytwasser geht Isodesmotroposantonin leicht in das in Wasser leicht lösliche Baryumsalz der Isodesmotroposantoninsäure über; dieselbe wird daraus durch Salzsäure in Freiheit gesetzt und alsdann der Lösung mit Aether entzogen; sie wird in kleinen Nadeln erhalten und ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Ganz ähnlich wie das Desmotroposantonin wird auch Santonin bei 210° durch Kali in das Kaliumsalz der mit der Santoninsäure isomeren Santonsäure verwandelt, welche ebenfalls in freiem Zustande beständiger ist, als jene. — Reducirt man das Isodesmotroposantonin mit Zinkstaub und Essigsäure, so geht es in die isodesmotroposantonige Säure über, welche aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 176—177° krystallisirt. Sie ist der santonigen Säure sehr ähnlich und unterscheidet sich von dieser nur dadurch, dass sie in alkoholischer Lösung das gleiche, aber entgegengesetzte optische Drehungsvermögen besitzt: $[\alpha]_D^{28°} = - 74^0 30'$, während für diese $[\alpha]_D^{20°} = 74^0 56'$ gefunden wurde. Eine Lösung gleicher Mengen von beiden Säuren in Alkohol ist inactiv, und aus ihr krystallisirt die bereits bekannte isosantonige Säure (Schmp. 153—155°). Die letztere ist also als racemische santonige Säure, die santonige Säure als d-santonige Säure, die isodesmotroposantonige Säure als l-santonige Säure zu bezeichnen. Die Stereoisomerie der beiden letzteren Säuren tritt in ihren Aethyläthern sehr deutlich hervor, welche beide bei 116—117° schmelzen, und deren optisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{27°} = + 70^0 57'$ bezw. $= - 70^0 37'$ gefunden wurde. Durch Zusammenkrystallisiren geben sie einen inactiven Aethyläther (Schmp. 125—126°), welcher im Aussehen von ihnen stark abweicht. Ganz ähnlich verhalten sich die schwer krystallisirbaren Methyläther (Schmp. 81—84°). Diese Aether werden von alkoholischem Kali zu Salzen, $C_{14}H_{18}<^{COOR}_{OK}$ gelöst, welche durch Kohlensäure ungeändert wieder gefällt werden können, bei längerer Berührung mit dem Alkali oder in der Wärme werden sie aber von diesem verseift. Für die Erkenntniss der Constitution der d- und der l-santonigen Säure ist es wichtig, dass sie wie die desmotroposantonige Säure bei 360° durch Kali in Wasserstoff, Dimethylnaphtol und Propionsäure gespalten werden. Foerster.

Ueber einige methylirte Derivate der desmotroposantonigen Säure, von A. Andreocci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, II. Sem., 200—202). Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine

methylalkoholische Lösung von desmotroposantoniger Säure (*diese Berichte* 26, 1375) entsteht deren Methyläther, welcher durch Sodalösung gefällt und alsdann durch Verdunsten seiner ätherischen Lösung in Nadeln vom Schmp. 95—96° krystallisirt erhalten wird. Er geht, wenn er mit Jodmethyl und Natrium in Methylalkohol bei einem Ueberdruck von einer Atmosphäre gekocht wird, in den Methyläther der methyldesmotroposantonigen Säure über, welcher unter 80mm Druck bei 300—305° siedet, in der Kälte glasig erstarrt und durch eine Lösung von Natron in Methylalkohol in methyldesmotroposantonige Säure übergeführt wird. Diese krystallisirt aus Petroleumäther bei langsamem Verdunsten der Lösung und schmilzt bei 97—98°. Diese Körper zeigen in Allem das Verhalten der Alkylderivate der Oxybenzoësäuren, und es unterliegt keinem Zweifel, dass die desmotroposantonige Säure ausser dem Carboxyl auch ein Phenolhydroxyl enthält.

Foerster.

Eine neue Methode zur Synthese hydrirter Pyridinverbindungen [II. Mittheilung], von J. Guareschi (*Atti d. R. Acc. delle Scienze di Torino* 28 [1893]). Nach der früher (*diese Berichte* 26, Ref. 450) mitgetheilten Methode zur Synthese N-substituirter Tetrahydropyridine wurde durch Behandlung eines Gemisches von Aceton und Camphylamin mit Cyanessigäther N-Camphyl-β-cyan-γ-methyl-α'-dimethyl-α'β'-dihydropyridon dargestellt, welches aus Alkohol oder Benzol in Nadeln vom Schmp. 203,5—204,5° krystallisirt und im Uebrigen den früher beschriebenen analogen Verbindungen sehr ähnlich ist. Auch Aethylendiamin condensirt sich mit Aceton und Cyanessigäther bei gewöhnlicher Temperatur zu N-Aethylencyantrimethyldihydropyridon, $(C_9H_{11}N_2O)_2C_2H_4$, welches aus 44-procentiger, kochender Essigsäure in sternförmig angeordneten Nädelchen vom Schmp. 349—350° krystallisirt. Während diese bisher erhaltenen Verbindungen sich vom Tetrahydropyridin herleiten, gelangt man vom Acetylacetonamin (*diese Berichte* 24, 3914) aus zu einem Dihydropyridinderivat. Jenes condensirt sich nämlich mit Cyanessigäther nach folgendem Schema:



zu β-Cyan-α'γ-dimethyl-α-pyridon. Die Reaction verläuft glatt bei gewöhnlicher Temperatur, und die erhaltene Verbindung krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in kleinen Nädelchen vom Schmp. 288—289°. Wird seine alkoholische Lösung unter Hinzufügen einiger Tropfen von Ammoniak mit Silbernitrat versetzt, so entsteht, indem

das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch Silber ersetzt wird, eine krystallinische, lichtbeständige Silberverbindung, während das aus Diacetonamin entstehende, entsprechende Derivat des Tetrahydropyridins eine ähnliche Verbindung nicht giebt. Das letztere unterscheidet sich vom β-Cyandimethylpyridon ausserdem dadurch, dass es nicht leicht mit Brom reagirt, während dieses unmittelbar ein bei 260—262° schmelzendes, krystallisirtes Bromderivat liefert. Lässt man die Condensation von Acetylacetonamin und Cyanessigäther in der Kälte vor sich gehen, so entstehen neben dem eben beschriebenen Körper noch reichliche Mengen einer zweiten Verbindung von der Formel $C_{10}H_{13}NO_3$ (Schmp. 135.5—136.5°), welche noch näher untersucht werden muss. Foerster.

Eine Synthese hydrirter Chinolinverbindungen, von J. Guareschi (*Atti d. R. Acc. delle Scienze di Torino* 28 [1893]). In derselben Weise, wie sich Acetylacetonamin mit Cyanessigäther zu einem Dihydropyridinderivat condensirt (vergl. das vorhergehende Referat), entstehen aus aromatischen Orthoamidoketonen bezw. -aldehyden und Cyanessigäther Dihydrochinolinderivate. Wendet man z. B. Orthoamidoacetophenon an, so erhält man durch längeres Erwärmen desselben mit Cyanessigäther auf etwa 200° β-Cyanlepidon; es wurde aus siedender 44-procentiger Essigsäure oder aus Alkohol in Nadeln krystallisirt erhalten, welche bei 330—332° unter Zersetzung schmelzen, giebt leicht ein Bromderivat (Schmp. 350°) und wird durch Destillation mit Zinkstaub zu Lepidin reducirt. — Geht man vom Orthoamidobenzaldehyd aus und erhitzt diesen mit Cyanessigäther (schliesslich auf 190°), so lange als noch Alkohol abdestillirt, so erhält man in quantitativer Ausbeute β-Cyanpseudocarbostyril, welches aus Wasser oder Alkohol in langen Nadeln (Schmp. 329—331°) krystallisirt. In beiden beschriebenen Verbindungen kann der Imidwasserstoff durch Silber ersetzt werden; diese Silberverbindungen sind mikrokrystallinisch und werden erhalten, indem man die alkoholischen Lösungen der in Rede stehenden β-Cyanverbindungen mit der geeigneten Silbernitratlösung versetzt und einige Tropfen Ammoniak hinzufügt. Foerster.

Physiologische Chemie.

Ueber gewisse chemische Einflüsse auf die Wirksamkeit der Bierhefen, von J. Effront (*Compt. rend.* 117, 559—561). Verf. zieht aus seinen Beobachtungen folgende Schlüsse: Durch Zusatz von 200—300 mg Fluorammonium zur Würze wird das Wachsthum der

Hefezellen vermindert und zwar in verschiedenem Maasse bei den verschiedenen Hefearten. Eine 200—300 mg Fluorid enthaltende Würze kann als Nährflüssigkeit dienen zur Züchtung aller Hefearten und zwar mit einem für alle Arten gleichbleibenden Erfolg, wenn man die betreffenden Arten zuvor an die Anwesenheit der Fluoride allmählich gewöhnt hat. Die an allmählich steigende Dosen gewöhnten Hefearten besitzen schliesslich ein zehnmal so starkes Vergährungsvermögen, als vor der Behandlung mit Fluoriden und zeigen Eigenschaften, welche nach der bisherigen Ansicht der Physiologen nur ganz bestimmten Arten zuzukommen scheinen. Gabriel.

Ueber die Vertheilung der wirksamen Bestandtheile in den Tropäoleen, von Léon Guignard (*Compt. rend.* 117, 587—590). Alle Organe der genannten Pflanzenfamilie enthalten Myrosin und zwar in bestimmten Zellen, während in anderen Zellen das Glycosid enthalten ist, aus welchem durch Einwirkung des Myrosins das Tropäolumöl erzeugt wird; letzteres kommt im Pflanzengewebe nicht fertig gebildet vor und kann ohne Beihülfe des Ferments nicht entstehen. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei den Cruciferen und Capparideen (vergl. *Compt. rend.* 9. 10. 1893). Gabriel.

Analytische Chemie.

Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen, von G. Vortmann (*Monatsh. f. Chem.* 14, 536—553). Das Verhalten alkalischer Lösungen von Zink, Eisen, Kobalt und Nickel bei der Elektrolyse ist so verschieden, dass man auf elektrolytischem Wege die Metalle von einander trennen und einzelne derselben (Zn, Fe) sogar bequemer, als nach dem bisherigen Verfahren bestimmen kann. Die alkalischen Lösungen werden mittels Alkalitartrat und überschüssiger Natronlauge bereitet. Verf. beobachtete ferner, dass suspendirte Niederschläge, welche von dem Strom nicht zersetzt werden (z. B. Eisenhydroxyd) die elektrolytische Abscheidung der in Lösung befindlichen Metalle garnicht beeinträchtigen. — Er beschreibt nach kurzer Besprechung der benutzten Apparate (s. Zchngn. i. Orig.) zunächst das Verhalten der eingangs erwähnten alkalischen Lösungen. 1. Zink wird aus einer Alkalitartrat und Natronlauge (weniger gut Soda) enthaltenden Lösung an der Kathode abgeschieden; ND 100[1]) kann = 0.3—0.6 Ampère sein. 2. Eisen scheidet sich unter denselben

[1]) = Normale Stromdichte = Stromstärke für 100 qcm Elektrodenfläche.

Bedingungen bei ND 100 [1]) = 0.3—1.0 Ampère ab und enthält nur dann Kohlenstoff (und zwar in geringer Menge), wenn man den Strom unnöthig lange, etwa über Nacht, einwirken lässt. 3. Kobalt: die Lösung muss ausser Alkalitartrat eine so starke Natronlauge enthalten, dass man in der Kälte eine dunkelblaue Flüssigkeit erhält; ausserdem muss man durch Zusatz von 1—2 g Jodkalium die gleichzeitige Abscheidung von Kobalthydroxyd an der Anode verhindern. Die Stromdichte ND 100 sei gleich 0.3—0.6 Ampère. Diese Methode wird unter Vorbehalt mitgetheilt, weil Spuren von Kobalt an der Anode auftraten. 4. Nickel wird durch mässige Stromstärken, ND 100 = höchstens 1.0 Ampère, nicht ausgefällt; die Lösung enthalte Tartrat und Natronlauge, ferner Jodkalium, damit sich kein Oxyd an der Anode bildet. Demnach kann man Zink, Eisen und Kobalt vom Nickel in alkalischer Lösung trennen. Zur Trennung des Zinks vom Eisen empfiehlt Verf. 2 Methoden: die erste beruht darauf, dass aus der alkalischen, in einer Platinschale befindlichen Lösung durch den Strom nur Eisen und Spuren von Zink gefällt werden, während das Zink aus der verbliebenen Lösung in einer versilberten Kupferschale elektrolytisch abgeschieden wird; zur völligen Trennung wird die zinkhaltige Eisenfällung nochmals ebenso behandelt; ND 100 sei = 0.3—0.8 Ampère. Die zweite Methode beruht auf der Fällung des Zinks aus einer mit Cyankalium und Natron versetzten Lösung, wobei das Eisen (als Ferrocyankalium) nicht abgeschieden wird. — Da, wie oben bemerkt, Eisenhydroxyd durch einen mässigen Strom nicht zersetzt wird, kann man Kobalt, Nickel und Kupfer aus ammoniakalischer Lösung neben viel Eisen elektrolytisch bestimmen, indem man die Lösung der Metalle in der Platinschale mit Ammoniak übersättigt und elektrolysirt, ohne den Eisenniederschlag abzufiltriren, wodurch viel Zeit erspart wird. Gabriel.

Analyse einer vanadiumhaltigen Kohle, von A. Mourlot (*Compt. rend.* 117, 546—548). John J. J. Kyll hat in den *Chem. News* vom 28. 10. 92 die Analyse einer vanadinhaltigen, aus Argentinien stammenden Kohle mitgetheilt. Bei der Untersuchung einer ähnlichen Kohle ist vom Verf. ebenfalls Vanadinsäure gefunden worden und zwar 0.24 pCt., bezogen auf die Kohle, oder 38.5 pCt., bezogen auf deren Aschengehalt. Gabriel.

Ueber Borax als Grundlage der Acidimetrie, von Th. Salzer (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 529—537). Zur Titration von Säuren mit Borax bedient man sich des letzteren zweckmässig in zehntelnormaler Lösung und wendet als Indicator Lakmus an. Hört man auf, wenn die rothe Farbe eben in Violet übergegangen ist, so sind die erhaltenen Ergebnisse recht zufriedenstellende; weniger ist dies bei so verdünnten Lösungen der Fall, wenn man Methylorange als Indicator benutzt. Diese Methode bewährte sich bei Oxalsäure,

Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure und Weinsäure, nicht so gut bei Citronensäure; auch Phosphorsäure konnte, natürlich nur bei Anwendung von Methylorange, mit Boraxlösung titrirt werden. Vergl. Rimbach, *diese Berichte* 26, 164 und 171; der Verf. *ebenda* 26, 430. Foerster.

Zur Bestimmung des Phosphors in silicium haltigem Stahl und in Roheisensorten, von J. Spüller und S. Kalman (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 538—550). Während bekanntlich bei Gegenwart von viel Salmiak durch molybdänsaures Ammonium auch Kieselsäure in Gestalt von gelbem, kieselmolybdänsaurem Ammonium gefällt wird, zeigen Verff., dass dies bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen nicht der Fall ist, und daher alsdann eine genaue Phosphorbestimmung nach der directen Molybdänmethode auch in siliciumreichem Stahl und Roheisen möglich ist, ohne dass die Abscheidung der Kieselsäure aus der Lösung vorangehen müsste. Die zu untersuchende Eisenprobe wird in nicht zu viel Salpetersäure gelöst; nach dem Verjagen aller nitrosen Dämpfe wird mit einigen Cubikcentimetern 3-procentiger Permanganatlösung bis zum Verschwinden der Rothfärbung gekocht, dann das ausgeschiedene Mangandioxyd mit 10-procentiger Kaliumnitritlösung reducirt, alsdann wieder aufgekocht, und schliesslich die auf 55—60° abgekühlte Lösung mit Molybdänlösung gefällt. Dabei bleibt die Kieselsäure in Lösung und erschwert nur das Absitzen des Niederschlages. Damit derselbe dann nicht durchs Filter geht, bringt man vorher auf dasselbe aufgeschlemmte Papierfasern. Wird beim Lösen der Eisenprobe Kieselsäure ausgeschieden, so ist diese natürlich vor der Fällung mit Molybdänlösung abzufiltriren. Die beschriebene Methode, bei welcher übrigens die Wägung des phosphormolybdänsauren Ammoniums in bekannter Weise im Porcellanschälchen vorgenommen wurde, ist hinsichtlich ihrer Ergebnisse mit der Magnesiamethode verglichen worden, wobei sich sehr befriedigende Uebereinstimmung herausstellte. Foerster.

Ueber den Fluorgehalt der Zähne, von E. Wrampelmeyer (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 550—553). Die Versuche des Verfassers wurden nach der Carnot'schen Methode der Fluorbestimmung (*diese Berichte* 25, Ref. 515, 602, 757) vorgenommen und bestätigen dessen Analysen, indem der Fluorgehalt menschlicher Zähne zu 0.65—1.40 v. H. gefunden wurde. Diese Angaben stehen im Gegensatz zu den Beobachtungen von S. Gabriel (*diese Berichte* 26, 158 und 817). Foerster.

Ein neues Gasvolumeter von allgemeiner Verwendbarkeit, von F. Gantter (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 553—564). Die Einrichtung des verhältnissmässig einfachen Apparates beruht darauf, dass man die von einem sich entwickelnden Gase verdrängte Flüssigkeitsmenge misst; sie lässt sich jedoch ohne die im Original beigefügte

Zeichnung nicht näher erläutern. Bemerkt sei nur, dass als Flüssigkeit, über welcher man Kohlensäure auffangen kann, ohne merkliche Absorption befürchten zu müssen, eine Chlorcalciumlösung vom spec. Gew. 1.4 oder noch besser eine concentrirte Urannitratlösung vom spec. Gew. 1.6—1.8 sich bewährt hat. Als Sperrflüssigkeit für Stickstoff dient die genannte Chlorcalciumlösung, nachdem sie mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist. Foerster.

Zur Analyse von Siliciumcarbid, von O. Mühlhäuser (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 564—567). Siliciumcarbid, Kohlenstoffsilicium (*diese Berichte* 26, Ref. 764) ist von ausserordentlich hoher chemischer Widerstandsfähigkeit und muss daher für die Analyse sehr fein zertheilt werden, was bei der grossen Härte des Körpers durch abwechselndes Zermahlen und Abschlämmen nur äusserst mühsam gelingt. Die Bestimmung des Kohlenstoffes, welche ein besonders feines Pulver verlangt, geschieht durch Verbrennen mit Bleichromat, diejenige des Siliciums durch vorsichtiges Schmelzen mit Kaliumnatriumcarbonat. Ein sehr reines Muster der als Schleifmittel im Handel befindlichen Verbindung enthielt: C 30.20, Si 69.10, Al_2O_3 (nebst Fe_2O_3) 0.46, CaO 0.15, MgO 0.09 v. H. Foerster.

Zur Bestimmung des Nicotins im Tabak, von R. Kissling (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 567—571). Verf. weist nach, dass einige von Ve ödi (*diese Berichte* 26, Ref. 508) gegen seine Methode zur Nicotinbestimmung im Tabak erhobene Einwände unzutreffend sind. Foerster.

Zur Bestimmung des Cyans in Gasreinigungsmassen, von W. Leybold (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 571—572). Nach Moldenhauer und Leybold wird das Cyan in Gasreinigungsmasse so bestimmt, dass diese mit Natronlauge behandelt wird, und dadurch das vorhandene Ferrocyaneisen als Ferrocyannatrium gelöst wird, dessen Menge man durch eine Bestimmung des Eisengehaltes der Lösung ermittelt, nachdem diese mit Schwefelsäure abgeraucht ist. Weiteres Eisen, als dem Ferrocyan entspricht, kann in die alkalische Lösung nicht übergehen, da diese durch Aufnahme von Schwefel aus der Gasreinigungsmasse stets Schwefelnatrium enthält. Auf diese Thatsachen hat bereits Drehschmidt (*Journ. f. Gasbel.* 1892, 553) hingewiesen. Foerster.

Einwirkung des Quecksilberchlorürs auf Chlorsilber bei Gegenwart von Ammoniak, von U. Antony und G. Turi (*Gazz. chim.* 23, 2, 231—237). Nachdem Pesci (*diese Berichte* 25, Ref. 311) nachgewiesen hat, dass die durch Einwirkung von Ammoniak auf Merkurosalze entstehenden, schwarzen Niederschläge Gemenge von metallischem Quecksilber und Merkurammoniumverbindungen sind, liegt die Erklärung für die wiederholt schon beobachtete, sehr oft

aber übersehene Thatsache nahe, dass, wenn man bei der Analyse in der üblichen Weise ein Gemenge von Quecksilberchlorür und Silberchlorid zwecks Auflösung des letzteren mit Ammoniak übergiesst, stets mehr oder weniger erhebliche Silbermengen in unlöslicher Form im Rückstande verbleiben. Das metallische Quecksilber wirkt dabei auf Chlorsilber ein, indem Quecksilberchlorür und Silber entstehen. Ersteres wird wieder vom Ammoniak unter Abscheidung von Quecksilber zersetzt, welches seinerseits wieder mit Chlorsilber reagirt u. s. f. So kann es kommen, dass unter Umständen alles Silber in metallischen Zustand übergeführt wird und in dem schwarzen Niederschlage das metallische Quecksilber vollkommen vertritt, etwa nach der Gleichung: $4HgCl + 4AgCl + 8NH_3 = [2(NHg_2ClNH_4Cl) + 4Ag] + 4NH_4Cl$. Ein derartiger Vorgang beansprucht aber verhältnissmässig viel Zeit, und wenn man in der üblichen Weise das Gemenge von Chlorsilber und Quecksilberchlorür auf dem Filter mit Ammoniak wäscht, so lange sich noch Silber löst, so bleiben nur verhältnissmässig kleine Mengen von Silber auf dem Filter unlöslich zurück; ihre Menge beträgt etwa 1.6 pCt. des Rückstandes, immerhin genug, dass man bei Gegenwart von viel Quecksilber und wenig Silber bei der üblichen Ausführung der qualitativen Analyse sehr bedeutende Irrthümer begehen kann; man muss stets den schwarzen, quecksilberhaltigen Niederschlag durch Verflüchtigung auf etwaigen Silbergehalt prüfen. Foerster.

Ein neuer Sublimationsapparat, von G. Oddo (*Gazz. chim.* 23, 2, 313—314). Die zu sublimirende Substanz wird in ein kleines, nicht zu hohes Becherglas gebracht, welches in der Durchbohrung einer horizontalen Asbestplatte hängt. Auf dasselbe werden zur Aufnahme der Sublimationsproducte zwei grössere Bechergläser gestülpt, wobei man dafür Sorge trägt, dass die sublimirenden Substanzen nicht in Berührung mit dem Asbest kommen und von diesem absorbirt werden können. Die Erwärmung des Sublimationsgefässes geschieht nicht unmittelbar mit der Flamme, sondern in geeigneter Entfernung, unter ihm befindet sich zur besseren Vertheilung der Wärme eine Asbest- oder Metallplatte, welche durch einen Brenner erhitzt wird. Foerster.

Berichtigungen:

Jahrg. 26, Heft 16, S. 759, Z. 9 u. 16 v. o. lies: »Mennige« statt: »Bleichromat«.

» 26, » 17, » 872, Z. 13 v. o., und S. 873, Z. 24/25 v. o. lies: »L. Claisen« statt »J. U. Nef«.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 6. November 1893.

Apparate. H. Koller in Wien. Nach Art der Zamboni-schen Säule aufgebautes Trockenelement. (D. P. 70188 vom 8. Juni 1892, Kl. 21.) Bei dieser Trockenbatterie, welche nach Art der Zamboni'schen Säule aus Elektrodenplatten und zwischengelegten Scheiben zusammengesetzt ist, die in bekannter Weise aus einer Pasta von Agar-Agar mit erregenden Salzen hergestellt sind, werden die einzelnen Scheiben durch Zwischenwände getrennt, die aus mehreren durchlöcherten Blättern eines wasserundurchlässigen Isolirstoffes bestehen. Die Oeffnungen dieser Blätter sind gegen einander versetzt, so dass die Diffusion der beiden Elektrolyte nur in einem schmalen Spalt vor sich gehen kann und so verlangsamt wird.

M. Bloch in Berlin. Neuerung an der Sprengel'schen Quecksilberpumpe. (D. P. 70035 vom 16. October 1892, Kl. 42.) Zwecks Erzielung einer kolbenartigen Wirkung des Quecksilberfadens in der Fallröhre und zur sicheren Entleerung des auszupumpenden Behälters gelangt das Quecksilber aus dem dasselbe aufnehmenden Behälter tropfenweise in eine Wippe oder eine Schale mit Ausschnitt oder dergleichen, welche bei einer bestimmten Füllung sich plötzlich entleert und dann ihren Inhalt in die Fallröhre ergiesst.

Wasserreinigung. H. Lass & Co. in Magdeburg-Neustadt. Vorrichtung zum Entfernen fester Stoffe aus Abwässerrinnen oder Kanälen. (D. P. 69638 vom 18. Mai 1892, Kl. 85.) Die Vorrichtung besteht aus einer rotirenden Trommel mit einer oder mehreren, vom perforirten Trommelmantel radial abstehenden Schaufeln, welche an dem in der Abwässerrinne angeordneten Rechen oder durchlochten Blech vorbeigleiten und die daselbst festgehaltenen groben Verunreinigungen abheben. Das Abstreichen derselben von der Schaufel bezw. der Trommel wird durch eine Schurre bewirkt. Letztere wird durch Einwirkung eines an der Trommelachse angebrachten Knaggens und eines an der Schurre befestigten

Hebels dadurch in Thätigkeit gesetzt, dass dieser Hebel auf der Achse schleift und von dem Knaggen zusammen mit der Schurre in dem Augenblick gehoben wird, wo die mit festen Stoffen beladene Schaufel der Trommel vor die Schurre gelangt. Die sich hebende Schurre streift dann die festen Stoffe von der Schaufel bezw. Trommel auf sich ab, von wo dieselben in eine Sammelrinne herabgleiten.

J. Krüger in Sommerfeld (Reg.-Bez. Frankfurt a. O.). Apparat zum Reinigen von Wasser. (D. P. 70050 vom 28. Juni 1892, Kl. 85.) Der Zufluss des zu reinigenden Wassers und der hierzu dienenden Chemikalien in den Misch- bezw. Klärbehälter wird aus zwei Niveauhaltern (Behältern) in bestimmtem Verhältniss und entsprechend dem Abfluss des gereinigten Wassers dadurch bewirkt bezw. ganz abgestellt, dass ein im Misch- bezw. Klärbehälter befindlicher Schwimmer gleichzeitig die cylindrischen und eventuell auf ein bestimmtes Verhältniss zwischen Wasser und Chemikalien durch Drehen eingestellten Küken der an den Niveauhaltern befindlichen Hähne hebt oder senkt.

Magnesia. Fr. Loewig in Grevenbroich (Rheinprovinz). Darstellung von kohlensaurem Magnesiumaluminat. (D. P. 70175 vom 25. December 1892, Kl. 75.) Durch langsames Hinzufügen von Magnesiumbicarbonat in eine Lösung von Alkalialuminat oder umgekehrt oder durch Zufliessenlassen einer Alkalialuminatlösung in eine Milch von gebrannter Magnesia oder Magnesiumcarbonat unter gleichzeitiger Einleitung von Kohlensäure oder umgekehrt erhält man nach der Gleichung:

$$Al_2O_3K_2O + Mg(HCO_3)_2 + 2H_2O = Al_2O_3MgCO_3, 3H_2O + K_2CO_3$$

eine weisse hornartige Masse von der Zusammensetzung $Al_2H_6O_6MgCO_3$, die infolge ihrer leichten Löslichkeit in Essigsäure in der Färberei und Druckerei zur Darstellung von Beizen Anwendung finden soll. Vor den kohlensauren Alkalialuminaten der Patentschrift 19784[1]) zeichnet sie sich durch den höheren Gehalt an Thonerde und den geringen Bedarf an Essigsäure zu ihrer Lösung aus.

Thonwaaren. A. C. Anger in Aich bei Carlsbad (Böhmen). Verfahren zur Herstellung von Porcellanwalzen für Mahlzwecke. (D. P. 70001 vom 29. December 1891, Kl. 80.) Die nasse Porcellanmasse wird mittels einer Druckpumpe bei etwa 12 Atm. Druck in einen aus zwei in einander steckenden, der Länge nach gerieften Formcylindern gebildeten Hohlraum gepresst, der mit Presstüchern verkleidet ist. Das überschüssige Wasser dringt durch die Presstücher und sammelt sich in den Längsriefen der Cylinder. Nach Ablauf des ausgeschiedenen Wassers wird die erhaltene rohe Porcellanwalze getrocknet, egalisirt, abgedreht und schliesslich gebrannt.

[1]) Diese Berichte 15, 2, 2641.

Organische Verbindungen, verschiedene. Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Co. in Winkel (Rheingau). Verfahren zur Darstellung von Lactylderivaten des Methylanilins, Aethylanilins, *p*-Anisidins und *p*-Phenetidins. (D. P. 70250 vom 24. Mai 1892, Kl. 12.) Die Basen werden mit Milchsäureestern, Milchsäureanhydrid oder mit Lactid, oder die milchsauren Salze der Basen werden auf eine Temperatur zwischen 130—140° C. erhitzt; die erhaltenen Schmelzen werden, nach eventueller Entfernung von unveränderter Base mittels Wasserdampfes, mit Thierkohle gereinigt. Die Lactylderivate sind krystallisirende Verbindungen, in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, und zeichnen sich durch hervorragende antipyretische Eigenschaften aus.

F. v. Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Herstellung von Polyisoeugenol. (D. P. 70274 vom 17. Mai 1891, Kl. 12.) Isoeugenol wird mit geringen Mengen von Condensationsmitteln (wie Mineralsäuren, anorganischen oder organischen Säurechloriden u. s. w.) erhitzt. Man erhält einen Krystallkuchen von Polyisoeugenol, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Es bildet farblose, geruch- und geschmacklose Nadeln vom Schmp. 178° und soll zur Herstellung von Arzneimitteln und Farbstoffen dienen.

Chemische Fabrik Grünau (Landshoff & Meyer) in Grünau bei Berlin. Verfahren zur Rückverwandlung der bei der Darstellung von Aminbasen abfallenden Eisenrückstände in unmittelbar zum gleichen Zwecke verwendbares Eisen. (D. P. 70333 vom 9. März 1893, Kl. 12.) Die von löslichen Metallsalzen und ihrem Chlorgehalt befreiten Eisenoxydrückstände werden zunächst bei einer unter der Schmelztemperatur verbleibenden Wärme (ca. 900° C.) durch ihren eigenen Kohlenstoffgehalt reducirt. Hierdurch entsteht ein schwammförmige Masse, der man im Ueberschuss Kohle zufügt, worauf, eventuell unter Zuhülfenahme reducirender Gase, die Reduction zu Ende geführt wird.

Farbstoffe. L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-α_3-sulfosäure. (D. P. 70019 vom 22. November 1892, Kl. 22.) Bekanntlich entsteht beim Sulfuriren von α-Nitronaphtalin fast nur die α_1-Nitro-α_3-sulfosäure (Laurent). Wird diese Verbindung mittels Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nitrirt, so entsteht die $\alpha_1\alpha_4$-Dinitro-α_3-sulfosäure, welche durch directes Nitriren der Naphtalin-α-sulfosäure nicht dargestellt werden kann. Durch Reduction mit Essigsäure und Eisen erhält man aus obiger Verbindung die $\alpha_1\alpha_4$-Diamido-α_3-sulfosäure; dieser Körper verbindet sich mit Mineralsäuren zu charakteristischen Salzen, von denen das Sulfat und Chlor-

hydrat durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind. Die Säure vereinigt sich sowohl mit einem als auch mit zwei Aequivalenten von Diazokörpern, dagegen nur mit einem Aequivalent salpetriger Säure, wobei die Azimidonaphtalindisulfosäure entsteht. Die freie Diamidosulfosäure ist in Wasser nahezu unlöslich, die Salze sind durchweg sehr leicht löslich.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Verfahren zur Umwandlung der aus der $\alpha_1\alpha_4$-Diamido-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure abgeleiteten Azofarbstoffe in die entsprechenden Farbstoffe aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure. (D. P. 70031 vom 27. August 1891, Kl. 22.) Werden die durch Combination von Diazoverbindungen mit der $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure erhaltenen Farbstoffe mit verdünnten Mineralsäuren oder wässerigen kaustischen Alkalien zum Kochen erhitzt, so wird eine Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt und man gelangt zu Farbstoffen, welche identisch sind mit denjenigen des Patentes 62368[1]). Die Farbstoffe färben Wolle in saurem Bade roth bis blauroth.

A. Leonhardt & Co. in Mühlhein i. H. Verfahren zur Darstellung eines orangerothen Farbstoffes der Acridinreihe. (D. P. 70065 vom 8. März 1891; Zusatz zum Patente 68908[2]), vom 7. Februar 1890, Kl. 22.) Nach dem Verfahren des Hauptpatentes lässt sich auch das Tetramethylpentaamidophenylditolylmethan durch Erhitzen mit Säuren unter Druck und darauffolgende Oxydation in einen Farbstoff der Acridinreihe überführen. Das Product zeigt ganz ähnliche Eigenschaften wie das entsprechende des Hauptpatentes. Das Pentaamidoderivat entsteht durch Reduction des Nitrotetramethyltetraamidophenylditolylmethans; das letztere kann direct durch Nitrirung in concentrirter Schwefelsäure oder durch Erwärmen von *p*-Nitrobenzaldehyd mit 2 Molekülen *m*-Amidodimethyl-*o*-toluidin und Schwefelsäure dargestellt werden.

K. Oehler, Anilinfabrik in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von orangen Azofarbstoffen aus Tolulylendiaminsulfosäure. (D. P. 70147 vom 2. Februar 1892, Kl. 22.) Während die sogen. Bismarckbraunsulfosäuren des Patentes 51662[3]) sich nicht zum Färben von ungebeizter Baumwolle eignen, entstehen durch Combination der Tetrazoverbindung der 1, 2, 4, 6-Tolulylendiaminsulfosäure mit 2 Molekülen β-Naphtylamin bezw. mit 1 Mol. β-Naphtylamin und 1 Mol. Phenylendiamin Disazofarbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle roth-orange und sehr seifenecht färben. Das Verfahren zur Darstellung dieser Producte besteht darin, dass man die nach den Angaben der Patentschrift 65863[4]) dargestellten Tetrazo-

[1]) Diese Berichte 25, 3, 657.
[2]) Diese Berichte 26, 3, 732.
[3]) Diese Berichte 23, 3, 444.
[4]) Diese Berichte 26, 3, 212.

verbindung der genannten Säure mit 1 Mol. β-Naphtylamin in mineralsaurer Lösung zu einem Zwischenproduct verbindet und dieses nach Zugabe von essigsaurem Alkali entweder mit einem zweiten Molekül β-Naphtylamin oder mit *m*-Phenylendiamin kuppelt.

K. Oehler, Anilinfabrik in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von blauschwarzen Azofarbstoffen aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidooxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure. (D. P. 70201 vom 7. December 1890, Kl. 22.) Durch Vereinigung von 1 Mol. Tetrazoditolyl mit 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure in essigsaurer Lösung und 1 Mol. salzsaurem α- oder β-Naphtylamin entstehen rothviolette Farbstoffe, welche Baumwolle direct färben. Dieselben Producte erhält man, wenn man das nach dem Verfahren des Patentes 39096[1]) hergestellte Zwischenproduct aus Tetrazoditolyl mit α- oder β-Naphtylamin auf die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure einwirken lässt. Die Farbstoffe bilden bronzefarbene Pulver, welche sich in conc. Mineralsäure mit blauer Farbe lösen und ungebeizte Baumwolle rothviolett anfärben.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Farbstoffe aus Anthradichinonen und Phenolen. (D. P. 70234 vom 16. April 1891, Kl. 22.) Durch Einwirkung von 1 Mol. Phenol oder deren Substitutionsproducte auf 1 Molekül der in der Patentschrift 66153[2]) charakterisirten Anthradichinone entstehen neue beizenfärbende Farbstoffe. Die Vereinigung erfolgt in schwefelsaurer Lösung und wird am besten mit der Darstellung des Anthradichinons zu einer Operation vereinigt. Man trägt z. B. in die nach den Angaben des oben genannten Patents aus Alizarinbordeaux hergestellte Lösung des Chinons Salicylsäure ein und lässt etwa 18 Stunden bei 25° stehen. Nach dem Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser wird aufgekocht und das Product abfiltrirt. Dasselbe ist durch reine blaugrüne Farbe ausgezeichnet. Bei dieser Reaction können auch Phenole, Dioxybenzole, Naphtole, sowie deren Carbonsäuren sowie die anderen in der Patentschrift 66153 beschriebenen Anthradichinone zur Verwendung kommen.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung von β_3-Amido-α_1-naphtol-α_2-sulfosäure. (D. P. 70285 vom 1. September 1891, Kl. 22.) Nach dem Verfahren des Patents 62964[3]) kann auch die Dioxynaphtalinsulfosäure des Patents 57114[4]) durch Erhitzen mit einer 20proc. Ammoniaklösung auf 140—180° in die β_3-Amido-α_1-naphtol-α_2-sulfosäure übergeführt werden. Die Säure ist in Wasser schwer, die Salze sind leicht löslich. Eisenchlorid erzeugt in den

[1]) Diese Berichte 20, 3, 273. [2]) Diese Berichte 26, 3, 260.
[3]) Diese Berichte 25, 3, 830. [4]) Diese Berichte 24, 3, 686.

Lösungen nach vorübergehender Braunfärbung einen dunklen Niederschlag. Die Diazoverbindung ist dunkelgelb und in Wasser etwas löslich. Mit Tetrazodiphenyl bildet die Säure zweierlei Farbstoffe, je nachdem in saurer oder alkalischer Lösung combinirt wird.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Naphtalinpolysulfosäuren. (D. P. 70296 vom 14. Juni 1892, Kl. 22.) Die zum grössten Theile noch unbekannten Polysulfosäuren des Naphtalins können nach folgendem allgemeinen Verfahren dargestellt werden. Man geht dabei von den Schwefelverbindungen der Naphtalinsulfosäuren aus und behandelt dieselben mit Oxydationsmitteln. Die Schwefelverbindungen erhält man aus den entsprechenden Amidokörpern nach der Leuckart'schen Methode (Journ. f. prakt. Chem. 41, 179), indem man auf die Diazoverbindungen derselben xanthogensaure Salze einwirken lässt und die Producte mit Alkalien zersetzt. Als Oxydationsmittel wird am besten Kaliumpermanganat angewandt. Es sind auf diese Weise eine grosse Anzahl von Naphtalindi-, tri- und -tetrasulfosäuren dargestellt worden.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M.. Verfahren zur Umwandlung von Azofarbstoffen aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure in die entsprechenden Farbstoffe aus der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure. (D. P. 70345 vom 19. August 1891, Kl. 22.) Die aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit Diazoverbindungen in saurer Lösung nach dem Verfahren des Patents 55648[1]) hergestellten Farbstoffe tauschen mit Leichtigkeit die Amidogruppe gegen die Hydroxylgruppe aus und man gelangt auf diese Weise zu Farbstoffen, welche mit den aus Chromotropsäure ($\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure) hergestellten identisch sind. Die Umwandlung erfolgt beim Behandeln der Amidofarbstoffe mit salpetriger Säure unmittelbar, sowie durch Erwärmen mit Mineralsäuren oder kaustischen Alkalien. Die in alkalischer Lösung mit Amidonaphtoldisulfosäure H dargestellten Farbstoffe sind nicht in dieser Weise umzuwandeln.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Dis- und Polyazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure. (D. P. 70393 vom 29. Juli 1891; II. Zusatz zum Patente 65651[2]) vom 28. Februar 1891, Kl. 22.) Das in der Patentschrift 65651 beschriebene Verfahren, durch aufeinander folgende Einwirkung von 2 Mol. Diazoverbindung in saurer und alkalischer Lösung grünblaue bis schwarze Farbstoffe darzustellen, ist auf eine weitere Anzahl von Diazoverbindungen ausgedehnt worden. Das Verfahren ist dasjenige des Hauptpatentes.

[1]) Diese Berichte 24, 3, 490. [2]) Diese Berichte 26, 3, 167 und 261

Bleichen, Appretiren, Färben. F. Breinl und H. Karrer in Reichenberg (Böhmen). Verfahren zum Bleichen von Baumwollgarnen in Kötzern oder Spulen. (D. P. 69738 vom 17. Juli 1892, Kl. 8.) Man bleicht das Garn mit Hülfe von Chlorgas und leitet das in einem Gefässe überschüssige Chlorgas durch Wasserdruck in das nächste Gefäss und von diesem wieder weiter, sodass ein Verlust an Chlorgas sowie eine Belästigung der Arbeiter durch dasselbe vollständig vermieden wird. Man benutzt hierzu zwei oder mehr neben einander stehende Gefässe, welche die Garnspulen aufnehmen und durch Rohrleitungen mit einem Chlorentwickler und einem erhöhten Wasserbehälter verbunden sind.

G. C. Mandleberg in Manchester (Lancaster). Verfahren zur Verzierung wasserdichter Stoffe. (D. P. 70151 vom 17. April 1892, Kl. 8.) Die Stoffe, welche besonders zur Herstellung wasserdichter Damenkleider Verwendung finden sollen, werden in der Weise hergestellt, dass man gesponnene Fäden ohne Weiteres oder nach Tränkung mit einem Kautschuklösungsmittel parallel nebeneinander oder in Wellen- oder Zickzacklinien in die mit Kautschuk überzogene Seite des Stoffes einpresst, während der Ueberzug noch klebrig ist oder durch das Kautschuklösungsmittel wieder erweicht wird.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Faser. (D. P. 69445 vom 12. März 1892, Kl. 8; Zusatz zum Patente 68529[1]) vom 19. December 1891.) Das im Hauptpatent beschriebene Zeugdruckverfahren lässt sich auch auf die Färberei ausdehnen, indem man einen mit Chromsalzen vorgebeizten Stoff mit einem beizenfärbenden Amidoazofarbstoff, welcher noch eine diazotirbare Amidogruppe enthält, ausfärbt und alsdann gemäss dem Hauptpatent mit Nitritlösung behandelt und mit einer Farbstoffcomponente kuppelt. Um z. B. Bordeaux mit weissem Muster auf Baumwollgewebe zu erzeugen, wird letzteres mit Chrombisulfit geklotzt und das Muster mit Citronensäure herausgeätzt. Dann färbt man mit einer neutralen oder schwach sauren Lösung des Farbstoffs *p*-Phenylendiaminazometakresotinsäure aus, wäscht, behandelt in einem durch Salzsäure angesäuerten Natriumnitritbad, wäscht und zieht durch eine Lösung von β-Naphtolnatrium, wobei die braunrothe Farbe der Diazoverbindung sofort in ein schönes Bordeaux übergeht. Ein absolut echtes Schwarz erhält man in ähnlicher Weise aus dem Farbstoff *m*-Amidobenzoësäureazonaphtylaminsulfosäure durch Kupplung mit Aethyl-β-naphtylamin.

Fr. Zillessen & Sohn in Crefeld. Verfahren, wollene und baumwollene Stückwaaren mehrfarbig zu färben.

---

[1]) Diese Berichte 26, 3, 639.

(D. P. 70144 vom 29. November 1891; I. Zusatz zum Patente 65785[2]) vom 12. Mai 1891, Kl. 8.) Das im Hauptpatent beschriebene Verfahren zum Ausfärben ganz- oder halbseidener Stückwaaren aus Grège-Seide lässt sich auch auf Wolle und Baumwolle übertragen, d. h. es wird Wolle oder Baumwolle vor dem Verweben mit Metalloxyden gebeizt und alsdann mit nicht gebeizter Wolle oder Baumwolle verwebt, um beim Ausfärben das gebeizte und das nicht gebeizte Material in verschiedenen Farben zu erhalten. Um z. B. rothes Wollgewebe mit schwarzen Streifen zu erhalten, wird die Wolle, welche die schwarzen Streifen bilden soll, vor dem Verweben mit doppelchromsaurem Kali und Weinsäure gekocht und erst darauf mit nicht präparirter Wolle verwebt. Das so erhaltene Gewebe wird alsdann mit Blauholzlösung gekocht, wodurch sich die mit Chromoxyd präparirte Wolle schwarz färbt, während der ungefärbt bleibende Grund mit Fuchsin nachgefärbt wird.

Fr. Zillessen & Sohn in Crefeld. Verfahren zum Ausfärben ganz- oder halbseidener Stückwaare in mehreren Farben. (D. P. 70145 vom 2. December 1891; II. Zusatz zum Patente 65785 vom 12. Mai 1891, Kl. 8, siehe vorstehend.) Statt der Grège-Seide, in welcher Form die Seide beim Verfahren des Hauptpatents verwebt war, lässt sich auch gezwirnte Seide verwenden, und es wird in diesem Falle ebenso wie im Hauptpatent ein Theil der gezwirnten Seide vor der Verwebung gebeizt, um ihr bei der Ausfärbung im Stück einen anderen Farbton als der nicht gebeizten gezwirnten Seide zu geben.

R. Koepp & Co. in Oestrich (Rheingau). Neuerung bei der Anwendung des Chromfluorids und der basischen Chromfluoride in der Färberei und Zeugdruckerei. (D. P. 70278 vom 2. August 1892; I. Zusatz zum Patente 44493[1]) vom 29. November 1887, Kl. 8.) Um mit den Chromfluoriden in den in der Färberei üblichen Kupfergefässen ausfärben zu können, setzt man den Farbbädern geringe Mengen Chromsäure, chromsaure Salze oder Wasserstoffsuperoxyd zu. Ohne diese Zusätze schlug sich auf der Gewebefaser Chromoxydhydrat und Kupferoxyd nieder, welches die Nuance der Farbe ungünstig beeinflusste und daher der Einführung der Chromfluoride in die Färberei sehr hinderlich war.

R. Koepp & Co. in Oestrich (Rheingau). Neuerung bei der Anwendung des Chromfluorids und der basischen Chromfluoride in der Färberei und Zeugdruckerei. (D. P. 70282 vom 19. November 1892; II. Zusatz zum Patente 44493 vom 29. November 1887, Kl. 8, siehe vorstehend.) Um bei Anwendung der Chromfluoride die üblichen kupfernen Gefässe der Färberei vor Auflösung

[1]) Diese Berichte 26, 3, 213. [2]) Diese Berichte 21, 3, 809.

zu schützen, kann man auch, statt die im I. Zusatzpatent angegebenen Mittel anzuwenden, in das Beizbad ein Metall einbringen, welches elektropositiver ist als das Kupfer, aus welchem das Gefäss besteht, z. B. Blei, Zinn, Zink, Eisen, Aluminium, Magnesium. So lange noch die kleinste Menge von diesen Metallen vorhanden ist, geht nicht eine Spur Kupfer in Lösung, sondern die anderen Metalle werden angegriffen und aufgelöst; dies ist aber beim Färben nicht hinderlich, da die entstehenden Salze angeblich ihre Oxyde an die Faser nicht abgeben, so lange noch die kleinste Menge Fluorchrom im Bade vorhanden ist.

Brenn- und Leuchtstoffe. W. H. Harris in Boston (Mass., V. St. A.). Erzeugung von Wassergas mit nur einem Regenerator. (D. P. 69755 vom 24. November 1891, Kl. 26.) Der Generator ist ein Schachtofen mit Herdfeuerung, in welchem die Kohlen im unteren Theil durch Zuführung eines Gemenges von Luft und Dampf in Weissglühhitze, im oberen Theil auf Glühhitze erhalten werden. Oberhalb dieses Theiles wird überhitzter Dampf in den Generator eingeblasen, so dass derselbe nur das erhitzte Mauerwerk, aber keine Kohlen trifft. Das so erhaltene Gasgemenge tritt in den Regenerator ein, um daselbst in Verbindung mit zugeführten Kohlenwasserstoffen durch starke Erhitzung in permanente Gase übergeführt zu werden. Der Regenerator ist eine schlangenförmige Kammer, welche mit Kugeln aus feuerfestem Material angefüllt ist. Dieselbe wird zunächst durch Verbrennung der aus dem Generator zugeführten Gase mittelst hinzugeleiteter Luft stark erhitzt, sodann wird in den dem Generatorgaseintritt zunächst gelegenen Theil vorgewärmtes Rohpetroleum oder ein anderer Kohlenwasserstoff eingeführt, welcher schnell vergast und, mit den heissen Generatorgasen vermischt, den stark erhitzten Regenerator durchstreicht, um denselben als permanentes Gasgemisch zu verlassen. Dadurch, dass die Generatorgase Weissgluthhitze besitzen und so in den Regenerator gelangen, ist es möglich, mit nur einem Regenerator zu arbeiten, da derselbe von den weissglühenden Generatorgasen die zur Erzeugung eines permanenten Gasgemisches aus dem zugeführten Kohlenwasserstoff, dem überhitzten Dampf und den Generatorgasen erforderliche Temperatur erhält.

Sprengstoffe. J. Kallivoda von Falkenstein in Vinkovce (Kroatien) und A. M. Böhm in Wien. Verfahren zur Herstellung von amorpher Cellulose. (D. P. 70067 vom 13. April 1892, Kl. 78.) Baumwolle, Sulfitcellulose, Natroncellulose, Hanf- oder Flachsfaser wird zerkleinert und in eine ca. 10procentige wässrige Lösung von Kaliumpermanganat eingetragen und gut umgerührt. Nach genügender Einwirkung wird die alkalisch reagirende Flüssigkeit abgezogen und der Rest durch Wasser ausgewaschen. Der

Rückstand ist amorphe Cellulose, gemischt mit Manganoxyhydrat. Letzteres wird durch verdünnte Salpetersäure ausgelaugt. Das erhaltene Product wird ausgewaschen, ausgepresst, getrocknet und gemahlen. Die nach diesem Verfahren bereitete Cellulose eignet sich nach vorgenommener Nitrirung zur Herstellung rauchfreien Schiesspulvers.

Gährungsgewerbe. P. Heinsdorf in Hannover. Probirhahn mit Cylinder für Gährbottiche und Lagerfässer. (D. P. 70304 vom 24. Juli 1892, Kl. 6.) Behufs schneller und bequemer Prüfung des Bieres mit Thermometer und Saccharometer und behufs der Ermittlung des Flüssigkeitsstandes in den Fässern werden in die Wand derselben ein oder mehrere Dreiweghähne eingeschraubt, durch welche man das Bier schnell und leicht in einen damit verbundenen Glascylinder eintreten und nach erfolgter Prüfung wieder in ein Sammelgefäss ausfliessen lassen kann.

C. A. Neubecker in Offenbach a/M. Aufhack- und Austrebermaschine. (D. P. 70391 vom 20. Januar 1893, Kl. 6.) Die Aufhack- und Austrebermaschine wird in dem Trebergut schraubenförmig durch hydraulischen Druck auf- und abwärts bewegt. Das Aufhacken geschieht mit dieser Maschine von unten nach oben, so dass bei jeder Umdrehung eine Schichte in die Höhe geschoben und die nächst höher liegende Schichte locker auf die untere gelegt wird, und durch das auf diese Weise erzielte Auflockern des Trebergutes das Aufgusswasser alle Theile leicht durchdringen kann. Zum Austrebern stellt man die Messer der Aufhackmaschine, welche einen ovalen Querschnitt haben, schief und lässt die Maschine von oben nach unten laufen, damit nur jeweilig eine niedere Schicht bei jedem Rundgang nach dem Treberausstoss geschafft und dadurch weniger Kraft beansprucht wird.

Nahrungsmittel. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung albumosefreier Peptone. (D. P. 70281 vom 3. November 1892, Kl. 53.) Das durch Enzyme, Säuren, Alkalien oder Ueberhitzen mit Wasser aus Albuminstoffen beliebiger Abstammung dargestellte Gemenge von Albumose und Peptonen wird von der Albumose vollkommen befreit, indem man das Sättigen mit schwefelsaurem Ammoniak in verdünnter Lösung, nach einander in neutraler, alkalischer und saurer Lösung und in der Siedehitze mit darauf folgender Abkühlung vornimmt. Auf diese Weise soll die Abscheidung mittels Ammoniumsulfat, die sonst nur unvollkommen geschieht, eine vollständige sein.

Stärke. Siemens & Halske in Berlin. Bleichen von Stärke mit Chlor und Ozon. (D. P. 70012 vom 4. October 1892, Kl. 89.) Um Stärke, Stärkegummi und ihre Lösungen zu bleichen

und geruchlos zu machen, soll man sie gleichzeitig mit gasförmigem oder in Wasser aufgelöstem Chlor und mit Ozon behandeln. Chlor und Ozon sollen sich angeblich in ihrer bleichenden Wirkung auf die verschiedenen Farbstoffe der Stärke oder des Stärkegummis ergänzen. Das gebleichte Stärkegummi ist geruch- und geschmacklos und dient als Ersatz des Gummi arabicum.

Berlin, den 14. November 1893.

Apparate. C. Heckmann in Berlin. Vorrichtung zur Verhütung der übermässigen Schaumbildung beim Kochen, Erhitzen oder Verdampfen von Flüssigkeiten. (D. P. 70022 vom 4. December 1892; Zusatz zum Patente 51701 vom 19. October 1889, Kl. 89.) Die durch das Patent 51701 [1]) geschützte Vorrichtung ist derart weiter ausgebildet, dass in der Höhenrichtung von aussen verstellbare Prallflächen angeordnet sind, welche die zu den Sammelräumen für den Schaum führenden Oeffnungen überdecken, um den Schaum seitlich abzulenken und ihn vom Dampfe schnell zu trennen.

E. Müller in Erfurt. Eisschrank mit künstlicher Kühlung durch verdampfende Salzlösung. (D. P. 70039 vom 16. December 1892, Kl. 17.) Der Speisenraum ist mit einem Kälteraum, auf dessen Boden salpetersaures Ammoniak oder ein Stoff von ähnlichen Eigenschaften sich befindet, umgeben, während über dem Kälteraum ein Flüssigkeitsbehälter angeordnet ist, aus welchem eine Flüssigkeit, z. B. Wasser, fein zertheilt in den luftverdünnt gemachten Kälteraum tritt und hier verdampft. Nachdem der Dampf sich wieder verdichtet hat, wird im Verhältniss des sich bildenden Wassers ein Schmelzen des salpetersauren Ammoniaks eintreten. Die beim Verdichten des Dampfes frei werdende Wärme wird vollständig gebunden durch das schmelzende Ammoniumnitrat und es wird darüber hinaus noch eine erneute Temperaturerniedrigung bewirkt werden. Durch ein nochmaliges Entlüften des Kälteraumes wird ein Abdampfen der entstandenen Lösung und damit wieder eine Erniedrigung der Temperatur im Kälteraum bewirkt.

Zweiböhmer in Recklinghausen, Sterilisirapparat (D. P. 70143 vom 24. November 1891, Kl. 53.) Der in ein Kochgefäss zu stellende Sterilisirbehälter ist an seinem oberen Rande mit einer Galerie versehen, deren innere Wand höher ist als die äussere und die mit einer indifferenten Abschlussflüssigkeit (Wasser, Glycerin oder einer Mischung beider) bis zur Höhe des äusseren Randes gefüllt ist. In diese Flüssigkeit wird der unten mit Durchbrechungen

---

[1]) Diese Berichte 23, 3, 511.

versehene Stülpraud des Deckels eingesetzt, so dass bei Entnahme von beliebigen Mengen der sterilisirten Flüssigkeiten durch eine am unteren Theil des Sterilisirbehälters angebrachte Abzapfvorrichtung die Absperrflüssigkeit durch die Luftverdünnung in den ringförmigen Raum zwischen Stülprand des Deckels und innerer Galerie hinübergezogen, und die durch die Oeffnungen des Stülprandes einströmende Luft gezwungen wird, diesen inneren Flüssigkeitsring (Flüssigkeitsverschluss) zu durchströmen, wodurch sie in ausreichendem Grade keimfrei gemacht wird. Zum Aufrühren von Niederschläge bildenden Flüssigkeiten ist in den Sterilisirbehälter ein Rührer eingesetzt.

O. Fromme in Frankfurt a/M. Apparat zum Sterilisiren und Pasteurisiren von Wasser und anderen Flüssigkeiten. (D. P. 70164 vom 5. November 1892, Kl. 53.) Der Apparat besteht aus einem Zulaufgefäss, einem Kochgefäss, einer Kühlschlange und einem Sammelgefäss, welche zweckmässig mit einander in Verbindung stehen. Der Apparat arbeitet continuirlich und so, dass aus dem Kochgefäss nur Wasser austreten kann, welches längere Zeit Kochtemperatur besessen hat. Zu dem Ende sind in dem Kochgefäss verticale Wände angeordnet, so dass das zu sterilisirende Wasser das Kochgefäss im auf- und absteigenden (Zicksack-) Weg durchfliessen muss.

Th. Calow & Co. in Bielefeld. Destillir- bezw. Absorptionscolonne. (D. P. 70169 vom 27. November 1892, Kl. 12.) Die Colonne besteht aus mehreren auf einander gesetzten cylindrischen Gefässen, deren Boden sich nach unten hin kegelförmig verjüngt. Jedes Gefäss ist einerseits mit einer seitlichen Kammer und einem daran angeschlossenen, nach der Mitte und nach unten in das Gefäss hineinragenden Rohr, andererseits mit den gebräuchlichen Ueberlaufröhren versehen. Treten nun in das oberste Gefäss die zu behandelnde Flüssigkeit, in das unterste Gefäss, je nach dem Zweck, Heiz- oder zu absorbirende Gase ein, so sinkt die Flüssigkeit von einem Gefäss durch die Ueberlaufrohre in das darunter befindliche u. s. w. und tritt unten aus der Colonne aus. Ihr entgegen strömen die unten eingeführten Gase durch die an die Kammer angeschlossenen Rohre, sowie durch diese Kammer selbst u. s. w. nach oben durch die Flüssigkeit hindurch, wobei in Folge der kegelförmigen Bodengestalt der Gefässe ein Aufwirbeln der Flüssigkeit bewirkt und ein Absetzen etwa abgeschiedener fester Theilchen verhütet wird.

F. J. Kislinger in Jena. Selbstthätiger Quellcontrollapparat für Getreide. (D. P. 70293 vom 25. März 1892, Kl. 6.) Der Apparat besteht aus einem mit einer Skala und einem Schwimmer versehenen, zur Aufnahme des auf seine Quellbarkeit zu untersuchenden Getreides bestimmten perforirten cylindrischen Behälter, welcher,

mit dem Getreide angefüllt, in den Behälter mit Wasser eingetaucht wird. Mit zunehmender Quellung sinkt der Apparat tiefer in das Wasser ein. An der empyrischen Skala kann man den Zeitpunkt der genügenden Quellung ersehen; andernfalls kann auch durch zu diesem Zeitpunkt eintretenden Contact ein elektrisches Läutewerk in Thätigkeit gesetzt werden.

Metalle. E. B. Mierisch in Managua (Nicaragua, Central-Amerika). Verfahren zur Extraction von Gold und Silber aus Dürrerzen und gerösteten Schwefel- und Arsenerzen. (D. P. 70 373 vom 2. December 1892, Kl. 40.) Die Gold und Silber enthaltenden Erze werden zunächst geröstet und sodann mit unterchlorigsauren und chlorsauren Salzen in statu nascendi behandelt. Letztere werden dadurch erhalten, dass die Erze mit Natronhydrat gemischt und dann der Einwirkung von Chlor ausgesetzt werden. Hierbei wird so viel Calciumhydrat zugesetzt, als nothwendig ist, um die gebildete Schwefel- und Arsensäure in Form unlöslicher Kalksalze abzuscheiden und somit einer Verunreinigung der Kochsalzlauge, welche zum Auslaugen dient, durch schwefelsaures Natrium vorzubeugen. Diese Lösung, welche sämmtliche Metalle enthält, wird sodann mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt, wobei Eisen, Kupfer und Quecksilber in Form von Oxydhydraten ausgeschieden werden, während Gold, Silber, Platin, Blei und Zink gelöst bleiben. Die Edelmetalle und das Blei werden aus der alkalischen Lösung durch metallisches Zink abgeschieden und letzteres durch den elektrischen Strom wiedergewonnen.

G. Wegner und P. Gührs in Berlin. Vorbereitung von Aluminium oder dessen Legirungen für die Herstellung galvanischer Ueberzüge. (D. P. 70 268 vom 16. December 1892, Kl. 48.) Die zu galvanisirenden Gegenstände aus Aluminium oder dessen Legirungen werden in einem Bade gebeizt, welches aus in Essig gelöstem, essigsaurem Kupferoxyd, aus Eisenoxyd, Schwefel und Chlorammonium besteht.

Salze. A. Sauer in Gottesberg (Schlesien). Verfahren zur Gewinnung von Salzen im Glockenapparat. (D. P. 70185 vom 17. Februar 1893, Kl. 75.) Mit dem bisher üblichen Sättigen von Säuren mit Basen (z. B. Schwefelsäure mit Ammoniakgas) in den sogenannten Glockenapparaten ist der Uebelstand verbunden, dass infolge der Ablagerung von Salzkrystallen um und innerhalb der das Gasentbindungsrohr an dem in die Säure eintauchenden Ende umgebenden Glocke die Säure unter der Glocke von der übrigen im Säurebehälter befindlichen sehr bald abgeschlossen und alsdann die durch das Entbindungsrohr eingeführte Base (z. B. Ammoniakgas) nicht mehr genügend absorbirt wird. Dieser Uebelstand wird nach vorliegender

Erfindung dadurch beseitigt, dass die im Sättigungs(Säure-)behälter ausserhalb der Glocke befindliche Säure zu der unter der Glocke befindlichen mittels eines Löffels, einer Pumpe, eines Injectors oder dergleichen von oben durch einen Trichter zugeführt wird, wodurch ein Säurestrom vom Innern der Glocke nach aussen erfolgt und die zugeführte Base beständig mit ungesättigter Säure bis zur Sättigung der letzteren in Berührung kommt.

K. Kellner in Hallein bei Salzburg. Quecksilber-Kathode zur Elektrolyse, insbesondere von Salzen, deren metallische Bestandtheile Amalgame bilden. (D. P. 70007 vom 17. August 1892, Kl. 75.) Zur Elektrolyse, insbesondere von Salzen, deren metallische Bestandtheile mit Quecksilber Amalgame bilden, z. B. von Alkalichlorid, dient nach vorliegender Erfindung eine im Ruhezustande befindliche Quecksilber-Kathode, welche durch für die Wanderung der Ionen durchlässige Scheidewände (z. B. aus porösem Thon oder aus mit gelatinöser Masse imprägnirter und auf einer gelochten Schieferplatte liegender Asbestpappe) in senkrechter Stellung und von den Anodenräumen getrennt gehalten wird. Um so wenig als möglich Quecksilber anwenden zu müssen, ist in demselben ein Verdrängungskörper, z. B. aus Gusseisen, eingetaucht, der gleichzeitig dazu dient, das unten offene, sich knapp an die Innenseite des aus den Scheidewänden gebildeten Kathodenraumes anlegende und in das Quecksilber eintauchende Reactionsgefäss in einer bestimmten Höhe zu fixiren. In diesem Reactionsgefäss, deren mehrere mit einander in Verbindung stehen, sammelt sich das betreffende Metallamalgam (z. B. Natriumamalgam). Um letzteres zu zerlegen (zwecks Gewinnung von Natronlauge u. s. w.) circulirt über demselben Wasser oder diejenige Flüssigkeit, welche man mit dem ausgeschiedenen Kathion (z. B. dem Natrium) zu verbinden wünscht.

Glas. W. Hirsch in Radeberg und A. Tedesco in Mügeln bei Dresden. Verfahren zur Herstellung von opaken Gläsern bezw. Milchgläsern. (D. P. 69979 vom 12. Februar 1892, Kl. 32.) Milchgläser, welchen neben Thonerde Kryolith oder andere Fluoride als Trübungsmittel zugesetzt sind, haben den Uebelstand, dass sie, besonders wenn sie nachträglich noch erwärmt werden, nach kurzer Zeit ausschlagen und blind werden. Dieser Mangel wird dadurch beseitigt, dass dem Glassatze Aluminium, Kohle oder in der Glasmischung Kohle erzeugende Körper zugesetzt werden. Dieser Zusatz hat noch den weiteren Zweck, conservirend auf den Hafenboden zu wirken.

Brenn- und Leuchtstoffe. Herzig & Rund in Wien. Carburirapparat. (D. P. 70133 vom 1. Juni 1892, Kl. 26.) Der Apparat dient zum Carburiren von Luft, und zwar streicht dieselbe durch eine

in mehrere Abtheilungen getheilte Kammer, in welche eine grosse Anzahl Dochte hineinhängen, welche sich heberartig von einem oberhalb der Kammer angeordneten Gefäss mit Carburirflüssigkeit tränken. Auf diesem langen Wege tritt die Luft fortwährend mit der Carburirflüssigkeit in Berührung und sättigt sich damit. Die sich am Boden der Carburirkammer ansammelnde Flüssigkeit und die frisch zugeführte Carburirflüssigkeit werden durch ein Schöpfwerk continuirlich in den oberen Vorrathsbehälter geschafft. Der Zufluss neuer Mengen von Carburirflüssigkeit nach dem unteren Theil der Carburirkammer wird automatisch geregelt.

J. M Goldsmith in Chicago (V. St. A.). Apparat zur Erzeugung von Gas aus Petroleum oder anderen kohlenwasserstoffhaltigen Flüssigkeiten, bezw. aus Petroleum und Luft. (D. P. 70134 vom 8. Juni 1892, Kl. 26.) Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einem Verdampfapparat für Petroleum u. s. w., aus welchem die Petroleumgase nach einem Gasometer geleitet werden. In diese Leitung ist eine injectorartige Vorrichtung eingeschaltet, mit welcher den Petroleumgasen heisse oder kalte Luft beigemischt wird, so dass in dem Gasometer ein inniges Gemenge derselben, sogenannte carburirte Luft, angesammelt wird.

J. Goetz in Berlin. Theer- und Ammoniakabscheider. (D. P. 70190 vom 17. Juli 1892, Kl. 26.) In einem unten hydraulisch abgeschlossenen Behälter sind rinnenartig durchbrochene Bleche angeordnet, welche mit der zum Bewässern verwendeten Flüssigkeit benetzt werden; diese letztere wird den Blechen unter einem bestimmten, mässigen Druck durch in dem Wasserkasten für jede darunter liegende Rinnenblechabtheilung angeordnete kleine Oeffnungen in feiner Vertheilung zugeführt. Das Gas tritt seitlich in den Apparat ein, durchzieht die Zwischenräume zwischen den verschiedenen benetzten Rinnen und Blechen und tritt auf der entgegengesetzten Seite aus, wobei durch die Richtungsänderungen, welchen der Gasstrom vielfach unterworfen ist, und durch die Berührung des Gases mit den stark benetzten Flächen und Kanten eine vollkommene Theer- und Ammoniak-Ausscheidung bewirkt wird. Durch Senken bezw. Erhöhen des Flüssigkeitsspiegels kann die freie Rinnenlänge der Bleche nach Wunsch geändert werden.

H. Stiemer in Stuttgart-Berg und M. Ziegler in Nachterstedt. Verfahren und Vorrichtung zum Imprägniren von Torf- und anderen Koks mit Salpeter. (D. P. 70010 vom 1. October 1892, Kl. 10.) Um den Torf- und anderen Koks eine grössere Heizkraft zu geben, werden die aus dem Verkokungsofen gewöhnlicher Construction (Tellerapparat) kommenden, glühenden Koks in einem geschlossenen Raume, welcher mit dem Ofen in Verbindung steht, durch mit Salpeter geschwängerten Dampf abgelöscht.

Papier. G. Baerwaldt in Pulverkrug bei Frankfurt a/O. Verfahren zur Herstellung einer Auskleidung für Zellstoff-Kocher. (D. P. 70477 vom 31. Januar 1893, Kl. 55.) Der auf seiner Innenwandung zu verkleidende Cellulose-Kocher wird durch Abbeizen mit Säure und Scheuern vollständig von Oxyd befreit und darauf mit Cement, welcher mit Wasser, Kali- oder Natronlauge, Wasserglas, Kalkmilch oder dergleichen angemacht ist, in Stärke von einigen Centimetern überzogen. Bevor sich letztere Schicht gesetzt hat, wird dieselbe mit einer breiigen Mischung aus Bleiglätte und Glycerin verrieben und bildet so, nachdem die Auskleidung erhärtet ist, eine glasige und widerstandsfähige Kruste.

Plastische Massen, Imitationen etc. J. Th. Smith in New York. Verbindung von Korkabfällen zu grösseren Korkstücken durch Pressen in der Wärme. (D. P. 70159 vom 11. October 1892, Kl. 39.) Korkstücke werden in einer zweitheiligen Pressform unter Erhitzung so lange gepresst, bis die während des Erhitzens entweichenden Harzdämpfe die Zwischenräume ausfüllen und beim Condensiren einen Klebstoff bilden, welcher beim Erkalten die Korkstücke fest verbindet. Um das Zusammenpressen zu erleichtern, werden die Korkstücke mit Wasser oder Dampf angefeuchtet. Geeignet für das Verfahren ist nach Angabe des Erfinders sowohl der gewöhnliche Kork von quercus suber als auch von quercus occidentalis, da angeblich beide Sorten Kork bei der Pressung eine zur Verbindung der Korkstücke genügende Menge Harz abgeben.

K. Schichtel in Flörsheim a/Main. Verfahren zur Herstellung von Spiegelrahmen und anderen Gegenständen des Kunstgewerbes in Hartmasse.) (D. P. 70187 vom 18. Mai 1892, Kl. 39.) Unterschnittene nahtlose Formen für die Herstellung von Gegenständen in Hartmasse gewinnt man nach dem neuen Verfahren dadurch, dass die Formen über ein Leimpositiv gefertigt werden, welches durch Ausgiessen einer in der üblichen Weise hergestellten negativen Form aus schwer schmelzendem Leim mit einer leicht schmelzenden, Glycerin enthaltenden Leim- oder Gelatinemasse hergestellt wird. Die Oberfläche der Hartmasse stellt man aus einer dünnen Schicht von mit Gerbsäure oder Chromverbindungen behandelter Gelatine oder Leim und den Kern aus gewöhnlicher Vergoldermasse her. Das sogen. Poliment bringt man auf der Masse durch Essigsäuredämpfe zum Haften.

P. Haller in Erlangen. Verfahren zur Herstellung von Bernstein-Imitation. (D. P. 70211 vom 8. December 1892, Kl. 39.) Aus Knochen geschnitzte Brochen, Knöpfe, Federhalter werden, um ihnen die gelbe Farbe des Bernsteins zu ertheilen, in Oel unter Zusatz von etwas doppelchromsaurem Kali so lange gekocht, bis das Oel schäumt.

Fette und Oele. K. Fr. Töllner in Bremen. Verfahren der Reinigung von Fetten und Oelen zum medicinischen und technischen Gebrauch. (D. P. 70314 vom 5. October 1892, Kl. 23.) Das Oel wird mit 1/3 oder 1/4 seines Gewichts einer Abkochung von Seifenrinde in 10 Th. Wasser so lange geschüttelt, bis eine Emulsion erzielt ist und in dieser Form einmal oder mehrmals durch gekörnte Kohle filtrirt, wobei das Saponin der Seifenrinde nebst den Verunreinigungen des Oels bei der Kohle verbleibt, während das Oel völlig rein mit dem Wasser abfliesst und sich in der Ruhe in kurzer Zeit trennt. Es soll auf diese Weise eine geringere Menge Filterkohle als bei den bekannten ähnlichen Verfahren erforderlich sein.

Leder. P. F. Reinsch in Erlangen (Bayern). Gerben mit Eisenoxychlorid-Chlornatrium (D. P. 70226 vom 21. Juli 1892, Kl. 28.) Das Eisenoxychlorid-Chlornatrium wird durch nicht vollständige Umsetzung von Eisenchlorid mit kohlensaurem Natron gewonnen, indem man 10 kg festes Eisenchlorid in 40 L Wasser löst und mit einer Lösung von 4.5 kg krystallisirtem kohlensauren Natron in 20 L Wasser vermischt, wobei eine dunkelrothe Lösung entsteht. Man benutzt das Eisenoxychlorid-Chlornatrium zur Gerbung von Ober-, Schaf-, Riemen- und Sohlleder und besonders zur Gerbung von Pelzen und Haarhäuten (Iltis-, Hirsch-, Reh- und Ziegenfellen) entweder allein oder in Verbindung mit Alaunchlornatrium-Gerbung, indem man die nach oben gelegte Fleischseite der Felle wiederholt mit der Gerblösung übergiesst.

Organische Verbindungen, verschiedene. F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von Estern der Oelsäure oder Stearinsäure mit Guajacol und dergl. (D. P. 70483 vom 17. Juni 1892, Kl. 12.) Die Ester der Oelsäure oder Stearinsäure einerseits und des Guajacols, Kreosols oder ihrer im Kreosot vorliegenden Mischungen andererseits werden durch Erhitzen dieser Säuren und Phenole oder deren Salzen mit Phosphortri-, oxy-, -pentachlorid, Schwefeloxychlorid, Kohlensäurechlorid oder sauren schwefelsauren Alkalien erhalten; hierbei ist es gleichgültig, ob man den Process in einer Phase verlaufen lässt oder in zwei unter vorheriger Bildung von Oel- bezw. Stearinsäurechlorid. (Das Verfahren ist abhängig von den Patenten 38973 [1]) und 43713 [2]) insofern Phosphorchloride oder Schwefeloxychlorid oder saure schwefelsaure Alkalien zur Condensation eines Gemenges von Säure und Phenol benutzt werden.) Sämmtliche Ester sind Oele, die bei um 300° liegenden Temperaturen unter Zersetzung sieden. Sie addiren leicht und unter starker Erwärmung Brom. Sie besitzen im Gegen-

[1]) Diese Berichte 20, 3, 351. [2]) Diese Berichte 21, 3, 554.

satz zum Kreosot etc. keine ätzenden Eigenschaften mehr und sollen deshalb an Stelle jener Heilmittel medicinische Anwendung finden.

M. von Nencki in Bern und F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von Xylenolsalol. (D. P. 70487 vom 14. September 1892; V. Zusatz zum Patent 38973 [1]) vom 23. April 1886, Kl. 12.) Salicylsäure und Xylenol werden mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid, Phosphortrichlorid, Sulfurylchlorid, sauren Alkalisulfaten nach den Verfahren der Patente 38973 und 43713 erhitzt. Die Xylenolsalole gleichen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften ganz den bekannten Salolen und sollen, wie diese als Arzneistoffe, besonders für innerliche Desinfection dienen.

F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden Verfahren zur Herstellung von substituirten Salolen. (D. P. 70519 vom 14. September 1892, Kl. 12.) Die Salicylsäureester von *o*-, *m*- und *p*-Chlor-, *o*- und *p*-Brom- und Jodphenol, *v*- und *as*-Dichlor-, Dibrom- und Dijodphenol, Trichlor-, Tribrom- und Trijodphenol werden durch Erhitzen der substituirten Phenolen mit Salicylsäure bei Gegenwart der in den Patenten 38973 [2]) und 43713 [3]) genannten wasserentziehenden Mittel oder bei Gegenwart von Phosgen oder Thionylchlorid erhalten. Die neuen Verbindungen sind farblos, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und zeichnen sich vor dem Salol durch stärkere therapeutische Wirkung aus.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Kresotinsäureacetylamidophenylester. (D. P. 70714 vom 5. März 1892; II. Zusatz zum Patente 62533 [4]) vom 11. April 1892, Kl. 12.) An Stelle des im Hauptpatente 92533 verwendeten Salicylsäurenitrophenylesters werden die entsprechenden Nitrophenylester der *o*-Kresotinsäure ($CH_3:OH:COOH = 1:2:3$), *m*-Kresotinsäure ($CH_3:OH:COOH = 1:3:4$) und *p*-Kresotinsäure ($CH_3:OH:COOH = 1:4:5$) reducirt und die gebildeten Amidophenylester acetylirt; oder es werden an Stelle von Salicylsäure im Verfahren des I. Zusatzpatentes 69289 die Kresotinsäuren unter Benutzung der durch die Patente 38973 [5]) und 43713 [6]) geschützten Verfahren mit Acetyl-*p*-amidophenol condensirt. Der *o*-Kresotinsäure-*p*-acetylamidophenylester krystallisirt in atlasglänzenden, weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 181°, die *m*-Verbindung in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 198° und die *p*-Verbindung

[1]) Diese Berichte 20, 3, 351; 21, 3, 554; 22, 3, 309; 25, 3, 184 und 26, 3, 560.

[2]) Diese Berichte 20, 3, 351. [3]) Diese Berichte 21, 3, 554.

[4]) Diese Berichte 25, 3, 700 und 26, 3, 731.

[5]) Diese Berichte 20, 3, 351. [6]) Diese Berichte 21, 3, 554.

in Blättchen vom Schmelzpunkt 167°. Sie besitzen die hervorragenden Eigenschaften des Salols, ohne indessen im Organismus toxische Erscheinungen hervorzurufen.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung der Bisulfitverbindungen von Methylenamidophenolen. (D. P. 70541 vom 28. December 1892, Zusatz zum Patente 98707 [1]) vom 19. August 1892, Kl. 12.) An Stelle der im Hauptpatent 68707 verwendeten Amidophenole können auch *o*-Amidophenol, *m*-Amido-*p*-kresol und das Amido-*m*-xylenol ($OH : CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6$) durch Alkalilauge mit Formaldehyd condensirt und aus den entstehenden Methylenverbindungen mittels Alkalibisulfitlösung die entsprechenden Bisulfitverbindungen, $R.N = CH_2, HSO_3Na$, gewonnen werden. Diese zeichnen sich durch ihre hervorragende reducirende Kraft aus. Sämmtliche Bisulfitverbindungen können auch direct durch Condensation der Amidophenole mit den oxymethylensulfosauren Salzen (aus gleichen Molekülen Formaldehyd und Bisulfitlösungen der Alkalien und alkalischen Erden gewonnen) erhalten werden:

$$C_6H_4<^{OH}_{NH_2} + OCH_2, HSO_3Na = H_2O + C_6H_4<^{OH}_{N = CH_2, HSO_3Na}.$$

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Verseifung von Phenoläthern mittels Aluminiumchlorid. (D. P. 70718 vom 5. Juni 1892, Kl. 12.) Aus aromatischen Phenoläthern vom Typus des Anisols, Guajacols etc. konnte man bislang nach drei verschiedenen Methoden die freien Phenole gewinnen: 1) durch Erhitzen mit Jodwasserstoff, 2) in der Kalischmelze, 3) durch Erhitzen auf hohe Temperaturen (300—400°). Anmelder haben nun gefunden, dass sich das gleiche Ziel in weit einfacherer und billigerer Weise erreichen lässt, indem man die Phenoläther mit wasserfreiem Aluminiumchlorid erhitzt. Unter Entweichen von Halogenalkyl bilden sich zunächst Aluminiumdoppelverbindungen, welche beim Zersetzen mit Wasser die freien Phenole liefern. Die Reaction kann auch in der Weise ausgeführt werden, dass man dem Phenoläther ein indifferentes Lösungsmittel, wie Xylol etc. zufügt. Die so erhaltenen, theils unbekannten Phenole sollen zur Herstellung von Farbstoffen und pharmaceutischen Präparaten, sowie in der Photographie als Entwickler Anwendung finden.

Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin. Verfahren zur Darstellung von chemisch reinem Chloroform. (D. P. 70614 vom 14. April 1892, Kl. 12.) Man erhitzt das in dem Patent 68960 [2]) beschriebene Salicylid ($C_{28}H_{16}O_8$) mit über-

[1]) Diese Berichte 26, 3, 506. [2]) Diese Berichte 26, 3, 651.

schüssigem Chloroform einige Zeit lang am Rükflusskühler und lässt dann ca. 12 Stunden stehen; das ausgeschiedene Salicylid-Chloroform, $(C_{14}H_8O_4 + CHCl_3)_2$, wird abfiltrirt, getrocknet und durch Destillation in Salicylid und reines Chloroform zerlegt.

Farbstoffe, Anstriche. C. W. Schuster in Forst i. L. Verfahren zur Gewinnung des braunen Farbstoffes des Quebrachoholzes. (D. P. 70377 vom 14. Juli 1892, Kl. 22.) Durch Behandlung des Quebrachoholzes mit einer Lauge von Soda und Seifenwasser und darauf folgendes Auskochen mit Wasser lässt sich eine braune Farbstofflösung gewinnen, die zum Färben von Wolle, Baumwolle, Seide, Jute und Leinen dienen kann. Durch Verdampfen der Lösung wird der Farbstoff als fester Rückstand erhalten. Der Farbstoff erzeugt für sich ein Dunkelbraun und ist wesentlich billiger als die Extracte aus dem Holz der Areca und Acacia catechu.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Phenylnaphtylaminsulfosäuren. (D. P. 70349 vom 2. April 1892, Kl. 22.) Beim Erhitzen von α- oder β-Naphtylaminsulfosäuren mit primären aromatischen Aminen bei Gegenwart von Säure entstehen substituirte Naphtylaminsulfosäuren, ohne dass, wie beim Verfahren des Patentes 38424[1]), eine Abspaltung von Sulfogruppen stattfindet. Als besonders werthvoll hat sich bis jetzt die α_1-Phenylnaphtylamin-α_4-sulfosäure erwiesen. Man erhält sie durch Erhitzen von 1 Theil α_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure (S) mit 3.5 Theilen Anilin und 1 Theil HCl-Anilin etwa 10 Stunden lang auf 160—170°. Auch andere substituirte Naphtylaminsulfosäuren sind auf diese Weise erhalten worden und es hat sich dabei die Identität der β_1-Phenylnaphtylamin-α_3-sulfosäure mit der Säure A, und der β_1-α_4-Säure mit der Säure B des Patentes 53649[2]) ergeben.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Diäthoxydiamidodiphenylmethan. (D. P. 70402 vom 13. Januar 1893, III. Zusatz zum Patent 53937[3]) vom 27. November 1889, Kl. 22.) Ersetzt man im Verfahren des Hauptpatents das Anilin durch Phenetidin und erhitzt dieses mit Formaldehyd unter Zusatz von conc. Schwefelsäure, so erhält man nach dem Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser das Diamidodiäthoxydiphenylmethan als dickes Oel. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Eisenchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base eine intensiv violette Färbung.

C. Cosineru in Berlin. Verfahren zur Herstellung einer in Wasser nicht löslichen Masse zu Anstrichen und plastischen Zwecken. (D. P. 70422 vom 6. September 1891,

[1]) Diese Berichte 20, 3. 126. [2]) Diese Berichte 24, 3, 178.
[3]) Diese Berichte 24, 3, 235, 503 und 846.

Kl. 22.) Defibrinirtes Blut oder eine andere hämoglobinhaltige Flüssigkeit wird mit 3—6 pCt. Chromsulfat oder 5—10 pCt. Chromalaun versetzt. Man erhält hierdurch eine beim Trocknen unlöslich werdende Masse, der man vorher, je nach dem beabsichtigten Zweck, Farbstoffe, Leim, Kleister u. s. w. zusetzen kann. Das Verfahren lässt sich verwerthen zur Herstellung von Anstrichen, zum Imprägniren von Papier, Pappe, Gewebe, Holz, Mauerwerk u. s. w., sowie zur Herstellung eines wasserfesten Bindemittels für Haare, Sägespähne und dergl.

Berlin, den 20. November 1893.

Allgemeine Verfahren und Apparate. H. Noerdlinger in Bockenheim bei Frankfurt a. M. Verfahren zur Desinfection. (D. P. 70578 vom 22. September 1891, Kl. 12.) Die wasserlöslichen, desinficirenden, schwereren Producte der trocknen Destillation werden mit leichteren Oelen, z. B. Kohlenwasserstoffen, welche der Petroleumraffinerie entstammen, vermengt, so dass ein Gemisch entsteht, das specifisch leichter als die zu desinficirende Flüssigkeit (Jauchen, Fabrikabwässer und dergl.) ist. Ueberschichtet man letztere mit dem Gemisch (»Saprol«), so findet ein allmähliches Herauslösen und Herabsinken desinficirender Flüssigkeit statt, in Folge dessen eine innige Vermischung und somit gründliche Desinfection bewirkt wird.

Wasserreinigung. L. Dove in London. In Spülwasserbehälter einhängbare Desinfections-Vorrichtung. (D. P. 70264 vom 7. October 1892, Kl. 85.) Der die Desinfectionsmasse aufnehmende, oben geschlossene Behälter hat einen doppelten Boden, der durch ein Sieb mit der darauf liegenden Desinfectionsmasse und durch eine Oeffnung im Boden, sowie eine durch die Mitte des die Desinfectionsmasse aufnehmenden Behälters nach oben hindurch geführte Röhre mit der Spülflüssigkeit in Verbindung steht, so dass beim Steigen derselben Desinfectionsmasse im Doppelboden gelöst und diese Lösung beim Sinken der Spülflüssigkeit von dieser mitgerissen wird.

G. Christ in Berlin. Kochgefäss. (D. P. 70543 vom 8. Januar 1893, Kl. 12.) Porcellan- und ähnliche Gefässe oder Tiegel für Laboratorien u. s. w. werden sehr häufig mit einem Metallring und Griff versehen, um sie bequem in Kreisausschnitte eines Wasserbades oder eines Herdes einsetzen zu können. Hierbei macht sich der Uebelstand bemerkbar, dass bei dem verschiedenen Ausdehnungsvermögen von Porcellan und Metall das Gefäss leicht zerbricht. Dies soll dadurch vermieden werden, dass man an dem Gefäss einen Wulst anformt und diesen unter Zwischenlage einer elastischen Schicht mit einem Metallring umgiebt, an welchem der Griff befestigt ist.

Sauerstoff. The Oxygen Producing Syndicate Limited in London. Apparat zur Gewinnung von Sauerstoff aus Luft. (D. P. 70335 vom 8. Januar 1892, Kl. 12). Bei diesem Apparat zur Erzeugung von Sauerstoff werden heisse getrocknete Luft einerseits und überhitzter Wasserdampf andererseits zur Oxydation und Desoxydation der Metalloxyde benutzt, wobei die Umschaltung von Luftstrom auf den Dampfstrom, und umgekehrt, auf vollkommen automatischem Wege erfolgt, so dass der Apparat keiner fortwährenden Beaufsichtigung bedarf und, da er aus zwei gleichartigen Theilen besteht, in welchen gleichzeitig die entgegengesetzten Processe vor sich gehen, continuirlich Sauerstoff liefert. Auch das zur Trocknung der Luft benutzte Chlorcalcium wird immer wieder im Apparat selbst regenerirt, so dass auch hierin keine Neufüllung nothwendig wird und der Apparat vollständig continuirlich arbeitet.

Metalle. J. N. Lauth in St. Louis (Missouri, V. St. A.) Flammofen mit ununterbrochen ansteigendem Gewölbe. (D. P. 70901 vom 12. October 1892, Kl. 40.) Der Flammofen unterscheidet sich von anderen seiner Art durch die senkrechte Hinterwand, welche das nach hinten ununterbrochen ansteigende Herdgewölbe abschliesst. Der Fuchs ist sehr tief gelegt, um die an der Decke des Gewölbes hinstreichenden Gase zu zwingen, auf das zu erhitzende Metall zurückzuströmen, wodurch eine möglichst innige Vermischung von Brenngasen und Verbrennungsluft und dadurch ein erhöhter Heizeffect, ähnlich der freien Flammenentfaltung, erzielt werden soll.

G. Nahusen in Köln a. Rh. Reinigung zinkhaltiger Elektrolyte. (D. P. 70394 vom 30. März 1892; Zusatz zum Patente 64252[1]) vom 22. December 1891, Kl. 40). Die bei der elektrolytischen Raffination von Rohzink, Hartzink oder Zinklegirungen benutzten, im Laufe des Processes durch die Beimengungen der Anoden verunreinigten Laugen werden nach dem Verfahren des Patentes 64252 (Fällung der gelösten Verunreinigungen durch Zinkstaub) behandelt und dann in den elektrolytischen Process zurückgegeben.

L. Grambow in Rixdorf. Verfahren zum einseitigen Härten von Panzerplatten. (D. P. 70500 vom 9. Februar 1893, Kl. 18). Die Platten werden zunächst in ihrer ganzen Masse durch Abschrecken gehärtet, darauf in ihrer ganzen Masse angelassen und schliesslich auf einer Seite durch Abschrecken nochmals gehärtet.

Eisenhüttenwerk Thale, Actiengesellschaft in Thale am Harz. Marmorirmaschine. (D. P. 69915 vom 15. December 1892, Kl. 48). Die Vorrichtung dient dazu, flüssiges Email auf die zu emaillirenden Gegenstände zu schleudern. Sie besteht im

[1]) Diese Berichte 26, 3, 64.

Wesentlichen aus einer rotirenden Walze, welche auf ihrer Oberfläche mit Borsten versehen ist und mit denselben in einen mit flüssigem Email gefüllten Behälter taucht. Dieser Behälter wird während des Betriebes durch ein Schneckengetriebe, welches mit der Antriebwelle in geeigneter Weise verbunden ist, langsam in die Höhe gehoben, wodurch erreicht wird, dass die Borsten stets gleich tief in das Email eintauchen. Die Borsten der rotirenden Walze, welche hierbei durch eine Daumenscheibe Stösse in der Richtung ihrer Längsachse erfährt, schlagen gegen einen Anschlag und schleudern in Folge ihrer Elasticität die anhaftenden Emailtropfen auf den vorgehaltenen, zu marmorirenden Gegenstand.

Rheinisches Blechstanz- und Emaillirwerk E. vom Rath in Ehrenfeld bei Köln. Vorrichtung zum Auftragen von Email-Schlempe. (D.P. 70270 vom 10. Januar 1893, Kl. 48). Die von der Nassmühle kommende Email-Schlempe wird durch ein Sieb gerührt, dann in einer darunter befindlichen Mischkammer durchgearbeitet und fällt durch ein Sieb in das Ablassrohr, welches durch eine Klappe mit Gegengewicht verschlossen ist. Der Arbeiter öffnet durch Fusstritt die Klappe etwas und lässt Email auf den zu überziehenden Gegenstand fliessen, auf welchem er dieselbe, da er beide Hände frei hat, gleichmässig vertheilen kann.

Chlor und Alkalien. A. Faure in Paris. Verfahren und Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Chlor und Aetzalkalien. (D.P. 70727 vom 8. September 1892, Kl. 75). Der elektrolytische Behälter ist durch doppelpolige Elektroden aus gebranntem, kohlehaltigem Thon in mehrere Zellen getheilt, innerhalb welcher parallel zu den Elektroden zwei poröse, nicht durchbrochene Mauern angeordnet sind, welche zur Aufnahme des Elektrolyten dienen. Beim Durchgang des Stromes werden die Ionen durch die Mauern hindurch nach den hinter diesen befindlichen, mit Koks gefüllten Elektrodenräumen geführt und an einer Wiedervereinigung mit dem Elektrolyten oder mit einander durch den in den beiden Mauern vorhandenen Reibungswiderstand verhindert. Die Mauern sind mit einem gegen Gase undurchlässigen Aufsatz versehen, und eine darüber gestülpte Rinne leitet das frei werdende Chlor ab.

Merklin & Lösekann in Hannover. Verfahren zur Reinigung des bei der Darstellung von Kalisalpeter gebildeten Chlornatriums. (D. P. 70994 vom 1. Januar 1893, Kl. 75.) Das durch Umsetzung vom Chlorkalium und Natronsalpeter gebildete Chlornatrium wird statt durch Decken mit Wasser, wie bisher, mittels gespannten Wasserdampfes von der anhängenden Salpeterlösung gereinigt, indem man den Dampf durch das in einem geschlossenen Gefäss auf einem Siebe befindliche Chlornatrium strömen lässt.

E. de Cuyper in Mons. Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Leuchtgas und Ammoniakwässern der Kohlendestillation und -Verbrennung mittels Torf. (D. P. 70791 vom 29. Juli 1892, Kl. 75.) Das Verfahren besteht in der Absorption des Ammoniaks durch Torf, welcher zugleich auch alle anderen schädlichen Gase (z. B. Schwefelwasserstoff) zurückhält. Zur Gewinnung des reinen Ammoniaks wird alsdann die erhaltene Masse einer schwachen Hitze von 30 bis 40, höchstens 80° C. ausgesetzt, wodurch der Torf von Ammoniak völlig befreit wird und die das Ammoniak verunreinigenden Salze und empyreumatischen Producte im Torf zurückbleiben. Letzterer kann alsdann als Dünger Verwendung finden.

Thonerde. J. Heibling in Paris. Verfahren zur Darstellung von Thonerde. (D. P. 70549 vom 3. Februar 1893, Kl. 75.) Eine Mischung von Thon, Ammoniumsulfat und Kaliumsulfat (auf jedes Molekül reiner Thonerde drei Moleküle Ammoniumsulfat und ein Molekül Kaliumsulfat) wird zu hohlen Ziegeln geformt und auf ungefähr 300° erhitzt, wobei Ammoniak entweicht und Kalialaun erhalten wird. Dieser wird ausgelaugt und daraus, nach Entfernung des Eisens durch Hinzufügen von gelbem Blutlaugensalz, die Thonerde durch das oben erhaltene Ammoniak abgeschieden. Die Endlauge, welche die Gesammtmenge des ursprünglich angewendeten Kaliumsulfats und Ammoniumsulfats enthält, wird nach geeigneter Concentration gemischt mit Thon von Neuem in den Process eingeführt.

Kalksalze. Maschinenbauanstalt Golzern, (vorm. als Gottschald & Nötzli) in Golzern (Sachsen). Apparat zur Nutzbarmachung der schwefligen Säure aus den bei der Holzzellstofffabrication gebrauchten Sulfitlaugen, zwecks Herstellung zweifach schwefligsaurer Kalklösung. (D. P. 69892 vom 22. Januar 1893, Kl. 55.) Die Ablauge gelangt aus dem Zellstoffkocher in einen Behälter, wo sie durch Kalkmilch neutralisirt wird, welche aus dem darüber liegenden Kalkmilchbottich in regulirter Menge zufliesst. Die neutralisirte Ablauge gelangt in einen Absatzbehälter, in welchem sich nach Abkühlung der schwefligsaure Kalk als Niederschlag zu Boden setzt. Die über diesem stehende braune Flüssigkeit wird abgelassen. Der niedergeschlagene, schwefligsaure Kalk wird in einen Auflösebottich befördert und dort durch ein Rührwerk in Suspension gehalten. Der aus dem Kocher entweichende und schweflige Säure mitführende Abdampf wird in einer Kühlschlange verdichtet, und das Condensat gelangt durch Vertheilungsrohre in den Auflösebottich, bringt den durch stetes Umrühren schwebend erhaltenen schwefligsauren Kalk zur Lösung und bildet auf diese Weise eine wieder brauchbare Bisulfit-Kocherlauge.

C. Braconier in Lüttich. Verfahren zur Reinigung von kohlensaurem Kalk. (D. P. 70511 vom 31. Mai 1892, Kl. 12.) Das betreffende Rohmaterial wird mit einer Lösung eines Ammoniaksalzes (z. B. von Chlorammonium) unter Druck erwärmt, wodurch sich lösliches Kalksalz bildet und Ammoniumcarbonat entweicht, das nach seiner Verdichtung zum Ausfällen des Kalkes als Carbonat aus der erhaltenen Kalksalz-(Chlorcalcium-)lösung benutzt wird.

Glas und Thonwaaren. G. Fiege in Stralau. Glasschmelzwanne mit Lufterhitzungskanälen auf dem Wannenboden. (D. P. 69687 vom 9. November 1892, Kl. 32.) Die Lufterhitzungskanäle werden durch auf dem Boden der Wanne angeordnete, oben offene Chamotte-Kästen gebildet. Die Verbrennungsluft tritt in die Kanäle ein und verlässt sie, durch die in den Kästen und über den Deckplatten derselben stehende flüssige Glasmasse erhitzt, um in einen Regenerator einzutreten und dort mit den heissen Generatorgasen zusammenzutreffen. Die brennenden Gase durchstreichen sodann den Wannenraum und verlassen sodann den Ofen. Sollte bei zu heissem Gange des Ofens das geschmolzene Glas zu dünnflüssig werden, so lässt man kalte Luft unter den hinteren Theil des Wannenbodens zur Abkühlung eintreten.

H. Lepersonne in Val. St. Lambert (Belgien). Verfahren und Apparat zum Schmelzen von Glas u. dergl. (D. P. 70233 vom 11. Januar 1893, Kl. 32.) Der Schmelz- und Frischprocess beim Glas und anderen feuerflüssigen Substanzen wird dadurch verbessert und verkürzt, dass während des Schmelzens und Frischens im Innern des geschlossenen Schmelzgefässes mittels der Dampfstrahlpumpe eine Druckverminderung erzeugt wird. Hierdurch wird eine vollkommenere und schnellere Entfernung der Gase aus der geschmolzenen Masse ermöglicht.

P. Sievert in Döhlen bei Dresden. Verfahren zur Herstellung von Glasstangen. (D. P. 70228 vom 1. November 1892, Kl. 32.) Um Glasstangen von beliebiger Länge und Form (rund, eckig, oval u. s. w.) herzustellen, wird flüssige Glasmasse auf einen Walztisch, der mit parallelen Längsrinnen ausgestattet ist, gegossen und über die noch plastische Glasmasse eine gerillte Walze gerollt derart, dass die scharfen Rinnenränder des Tisches und der Walze genau aufeinander treffen. Die scharfen Rinnenränder trennen bis auf eine sehr dünne Glasschicht die einzelnen Glasstangen von einander, die nach dem Auswalzen in einem Kühlofen gekühlt und dann von einander abgetrennt werden.

C. Fischer in Stuttgart. Verfahren zur Herstellung zusammengesetzter Glasglocken. (D. P. 70231 vom 29. November 1892, Kl. 32.) Der Glockenboden aus hellem Glase wird narbenfrei

in einer geschlossenen Eisenform gepresst und sodann mit dem vorgeblasenen farbigen Glockenobertheil zusammengeschmolzen. Hierauf wird die Glocke nochmals aufgewärmt und in einer beliebigen Form fertig geblasen.

R. S. Pease in Minneapolis (Hennepin, Minnesota, V. St. A). Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Hohlglas. (D. P. 70761 vom 24. November 1891, Kl. 32). Das Verfahren zur Herstellung von Hohlgläsern besteht darin, dass ein Fangstück mit seiner abwärts ragenden Kante in geschmolzene Glasmasse getaucht und nachdem sich die Kante mit der Glasmasse verbunden hat, mit der sich ansetzenden Glasschicht hochgezogen wird, während man gleichzeitig in das Innere des so gebildeten Körpers Luft einpresst, sodass sich derselbe in noch weichem Zustande aufbläht, bis er den erforderlichen Durchmesser erreicht hat.

L. Stettenheimer in Zeitz. Verfahren zur Herstellung von plastischen Gegenständen und dergl. aus einem Abfallproduct der Essigsäurefabrication. (D. P. 70657 vom 10. März 1892, Kl. 80). Das bei der Darstellung der Essigsäure nach dem Schwefelsäure-Verfahren gewonnene und aus einer Kalksalzmasse bestehende Abfallproduct lässt sich durch Mahlen oder sonstiges Zerkleinern in eine Masse von bedeutender Plasticität verwandeln. Durch Zusatz von Alaun, Kupfersulfat oder ähnlichen Verbindungen kann die Erhärtung des Materials vermehrt und beschleunigt werden. Die Masse eignet sich zur Imitation von Bronze- und Eisengegenständen, von dunklem Marmor, von Terracottagegenständen und dergl.

J. Schrödl in München. Verfahren zur Herstellung künstlicher Steine, Platten oder dergl. (D. P. 70796 vom 28. October 1892, Kl. 80.) Pulverisirte gebrannte Magnesia wird mit einer Lösung von Chlormagnesium, Aetzbaryt, Bleizucker, Aetznatron oder einer Mischung von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Magnesialösung, unter Zusatz von Fasergyps zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit und Hitze, und mit Dextrin zu einem Brei angerührt und in Glasformen geknetet. Zur Verhinderung des Rissigwerdens werden die Abgüsse unter mit Kochsalzlösung befeuchteten Tüchern langsam getrocknet und eventuell mittels einer Mischung von Asphalt und Theer oder Pech und Magnesialyt (bestehend aus Kieselsäure, Magnesia und Eisenthon) mit einer Beton- oder dergl. Unterlage verbunden.

R. Norwood in Demnark Hill, County of Surrey (England). Masse zum Anstrich bezw. zur Bekleidung von Oberflächen oder zur Formerei und Aehnlichem. (D. P. 70784 vom 9. Januar 1892, Kl. 80.) Thierleim und ein geeignetes, indifferentes Grundmaterial, als Gyps, Schlämmkreide, oder deren Ersatz, werden

zusammengemischt und die Mischung erhitzt. Hierdurch wird der Leim zerreiblich und man erhält bei genügend inniger Durchmischung des Leimes mit dem Gyps eine Masse, welche schon durch Anrühren mit kaltem Wasser gebrauchsfähig gemacht werden kann. Es ist vortheilhaft, eine geringe Menge von Zinksulfat oder gleichwirkender Substanz dem Leim und Gyps bezw. dessen Ersatz zuzumischen.

Gespinnstfasern. A. Goudrexon in Verviers (Belgien). Vorrichtung zum Trocknen oder Carbonisiren von Textilstoffen. (D. P. 70271 vom 25. Januar 1893, Kl. 29.) Die Stoffe werden auf mehreren übereinander angeordneten Zuführern ohne Ende aus Drahtgewebe oder durchlochtem Metall in einer Kammer der heissen Luft entgegengeführt. Zwischen dem oberen und unteren Theil jedes endlosen Zuführungsbandes ist eine horizontale eiserne Decke und ausserdem sind abwechselnd über und unter dem oberen, die zu behandelnden Stoffe tragenden Theil des Zuführungsbandes bewegliche Wände oder Klappen und feste Querwände angeordnet, so dass die heisse Luft einmal von oben, darauf von unten und so fort, je nach der Zahl der genannten Querverschlüsse, durch die Stoffe und das Zuführungsband treten muss. Das Trocknen oder Carbonisiren geschieht continuirlich, aber die Zuführer werden intermittirend vorwärts bewegt, indem bei jeder Vorwärtsbewegung die verstellbaren Klappen durch eine gemeinsame Hebelvorrichtung gehoben werden, um so dem Material den Durchgang zu gestatten. Die in einer Heizvorrichtung zu erhitzende Luft wird vorher dem erhitzten Stoff, behufs Abkühlung desselben, entgegengeführt, wobei gleichzeitig eine Vorwärmung der Luft stattfindet.

Drucken und Färben. Fr. Schreurs in Brüssel. Verfahren und Vorrichtung zum Bedrucken und Färben von Stoffen. (D. P. 70428 vom 22. Juni 1892, Kl. 8.) Das Verfahren besteht darin, dass eine Schablone, welche das Muster als Durchbrechungen enthält, auf den zu bedruckenden Stoff aufgelegt und darauf mit einem mit Farbstoff getränkten Tuch aus Filz oder ähnlichem aufsaugungsfähigen Material bedeckt wird, welches alsdann mittels einer geeigneten Vorrichtung durch kurzen Schlag oder Stoss aufgepresst wird, wobei die in dem getränkten Tuch enthaltene Farbflüssigkeit durch die Schablone hindurch auf den zu bedruckenden Stoff übertragen wird. Die zur Ausführung des Verfahrens dienende Vorrichtung besteht aus einem Tisch oder einer Trommel, welche mit einem filzartigen oder schwammigen, mit der aufzutragenden Farbflüssigkeit getränkten Gewebe überzogen ist, auf welchem die Schablone liegt, während der zu bedruckende Stoff durch Platten, Walzen oder Messer stossweise auf die Schablone gedrückt wird, so dass die durch die Oeffnungen derselben aus der Unterlage durchdringende Farbflüssigkeit

entsprechend dem Muster der Schablone auf den zu bedruckenden Stoff übetragen wird.

Brenn- und Leuchtstoffe. B. Müller in Chemnitz. Verfahren zur Herstellung compacter Steinkohlen aus Steinkohlen-Staub-Schlamm oder kleinen Steinkohlen. (D. P. 70481 vom 12. April 1892, Kl. 10.) Das zu brikettirende Steinkohlenklein wird mit 5—12 pCt. Wasser angefeuchtet, alsdann auf 40—70° erwärmt und hierbei einem Drucke von 800 und mehr Atmosphären ausgesetzt. Dadurch sollen die Kohlenwasserstoffe an die Oberfläche der Kohlen treten und ein Aneinanderkleben der einzelnen Theile bewirken.

Standard Coal and Fuel Co. in Boston (Mass., V. St. A.). Verfahren zur Förderung der Verbrennung. (D. P. 70820 vom 14. Juni 1891; II. Zusatz zum Patente 61034 [1]) vom 1. November 1890, Kl. 10.) Die im Hauptpatent angegebene, aus Salpeter und Kochsalz bestehende Mischung, welche die Verbrennung von Brennstoffen befördern soll, wird ersetzt durch ein Gemisch, welches besteht aus: Salpeter 25 Gwth., Kochsalz 50 Gwth., Glaubersalz 15 Gwth., Soda 5 Gwth., Salmiak 5 Gwth.

G. König in Stuttgart. Herstellung von Briketts aus Posidonienschiefer. (D. P. 70831 vom 1. Januar 1893, Kl. 10.) Gemahlener Posidonienschiefer (Oelschiefer) wird, um ihm die übelriechenden Gase zu entziehen, in geeigneten Kesseln einer Temperatur von 150—160° ausgesetzt. Nach erfolgter Abkühlung wird Kalisalpeter, Steinkohlentheer oder -Pech und etwas Dextrin hinzugesetzt, worauf die durchgearbeitete plastische Masse in geeigneten Maschinen geformt wird.

Nahrungsmittel. W. Ruess in Braunschweig. Wiederherstellung der grünen Farbe von Vegetabilien und Conserven durch Reductionsmittel. (D. P. 70698 vom 17. März 1892, Kl. 53.) Die Wiederherstellung der grünen Farbe von Vegetabilien und Conserven geschieht durch Reductionsmittel. Folgende Stoffe können hierzu Verwendung finden. Die löslichen Salze der Schwefligsäure und der Unterschwefligsäure, Schwefelalkalien, auch Schwefelammonium, lösliche Schwefelcalciumverbindungen, Ferrocyankalium und andere lösliche, ungiftige Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure, die Oxydulsalze der Metalle der Eisengruppe und deren Doppelsalze, soweit dieselben unschädlich sind. Bei Verwendung von Nickeloxydulsulfat, ($NiSO_4 + 7\,aq.$), welches sich hierzu am besten eignet, werden 0.250 g des krystallisirten Salzes in wenig Wasser gelöst, mit 10 ccm einer 2proc. Ammoniaklösung versetzt und diese Mischung zu

[1]) Diese Berichte 25, 3, 396 u. 610.

so viel luftfreiem Wasser gegeben, dass 1 kg Naturerbsen gerade davon bedeckt sind. Nach Zugabe der Erbsen wird aufgekocht, 5 bis 10 Minuten stehen gelassen, die Flüssigkeit entfernt, und dann werden die Erbsen nach dem Abwaschen und Ueberdecken mit ausgekochtem, heissem Wasser in luftdicht geschlossenen Gefässen sterilisirt.

W. Reuss in Braunschweig. Verfahren zur Wiederherstellung oder Erzeugung der Grünfärbung von Vegetabilien etc. durch blaue Farbstoffe. (D. P. 70699 vom 17. März 1892, Kl. 53.) Lässt man blaue Farbstoffe in geeigneter Weise von den Vegetabilien fixiren, so entsteht zunächst eine unnatürliche blaugrüne Färbung; erhitzt man dieselben dann bei oder über 100° C, so wird das vorhandene Grün der Vegetabilien in Gelb verwandelt und so die richtige Tönung des gewünschten Grüns hervorgebracht. Am geeignetsten haben sich hierzu die künstlichen blauen Theerfarbstoffe, insbesondere das Methylenblau, erwiesen. Das Verfahren wird zweckmässig folgendermaassen ausgeführt: 1 kg Erbsen wird mit Wasser überdeckt, 10 ccm einer 2 proc. Ammoniaklösung und 2 ccm einer 3 proc. Methylenblaulösung zugegeben, gut durchgemischt, das Gemisch eine Minute lang in wellendem Kochen erhalten, 4 Minuten stehen gelassen, die Erbsen, nach Entfernung der Flüssigkeit, mit frischem, heissem Wasser bedeckt und nochmals zum Aufwellen erhitzt. Alsdann werden die Erbsen von der Waschflüssigkeit getrennt und in luftdicht verschlossenen Gefässen durch Kochen sterilisirt.

Calberla, Fitz und Consorten in Berlin. Vorrichtung zum Sterilisiren von Flüssigkeiten. (D. P. 70559 vom 3. Februar 1891, Kl. 53.) Die Vorrichtung besteht aus einer dicht gewundenen, in einem geschlossenen Cylinder in der Mitte eingehängten Dampfschlange. In dem innerhalb der Schlangenwindungen entstandenen Raum rotirt ein Flügelrad und treibt die den Cylinder erfüllende, zu sterilisirende Flüssigkeit im Kreislauf um die Schlange und durch deren Innenraum hindurch. Ein unter dem Flügelrad angebrachter Leitconus vertheilt die unten aus dem Schlangeninnenraum austretende Flüssigkeit gleichmässig nach allen Seiten.

Calberla, Fitz und Consorten in Berlin. Verfahren zur Beseitigung des Kochgeschmackes sterilisirter Milch oder anderer Flüssigkeiten. (D. P. 70560 vom 3. Februar 1891, Kl. 53.) In einem cylindrischen Behälter, welcher im Wesentlichen dieselbe Einrichtung hat wie das im Patent 70559 (vgl. vorstehend) beschriebene Sterilisirgefäss, sind, über die ganze Höhe der Flüssigkeit vertheilt, brausenartig durchlochte Luftzuführungsrohre angebracht, durch welche abgekühlte Sterilluft in die vorher sterilisirte

Milch eingeblasen und aufs Innigste mit der Milch vermischt wird, zum Zwecke der Beseitigung ihres Kochgeschmacks.

Gährungsgewerbe. G. Francke und O. E. Nycander in Berlin. Verfahren zur Bereitung von Presshefengut aus Melassen u. dergl. (D. P. 70302 vom 10. December 1892; Zusatz zum Patente 67998 [1]) vom 18. Juni 1892, Kl. 6.) Das durch Patent 67998 geschützte Verfahren zur Bereitung von Presshefengut aus Melassen, Syrupen und ähnlichen, dunkelgefärbten, nicht mittels Diastase oder Malzes erzeugten Zuckersäften durch Einwirkung von Milchsäure, bei etwa 50 bis 55° C., ist dahin abgeändert, dass die Milchsäure zum Theil in Form von gewöhnlicher Brennereischlempe, entweder vor oder nach dem Zusatz der Proteïnstoffe, zugesetzt wird.

Berlin, den 27. November 1893.

Apparate. A. Swoboda in Brünn. Neuerung an Sackfiltern. (D. P. 70244 vom 4. December 1892; Zusatz zum Patente 57056 [2]) vom 10. October 1890, Kl. 89.) Die im Hauptpatent geschützten Abdichtungen für die Einlagen von Sackfiltern werden jetzt durch einen Winkeleisenkranz ersetzt, welcher um die Enden des Filterrahmens gelegt wird und den Rand des Filtersackes vermittelst Querschienen auf die geschlitzte Stirnwand anpresst.

H. H. Frei in Hirzel (Schweiz). Kohlenelektrode für feuerflüssige Elektrolyse. (D. P. 70371 vom 13. September 1892, Kl. 40.) Um bei der feuerflüssigen Elektrolyse möglich wenig Spannungs- und Energieverluste zu haben, erhält die Kohlenelektrode, die in den feuerflüssigen Elektrolyten taucht, den elektrischen Strom erst unmittelbar über der Oberfläche des Elektrolyten zugeführt. Ein Abschmelzen der metallenen Zuleitung wird dadurch vermieden, dass dieselbe sehr schwer gehalten und eventuell durch Wasser gekühlt wird.

Bergbau. Sachse in Berlin. Verfahren zum Abteufen von Schächten in schwimmendem Gebirge. (D. P. 70532 vom 17. November 1892, Kl. 5). Bei Ausführung dieses Verfahrens werden Bohrlöcher vorgetrieben, durch welche Pressluft in das schwimmende Gebirge hineingeleitet wird. Letzteres wird hierdurch entwässert, so dass das weitere Abteufen im trockenen Gebirge erfolgen kann.

Metalle. Actiengesellschaft G. Egestorff's Salzwerke in Linden bei Hannover. Vorrichtung zur Condensation von Säuren aus Rauch- oder Röstgasen. (D. P. 70396 vom 16. Sep-

---

[1]) Diese Berichte 26, 3, 522. [2]) Diese Berichte 25, 3 50.

tember 1892, Kl. 40.) Um aus Rauch- oder Röstgasen die in ihnen enthaltenen sauren Gase zu beseitigen, ist ein Theil des Gasabzuges zu hinter einander liegenden Kammern ausgebaut, deren geneigte Böden in Sammelbottiche mit vertieft liegender Sohle auslaufen, um die dem zu reinigenden Gasstrome durch Dampfzerstäuber entgegengeführte Absorptionsflüssigkeit (kaustische oder kohlensaure Alkalien bezw. alkalische Erden) aufzufangen. Aus diesen wird die Lauge in oberhalb der Kammern stehende Bottiche gehoben und von hier aus mittels Zerstäuber wiederholt in den Gasstrom hineingeblasen.

W. H. Greene und W. H. Wahl in Philadelphia. Darstellung von Mangan und Manganlegirungen. (D. P. 70773 vom 3. Januar 1893, Kl. 40.) Um kohlenstofffreies Mangan oder Manganlegirungen zu erhalten, wird das gemahlene Manganrohmaterial zunächst durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure vom Eisen befreit. Das gewaschene und getrocknete Erz wird hierauf durch Erhitzung, eventuell unter gleichzeitiger Einwirkung reducirender Gase auf eine niedrigere Oxydationsstufe gebracht und hierauf in einem Behälter, der weder Silicium noch Kohlenstoff enthält, mit einer entsprechend grossen Menge von Aluminium oder Magnesium erhitzt, wobei letztere den gesammten Sauerstoffgehalt des Mangans aufnehmen, so dass metallisches Mangan resultirt.

Wolf, Netter & Jacobi in Berlin. Verfahren zum Verzinnen gusseiserner Gegenstände. (D. P. 70731 vom 21. October 1892, Kl. 48) Um gusseiserne Gegenstände zu verzinnen, ohne dieselben vorher zu entkohlen, wird zunächst auf galvanischem Wege ein Metallüberzug, bestehend aus Eisen und Nickel oder Eisen und Kobalt, auf dieselben niedergeschlagen, worauf nunmehr die Verzinnung in bekannter Weise erfolgt.

E. H. L. Stürzel in Hamburg-Barmbeck. Verfahren zum Verzinken unter einer Decke von Aluminium. (D. P. 70726 vom 28. August 1892, Kl. 48). Das Zinkbad wird mit einer Schicht flüssigen Aluminiums bedeckt, welches die Oxydation des Zinks verhindert, die Aschen- und Hartzinkbildung beträchtlich vermindert und ein besseres Abfliessen des Zinks von dem zu verzinkenden Gegenstand bewirkt.

J. Cavalli in London. Verfahren zur Herstellung mehrfarbiger Schrift oder Zeichnung in Email. (D. P. 70651 vom 8. April 1891, Kl. 48.) Um emaillirte Eisenplatten mit einer mehrfarbigen Schrift oder Zeichnung zu versehen, wird für jede Farbe eine besondere Originalzeichnung auf lithographischem Stein hergestellt, alsdann diese Zeichnung mit Hülfe eines klebrigen Stoffes auf eine gummirte Platte und von dieser auf die emaillirte Eisenplatte aufgetragen. Diese Uebertragung wird sodann mit einer mineralischen

Farbe bestreut und letztere unter Anwendung von Glühhitze eingebrannt, worauf in gleicher Weise nach einander die übrigen Farben jede für sich aufgetragen und eingebrannt werden.

W. Chlumecky in Wien. Herstellung dessinirter Emailflächen mittels Schablone. (D. P. 70722 vom 31. Juli 1892, Kl. 48.) Das zu dessinirende Metallstück wird zunächst mit einer Grundschicht von Email irgend einer bestimmten Farbe versehen, letztere eingebrannt und sodann eine zweite, gleich- oder anderefarbige Emailschicht aufgetragen, über welche man eine, das gewünschte Dessin enthaltende Schablone legt. Die Entfernung der aufgetragenen zweiten Emailschicht aus den offenen Stellen der Schablone geschieht nicht wie bisher durch Auskratzen oder mittels rotirender Bürsten, sondern durch Schlagen oder Klopfen jener Stelle mit einer Bürste oder eines Pinsels in senkrechter Richtung, wobei mittels eines Gebläses das losgelöste Emailpulver weggeblasen wird.

Ammoniak. C. Raspe in Berlin. Verfahren zur Reindarstellung von kohlensaurem Ammoniak. (D. P. 70977 vom 24. August 1892, Kl. 75). Die Ammoniumcarbonat enthaltenden Wasser, so namentlich die wässrigen Destillationsproducte der fossilen Bitumen bezw. Brennmaterialien, der Knochen oder dergleichen, werden durch Behandeln mit Zinkcarbonat entschwefelt, hierauf durch Ausschütteln mit fettem Oel vom grössten Theil der empyreumatischen Substanzen befreit und schliesslich der Destillation unterworfen, wobei die Ammoniumcarbonatdämpfe zur Entfernung des Empyreumarestes durch passend erhitzte Kohle geleitet werden. Die gereinigten Dämpfe werden zweckmässig unter Dephlegmation zur Condensation gebracht, welche Dephlegmation man durch Anwendung von Trockenmitteln, z. B. von trocknen kohlensauren Salzen (Pottasche oder Soda) unterstützen bezw. ersetzen kann.

Nahrungsmittel. G. Weddell in New-Castle on Tyne. Verfahren zur Herstellung eines dem Kochsalz hinzuzufügenden mineralischen Nährsalzes. (D. P. 70844 vom 9. December 1892, Kl. 53) Kleie bezw. Schalen von Cerealien, Knochen und anderen Thierkörpertheilen werden verascht, die Asche unter Zusatz von Phosphorsäure gelöst und die filtrirte Lösung durch eine kohlensauren Kalk und andere, als Nährsalze geeignete Salze enthaltende Mischung neutralisirt, zur Trockne verdampft, pulverisirt und dem Kochsalz in einem geeigneten Verhältniss beigemengt.

Gährungsgewerbe. H. Stockheim u. P. Bender in Mannheim. Rühr- und Mischvorrichtung, insbesondere für Hopfenextractionsapparate. (D. P. 71003 vom 4. Februar 1893, Kl. 6). Senkrecht aufeinander stehende, durchbrochene Scheiben sind derart mit einer rotirenden Welle verbunden, dass letztere mit der

Ebene der einen Scheibe oder Scheibengruppe zusammenfällt oder derselben parallel ist, von der anderen Scheibe oder Scheibengruppe hingegen in einem Winkel von etwa 45° geschnitten wird. Hierdurch werden die einzelnen Körner oder Pflanzentheile fortwährend verschoben und kommen mit immer neuen Flüssigkeitstheilen in Berührung.

J. P. Schmidt in Berlin. Hefeabwässerungs- und Aufbewahrungsapparat. (D. P. 71023 vom 24. December 1892, Kl. 6). Der Apparat stellt ein cylindrisches, allseitig geschlossenes, mit gewölbtem Boden versehenes, um eine horizontale Achse drehbares Gefäss dar. An der oberen Seite des cylindrischen Theiles desselben ist ein Hahn zum Einlassen der Hefe bezw. zum Entfernen des klaren Hefewassers und an der entgegengesetzten, unteren Seite ein mit einer Drosselklappe versehener Auslassstutzen angebracht. Zum Zweck des Abkühlens der Hefe wird der Boden des Apparates bezw. der ganze Apparat mit einem Kühlmantel bekleidet.

Brennstoffe. G. Schmidt in Oldenburg i. Gr. Feueranzünder aus Torf. (D. P. 70527 vom 30. October 1892, Kl. 10). Der Feueranzünder besteht aus einem Torfstück, welches an zwei gegenüberliegenden Seiten mit sich kreuzenden, bis zur Mitte reichenden Canälen versehen ist, so dass in der Mitte des Torfstückes eine durchgehende Oeffnung entsteht, durch welche ein lebhafteres Brennen des Zünders erreicht wird.

Organ. Verbindungen, verschiedene. Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin. Verfahren zur Darstellung von *o*-Homosalicylid-(*o*-Kresotid-)Chloroform. (D. P. 70158 vom 7. October 1892; Zusatz zum Patente 69708 [1]) vom 13. April 1892, Kl. 12). Nach dem Verfahren des Hauptpatentes 69708 löst man entweder das rohe Reactionsproduct, welches man nach dem Verfahren des Patentes 68960 [2]) durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid oder -pentachlorid auf *o*-Homosalicylsäure (β-Kresotinsäure) in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels (Toluol oder Xylol) erhält, in Chloroform und lässt dann krystallisiren, oder man kocht das Homosalicylid (*o*-Kresotid) mit einer unzureichenden Menge Chloroform und bringt zur Krystallisation. Das *o*-Homosalicylid ($C_{32}H_{24}O_8 . 2CHCl_3$) giebt schon beim Liegen an der Luft theilweise das Chloroform ab und soll zu therapeutischen Zwecken verwendet werden.

J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Darstellung von *p*-Methoxyphenylhydrazin und *p*-Methoxyhydracetin. (D. P. 70459 vom 12. November 1891; Zusatz zum Patent 68719 [3]) vom 15. Mai 1891, Kl. 12.) An Stelle der *p*-äthoxyphenylhydrazinsulfon-

[1]) Diese Berichte 26, 3, 912. [2]) Diese Berichte 26, 3, 651.
[3]) Diese Berichte 26, 3, 629.

sauren Salze in dem Verfahren des Hauptpatentes 68719 werden die entsprechenden Methoxyverbindungen (aus *p*-Amidoanisol in üblicher Weise gewonnen) aus ihren Lösungen durch Mineralsalze gefällt und darauf mit alkoholischer Salzsäure behandelt. Das *p*-Methoxyphenylhydrazin, $C_6H_4<^{NH.NH_2\ (4)}_{OCH_3\ (1)}$, krystallisirt in farblosen bis gelblichen Prismen vom Schmelzpunkt 65° C. Die daraus in bekannter Weise gewonnene Acetylverbindung, das *p*-Methoxyhydracetin,

$$C_6H_4<^{NH.NHCOCH_3\ (4)}_{OCH_3\ (1)},$$

krystallisirt in farblosen Nadeln oder Blättchen oder dicken Prismen vom Schmelzpunkt 133.5° C.

E. Merck in Darmstadt. Verfahren zur Darstellung eines leicht verdaulichen Eisenpräparates aus Blut. (D. P. 70841 vom 17. October 1891, Kl. 12.) Das nach vorliegender Erfindung hergestellte Eisenpräparat unterscheidet sich von den bisher bekannten nicht nur hinsichtlich seiner wesentlich abweichenden chemischen Zusammensetzung, sondern auch bezüglich seiner leichteren Resorbirbarkeit. Diese Erscheinung schreibt Erfinder dem Umstande zu, dass das Präparat durch Reduction hergestellt wird, sodass es von dem Darm mit seinem reducirenden Inhalt in vorbereitetem Zustande empfangen und somit leichter aufgenommen wird. Zur Herstellung des Präparates versetzt man hiernach defibrinirtes Blut mit Pyrogallussäure, Zink oder Eisen. Im ersten Falle ist der entstehende Niederschlag einfach auszuwaschen, hat man dagegen Zink oder Eisen benutzt, so ist der Niederschlag in kohlensaurem Ammoniak aufzulösen und in gereinigtem Zustande durch verdünnte Salzsäure wieder auszufällen.

Farbstoffe. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung des *α*-Nitroanthra- und -flavopurpurins. (D. P. 70515 vom 19. Juli 1892; Zusatz zum Patent 66811 [1]) vom 5. März 1892, Kl. 22.) Die *α*-Nitroverbindungen des Anthra- und Flavopurpurins lassen sich nach dem Verfahren des Hauptpatentes aus den Benzoylverbindungen der genannten Oxyanthrachinone durch Nitriren mit Salpeterschwefelsäure bei einer Temperatur von 30 — 35° darstellen. Die zunächst entstehenden benzoylirten Nitroverbindungen werden sowohl durch concentrirte Schwefelsäure bei 100° wie durch Kochen mit verdünnter Natronlauge verseift. In Eisessig und Alkohol können die Producte in kleinen Krystallen erhalten werden. Das *α*-Nitroflavopurpurin färbt gelber, das *α*-Nitroalizarin röther als das *α*-Nitroanthrapurpurin. Die

[1]) Diese Berichte 26, 3, 346.

Kalk-, Thonerde- und Chromlacke sind saure Salze und zeigen rothe, roth-orange und bräunlichrothe Nüancen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von *m*-Cyantetramethyldiamidotriphenylcarbinol. (D. P. 70537 vom 7. December 1892, Kl. 22.) Das Condensationsproduct aus *m*-Cyanbenzaldehyd und Dimethylanilin liefert bei der Oxydation einen werthvollen grünen Farbstoff der Triphenylmethanreihe. Der Farbstoff löst sich leicht in heissem Wasser mit grüner Farbe und zieht auf die Faser mit derselben Nüance auf, wie die aus gechlorten Benzaldehyden gewonnenen analogen Triphenylmethanfarbstoffe. Der *m*-Cyanbenzaldehyd wird entweder nach dem Verfahren von Reinglass (diese Berichte 24, 2422) oder aus *m*-Amidobenzaldehyd vermittelst Kupfercyanür dargestellt. Zur Condensation dient Chlorzink.

J. R. Geigy & Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung violetschwarzer Disazofarbstoffe aus der in dem Patent 65236 beschriebenen *αp*-Amidophenoldisulfosäure. (D. P. 70612 vom 17. October 1891, Kl. 22.) Durch Combination der *p*-Amidophenoldisulfosäure des Patents 65236[1]) mit *α*-Naphtylamin, Wiederdiazotiren der entstandenen Amidoazoverbindung und Vereinigung mit *β*-Naphtol, *β*-Naphtol-*β*-sulfosäure oder mit *β*-Naphtylamin erhält man Farbstoffe, welche Wolle aus saurem Bade violetschwarz färben.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung alkaliechter Azofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin. (D. P. 70659 vom 25. Mai 1892, Kl. 22.) Werthvolle Azofarbstoffe erhält man, wenn man die aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin mit Diazoverbindungen entstehenden Farbstoffe sulfurirt. Die als Ausgangsproducte hier in Betracht kommenden Azofarbstoffe werden in der üblichen Weise dargestellt; die Sulfirung geschieht unter Verwendung von monohydratischer Schwefelsäure. Als besonders wichtig haben sich die aus den Diazoverbindungen der *m*- und *p*-Amidobenzolsulfosäure gewonnenen Producte erwiesen, von denen ersteres mehr gelblich-fuchsinrothe, letzteres mehr bläulich-fuchsinrothe Nüancen auf gewöhnlicher Wolle erzeugt. Chromgebeizte Wolle wird von den drei Farbstoffen violetschwarz angefärbt. Diese neuen Farbstoffe, welche hinsichtlich ihrer Nüancen nur geringe Unterschiede zeigen, sind durch ihr Egalisirungsvermögen und besonders durch ihre Alkaliechtheit den Producten der Patente 54116[2]), 57021[3]) 64017[4]) noch überlegen.

---

[1]) Diese Berichte 26, 3, 118.
[2]) Diese Berichte 24, 3, 286.
[3]) Diese Berichte 24, 3, 685.
[4]) Diese Berichte 25, 3, 884.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung der α-Chinolinverbindungen des Anthra- und Flavopurpurins. (D. P. 70665 vom 19. Juli 1892; Zusatz zum Patent 67470 [1]) vom 6. März 1892, Kl. 22.) In derselben Weise, wie α-Nitro- bezw. α-Amidoalizarin, lassen sich auch die α-Nitro- bezw. α-Amidoverbindungen des Anthra- sowie Flavopurpurins nach den Angaben des Hauptpatents in werthvolle grünfärbende α-Chinolinverbindungen überführen. Das Anthrapurpurin-α-chinolin besitzt eine bläulich-schwarze Farbe und ist in Wasser fast unlöslich. Das Ammoniaksalz ist dunkel-grünblau und, wie das bläulich-grüne Natronsalz auch, in heissem Wasser sehr schwer löslich. Das Flavopurpurin-α-chinolin ist grünlich-schwarz, es bildet, in Wasser aufgeschlämmt, mit wenig überschüssiger Natronlauge ein, auch beim Kochen grauviolet bleibendes, fast unlösliches Salz. Ein grösserer Ueberschuss an Lauge erzeugt ein blaues und eine weitere Menge ein grünblaues Salz. Ammoniak giebt eine dunkel bläulichrothe Verbindung. Starke Lösungen von Mineralsäuren erzeugen rothe, durch Wasser zerlegbare Salze. Die in Wasser leicht löslichen Bisulfitverbindungen des Flavo- und des Anthrapurpurin-α-chinolins werden als Pasten oder Pulver zum Färben und Drucken verwendet und erzeugen grüne Nüancen, welche klarer sind, wie die mit dem Alizarinchinolin erzeugten.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung basischer, säureechter Azofarbstoffe aus Diazobenzyldialkylaminen. (D. P. 70678 vom 18. November 1892, Kl. 22.) Durch Combination der Diazoverbindung des Dialkyl-*p*-amidobenzylamins mit Phenolen, Aminen und deren Substitutionsproducten entstehen basische Farbstoffe, deren Salze in Wasser leicht löslich sind, ohne die Säureempfindlichkeit der analogen Körper, z. B. des Methylorange, zu besitzen. Man erhält das Dialkylamidobenzylamin entweder durch Reduction des aus Nitrobenzylchlorid und Dimethylamin dargestellten Nitroproducts oder durch Nitrirung des Condensationsproducts aus Benzylchlorid und Dimethylamin. Die Nüancen der mit Naphtol, Phenylendiamin, Dioxynaphtalin und Naphtylaminen hergestellten Farbstoffe sind gelb bis dunkelbraun und eignen sich besonders für tannirte Baumwolle.

M. Lehmann in Wittenberge. Verfahren zur Gewinnung eines braunen Farbstoffes aus der Schale der Queensland-Bohne. (D. P. 70682 vom 4. December 1892, Kl. 22.) Durch Behandlung der Schale der Queensland-Bohne mit Natronlauge von 25° B. lässt sich der darin enthaltene braune Farbstoff auslaugen. Aus der erhaltenen braunen bis braunvioletten Lösung lässt sich

[1]) Diese Berichte 26, 3, 464.

durch Säure ein brauner, flockiger Niederschlag ausscheiden; derselbe ist in Wasser unlöslich; die löslichen Alkalisalze lassen sich durch Kochsalz abscheiden. Der Farbstoff findet in der Garn- und Zeugfärberei Verwendung.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung einer α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-sulfosäure. (D. P. 70780 vom 17. April 1891; Zusatz zum Patente 67062 [1]) vom 16. December 1890, Kl. 22.) Nach der im Hauptpatent beschriebenen Reaction lässt sich auch in der α_1-α_4-Diamidonaphtalin-β-sulfosäure durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren eine Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzen. Man erhält auf diese Weise die α_1-α_4-Amidonaphtol-β-monosulfosäure; diese ist selbst in heissem Wasser nur schwer löslich; salpetrige Säure liefert die in Wasser unlösliche gelbe Diazoverbindung, welche in Alkali sich mit violetter Farbe löst. Die Amidonaphtolsulfosäure reagirt sehr leicht mit Diazoverbindungen und liefert dabei werthvolle Farbstoffe.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Nitrooxyanthrachinonfarbstoffen. (D. P. 70782 vom 27. October 1891, Kl. 22.) Die in den Patenten 60855 [2]) und 64418 [3]), deren Zusätzen, sowie im Patent 66153 [4]) beschriebenen Polyoxyanthrachinone können durch Einwirkung von starker Salpetersäure bequem in neue, wasserlösliche Farbstoffe übergeführt werden. Die Einwirkung der Salpetersäure auf die Polyoxyanthrachinone vermag man in verschiedener Art und Weise vorzunehmen. Man kann entweder auf die in einem indifferenten Verdünnungs- bezw. Lösungsmittel suspendirten Oxyanthrachinone flüssige, am besten möglichst starke Salpetersäure einwirken lassen, oder man kann die trockenen Substanzen den Dämpfen von Salpetersäure aussetzen. Das Verfahren wurde bislang mit Erfolg auf das Alizarinbordeaux des Patentes 60855, das Alizarinpentacyanin des Patentes 66153, das Alizarinhexacyanin des Patentes 66153, sowie das Hexaoxyanthrachinon des Patentes 64418 angewendet. Die erhaltenen Farbstoffe eignen sich wegen ihrer ausserordentlich leichten Löslichkeit besonders auch für Druckzwecke. Sie erzeugen auf Thonerdebeizen röthliche bis blaugraue Nuancen, auf Chrombeizen grünlichschwarze Töne.

K. Oehler in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung der Amidophenolsulfosäure IV. (D. P. 70788 vom 9. Juli 1892, Kl. 22.) Behandelt man die durch Verschmelzen von sulfurirter Metanilsäure mit Alkali erhältliche Amidophenolsulfosäure (III) mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbad, so geht sie zum

[1]) Diese Berichte 26, 3, 460. [2]) Diese Berichte 25, 3, 304.
[3]) Diese Berichte 25, 3, 886. [4]) Diese Berichte 26, 3, 260.

grössten Theil in eine neue Isomere, die Amidophenolsulfosäure IV, über. Das gleiche Product erhält man beim Sulfuriren des *m*-Amidophenols mittels concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbad. Die Säure soll zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von gelben bis rothbraunen Wollfarbstoffen aus Anthrachryson. (D. P. 70803 vom 20. December 1892, Kl. 22.) Das Anthrachryson wird bei der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in eine Disulfosäure übergeführt, welche als wasserlöslicher Farbstoff von technischer Bedeutung ist. Man erhält die Disulfosäure durch Erwärmen von Anthrachryson mit der drei- bis vierfachen Menge 20procentiger rauchender Schwefelsäure auf 100°; das saure Natronsalz krystallisirt in goldgelben, grünschillernden Blättchen. Die Anthrachrysondisulfosäure färbt ungebeizte Wolle in rein gelben Tönen, chromgebeizte Wolle in rothbraunen und thonerdegebeizte Wolle in orangen Tönen an. Die Nuance dieser Ausfärbungen zeichnet sich durch hervorragende Lebhaftigkeit und Reinheit der Uebersicht aus. Die Ausfärbungen sind seifenecht. Das Egalisirungsvermögen des Farbstoffes ist ausgezeichnet.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von braunen Säurefarbstoffen aus Anthrachrysondisulfosäure. (D. P. 70806 vom 28. December 1892, Kl. 22, siehe vorstehend). Die Anthrachrysondisulfosäure des Patentes 70803 liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei einer Temperatur von 80—100° Dinitroanthrachrysondisulfosäure, einen werthvollen, wasserlöslichen Farbstoff von brauner Nuance. Die Sulfurirung und Nitrirung des Anthrachrysons können auch in einer Operation vorgenommen werden. In reinem Zustande bildet die Dinitroanthrachrysondisulfosäure ein grüngelbes krystallinisches Pulver, das sich in Wasser und Alkohol leicht löst, in Aether, Benzol, Chloroform aber äusserst schwer löslich ist. Aus Eisessig kann sie krystallisirt erhalten werden. Beim Erhitzen über 230° zersetzt sie sich ziemlich heftig. Die Dinitroanthrachrysondisulfosäure ist ein brauner, egalisirender Säurefarbstoff, der im sauren Bade und auf vorgebeizte Wolle zieht und durch nachträgliche Behandlung der sauren Färbungen mit Metallsalzen in andere Nuancen übergeführt werden kann. Die Färbungen sind durchgehends sehr walkecht. Besonders geeignet ist der Farbstoff für den Wolldruck. So ist er im Vigoureux-Kammzugdruck zur Erzeugung eines licht- und walkechten Brauns von besonderer Bedeutung.

Färben, Drucken, Appretiren. L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Erzeugung von braunen Farbstoffen auf der Faser. (D. P. 70561 vom 3. October 1890, Zu-

satz zum Patent 68171 [1]) vom 6. September 1890, Kl. 8.) Durch Ersatz des Naphtylen-Violets im Hauptpatent durch Stilben-Violet, d. i. das Product der Einwirkung von 2 Mol. α-Naphtylamin auf 1 Mol. der Tetrazoverbindung der Diamidostilbendisulfosäure, Patent 38735 [2]), erhält man nach dem Diazotiren und Behandeln in einem heissen Bade mit oder ohne Zusatz von Chromat, Alaun, Zink-, Kupfer- oder Eisen-Salzen ein werthvolles, waschechtes, tiefes Braun, während das Stilbenviolet selbst wegen seiner Empfindlichkeit gegen Säuren kaum technischen Werth besitzt.

Fr. Fr. Grafton in Manchester (Lancaster). Verfahren zum Drucken von Theerfarben auf Anilinschwarzgrund. (D. P. 70793 vom 14. August 1892, Kl. 8.) Man beizt das Gewebe mit Tannin und Brechweinstein oder anderen Antimon oder Zink enthaltenden Salzen, klotzt es dann nach dem Waschen und Trocknen mit den zur Erzeugung von Anilinschwarz dienenden Chemikalien (Lösung von chlorsaurem Kali, Ferrocyankalium, Anilinsalz und Salzsäure), druckt darauf die Theerfarbstoffe, z. B. Methylenblau mit einer Reserve, welche die Bildung von Anilinschwarz verhindert, z. B. essigsaurem Natron, auf und entwickelt schliesslich das Anilinschwarz durch Dämpfen oder Aufhängen. Durch die neue Combination der im Einzelnen bekannten Theile des Verfahrens erhält man sehr feine, sonst nur schwierig erzielbare Musterungen.

Ch. Fr. Cross, E. J. Bevan und Cl. Beadle in London. Herstellung eines in Wasser löslichen Derivates der Cellulose, genannt »Viscoïd«. (D. P. 70999 vom 13. Januar 1893, Kl. 8.) Das bekannte Product, welches bei der Einwirkung von kaustischen Alkalien auf Cellulose, der sogenannten Mercurisation, entsteht und eine gequollene durchscheinende Masse bildet, welche aus der Cellulose durch Aufnahme von Alkali und Wasser entstanden ist, wird mit Schwefelkohlenstoff zusammengebracht und dadurch in 3—4 Stunden unter weiterem Aufquellen in eine in Wasser lösliche, äusserst schleimige Masse, das »Viscoïd«, umgewandelt, welches im rohen Zustande noch die Producte der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Alkalien enthält. Aus der Viscoïdlösung kann man die Cellulose wieder in unlöslicher Form durch freiwillige Zersetzung, Erhitzen auf 80—100° oder Oxydation mit Luft abscheiden. Lässt man eine Schicht Viscoïdlösung auf einer horizontal liegenden Glasplatte eintrocknen, so bleibt eine durchsichtige Haut von Cellulose zurück, welche von den miteingetrockneten Salzen durch Waschen mit Wasser und verdünnten Säuren befreit und dann von der Unterlage abgelöst werden kann. Auf ähnliche Weise kann man Gewebe, Drahtgeflechte und Papier mit Cellulose überziehen. Die Nebenproducte

[1]) Diese Berichte 26, 3, 633. [2]) Diese Berichte 20, 3, 183.

kann man aus der Viscoïdlösung durch Ansäuern mit Kohlensäure, Essigsäure, Milchsäure und Austreiben des dadurch in Freiheit gesetzten Schwefelwasserstoffes durch Einblasen von Luft entfernen oder aber durch Zusatz von schwefliger Säure oder Natriumbisulfit die in der Viscoïdlösung enthaltene Natriumschwefelverbindung in unschädliches Thiosulfat überführen und gleichzeitig die Lösung bleichen oder endlich die wasserlösliche Celluloseverbindung als solche durch Kochsalzlauge oder starkem Alkohol ausfällen, waschen, abpressen und wieder in Wasser lösen.

Sprengstoffe. E. v. Brauk in Boppard a. Rhein. Rauchschwaches Schiesspulver nach Art des durch Patent 57732[1]) geschützten. (D. P. 70503 vom 3. März 1891, Kl. 78.) 100 Gewichtstheile chlorsauren Kalis werden mit ca. 12 Theilen gepulverten Dammar- oder eines anderen Harzes vermischt. Dem setzt man 15 Theile eines Extractes hinzu, hergestellt durch Abkochung von 1 Theil Carragheenmoos oder Altheewurzel in 7 Theilen Wasser. Das Gemisch wird endlich gewalzt, getrocknet und gekörnt.

Reproduction. L. Schäfer in Heilbronn. Verfahren zur Herstellung von zur Erzeugung von Licht-, Flach- bezw. Hochdruckplatten geeigneten Copien. (D. P. 70697 vom 22. Januar 1892, Kl. 57.) Durch Chromate sensibilisirtes Gelatinepapier wird im feuchten Zustande auf eine beliebig gekörnte oder gerasterte Fläche aufgelegt und auf dieser getrocknet, sodass die Gelatineschicht die Körnung annimmt. Das so behandelte Papier wird unter einem Negativ oder Positiv belichtet und in üblicher Weise entwickelt, wobei nur diejenigen Parthien ihre Körnung behalten, deren Gelatine ihre Quellfähigkeit durch die Belichtung verloren hat, während die nicht belichteten Stellen sich einebnen. Durch Abformen der so erhaltenen Copie werden alsdann die Druckplatten hergestellt.

Berlin, den 3. December 1893.

Sauerstoff. L. Chapmann in London. Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff aus atmosphärischer Luft. (D. P. 71288 vom 20. Januar 1893, Kl. 12.) Die Erfindung bezieht sich auf das bekannte Verfahren, nach welchem ein sauerstoffärmeres Metalloxyd, z. B. eine niedere Oxydationsstufe des Mangans, Eisens oder Chroms mit einer Base erhitzt und abwechselnd mit Luft und Dampf behandelt wird (Tessié du Motay). Im Gegensatz zu dem bisherigen Verfahren wendet man die Materialien nicht in körnigem, sondern in flüssigem Zustande an und erreicht hierdurch, dass eine innigere Berührung der auf einander einwirkenden Körper und somit

[1]) Diese Berichte 25, 3, 96.

eine bessere Ausbeute stattfindet. Um ein flüssiges Gemisch zu erhalten, wendet man geschmolzenes Aetznatron eventuell in Mischung mit schwefelsaurem Natron an, in welchem Manganoxyd suspendirt ist.

Chlor. H. W. Wallis in London. Verfahren zur Darstellung von Chlor aus Salzsäure in wässriger Lösung mittels Salpetersäure und Schwefelsäure. (D. P. 71095 vom 29. Januar 1893, Kl. 75.) Vorliegendes Verfahren unterscheidet sich von dem bekannten Verfahren zur Herstellung von Chlor aus Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure dadurch, dass die Salzsäure in wässriger Lösung verwendet und die ganze verwendete Salzsäure zur Bildung von Chlor nutzbar gemacht wird. Die sich beim Mischen der Säuren bildenden Gase, Chlor und Nitrosylchlorid, werden durch mit Schwefelsäure gefüllte Absorptionsapparate geleitet, welche das Clor nicht beeinflussen, das Nitrosylchlorid aber in salpetrige Säure und Salzsäure zersetzen; diese Salzsäure wird ganz oder theilweise wieder durch eine neue Quantität Salpetersäure zersetzt, die entweder gleich in dem Zersetzungsapparat oder in den Absorptionsapparaten enthalten ist. Das gewonnene Chlorgas wird durch verdünnte Salzsäure, hierauf durch Wasser gewaschen und schliesslich von Spuren salpetriger Säure — durch Ueberleiten über ein Metallchlorid (wie Chlornatrium) — befreit.

Fette und Oele, Kerzen. B. Jaffé & Darmstaedter in Charlottenburg. Verfahren zum Destilliren schwer flüchtiger Substanzen in einem Strome permanenter Gase. (D. P. 71000 vom 19. Januar 1893, Kl. 23.) Man leitet durch die zu destillirende Substanz, z. B. Glycerin, ein Gas, welches sie nicht nachtheilig verändert, z. B. bei Glycerin Luft, bei einer Temperatur unter dem Siedepunkte oder lässt das Gas auf die Oberfläche der Flüssigkeit wirken und condensirt das entstehende Gemisch von Gas und Dampf in einer Kühlvorrichtung. Die Destillation von Glycerin beginnt im Luftstrome bei 120° C. und ist bei 170—180° sehr lebhaft. Das Glycerin wird, wie üblich, von aussen erwärmt und der Luftstrom wird durch ein Gebläse hervorgebracht. Die ersten Destillirvorlagen liefern wasserfreies Glycerin, die letzten füllt man zur Absorption der letzten Spuren Glycerin mit etwas Wasser. Die Ausbeute ist reichlich so hoch wie bei der bisher gebräuchlichen Destillation des Glycerins mit überhitztem Wasserdampf.

Flli. Lanza in Turin. Maschine zur Herstellung von Kerzen unter Zuführung des Dochtes von oben. (D. P. 70984 vom 21. October 1892, Kl. 23.) Im oberen Theile dieser Kerzengiessmaschine sind Dochtspulen angeordnet, welche den Docht nach unten in die Giessformen abgeben, sowie eine über jeder Kerzengiessform heb- und senkbare Dochtzuführungsvorrichtung und eine

gleichfalls in jeder Kerzenform heb- und senkbar angeordnete Kerzenspitzenform. Der von einer Gruppe von gegossenen Kerzen abgetrennte Docht wird mittels der Zuführungsvorrichtung in die gehobene Kerzenspitzenform eingepresst, so dass die sich senkende Kerzenspitzenform den Docht durch die Kerzengiessform hindurchführt; die Tiefe der Bewegung der letzteren bestimmt die Länge der Kerzen.

Leder. Fr. Boegel in Partenstein (Unterfranken, Bayern). Herstellung von künstlichem Leder. (D. P. 70191 vom 1. September 1892, Kl. 28.) Altes Leder oder Lederabfälle werden unter Zusatz von Leim zu Packeten geformt und auf einem Holzschleifapparat unter Zufluss von Wasser zerfasert. Die erhaltene breiartige Masse lässt man über eine Pappen- oder Papiermaschine laufen, behandelt die erhaltenen Pappen oder Papiere mit einer Gerbstofflösung (Lohbrühe), unter Zusatz von 2 bis 5 pCt. essigsaurer Thonerde und presst und trocknet die nun fertigen Lederpappen oder Lederbogen, welche sich nur durch das Fehlen der Narbenseite von natürlichem Leder unterscheiden sollen.

Brennstoffe. R. Fallnicht in Hamburg. Feueranzünder. (D. P. 70880 vom 16. März 1893, Kl. 10.) Der Feueranzünder besteht aus zwei dachförmig zusammengestellten, gelochten Scheiben von brennbarem, innen mit Harz und Oelen getränktem Material und einer Füllung des Innenraumes aus Holzwolle, wobei das Ganze durch die Klebkraft der Harzmasse zusammengehalten wird.

Glas- und Thonwaaren. A. Spaull in London (England). Verfahren zur Herstellung von Glasflaschen und ähnlichen Gegenständen. (D P. 70888 vom 12. Juni 1892, Kl. 32.) Flüssiges Glas wird in eine Vorform gebracht, letztere in annähernd horizontaler Lage in Drehung versetzt und gleichzeitig Luft in die vorzuformende Glasmasse eingeblasen. Hierauf wird in einer mit der Vorform verbundenen Fertigform dem in ersterer aufgeblasenen Glase seine endgültige Gestalt gegeben.

Chemisches Laboratorium für Thonindustrie, H. Seger und E. Cramer in Berlin. Bindemittel für Chromitsteine. (D. P. 71067 vom 8. December 1892, Kl. 80.) Zur Fabrication der Chromsteine, welche aus zerkleinertem Chromit und einem Zusatz, wie Thon, Kalk, Magnesit bestehen, wird als Bindemittel Gyps mit einem Zusatz von etwas schwefelsaurer Thonerde oder schwefelsaurer Magnesia angewendet.

Gährungsgewerbe. G. Plath in Cassel. Verfahren und Apparat zum Destilliren und Rectificiren. (D. P. 71043 vom 18. December 1892, Kl. 6.) Das Verfahren besteht darin, dass die aus dem Kessel in die Rectifications-Colonne aufsteigenden Dämpfe,

je nach dem Siedepunkte der verdampfenden Flüssigkeit, in verschiedenen Höhen aus der Colonne, deren Höhe während des Betriebes durch entsprechende Einrichtung verändert werden kann, austreten können, und dass die Verbindung der zur Abkühlung der Dämpfe dienenden Kühlapparate während des Betriebes so verändert werden kann, dass die aus der Colonne kommenden Dämpfe, in ihnen aufsteigend oder absteigend, gekühlt werden.

Milch. Ch. Legay in Lille (Nord-Frankreich). Apparat zum Sterilisiren von Milch. (D. P. 71019 vom 7. December 1892, Kl. 53.) Zum Zwecke, die Höhe der Temperatur, auf welche die Milch zur Abtödtung der Keime erhitzt werden muss, an der Höhe des Flüssigkeitsstandes zu erkennen, sind am Hals des flaschenförmigen Sterilisirgefässes zwei Marken angebracht, deren unterste, mit 15° bezeichnete, den Punkt angiebt, bis zu welchem die frische Milch einzufüllen ist, und deren oberste, mit 85° bezeichnete, die Grenze andeutet, bis zu welcher die Milch ansteigen bezw. erhitzt werden muss. Das Sterilisirgefäss wird in einen federnden Metallring eingesetzt, der mittelst einer federnden Stange mit dem Verschlussstöpsel des Gefässes verbunden ist, in Folge dessen der letztere während des Erhitzens des Sterilisirgefässes im Halse desselben festgehalten wird.

Zucker. A. Pohl in Magdeburg-Neustadt. Vorrichtung zur selbstthätigen Trennung der von Zucker-Centrifugen ablaufenden Syrupe nach ihrer Qualität. (D. P. 70002 vom 6. Januar 1892, Kl. 89.) Ueber einem Gefässe, welches in mehrere kreisförmig angeordnete Abtheilungen getheilt ist, dreht sich durch ein Gewicht oder Federwirkung absatzweise ein Vertheilungsgefäss, dessen Sperrvorrichtung durch die Hebung von in den verschiedenen Abtheilungen befindlichen Schwimmern ausgelöst wird, welche durch Einlassen einer bestimmten Masse Syrup gehoben werden. Die Schwimmer in den verschiedenen Gefäss-Abtheilungen werden so eingestellt, dass, entsprechend bekannten Erfahrungen der Praxis, eine bestimmte Menge Syrup als erstes Ablaufproduct, eine andere bestimmte Menge als zweites Ablaufproduct u. s. w. selbstthätig abgetrennt wird.

E. Hermite in Paris und A. Dubose in Rouen. Verfahren zum Bleichen und Desinficiren von Stärke und Stärkemehlen durch Elektrolyse Chloride enthaltenden Wassers. (D. P. 70275 vom 30. December 1891, Kl. 89.) Man setzt zu dem in den Stärke-Raffinirküpen vorhandenen Wasser Chlornatrium (Seesalz), Chlormagnesium und gelatinöse Magnesia, arbeitet es mit der vom Filter kommenden Stärke durch und lässt das erhaltene Stärkewasser durch den elektrolytischen Apparat gehen, wobei sich unterchlorigsaure Magnesia als bleichendes Mittel bildet. Oder man stellt die elektrolytische Lösung gesondert her und verwendet sie dann später

in den Raffinirgefässen oder in den Schleudern. Bei der letzten Waschung der Stärke vor dem Trocknen wird etwas Ammoniak oder unterschwefligsaures Natron zugesetzt.

G. Dedreux in München. Verfahren zur Herstellung von Zucker in Würfeln, Broden u. s. w., ohne zu klären oder zu filtriren. (D. P. 70408 vom 22. Februar 1891, Kl. 89.) Rohzucker, welcher von anhaftendem Syrup, Farbstoffen und Schmutz befreit ist, oder sogenannter Krystallzucker wird in einer Maischmaschine mit Deckkläre oder Wasser gemischt und vorsichtig erwärmt und diese Mischung dann in einem Vacuumapparat zur Füllmasse von der erforderlichen »Strammheit« (dickbreiigen Consistenz) eingekocht und dann wie üblich in Würfel- oder Brodformen abgelassen und weiter verarbeitet.

G. Proeber in Braunschweig. Centrifuge zum Auswaschen von Zucker. (D. P. 70961 vom 31. Januar 1892, Kl. 89.) Innerhalb des rotirenden, die Zuckermasse aufnehmenden Siebmantels der Centrifuge ist ein rotirender, in mehrere über einander liegende Abtheilungen getheilter Deckkörper und ausserhalb des Siebmantels ein nicht drehbarer, ebenfalls in Abtheilungen getheilter Fangmantel concentrisch zur Centrifuge angeordnet. Die Abtheilungen des Deckkörpers und des Fangmantels sind durch zwei Röhrensysteme in der Weise verbunden, dass die aus einer Abtheilung des Deckkörpers durch die Zuckermasse hindurch in die correspondirende Abtheilung des Fangmantels geschleuderte Waschflüssigkeit sowohl in dieselbe Abtheilung des Deckkörpers zurückgeführt als auch in eine andere Abtheilung übergeführt werden kann, um dieselbe Menge Waschflüssigkeit mehrmals benutzen und sie dabei auf dieselbe Schicht Zucker oder auf nach einander folgende Schichten wirken lassen zu können. Innerhalb des konischen Siebmantels der Centrifuge sind horizontale Ringe angeordnet, welche ihn in mit den Abtheilungen des Deckkörpers und des Fangmantels correspondirende Abtheilungen theilen und von einer beliebigen Bewegungsvorrichtung absatzweise derart bewegt werden, dass diese Abtheilungen zeitweilig in directe Verbindung treten, um die Zuckermasse absatzweise durch alle hindurchzuführen. Statt einer solchen Centrifuge mit mehreren Abtheilungen können auch mehrere nebeneinander stehende Centrifugen mit ungetheiltem Deckkörper in der Weise benutzt werden, dass die vom Deckkörper aus durch die Zuckermasse geschleuderte Waschflüssigkeit von einer oberen, die Centrifuge umgebenden Fangrinne aus durch Verbindungsrohre sowohl in den Deckkörper derselben Centrifuge zurück als auch in den Deckkörper der nächstfolgenden Centrifuge weitergeführt werden kann.

F. Soxhlet in München. Neuerung in der fabrikmässigen Raffination des Zuckers. (D. P. 70987 vom 5. No-

vember 1892, Kl. 89) Nach diesem Raffinationsverfahren löst man den zu raffinirenden Zucker in kaltem Wasser, filtrirt die Zuckerlösung kalt und erhält sie bis zum Einziehen in die Vacuumpfanne kalt. Zur Filtration dienen Filterpresskuchen, welche durch Aufschlämmen von Holzschleifmehl, gemischt mit feinpulverigen, indifferenten Stoffen, wie Kieselguhr, Bimstein oder gewaschenem Kokspulver, in den Kammern einer Filterpresse gebildet werden. Man erhält mit Hülfe dieser Filterpresskuchen vollständig klare (»feurige«), mikrobenfreie Filtrate.

M. Spunt und Schachtrupp in Landsberg bei Halle. Reinigung von Rübensäften mit Eisenoxychlorid. (D. P. 71004 vom 7. Februar 1893, Kl. 89.) Das Verfahren gründet sich darauf, dass Eisenoxychlorid gelöstes Eiweiss fällt und der entstehende Niederschlag, wie die Patentinhaber gefunden haben, durch Aetzkalk nicht gelöst wird. Der Diffusionssaft wird mit Kalkmilch bis zur Alkalität 0,08 pCt. und auf je 60 Ltr. mit ½ Ltr. Eisenoxychlorid (Zusammensetzung etwa $Fe_2Cl_6 + 8Fe_2(OH)_6$) und dann noch mit Kalkmilch, bis zu 1 pCt. Aetzkalk, auf Rüben berechnet, versetzt, bei 80° C. mit Kohlensäure bis zu 0,1 pCt. Alkalität saturirt, aufgekocht, filtrirt und in der zweiten Saturation noch einmal mit weniger Eisenoxychlorid und Kalk behandelt. Der Reinheitsquotient des Saftes steigt hierdurch von 75 beim Rohsaft auf 85 beim Dünnsaft und 82 beim Rohsaft auf 90 beim Dünnsaft.

A. Rümpler in Tschauchelwitz bei Rothsürben (Reg.-Bez. Breslau). Reinigung der geschiedenen und saturirten Zuckersäfte durch schwefligsaures Natron. (D. P. 71021 vom 16. December 1892, Kl 89.) Man behandelt die in bekannter Weise mit Kalk oder Kohlensäure oder mit Kalk oder schwefliger Säure vorbehandelten und vom Niederschlage getrennten Zuckersäfte mit schwefligsaurem Natron oder seinen Componenten, um die in den Säften enthaltenen Kalksalze durch Wechselzersetzung in Natronsalze umzuwandeln, welche im Gegensatz zu den Kalksalzen das Kochen und die Krystallisation nicht erschweren.

Organische Verbindungen, verschiedene. Chemische Fabrik Bettenhausen — Marquart & Schulz in Bettenhausen — Cassel. Verfahren zur Darstellung von Aethoxyamidoacetylcymidin und dessen Salzen. (D. P. 71159 vom 13. April 1892, Kl. 12.) Die Darstellung geschieht unter Benutzung des durch das Patent 59121 [1]) geschützten Verfahrens zur Darstellung aromatischer Glykokollderivate. Nitrothymol wird in der üblichen Weise alkylirt, das gebildete Aethoxynitrocymol, $C_6H_2 . CH_3 (1) . OC_2H_5 (3) . C_3H_7 (4) . NO_2 (6)$, (Schmp. 61°, mit Wasserdämpfen flüchtig), mit

[1]) Diese Berichte 25, 3, 236.

Zinn und Salzsäure oder ähnlichen Reductionsmitteln zu der entsprechenden Amidoverbindung, dem Aethoxyamidocymol (röthlich gefärbtes Oel), reducirt und dieses in Toluollösung mit Chloracetylchlorid oder Bromacetylbromid unter Rückfluss digerirt. Das so gewonnene Aethoxychlor(-brom-)acetylcymidin, $C_6H_2.CH_3(1).OC_2H_5(3).C_3H_7(4).NHCOCH_2Cl(6)$, schmilzt bei 154° (bezw. 145°) und liefert durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unter Druck das bei 104 bis 105° schmelzende und in kaltem Wasser unlösliche Aethoxyamidoacetylcymidin, $C_6H_2.CH_3(1).OC_2H_5(3).C_3H_7(4).NHCOCH_2NH_2(6)$. Diese Base sowie deren in Wasser leicht löslichen Salze sollen in der Medicin Anwendung finden.

F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Herstellung von Aldehydoguajacolcarbonsäure. (D. P. 71162 vom 14. Juli 1892, Kl. 12.) Guajacolcarbonsäure, ($CO_2OH:OH:OCH_3 = 1:2:3$, s. Patent 51381[1]) wird in alkalischer Lösung mit Chloroform am Rückflusskühler oder im geschlossenen Kessel erhitzt. Die entstandene Aldehydoguajacolcarbonsäure ist zum Unterschied von der angewendeten Guajacolcarbonsäure schwer oder unlöslich in Wasser und Aether; sie dient zur Herstellung von Farbstoffen und durch Kohlensäureabspaltung zur Gewinnung von Vanillin.

Farben, Anstrich, Farbstoffe. E. Waller und Ch. A. Sniffin in New-York. Herstellung von Bleiweiss. (D. P. 71120 vom 17. December 1891, Kl. 22.) Um ein gut deckendes, mehr amorphes Bleiweiss zu erhalten, werden Bleicarbonat enthaltende Erze mit Essigsäure oder einer Lösung von neutralem Bleiacetat gekocht, sodass eine Lösung von basischem Bleiacetat entsteht, während Kohlensäure entweicht, die theils in das stark abgekühlte Condensationswasser übergeht, theils gasförmig in einem Gasometer aufgefangen wird. Man versetzt nun die klar abgezogene Bleilösung mit diesem kohlensäurehaltigen Wasser unter gleichzeitiger Einleitung von Kohlensäure. Hält man bei dem Verfahren gewisse Temperatur- und Concentrationsgrenzen inne, so zeigt das erhaltene Bleiweiss die gewünschten Eigenschaften.

H. Gentzen in Cottbus. Verfahren zur Darstellung eines hellen Dachpappenanstriches. (D. P. 70852 vom 26. März 1892, Kl. 22.) Der zum Dichten von Dachpappenmaterial benutzte Steinkohlentheer hat mancherlei Unzuträglichkeiten. Im Sommer werden die betreffenden Räume übermässig heiss, der Theer wird weich und fliesst zum Theil ab, während er im Winter rissig wird. Der nachfolgend beschriebene Anstrich zeigt diese Nachtheile,

[1]) Diese Berichte 23, 8, 418.

infolge seiner hellen Farbe und seiner chemischen Zusammensetzung, nicht. Hiernach löst man Harz in einem heissen Gemenge von einem fetten Oel und von Steinkohlentheeröl auf. Dann fügt man ein inniges Gemenge von Schwefelbaryum und Schwefelzink hinzu und bestreicht mit dem Gemisch das zu schützende Dach.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Diazobenzolsäure. (D. P. 70813 vom 24. Januar 1893, Kl. 22.) Lässt man auf alkalische Diazobenzollösung Ferridcyankalium oder Kaliumpermanganat oder ähnliche Oxydationsmittel einwirken, so erhält man einen Diazobenzolsäure genannten Körper von der Zusammensetzung $C_6H_5 . N_2O_2H$. Derselbe wird der Reactionsflüssigkeit durch Ausäthern entzogen. Beim Verdunsten des Aethers bleibt die Diazobenzolsäure in silberweissen Blättchen vom Schmelzpunkt 46° zurück. Sie ist eine starke Säure, löslich in Alkalien, Carbonaten und Ammoniak. Die Säure, wie sie durch Abdestilliren des Aethers gewonnen wird, verpufft, wenn die Temperatur des Wasserbades auf ca. 70° steigt; es ist daher nothwendig, den letzten Aetherrest freiwillig verdunsten zu lassen. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure lagert sich die Diabenzolsäure um zu *o*-Nitranilin: $C_6H_5 . N_2 . O_2 . H = C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ NH_2 \end{matrix}$.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung der α_1-Naphtylamin- und α_1-Naphtol-$\alpha_3\alpha_4$-disulfosäure und der entsprechenden Perisultonsulfosäure. (D. P. 70857 vom 26. Juni 1892, Kl. 22.) Beim Nitriren und darauf folgenden Reduciren der in der Patentschrift 70296[1]) beschriebenen $\alpha_1\alpha_2$-Naphtalindisulfosäure entsteht die α_1-Naphtylamin-$\alpha_3\alpha_4$-Disulfosäure. Erwärmt man die Diazoverbindung dieser Säure mit angesäuertem Wasser, so erhält man eine Naphtosultonsulfosäure, welche beim Erwärmen mit Alkali die α_1-Naphtol-$\alpha_3\alpha_4$-disulfosäure liefert, wird die Naphtosultonsulfosäure mit Natron verschmolzen, so entsteht die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure. Das saure Natronsalz der α_1-Naphtylamin-$\alpha_3\alpha_4$-disulfosäure bildet farblose, ausserordentlich schwer lösliche Nädelchen, die sich in alkalischem Wasser mit intensiv grüngelber Farbe lösen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer Monosulfosäure des $\alpha_1\beta_4$-Naphtohydrochinons. (D. P. 70867 vom 12. October 1892, Kl. 22.) Trägt man β-Naphtochinon in kalte concentrirte Natriumbisulfitlösung ein, so entsteht zunächst ein Additionsproduct, das sich jedoch nach einigem Stehen in das Natronsalz einer Sulfosäure des β-Naphtohydrochinons umlagert. Dasselbe krystallisirt in feinen,

[1]) Diese Berichte 26, 3, 955.

schwach gelb gefärbten Nädelchen; das Kalisalz ist in kaltem Wasser schwer löslich. Durch Oxydation erhält man die β-Naphtochinonsulfosäure. Concentrirte Natronlauge verwandelt die Hydrochinonsulfosäure in das gegen 190° schmelzende β-Oxy-α-naphtochinon. Der Sulfosäure kommt daher die Constitution $\alpha_1 \beta_1 \alpha_9$ zu und ist identisch mit der in diesen Berichten 24, 3136 erwähnten.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von violetten bis blauen Amidoazofarbstoffen für Wolle aus *p*-Phenylendiamin. (D. P. 70885 vom 10. März 1892, Kl. 22.) Von den Amidoazofarbstoffen, welche sich vom *p*-Phenylendiamin ableiten und nach dem Typus $C_6H_4 < {}^{NH_2}_{N:N.X}$ zusammengesetzt sind, haben sich die Combinationen mit den Sulfosäuren des Dioxynaphtalins und des Amidonaphtols als besonders werthvoll erwiesen. Diese Farbstoffe erreichen die Rosanilinviolets annähernd an Klarheit des Tons, färben gleichmässiger als die Rosanilinblaus und übertreffen diese auch an Seif- und Waschechtheit; ferner russen sie selbst in den dunkelsten Schattirungen nicht ab und bleiben auch im angesäuerten Färbebad klar gelöst. Zur Herstellung dieser Farbstoffe geht man von den entsprechenden Combinationen des *p*-Nitranilins bezw. seiner Homologen aus und reducirt diese Nitroazofarbstoffe in alkalischer Lösung mittels Schwefelalkalien, Zinnoxydul, Traubenzucker u. dergl.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Parafuchsin und dessen Homologen. (D. P. 70905 vom 20. December 1892, Kl. 22.) Während die alkylirten Diamido- oder Triamidotriphenylmethane ohne Schwierigkeit zu den entsprechenden Carbinolen, den Farbstoffen, oxydirt werden können, gelingt diese Ueberführung der nichtalkylirten Methane nach den gebräuchlichen Methoden nicht in befriedigender Weise. Die Umwandlung dieser letzteren in die Farbstoffe erfolgt jedoch glatt, wenn man die den genannten Carbinolen entsprechenden Methanbasen (Leukaniline) in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, wie Aceton oder Methyläthylketon, welchem vorher, gleichzeitig oder nachher ein zum Ausfällen des Fuchsins dienendes Salz, wie Kochsalz, in wässriger Lösung oder unter Zugabe einer entsprechenden Wassermenge zugefügt wird, löst, und diese Lösung mit Oxydationsmitteln, wie Manganhyperoxyd und einer organischen Säure, wie Essigsäure, Weinsäure oder Oxalsäure behandelt.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung von Auramin. (D. P. 70908 vom 19. Januar 1893; II. Zusatz zum Patente 53614 [1]) vom 8. August 1889,

[1]) Diese Berichte 24, 3, 177 und 848.

Kl. 22.) In dem Verfahren des Hauptpatentes können an Stelle von Schwefel andere wasserstoffbindende Substanzen und Oxydationsmittel werwendet werden, wie z. B. Chinone oder aromatische Nitrokohlenwasserstoffe, Nitrophenole und Nitranilline, wobei der Process analog dem in den Patentschriften 53614 und 58277 (I. Zusatz) angegebenen verläuft. Zur Ausführung des Verfahrens wird ein auf 130—180° erhitztes Gemisch der Diamidodiphenylmethanbase oder dessen Hydrole bezw. Thiohydrols mit einem der genannten Oxydationsmittel in einem Strom von trockenem Ammoniakgas behandelt; zweckmässig wird dabei ein Ueberschuss des Oxydationsmittels angewendet.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung des *p*-Diamidophenylbenzimidazols. (D. P. 70862 vom 31. Juli 1892, Kl. 22.) Wird *p*-Nitrobenzanilid in Lösung von Monohydrat bei einer Temperatur von + 5—10° C. mit einem Gemisch von rauchender Salpeter- und Schwefelsäure nitrirt, so erhält man das *p*-Trinitrobenzanilid von der Constitution $NO_2(4)C_6H_3<\begin{matrix}(1)NH.CO(1)C_6H_4(4)NO_2\\(2)NO_2\end{matrix}$. Dasselbe liefert, mit Eisenspähnen und Salzsäure reducirt, das *p*-Triamidobenzanilid, welches beim Erhitzen im Vacuum auf 250° ein Molekül Wasser abgiebt und sich zum *p*-Diamidophenylbenzimidazol condensirt von der Constitution $NH_2(4)C_6H_3<\begin{matrix}(1)NH\\(2)N\end{matrix}>C(1)C_6H_4(4)NH_2$. Die neue Anhydrobase hat mit dem Diamidophenylbenzimidazol, welches in der Patentschrift 68237 [1]) beschrieben ist, in ihrem Verhalten sehr viel Aehnlichkeit. Sie ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol und Aceton. Ihr Schmelzpunkt liegt über 250° C. Ihre Salze sind in Wasser äusserst leicht löslich. Mit Mineralsäuren und Natriumnitrit erhält man eine leicht lösliche Tetrazoverbindung, die sich leicht und sofort mit Phenolen, Naphtolen, mit Phenol- und Naphtolsulfo- und -carbonsäuren, mit Amidosäuren u. s. w. combinirt. Sie unterscheidet sich jedoch von der Isomeren des Patentes 68237 schon äusserlich; während die *mp*-Verbindung ein hellgraues Pulver ist, stellt das *p*-Diamidophenylbenzimidazol ein rothbraunes krystallinisches Pulver dar. Der Hauptunterschied, der durch die Constitution bedingt ist, zeigt sich in den aus dem *p*-Diamin dargestellten Azofarbstoffen. Diese sind von lebhafterer und bedeutend blauerer Nuance als die Farbstoffe aus dem Diamidophenylbenzimidazol des Patentes 68237 (siehe nachstehend).

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct

[1]) Diese Berichte 26, 3, 631.

färbenden Diazofarbstoffen aus *p*-Diamidophenylbenzimidazol. (D. P. 70983 vom 20. October 1892, Kl. 22.) Direct ziehende Baumwollfarbstoffe von grossem technischen Werth entstehen durch Combination der Tetrazoverbindung des in der Patentschrift 70862 (siehe vorstehend) beschriebenen *p*-Diamidophenylbenzimidazols mit Phenolen und Aminen, deren Sulfo- und Carbonsäuren. Es werden sowohl einfache wie gemischte Disazofarbstoffe dargestellt. Die neuen Farbstoffe zeichnen sich besonders durch ihre bedeutende Affinität zur Baumwollfaser, durch grosse Seifechtheit und geringe Säureempfindlichkeit aus. In der Nüance erreichen sie die sogen. Congofarben vollständig, übertreffen diese aber durch die oben erwähnten Eigenschaften. Von den Farbstoffen aus *m*-Diamidophenylbenzimidazol (Patent 68237) unterscheiden sich die neuen Farbstoffe, wie bereits beim Patent 70682 hervorgehoben ist, durch ihre lebhafte und bei weitem blauere Nuance.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim a. M. **Verfahren zur Darstellung von Orangefarbstoffen der Acridinreihe.** (D. P. 70935 vom 8. Mai 1892; II. Zusatz zum Patente 59179 [1]) vom 17. December 1889, Kl. 22.) Verwendet man in dem Verfahren des Hauptpatents an Stelle der tetraalkylirten Tetramidodiphenylmethane die dialkylirten Tetramidodi-*o*-tolylmethane, so gelangt man zu Acridinfarbstoffen, welche sich durch ihre gelbere Nuance von den früher dargestellten unterscheiden. Die Dialkyltetramidoditolylmethane werden dargestellt: a) durch Einwirkung von Formaldehyd auf die *m*-Amidoalkyl-*o*-toluidine; b) durch Nitrirung und Reduction von Dialkyldiamidodi-*o*-tolylmethanen. Die Farbstoffe lösen sich in Wasser oder Spiritus orangefarben mit stark grüner Fluorescenz.

Färben, Drucken. Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Elberfeld. **Verfahren zur Erzeugung von Poly-Azofarbstoffen auf der Faser.** (D. P. 71015 vom 7. August 1892; II. Zusatz zum Patente 65262 [2]) vom 15. September 1891, Kl. 8.) Statt der im Hauptpatent und im ersten Zusatzpatent angewandten Farbstoffe sollen verwendet werden diejenigen einfachen oder gemischten Tris- und Tetrazofarbstoffe aus α-Naphtylaminmonosulfosäure, $\alpha_1\beta_3$- oder $\alpha_1\beta_4$- bezw. α-Amido-β-naphtoläther-β- oder δ-monosulfosäure und aus Tetrazodiphenyl, Tetrazophenyltolyl, *o*-Tetrazoditolyl, Tetrazomonoalkyloxydiphenyl oder -phenyltolyl, *o*-Tetrazodiphenoläther, Tetrazostilben oder dessen Disulfosäure oder auch diejenigen vom *p*-Phenylendiamin bez. *p*-Nitroanilin abstammenden Dis-, Tris- oder Tetrazofarbstoffe, welche als Mittelglieder die Reste der folgenden Naphtylaminderivate enthalten: α-Naphtylamin oder dessen Monosulfosäuren,

[1]) Diese Berichte 24, 3, 933 und 26, 3, 519.
[2]) Diese Berichte 26, 3, 168 und 662.

$\alpha_1\beta_3$ oder $\alpha_1\beta_4$, Amidonaphtol oder dessen Mono- oder Disulfosäure, α-Amido-β-naphtoläther oder dessen β- oder δ-Monosulfosäure, α-Amido-β-naphtoxylessig oder -essigsulfosäure.

P. A. Mottu in Nantes. **Verfahren zur Herstellung von Bildern auf Gelatine oder ähnlichen Stoffen.** (D. P. 70738 vom 6. December 1892, Kl. 15.) Man zieht zunächst die auf Abziehpapier gedruckte Zeichnung auf einen vorher mit einer isolirenden Substanz (Fett oder Talk) überzogenen gläsernen Träger ab, klebt aldann auf die so übertragene Zeichnung den Gelatinebogen und zieht ihn schliesslich bedruckt von dem Bildträger ab. Um billige colorirte Platten für Zauberlaternen zu erhalten, bringt man derart bedruckte Gelatinebilder zwischen zwei Glasplatten an; ferner dienen die Gelatinebilder selbst als Bilder für Messbücher, Lichtschirme, Luxusetiquettes, Glückwunschkarten und in gleicher Weise wie die Bilder für Zauberlaternen benutzt, als imitirte bunte Fenster, z. B. Kirchenfenster.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr 45/46.

Referate

(zu No. 19; ausgegeben am 8. Januar 1894).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber künstliche Trona, von B. Reinitzer (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 573—575). Verf. weist auf folgenden Thatbestand hin: Im Jahre 1887 untersuchte er ein in der Ammoniaksodafabrik Ebensee erhaltenes Product, welches nach den Messungen von Zepharovich krystallographisch mit der natürlichen Trona identisch war, und fand, dass dieses Salz die Zusammensetzung des Urao, $Na_2CO_3 + NaHCO_3 + 2H_2O$, und nicht die aus Klaproth's Analyse gefolgerte Formel $Na_4H_2(CO_3)_3 + 3H_2O$ besass. Der aus diesem Befunde gezogene Schluss, dass die letztere Formel irrthümlich sei, und Trona und Urao identisch seien, konnte aus Mangel an Krystallen von natürlicher Trona nicht geprüft werden, erst spätere Untersuchungen von T. M. Chatard haben diese Folgerung bestätigt. Cl. Winkler, dessen in einer Mittheilung über künstliche Mineralien gemachte Angaben dem obigen Thatbestande nicht ganz Rechnung trugen, erklärt (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 599), mit demselben unbekannt gewesen zu sein, als er seinerseits zu dem gleichen Resultate gelangte wie Reinitzer.

Foerster.

Siliciumkohlenstoff (Carborundum), von O. Mühlhäuser (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 637—646 und *Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 105—125). Es wird das von E. G. Acheson ausgearbeitete Verfahren der Herstellung von Siliciumkohlenstoff aus Kieselsäure und Kohle im elektrischen Ofen genau beschrieben. Ueber die Analyse dieses Stoffes s. *diese Berichte* 26, Ref. 948. Das Volumgewicht des Kohlenstoffsiliciums wurde etwas abweichend von Moissan's Angabe (*diese Berichte* 26, Ref. 765) zu 3,22 bei 15° gefunden; auch ergab sich, dass das Kohlenstoffsilicium an der Luft nicht ganz unverbrennlich ist, sondern nur sehr langsam verbrennt.

Foerster.

Verfahren zur Herstellung von Ferricyansalzen [vorläufige Mittheilung], von G. Kassner (*Chem. Ztg.* 17, 1712—1713). Bei seinem Verfahren zur Herstellung von Ferricyankalium (*diese Berichte* 24, Ref. 193) aus dem Ferrocyankalium mittels bleisauren Kalks verwandelt Verf. auch das nebenher entstehende Kaliumcarbonat durch nachträglichen Zusatz von Ferricyancalcium in rothes Blutlaugensalz. Das Ferricyancalcium wird in Lösung aus Ferrocyancalcium nach einem ganz ähnlichen Verfahren gewonnen wie das entsprechende Kaliumsalz. Foerster.

Ein krystallinisches wolframsaures Chromoxyd, von E. F. Smith und H. L. Dieck (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 13—14). Wird Kaliumbichromat mit Wolframsäure bei möglichst niedriger Temperatur bis zur Beendigung der Gasentwickelung zusammengeschmolzen, die Schmelze mit Wasser aufgenommen und der Rückstand mit Natronlauge und Ammoniak ausgewaschen, so hinterbleibt ein Gemenge von braunen und grünen Nädelchen, welche dem orthorhombischen System angehören. Nur die letzteren werden von Königswasser gelöst, und die nun zurückbleibenden braunen Krystalle, welche am besten durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Salpeter aufgeschlossen werden, haben die Zusammensetzung $Cr_2O_3 . 5 WO_3$. Foerster.

Ueber hexametaphosphorsaure Salze, von H. Lüdert (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 15—41). Wenn man Metallsalzlösungen mit einer Lösung des aus dem Phosphorsalz gewonnenen Natriumhexametaphosphates fällt, so haben die entstehenden Niederschläge oft keine einheitliche und der Formel der Metaphosphate genau entsprechende Zusammensetzung. Wendet man jedoch eine Lösung von dem reinen Natriumhexametaphosphat an, welches aus saurem Natriumpyrophosphat (vergl. v. Knorre, *diese Berichte* 26, Ref. 160) hergestellt ist, so erhält man die Hexametaphosphate mit der von der Theorie verlangten Zusammensetzung. Das Silber-, Blei-, Baryum-, Strontium- und Mercurosalz der Hexametaphosphorsäure sind flockige Niederschläge; harzige Beschaffenheit kommt dem Kupfer-, Kalk-, Mangan-, Ferro-, Nickel- und Mercurosalz zu. Von den letzteren sind einige, z. B. das Nickel- und das Kupfersalz, in Wasser verhältnissmäfsig löslich. Durch heifses Wasser werden die Hexametaphosphate leicht in Pyrophosphate übergeführt; an Stelle des Ferrihexametaphosphates wird schon in der Kälte alsbald das entsprechende Pyrophosphat gefällt. Foerster.

Ueber die Einwirkung verschiedener Gase auf metallisches Molybdän und metallisches Wolfram, von E. F. Smith und V. Oberholtzer (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 63—68). Durch Kohlenoxyd oder Ammoniakgas werden Molybdän und Wolfram bei Rothglath nicht verändert. Wird Phosgen über Molybdän geleitet, so

findet bei 150—200° Reaction statt, und es entsteht ein dunkelrother Dampf, welcher zu einer an der Luft fest werdenden Gallerte sich condensirt. Die Substanz enthält Kohlenoxyd als wesentlichen Bestandtheil und ist vermuthlich ein Gemenge von $MoOCl_4$ und $MoCOCl_4$: die weitere Untersuchung dieser Reaction dürfte daher interessante Beziehungen zwischen dem Platin (vergl. *diese Berichte* 24, 2291 u. 2424) und dem Molybdän kennen lehren. Wolfram verwandelt sich im Strome von Phosgengas in ein aus orangefarbenen Nadeln bestehendes Sublimat, welches, im Stickstoffstrome umsublimirt, einen Rückstand von Kohlenstoff hinterliefs und sich als $WOCl_4$ erwies. Im Dampf von Chlorschwefel geben Molybdän und Wolfram complicirt zusammengesetzte, chlor- und schwefelhaltige Sublimate. Foerster.

Ueber die Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären, von R. D. Phookan (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 69—74). Verf. hatte früher gefunden (*diese Berichte* 25, Ref. 852), dass Dämpfe sich von Gasen in ihrer Wirkung auf die Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern insofern unterscheiden, als ein Körper in Atmosphären aus verschiedenen Dämpfen immer mit der gleichen Schnelligkeit verdampft, während die Verdampfungsgeschwindigkeit in Gasen sich mit deren Dichte ändert. Dies Resultat ist auch durch neue Versuchsreihen, bei welchen mancherlei etwa wirksame Fehlerquellen noch vermieden wurden, durchaus bestätigt worden. Es wurde wieder Propylalkohol angewandt; 0.026 g desselben verdampften bei 100° in Atmosphären der Dämpfe von Methylalkohol, Aether, Chloroform, Perchlormethan, sowie in Wasserstoff während 13 bis 14 Sekunden, in Luft während 23, in Kohlensäure während 26 bis 27 Sekunden. Der Grund dieser merkwürdigen Erscheinung wurde nicht erkannt. Foerster.

Zur Kenntniss der Schwefelverbindungen des Thoriums, I., von G. Krüss und C. Volk (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 75—79). Ausser dem von Berzelius zuerst beschriebenen, gelben Schwefelthorium findet sich in der Litteratur auch ein schwarzes Thoriumdisulfid von Chydenius beschrieben, welcher diese Verbindung darstellte, indem er Thorerde in einem mit Schwefelkohlenstoff beladenen Wasserstoffstrom auf Weissgluth erhitzte. Seine Angaben aber sind insofern irrthümlich, als die schwarze Farbe seines Präparates von Kohlenstoff herrührt, welcher durch Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs sich niedergeschlagen hatte; ein schwarzes Thoriumsulfid existirt nicht. Auch zeigen die Analysen, dass weder nach Abzug der Kohle in dem Chydenius'schen Thoriumsulfid, noch in dem gelben Sulfid, welches durch Erhitzen von Kaliumthoriumchlorid im Schwefelwasserstoffstrom entsteht, Thoriumdisulfid vorliegt; wahrscheinlicher ist in beiden Fällen die Bildung von Thoriumsulfür, ThS, oder Thoriumoxysulfür, ThOS. Foerster.

Zur Kenntniss der wasserlöslichen Form des Goldpurpurs, von E. A. Schneider (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 80—83). Stellt man nach den Vorschriften von Müller (*diese Berichte* 18, Ref. 48) eine Legirung von Gold, Zinn und Silber her und behandelt sie mit starker Salpetersäure, so zerfällt sie zu einem schwarzen Pulver. Dieses löst sich in Ammoniak auf; unterwirft man diese Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniaks der Dialyse, so erhält man eine prächtig rubinrothe, wässrige Lösung des Goldpurpurs von verhältnissmässig grosser Beständigkeit. Eine solche enthielt 0.58 g Au, 5.405 g SnO_2 in 1 l. Diese Lösung lässt sich ziemlich weit eindampfen; sie wird durch Salzlösungen, sowie durch verdünnte Säuren gefällt, nicht aber durch concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure. Wird die letztere Lösung dialysirt, so hinterbleibt feinvertheiltes Gold. Die Lösung des Goldpurpurs muss daher als ein Gemenge der Hydrosole des Goldes und der Zinnsäure betrachtet werden, von denen aber das erstere nicht für sich, sondern nur bei Gegenwart des Hydrosols der Zinnsäure beständig ist. Dieses erhält man, wenn man eine sehr verdünnte Zinnchloridlösung in sehr schwaches Ammoniak giesst, bis der erhaltene Niederschlag sich nur träge auflöst; man fügt noch Wasser hinzu, bis Alles wieder gelöst ist und dialysirt. Das so erhaltene Hydrosol (mit 5.164 g SnO_2 im Liter) zeigte im wesentlichen die Eigenschaften des gelösten Goldpurpurs und kann in diesen leicht übergeführt werden, wenn man es mit wenig Goldchlorid und dann mit Zinnchlorür vermischt. Foerster.

Ueber phosphorsaures Eisenoxyd, von E. A. Schneider (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 84—87). Trägt man unter gelindem Erwärmen phosphorsauren Kalk in Eisenchloridlösung so lange ein, als er aufgenommen wird, und unterwirft die erhaltene gelbliche Flüssigkeit der Dialyse, so erhält man nicht das erwartete Hydrosol des Ferriphosphats, sondern, sobald nur noch wenig Salzsäure vorhanden ist, gerinnt die Lösung zu dem braungelben Hydrogel des genannten Salzes, welches seiner Zusammensetzung nach schwach basisch ist. In Ammoniak löst sich das Hydrogel klar auf, und bei der Dialyse dieser Lösung verliert der Inhalt des Dialysators ständig an Phosphorsäure. Durch Kalilauge wird das Hydrogel in schwach phosphorsäurehaltiges körniges Eisenoxyd verwandelt, während fast alle Phosphorsäure in Lösung geht; dadurch ist ein einfaches Mittel für die Zerlegung des Eisenphosphates gegeben. Dieses erwies sich auch als in humussaurem Ammonium löslich; Verf. betont die nicht unbeträchtliche Wichtigkeit dieser Thatsache für die Agriculturchemie. Foerster.

Zur Frage nach der Existenzfähigkeit der salpetrigen Säure in wässriger Lösung, von L. Marchlewski (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 88—91). Wässrige Lösungen von reinem Salpetrigsäure-

anhydrid, in welchen auch der Gesammtstickstoffgehalt gleich demjenigen an Salpetrigsäurestickstoff gefunden wurde, erwiesen sich als elektrisch leitend. Da dies nur daher rühren kann, dass H- und NO_2-Ionen in der Lösung vorhanden sind, so erscheint dadurch die Existenz der salpetrigen Säure in wässriger Lösung sehr wahrscheinlich. Foerster.

Ueber Borcarbid, von O. Mühlhäuser (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 92—93). Ein Gemisch von 100 Thln. B_2O_3 und 160 Thln. C wird im elektrischen Ofen um einen die Elektroden verbindenden Kohlekern geschichtet und durch einen Strom von 350 Amp. und 50 V. bis zur Beendigung der Gasentwickelung erhitzt. Die entstandene graphitähnliche Masse wird geglüht, alsdann mit Salzsäure, Flusssäure und Schwefelsäure ausgezogen und stellt dann Borkohlenstoff C_2B_2, vor. Dieser hat Farbe und manche andere äussere Eigenschaft mit dem Graphit gemeinsam; in starker Hitze ist er schmiedbar und walzbar und schmilzt bei sehr hoher Temperatur; sehr leicht verbrennt er, wenn er mit Bleichromat gemischt ist (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 764). Foerster

Notiz über Stereoisomerie von Stickstoffverbindungen, von S. U. Pickering (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1069—1075). Schotten.

Ueber das Trihydrat des Jodlithiums von A. Thirsow, (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, 1, 467—473). Bei der Annahme, dass die Halogene siebenwerthig sind, erscheint das Trihydrat des Jodlithiums, $LiJ.3H_2O$ als einfachster Repräsentant eines Haloïdsalzes eines einwerthigen Metalles, welches der Grenzform $RH_4(OH)_3 = RH.3H_2O$ entspricht (*diese Berichte* 26, Ref. 762). Man erhält dieses Thihydrat, wenn eine zunächst durch Eindampfen eingeengte Lösung von Jodlithium im Exsiccator über Schwefelsäure bei 0° krystallisirt. Die nadelförmigen, biegsamen Krystalle schmelzen bei 72°. Aus absolutem Alkohol lassen sie sich unverändert umkrystallisiren, ohne die drei Moleküle Krystallisationswasser zu verlieren. Auch aus einer mit Jodwasserstoffgas gesättigten, concentrirten, wässrigen Lösung des Salzes krystallisirt das Trihydrat aus. Diese feste Bindung der drei Wassermoleküle erklärt sich durch die bedeutende Lösungswärme des wasserfreien Jodlithiums in Wasser (14886 cal.). Bei 120° verliert das Trihydrat langsam sein Wasser und zwar ein Molekül leichter, als die beiden anderen, aber beim Erkalten des geschmolzenen Salzes erscheinen wieder die charakteristischen Nadeln des Trihydrats. Der Siedepunkt liegt bei etwa 200°. Das Hydrat des Jodlithiums ist bedeutend beständiger, als die Hydrate des Brom- und Chlorlithiums, was sich gegenwärtig auch aus der allgemeinen Abhängigkeit der Beständigkeit der Hydratformen von den Atomgewichten der Halogene ableiten lässt.

Ueber die artesischen Wasser in St. Petersburg, von Th. Grosset (*Bull. de l'Acad. des sciences de St. Petersbourg* 1893, XIII, 289—319). Der im Sommer 1892 im Hofe des Technologischen Instituts erbohrte artesische Brunnen giebt bei einer Tiefe von 553 Fuss täglich etwa 250000 Hektoliter Wasser von der Temperatur 11.1° und dem spec. Gew. 1.0029 (bei 18°). Die chemische Analyse ergab in 100000 Theilen Wasser:

als directes Resultat:		als daraus berechnet:	
Chlor	229.401	Chlornatrium	319.000
Brom	0.640	Chlorkalium	2.921
Schwefelsäureanhydrid	0.468	Chlormagnesium	25.986
Kohlensäure	11.255	Chlorcalcium	23.314
Salpetersäureanhydrid	0.736	Brommagnesium	0.788
Kieselsäure	0.700	Salpetersaures Kalium	1.378
Eisenoxydul	0.502	Kohlensaures Natrium	1.864
Kalk (im Ganzen)	17.102	Kohlensaures Calcium	9.041
Magnesia	11.175	Schwefelsaures Calcium	0.646
Baryt	0.168	Schwefelsaures Baryum	0.256
Kali	2.488	Eisenoxyd	0.558
Natron	170.180	Kieselsäure	0.700
		Summa	386.402

Der bei 180° getrocknete Rückstand wog 388.233. Das gleichzeitige Vorhandensein von kohlensaurem Natrium neben Chlorcalcium nimmt Verf. zur Erklärung der alkalischen Reaction des Wassers an. Wie aus einer Vergleichung der vorliegenden mit den noch vorhandenen Analysen von sieben anderen Brunnen St. Petersburgs hervorgeht, zeigt die Zusammensetzung der artesischen Wasser dieser Stadt beträchtliche Differenzen.

Jawein.

Organische Chemie.

Ueber die Oxydation der fetten Oele, von W. Fahrion (*Chem.-Ztg.* 17, 1453 und 1848—1850). Um die Oxydirbarkeit von fetten Oelen an der Luft zu bestimmen, lässt man gewisse Mengen derselben von Sämischleder absorbiren und hängt dann dieses an der Luft auf. Während Thran oder Leinöl schon nach einigen Tagen das Maximum der Gewichtszunahme erreichten, erlangten andere Oele ein solches viel später und in geringerem Betrage: bei Sesamöl betrug nach 3 Wochen die maximale Gewichtszunahme weniger als die Hälfte

der bei jenen Oelen beobachteten, und Olivenöl zeigte nach 6 Wochen noch keine Gewichtszunahme. Ist das Maximum der Gewichtszunahme erreicht, so erfolgt eine Abnahme des Gewichts in Folge Bildung flüchtiger Oxydationsproducte. Weiterhin sind die flüssigen oder festen Oxydationsproducte näher untersucht worden, welche entstehen, wenn Cottonöl oder Leinöl oder Dorschleberthran in mit ihnen getränktem Sämischleder der Luft ausgesetzt werden. Die dabei in Gestalt ihrer Glyceride entstehenden Oxylinolsäuren, Oxylinolensäuren bezw. Oxyjecorinsäuren (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 538), welche nach geschehener Verseifung mit Hülfe von Petroleumäther von den unoxydirten Fettsäuren getrennt wurden (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 554) bilden mehr oder weniger dickflüssige, braunrothe Oele. In ihnen lagen stets mehrere Oxydationsstufen gleichzeitig vor, welche sich nicht in ihre Bestandtheile zerlegen liessen. Die Oxydation schreitet mit der Zeit immer weiter, ohne dass bisher ein bestimmter Endpunkt für sie festgestellt wurde. Ueber die Natur dieser Vorgänge ist Verf. zu der Ansicht gelangt, dass, da, wie bekannt, Oelsäure durch den Luftsauerstoff nicht in Oxysäuren verwandelt wird, in den ungesättigten Fettsäuren eine doppelte Bindung unverändert bleibt, während die anderen durch Hinzutreten von Hydroxylgruppen gesättigt werden. Gleichzeitig treten aber solche auch an Stelle von Wasserstoffatomen; in dem Masse nun, in welchem sich die Hydroxylgruppen in den Säuremolekülen anhäufen, werden die Säuren immer dickflüssiger und neigen immer mehr zur Polymerisation und inneren Anhydridbildung, wodurch allmählich ein Erstarren der oxydirten Oele herbeigeführt wird. Foerster.

Ueber die elektrolytische Reduction von Indigo, von J. Mullerus (*Chem.-Ztg.* 17, 1454). Die Versuche des Verfassers zeigen, dass die elektrolytische Reduction der Indigoküpe praktisch wohl kaum durchführbar sein dürfte, da der in Alkalilauge suspendirte Indigo nur sehr schwer reducirt, das gelöste Indigoweiss aber leicht weiter von dem nascirenden Wasserstoff angegriffen wird. Foerster.

Notiz über Stearinpech, von E. Donath und R. Strasser (*Chem. Ztg.* 17, 1788). Durch vorsichtiges Fractioniren des bei der Destillation von Fettsäuren mit hochgespannten Wasserdämpfen zurückbleibenden Stearinpechs liess sich zeigen, dass dieses grosse Mengen vaselinartiger Kohlenwasserstoffe enthielt und daher zur Erzeugung consistenter Schmiermittel verwerthet werden könne. Schon vor längerer Zeit fand Stas, dass bei der in der Stearinkerzenfabrication angewandten Destillation der rohen Fettsäuren mit überhitzten Wasserdämpfen auch Kohlenwasserstoffe übergingen. Die Verfasser weisen auf die Bedeutung hin, welche diese Beobachtungen über Zersetzung der Fette für die Engler-Höfer'sche Theorie der Erdölbildung besitzen. Foerster.

Notiz über die Reaction einiger Zuckerarten gegen Boraxlösung, von E. Donath (*Chem.-Ztg.* 17, 1826). Die verschiedensten Zuckerarten, wie Saccharose, Dextrose, Lävulose, Maltose, Lactose, Raffinose, Mannit, reagiren auf mit Phenolphtaleïn rothgefärbte Boraxlösung so, wie es für Glycerin schon bekannt ist, indem ein Zusatz ihrer concentrirten Lösungen in der Kälte Entfärbung bewirkt, während beim Erwärmen die Rothfärbung wieder eintritt, um alsdann beim Erkalten der Lösung wieder zu verschwinden. In verdünnter Lösung tritt die Reaction nicht ein. Diese Beobachtungen bilden eine neue Stütze dafür, dass Borsäuren und Zuckerarten in Lösung zu eigenthümlichen Verbindungen zusammentreten. Vergl. E. Fischer, *diese Berichte* 24, 538; G. Magnanini, ebenda 28, Ref. 542.

Foerster.

Ueber eine von der Weinsäure sich herleitende ketonartige Verbindung, von E. Mulder (*Rec. trav. chim.* 12, 51—100). Im Anschluss an seine früheren Untersuchungen (*diese Berichte* 25, Ref. 683; 24, Ref. 195) hat Verf. die beiden schon beschriebenen Producte, von denen das eine löslich, das andere unlöslich ist, näher studirt. Die lösliche Verbindung liefert ein Kupfersalz $C_{16}H_{24}CuO_{11}$, welches beim Zersetzen mit Schwefelwasserstoff einen Syrup von der Zusammensetzung $C_{16}H_{24}O_{10}$ ergiebt. Mit Phenylhydrazin bildet das in verdünnter Salzsäure gelöste Kupfersalz einen öligen Körper. Aus der oben erwähnten unlöslichen Verbindung konnte ein krystallisirtes Kupfersalz nicht gewonnen werden. Verf. glaubt, dass der Dinatriumweinsäureäthylester unter dem Einfluss des Chloräthyls in einen Körper vom Typus der Tartrylweinsäure verwandelt wird. Freund.

Beiträge zur Kenntniss der Ilex paraguayensis (Maté) und ihrer chemischen Bestandtheile, von H. Kunz-Krause (*Arch. d. Pharm.* 231, 613—640). Ausser den schon von anderen Bearbeitern isolirten Stoffen hat Verf. noch folgende Substanzen in der Droge gefunden: a) gebundenes Cholin, b) einen reducirenden, aber nicht drehenden Zucker als Zersetzungsproduct der Gerbsäure, c) Kalium- und Magnesiumsalze. Freund.

Ueber das Hydrastin, von E. Schmidt (*Arch. d. Pharm.* 231, 541—579). Die Hydrastonsäure, $C_{20}H_{18}O_7$ (vergl. *diese Berichte* 28, Ref. 492), bildet ein Oxim, dessen Natronsalz, $C_{20}H_{17}NaO_6(NOH)$, analysirt wurde. Bei der Oxydation geht die Hydrastonsäure in das Hydrastlacton, $C_{10}H_8O_5$, über, dessen Schmelzpunkt bei 154° beobachtet wurde, und welches durch weitere Zufuhr von Sauerstoff sich in Hydrastsäure, $C_9H_6O_6$, verwandelt. Nebenbei entsteht in geringer Menge eine mit der Hemipinsäure isomere Säure $C_{10}H_{10}O_6 + 2H_2O$, welche bei 146—148° schmilzt, gegen 167° wieder fest wird, um dann erst bei 220° von neuem zu schmelzen. Sowohl Methylhydrastin, wie auch Methylhydrastinhydrat reagiren mit salzsaurem Hydroxylamin unter

Bildung des Salzes $C_{22}H_{24}N_2O_6 . HCl + 3H_2O$. Das freie Oximanhydrid, Schmp. 158°, geht unter verschiedenen Bedingungen in das Hydrat $C_{22}H_{26}N_2O_7$, Schmp. 202—203°, über. Für das schon früher erwähnte, bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Hydrastin entstehende Product (vergl. *diese Berichte* 28, Ref. 204) stellt Verf. eine ähnliche Formel auf wie für Methylhydrastin. Ferner werden die Formeln für dies letztere, für Methylhydrastinhydrat und das Hydrastin selbst nochmals discutirt. Freund.

Ueber das Pfeilgift der wilden Stämme von Malâka (I. Abhandlung), Ueber Blay-Hitam, von H. und C. G. Santesson. (*Arch. d. Pharm.* 231, 591—612). Blay-Hitâm ist die malaiische Bezeichnung für eine Schlingpflanze, welche bei der Bereitung des Ipoo-Pfeilgiftes Verwendung findet. Die Pflanze ist unzweifelhaft eine Strychnosart. Bei der chemischen Verarbeitung wurde Brucin in reichlicher Menge isolirt. Freund.

Piazin (Pyrazin) -Derivate, II, von A. Mason (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1284—1293). Der von Strache (*diese Berichte* 21, 2363) aus Benzil und α-Propylendiamin in alkoholischer Lösung hergestellte Körper geht bei der Destillation unter Abgabe von zwei Atomen Wasserstoff in 2, 3-Diphenyl-5-methylpiazin, $C_{17}H_{14}N_2$, über, eine bei 86—87° schmelzende Base. Bei der Einwirkung von Aethylendiamin auf Phenanthrenchinon entsteht zunächst Phenanthrenpiazindihydrid, $C_{16}H_{12}N_2$, Schmp. 97—99° (vergl. *diese Berichte* 20, 268; 22, Ref. 346). Die Base geht sehr leicht in Phenanthrenpiazin, $C_{16}H_{10}N_2$, über. Das aus Retenchinon und Aethylendiamin zunächst entstehende Methyl-isopropyl-Phenanthrenpiazin-dihydrid, Schmp. 77—79°, wird in analoger Weise durch alkoholische Eisenchloridlösung leicht in Methyl-isopropyl-Phenanthrenpiazin, Schmp. 110°, übergeführt; ebenso das aus Chrysochinon und Aethylendiamin dargestellte Chrysopiazin-dihydrid, Schmp. 132°, in Chrysopiazin, Schmp. 128°. Das Dihydrid des Phenanthrenmethylpiazins hat Verf., so wenig wie Strache (*diese Berichte* 21, 2362) isoliren können. Das aus Retenchinon und α-Propylendiamin hergestellte Methyl-isopropyl-Phenanthrenchinon-methylpiazin-dihydrid, Schmp. 83—85° wird leicht in das bei 143—144° schmelzende -methylpiazin umgewandelt. Das Dihydrid des aus Chrysochinon, Propylendiamin und Eisenchlorid hergestellten Chrysomethylpiazins, Schmp. 144—146°, wurde nicht isolirt. Schotten.

Piazinderivate, III, von A. Mason und L. A. Dryfoos (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1293—1309). Beim Erhitzen des 2, 3-Diphenyl-5, 6-Dihydrids und der nachfolgenden Behandlung mit Salzsäure entsteht nicht nur, wie früher (*diese Berichte* 20, 268, und 22, Ref. 346) angegeben, Diphenylpiazin, sondern daneben durch moleculare Um-

lagerung des Dihydrids das zwei Imidgruppen enthaltende 2,3-Diphenylpiazin-1,4-Dihydrid, welches sich seiner Unbeständigkeit wegen nicht im reinen Zustand isoliren, aber leicht durch die Ueberführung in Diphenyl-1,4-dibenzoyldihydrid, Schmp. 188°, und Diphenyl-1,4-diacetyldihydrid, Schmp. 132°, kennzeichnen liess. Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr werden die beiden letzteren Verbindungen in Benzoësäure, bezw. Essigsäure, Benzil und Aethylendiamin gespalten. Lässt man zu einer alkoholischen Lösung von 5,6-Dihydrid und Cyankali in der Wärme tropfenweise Eisessig zufliessen, so bildet sich Hydrocyan-2,3-Diphenylpiazin-5,6-Dihydrid, Schmp. 203—204°. Alkylderivate des einen oder des anderen Dihydrids herzustellen, ist nicht gelungen. Wird das 5,6-Dihydrid mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler gekocht, so scheiden sich im Verlauf mehrerer Stunden, während die Hauptmenge in Diphenylpiazin übergeht, mikroskopische, rothe Krystalle von Tetraphenyldipiazin, $(C_6H_5)_4C_8N_4$, ab. Aus Benzol umkrystallisirt, erscheint dieses in farblosen Nadeln, Schmp. 271°. Das durch Digestion von Anisil (*diese Berichte* 22, 376) mit Aethylendiamin und Alkohol hergestellte 2,3-Dimethoxyphenylpiazin-5,6-Dihydrid, Schmp. 126°, lagert sich beim Erhitzen zum Theil in das 1,4-Dihydrid um, dessen Dibenzoylderivat bei 182° schmilzt. Beim Erhitzen des 5,6-Dihydrids mit alkoholischer Kalilauge erhält man 2,3-Dimethoxyphenylpiazin, Schmp. 134°, neben Tetramethoxyphenyldipiazin, Schmp. 254°. Wird das 2,3-Diphenylpiazin-5,6-Dihydrid mit alkoholischer Cyankalilösung erhitzt, so entsteht neben wenig Tetraphenyldipiazin ein 2,3-Diphenylpiazincarbonsäureamid, Schmp. 197°, welches von alkoholischer Kalilauge zu 2,3-Diphenylpiazincarbonsäure, Schmp. 175°, verseift wird. Von dieser Säure, welche beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Kohlensäure und Diphenylpiazin zerfällt, ist eine Anzahl von Salzen, der Methylester, Schmp. 115°, und der Aethylester, Schmp. 91°, dargestellt worden. Das aus dem Anisilpiazindihydrid dargestellte 2,3-Dimethoxyphenylpiazincarbonsäureamid, Schmp. 240°, liefert eine bei 224° schmelzende Carbonsäure. Schotten.

Ueber die Darstellung von Mono-, Di- und Tri-Benzylamin, von A. Mason (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1311—1314). Wenn man auf Benzylchlorid mehrere Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur alkoholisches Ammoniak in nur geringem Ueberschuss oder gar in berechneter Menge einwirken lässt, so ist trotzdem Tribenzylamin das Hauptproduct, während bei Anwendung eines Ueberschusses von 15—20 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Benzylchlorid Mono- und Dibenzylamin als Hauptproducte entstehen. Die weitere Trennung erfolgt durch fractionirte Destillation bei vermindertem oder gewöhnlichem Druck und durch Krystallisation der Chloride, von denen das-

jenige des Tribenzylamins am wenigsten, das des Monobenzylamins am leichtesten in Wasser löslich ist. Schotten.

Ueber Condensationsproducte von Aethylendiamin und Acetessigsäurederivaten, von A. Mason und L. A. Dryfoos (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1310—1311). Aethylacetessigester und Aethylendiamin vereinigen sich, in alkoholischer Lösung erhitzt, zu Aethylen-Di-β-amido-α-äthylcrotonsäureester, $C_2H_4[NH.C(CH_3)C(C_2H_5)CO_2C_2H_5]_2$, Schmp. 106—107°. Der entsprechende -methylcrotonsäureester schmilzt bei 103—104°; der Aethylen-Di-β-amidocrotonsäuremethylester, aus Aethylendiamin und Acetessigsäuremethylester dargestellt, schmilzt bei 136—137°. Es ist nicht gelungen, aus den beschriebenen Estern die Säuren darzustellen. Schotten.

Halogenderivate des Chinons; III: Derivate des Chinhydrons, von A. Ling und J. Baker (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1314—1327). Ihre Versuche über die Vereinigung von Chinon mit Chlorhydrochinon und von Chlorchinon mit Hydrochinon deuten die Verfasser so, dass äquimoleculare Verbindungen entstehen, welche aber leicht der Zersetzung anheimfallen. Chlorchinon und Chlorhydrochinon vereinigen sich zu Dichlorchinhydron, $C_6H_3ClO_2 . C_6H_3Cl(OH)_2$, Schmp. 93—94°, welches aus Wasser mit 1 Mol. aq. als ein bei 70—72° schmelzendes Hydrat krystallisirt. Das von Städeler (*Lieb. Ann.* 69, 300) als violettes Dichlorhydrochinon beschriebene Tetrachlorchinhydron entsteht bei raschem Eindampfen einer Benzollösung von *p*-Dichlorchinon und *p*-Dichlorhydrochinon, beim Verreiben von *p*-Dichlorchinon mit einer wässrigen Lösung von *p*-Dichlorhydrochinon und bei einer partiellen Oxydation von *p*-Dichlorhydrochinon mit Eisenchlorid. Es zersetzt sich oberhalb 100° ohne bestimmten Schmelzpunkt; ein mit 2 Mol. aq. krystallisirendes Hydrat schmilzt meist bei 140—145°. Auf denselben Wegen und zwar am besten beim Arbeiten mit einer Benzollösung wurde aus *m*-Dichlorchinon, bezw. -hydrochinon ein bei 135° schmelzendes Tetrachlorchinhydron erhalten; aus Trichlorchinon bezw. -hydrochinon entsteht ein bei 103° schmelzendes Hexachlorchinhydron. Ein Octochlorchinhydron hat sich nicht darstellen lassen. Dibromchinhydron, Schmp. 98°, bildet sich beim Kochen von Monobromchinon und -hydrochinon mit Wasser und beim Oxydiren von Monobromhydrochinon mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure. *p*-Tetrabromchinhydron bildet mit 2 Mol. aq. ein bei etwa 150° schmelzendes Hydrat. Endlich wurden aus *p*-Dichlorchinon und *p*-Dibromhydrochinon und aus *p*-Dibromchinon und *p*-Dichlorhydrochinon äquimoleculare, mit 2 Mol. aq. krystallisirende Verbindungen erhalten. Schotten.

Ueber Synthesen unter der Einwirkung von Chlorzink, von J. Kondakow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1], 345 bis 363 und 456—467). Vor etwa zwei Jahren hatte Verf. ganz unerwartet Verbindungen des Chlorzinks mit Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe erhalten und bald darauf (*diese Berichte* 1892, Ref. 864) zeigte er, dass unter dem Einflusse des Chlorzinks mit Körpern der Fettreihe Synthesen ausgeführt werden können, die analog denjenigen sind, die in der aromatischen Reihe in Gegenwart der Haloïdsalze des Aluminiums vor sich gehen. Gegenwärtig hat er sowohl die von ihm entdeckten Verbindungen mit Chlorzink, als auch die durch letzteres bedingten Synthesen ausführlicher untersucht. — Verbindungen des Chlorzinks mit Olefinen. Lässt man das sogen. »gemischte Amylen« vom Sdp. 25—29° in zugeschmolzenen Röhren mit geschmolzenem und gepulvertem Chlorzink bei Zimmertemperatur stehen, so erscheinen, wenn das angewandte Amylen vorher über Wasser gestanden hatte, nach etwa zwei Wochen durchsichtige, nadelförmige, zuweilen gegen 10 mm lange Krystalle. Benutzt man über Natrium destillirtes Amylen, so treten die Krystalle viel später auf und sind dann auch kleiner. In beiden Fällen wurden die Röhren erst nach Verlauf eines Jahres geöffnet und der Inhalt dann in Eiswasser gegossen. Das hierbei aufschwimmende Oel erwies sich als ein Gemisch von Isopropyläthylen (Sdp. 20—21°) und Diamylen (Sdp. 154—156°). Das Waschwasser enthielt tertiären Amylalkohol, dessen Bildung durch die Zersetzung der Krystalle durch Wasser zu erklären ist. Um diese Krystalle in genügender Menge schon in drei bis vier Tagen zu erhalten, muss das der Einwirkung des Chlorzinks überlassene Olefin durchaus feucht sein. Die Krystalle sind äusserst kygroskopisch und entwickeln schon beim Anhauchen den Geruch des tertiären Amylalkohols. Das Chlorzink tritt nie vollständig in die erscheinenden Krystalle ein, welche sich in Folge dessen nur äusserst schwierig und unvollkommen in der Weise isoliren lassen, dass man sie einzeln unter reinem Isopentan oder leicht flüchtigem Petroläther aussucht und letzteren dann durch einen Wasserstoffstrom entfernt. Die Analyse ergab Zahlen, die zwischen den von den Formeln $C_5H_{10} . 2 ZnCl_2$ und $C_5H_{10} . 2 ZnCl_2 . H_2O$ geforderten lagen. Bei der Behandlung mit Wasser gaben die Krystalle Dimethyläthylcarbinol und mit Chlorwasserstoffgas das Chlorür desselben. Die Bildung dieser beiden Producte ist zweifellos auf Kosten des unsymmetrischen Methyläthyläthylens zu schreiben. Wird das gemischte Amylen anstatt bei Zimmertemperatur bei 100° dem Einfluss des Chlorzinks ausgesetzt, so erhält man bei der Zersetzung mit Wasser nur Isopropyläthylen und Diamylen, da die Krystalle schon bei 40° sich zersetzen. Um zu entscheiden, ob die Bildung der Krystalle in der That aus dem unsymmetrischen Methyläthyläthylen erfolgt, unterwarf Verf. der

gleichen Einwirkung des Zinkchlorids auch die isomeren Amylene und noch andere Olefine. Es erwies sich, dass mit dem Trimethyläthylen und dem Isobutylen die krystallinischen Verbindungen mit dem Chlorzink noch leichter, als mit dem gemischten Amylene entstehen. Das Trimethyläthylen giebt schon nach zwei Tagen prismatische Krystalle, welche dann bei der Behandlung mit Wasser und mit Chlorwasserstoffgas — Dimethyläthylcarbinol, resp. das tertiäre Amylchlorid bilden. Genügend übereinstimmende und der Formel $C_5H_{10} . 2 ZnCl_2$ oder $C_5H_{10} . 2 ZnCl_2 . H_2O$ entsprechende Analysenresultate konnten nicht erhalten werden. Die krystallinische Verbindung des Isobutylens mit Chlorzink lieferte bei der Zersetzung durch Wasser — Trimethylcarbinol. Versuche, die Chlorzinkverbindungen mit Isopropyläthylen und dem symmetrischen Methyläthyläthylen zu erhalten, blieben erfolglos. Es kommt also die Fähigkeit zur Bildung der krystallinischen Verbindungen mit Chlorzink nur solchen Olefinen zu, die bei doppelter Bindung noch ein tertiäres Kohlenstoffatom enthalten. Die Olefine erlangen hierbei eine grössere Reactionsfähigkeit. Die Bildung tertiärer Alkohole bei der Zersetzung dieser krystallinischen Verbindungen ist als das Resultat der Ersetzung des mit dem Kohlenwasserstoff gebundenen Chlorzinks durch Wasser zu betrachten. Von den oben angeführten Formeln hält Verf. die ohne Wasser für wahrscheinlicher, trotzdem die Krystalle früher erscheinen, wenn feuchte, als wenn trockne Olefine der Einwirkung des Chlorzinks ausgesetzt werden. Wird nämlich an das mit Trimethyläthylen z. B. und Chlorzink beschickte Rohr ein anderes angeschmolzen, in das man Trimethyläthylen mit etwas Wasser bringt, und zwar in der Weise, dass die Röhren communiciren, so unterbleibt die Bildung der Krystalle. — Durch die Gegenwart von Chlorzink bedingte Synthesen von Estern tertiärer Alkohole aus Olefinen und organischen Säuren. Die Säure und das tertiäre Olefin werden in molecularen Mengen mit 3—5 g gepulverten Zinkchlorids auf je 25 g des Kohlenwasserstoffes in einem Kölbchen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Zinkchlorid beginnt sofort zu zerfliessen, ohne dass Erwärmung erfolgt, und die Flüssigkeit scheidet sich in zwei Schichten. Die untere giebt bei der Zersetzung mit Wasser den erwarteten Ester. Lässt man dagegen ruhig stehen, so erscheinen in dem Kölbchen lange, durchsichtige Nadeln. In den meisten Versuchen wurde nach Verlauf von etwa 20 Stunden der Kolbeninhalt sammt den Krystallen in kaltes Wasser gegossen, das Unlösliche dann gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Es gaben z. B. 25 g Trimethyläthylen 10 g des tertiären Essigsäureamylesters, also 20 pCt. der theoretischen Menge. Die Ausbeute ist noch viel reichlicher, wenn die in Folge des Zerfliessens des Chlorzinks entstehende untere Schicht beständig entfernt wird.

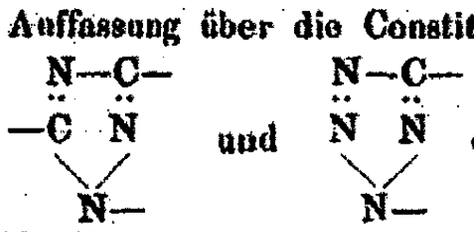
Auch bei längerem, als 20 stündigem Stehen steigt die Ausbeute, jedoch erhält man dann neben dem Ester auch Diamylen. Der Ester entsteht aus der zunächst auftretenden krystallinischen Verbindung bei ihrer Zersetzung durch Wasser, die ohne Ausscheidung von Zinkhydroxyd erfolgt. Zur Analyse wurden die nadelförmigen Krystalle der Verbindung auf ein Saugfilter gebracht, mit Petroläther gewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet, wobei aber schon der Geruch des tertiären Amylesters und der Essigsäure bemerkbar wurde. Diese leichte Zersetzbarkeit der Krystalle erklärt es, dass nur schwankende Resultate erhalten werden konnten, die noch am besten mit der Formel $C_5H_{10}OC_2H_3O . 2 ZnCl_2 . C_2H_4O_2$ übereinstimmten. In derselben Weise wie die Synthese des Essigsäureamylesters (Sdp. 124 bis 124.5°) führte Verf. auch die Synthesen der folgenden tertiären Ester aus, indem er also das entsprechende tertiäre Olefin mit der Säure und dem Zinkchlorid stehen liess und die entstandene krystallinische Verbindung dann durch Wasser zersetzte.

Ester tertiärer Alkohole	Siedepunkt	Specifisches Gewicht bei 0°	Ausbeute in 20 Stunden
Ameisensäureamylester . . .	112—113°	0.9088	18 pCt.
Propionsäureamylester . . .	142—143.5°	0.8769	18 »
Normalbuttersäureamylester .	164°	0.8769	18 »
Isobuttersäureamylester . . .	153—155°	0.8706	17 » und 35 pCt. in 40 St.
Isovaleriansäureamylester . .	173—174°	0.8729	— und 37 pCt. in 40 St.
Essigsäurebutylester	51°	—	—
Essigsäurehexylester	143°	—	—

Als allgemeine Schlussfolgerung ergiebt sich, dass die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, die bei doppelter Bindung ein tertiäres Kohlenstoffatom enthalten, mit grosser Leichtigkeit schon bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Zinkchlorid sich mit organischen Säuren verbinden. Die hierbei entstehenden Ester gehen dann mit dem Zinkchlorid in doppelte Verbindungen ein von der allgemeinen Formel: $C_nH_{2n}RCOHO . 2 ZnCl_2 . RCOHO$. Den anderen Olefinen, dem Isopropyläthylen, dem symmetrischen Methyläthyläthylen, dem Propylen und Aethylen geht diese Fähigkeit ab, wie directe Versuche gezeigt haben. Ester bilden also nur die Olefine, die auch mit Zinkchlorid krystallinische Verbindungen geben. Der praktische Werth der beschriebenen Synthesen liegt darin, dass man in ihnen eine neue Methode zur einfachen und raschen Darstellung der Ester tertiärer Alkohole hat. —

Jawein.

Ueber Triazol- und Tetrazolverbindungen, von J. A. Bladin (*Nova Acta Reg. Soc. sc. Ups.* Ser. III). Verf. hat seine Untersuchungen über diese Verbindungen schon 1885 angefangen und bis in neuester Zeit fortgesetzt. Die Resultate sind in kurzen Mittheilungen in diesen Berichten veröffentlicht. Verf. giebt jetzt eine ausführliche Zusammenstellung der von ihm dargestellten Triazol- und Tetrazolverbindungen, sowie allgemeine Betrachtungen über ihre Darstellung, Constitution und Verhalten. Gegen Andreocci hält Verf. seine Auffassung über die Constitution dieser Verbindungen, als die Kerne



und

enthaltend, aufrecht. Es muss im Uebrigen auf die umfassende Abhandlung verwiesen werden. Hjelt.

Eine neue Darstellungsweise der α-Ketonaldehyde, von H. G. Söderbaum (*Oefvers. Kongl. Vet. Acad. Verh.* 1893, No. 3). Bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Acetylchlorid auf aromatische Isonitrosoketone (*diese Berichte* 24, 3459) hat Verf. beobachtet, dass die erhaltenen Acetylverbindungen leicht in Ketonaldehyde übergeführt werden können. Diese Methode zur Darstellung letztgenannter Verbindungen hat Verf. als sehr bequem und ergiebig gefunden. Die Acetylverbindung wird einfach mit Wasser gekocht, wobei Ketonaldehydhydrat und Acethydroxamsäure entstehen: $R.CO.CH:NOCOCH_3 + 2H_2O = R.CO.CH(OH)_2 + CH_3CO.NHOH$. Diese letztgenannte Verbindung ist identisch mit der von C. Hofmann (*diese Berichte* 22, 2854) aus Acetamid erhaltenen Acethydroxamsäure. Die leichte Spaltbarkeit der Acetylverbindung ist auffallend. Das Entstehen der Acethydroxamsäure macht es aber sehr wahrscheinlich, dass die Acetylgruppe nicht an Sauerstoff, sondern an Stickstoff gebunden ist. Verf. denkt sich, dass zuerst eine Addition des Chloracetyls zu dem Isonitrosoketon stattfindet, unter Aufhebung der doppelten Bindung zwischen C und N, wonach, schon bei Einwirkung kalten Wassers, Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht wird. Es entsteht somit eine hydratisirte Acetylverbindung $\begin{matrix} R.CO.CH.NOH \\ OH\ CO.CH_3 \end{matrix}$, welche durch kochendes Wasser, wie oben angegeben, gespalten wird. Nach dieser Methode hat Verf. *p*-Tolylglyoxal, *p*-Bromphenylglyoxal und *p*-Aethoxyphenylglyoxal dargestellt. Diese Verbindungen hat Verf. durch Darstellung ihrer Oxime und Osazone näher charakterisirt. Hjelt.

Ueber eine aus Aepfelpektin entstehende Zuckerart, von W. Bauer (*Landwirthsch. Vers.-Stat.* 18, 191). Verf. weist durch Bestimmung des optischen Drehungsvermögens der durch verdünnte

Schwefelsäure aus Aepfelsaftpektin entstehenden Lösung und Isolirung eines bei 170° C. schmelzenden Osazons die Entstehung von Xylose bei der Hydrolyse des Aepfelpektins nach und schliesst daraus auf das Vorkommen von Xylan in diesem Pektin. wm

Physiologische Chemie.

Ueber die butylalkoholische Gährung und das Butylalkoholferment, von M. W. Beyerinck (*Rec. trav. chim.* 12, 141—154). Verf. hat einen neuen Mikroorganismus, Granulobacter butylicum benannt, aufgefunden, welcher sich mit dem von Fitz beschriebenen Granulobacter saccharo butyricum auf der Oberfläche der Getreidekörner vorfindet und so in das Mehl gelangt. Jedoch giebt es auch einige Getreidearten, wie Hordeum distichon nudum, welche nur das erste Ferment enthalten. Dasselbe bildet bei der Gährung ausser Butylalkohol noch Kohlensäure und Wasserstoff, aber keine flüchtigen organischen Säuren. Die Ausbeute schwankt zwischen 1—2 pCt. von dem Gewichte des Getreides, welches zur Bereitung der Würze gedient hat. Freund.

Analytische Chemie.

Prüfung der Zuverlässigkeit der gebräuchlichsten Verfahrungsweisen zur Bestimmung des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs, von A. Ledebur (*Verhdlg. des Vereins zur Beförderg. des Gewerbfl.* 1893, 280—318). Es wurden folgende gebräuchlichen Verfahren zur Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs im Eisen mit einander auf ihre Zuverlässigkeit hin verglichen: 1. Verbrennung des Eisens im Sauerstoffstrom. 2. Auflösen des Eisens in Chromschwefelsäure ohne Verbrennung der entweichenden Kohlenwasserstoffe. 3. Auflösen des Eisens in Chromschwefelsäure mit Verbrennung der entweichenden Kohlenwasserstoffe. 4. Zerlegung des Eisens mit Kupfersulfat ohne Verbrennung der Kohlenwasserstoffe. 5. Zerlegung des Eisens mit Kupfersulfat mit Verbrennung der Koh-

lenwasserstoffe, 6. Das Kupferammoniumchloridverfahren. 7. Zerlegung des Eisens durch Glühen im Chlorstrom und Verbrennung des Rückstandes mit Chromschwefelsäure. Von diesen erwiesen sich No. 1, 2 und 4 als unzuverlässig; das Verfahren 4 liegt auch der volumetrischen Kohlenstoffbestimmung im Eisen nach Lunge und Marchlewski (*diese Berichte* 24, Ref. 798) zu Grunde, so dass also auch diese, da die entweichenden Kohlenwasserstoffe nicht berücksichtigt werden, keine genauen Resultate liefert. Das Verfahren No. 6 giebt zwar bei richtiger Ausführung befriedigende Ergebnisse, wird aber leicht durch verschiedenartige Fehlerquellen beeinflusst, und die fernere Anwendung dieser bisher sehr häufig gebrauchten Methode erscheint nicht räthlich. Die Zerlegung des Eisens nach Wöhler durch Erhitzen im Chlorstrom vermag genaue Resultate zu geben, doch muss man damit rechnen, dass gelegentlich die entweichenden Eisenchloriddämpfe kleine Mengen von Kohle mit fortreissen können. Es empfiehlt sich, die abgeschiedene Kohle von noch vorhandenen schwerflüchtigen Chloriden durch Auswaschen zu befreien und alsdann mit Chromschwefelsäuremischung zu verbrennen. Durch Einfachheit der Ausführung wird letzteres Verfahren durch die ihm an Zuverlässigkeit durchaus gleichkommenden Methoden No. 3 und 5 übertroffen, welche in der ihnen von Särnström gegebenen Form zur Kohlenbestimmung im Eisen vom Verf. am meisten empfohlen werden. In einem besonderen, durch Zeichnung im Original erläuterten Apparat, welcher nur Glasverschlüsse besitzt und einen Kühler trägt, wird die zu untersuchende Eisenprobe mit Chromsäurelösung und Schwefelsäure unter fortwährendem Durchleiten kohlensäurefreier Luft gekocht. Das nebst kleinen Mengen von Kohlenwasserstoffen entweichende Gemenge von Kohlensäure und Luft wird zur Verbrennung von jenen über glühendes Kupferoxyd oder einfacher (bei graphitfreiem Eisen) durch ein erhitzendes Platinrohr geleitet und schliesslich die Kohlensäure in Kalilauge aufgefangen. Handelt es sich um graphitfreies Eisen, so ist es vortheilhaft, dasselbe zunächst, während der Zersetzungskolben abgeschlossen ist, mit Kupfersulfatlösung zu zerlegen und alsdann erst Chromsäurelösung und Schwefelsäure zuzusetzen, worauf man weiter ebenso verfährt, wie oben angegeben ist. Für die Bestimmung des Graphits im Eisen wird empfohlen, 1 g desselben mit 25 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1.18 zunächst unter Abkühlung, alsdann bei einstündigem, gelindem Sieden zu behandeln und den abgeschiedenen, nur mit Wasser auszuwaschenden Graphit entweder mit Chromsäure und Schwefelsäure oder nach dem Trocknen bei 120—130°, durch mindestens $1^1/_4$-stündiges Glühen im Sauerstoffstrom zu verbrennen. Die Eggertz'sche colorimetrische Kohlenstoffprobe erwies sich in dem Umfange brauchbar, in

welchem sie in der Technik angewandt wird. Es lassen sich nach ihr nur 2 gleichartig gekühlte Stahl- oder Eisenproben mit einander vergleichen und zwar auch zumeist dann, wenn sie nicht nach dem gleichen Herstellungsverfahren erhalten wurden. Foerster.

Prüfung der Zuverlässigkeit der gebräuchlichsten Verfahrungsweisen der Bestimmung des im Eisen enthaltenen Gesammtkohlenstoffs, von Ch. Göttig (*Verhdlg. des Vereins zur Beförderg. des Gewerbfl.* 1893, 321). Verf. hat eine grosse Anzahl von Methoden, welche für die Bestimmung des Gesammtkohlenstoffes im Eisen angegeben sind, sowie eine Anzahl verschiedener für dieselben vorgeschlagenen Ausführungsarten auf ihre Zuverlässigkeit geprüft. Auf Grund seiner sehr zahlreichen Versuche gelangt er im Wesentlichen zu ähnlichen Ergebnissen wie Ledebur, jedoch zeigt er, dass die Methode von Rürup (*diese Berichte* 24, Ref. 47), bei welcher Eisen zunächst durch Kupfervitriollösung zerlegt, und alsdann der Kohlenstoff durch einen grossen Ueberschuss von Chromsäure und durch Schwefelsäure zerlegt wird, auch brauchbarere Resultate giebt, ohne Einschaltung einer Vorrichtung zur Verbrennung etwa entweichender Kohlenwasserstoffe. Neben den Methoden, bei denen die Oxydation des Eisens mit Chromsäure geschieht, giebt auch das Weyl'sche Verfahren bei Innehaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln gute Resultate. Die Wöhler'sche Chlormethode bewährte sich für die Kohlenstoffbestimmung in graphitfreiem Eisen vollkommen, bei graphithaltigem Eisen jedoch weniger, da der ausgeschiedene Graphit sehr schwer verbrennt. Von den volumetrischen Verfahren erwies sich dasjenige von Wiborgh (*diese Berichte* 20, Ref. 598) als allenfalls zulässig. Foerster.

Vergleichender Bericht über eine Experimentaluntersuchung, ausgeführt zum Zweck der gebräuchlichsten Verfahrungsweisen zur Bestimmung des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs und Beschreibung einer in Folge dieser Arbeit ermittelten neuen exacten Methode, von W. Hempel (*Verhdlg. des Vereins zur Beförderg. des Gewerbfl.* 1893, 460—483). Es wurden diejenigen Verfahren zur Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs im Eisen geprüft, gegen welche triftige, theoretische oder praktische Bedenken nicht bestanden; es zeigte sich, dass die Kupferammoniumchloridmethode und die Wöhler'sche, Särnström'sche und Weyl'sche Methode empfohlen werden können (vergl. die vorhergehenden Referate). Geleitet von dem Gedanken, dass bei dem letzteren Verfahren sich aus Eisen, welches als Anode in einer Zersetzungszelle sich befindet, auch bei Berührung mit Säuren kein Kohlenwasserstoff entwickelt, hat Verf. versucht, die Entstehung von Kohlenwasserstoffen bei der Oxydation des Eisens mit Chromsäure und Schwefelsäure dadurch zu verhindern, dass er das Eisen mit einem stärker elektropositiven Metalle

in Berührung brachte. Als solches erwies sich Quecksilber als durchaus geeignet, und es lässt sich nach dieser Erfahrung ein neues, sehr bequemes Verfahren zur gasvolumetrischen Kohlenstoffbestimmung im Eisen begründen. Dasselbe, welches bei raschester Ausführbarkeit sehr genaue und sichere Ergebnisse liefert, und der dazu dienende, im Original abgebildete Apparat werden genau beschrieben. Anstatt des letzteren kann auch ein mit dem Lunge'schen Gasvolumeter oder Nitrometer verbundenes geeignetes Zersetzungsgefäss angewendet werden. Auch steht nichts im Wege, das Verfahren zu einem gewichtsanalytischen zu machen; in letzterem Falle erhält man ein wenig höhere Werthe als nach der volumetrischen Methode, wie dies ja auch durchaus in der Natur der Sache liegt. Für Eisensorten, welche durch Chromschwefelsäure nur schwierig angegriffen werden, empfiehlt Verf. die Wöhler'sche Chlormethode. Foerster.

Ueber die quantitative Bestimmung des Hydrazins in Hydrazinsalzen, von J. Petersen (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 1—7). Die Hydrazinbestimmung lässt sich vornehmen, indem man die Base entweder mit Fehling'scher Lösung nach der Gleichung $N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2H_2O$ zersetzt und den entwickelten Stickstoff misst, oder indem man sie bei Anwendung von 6—12 pCt. Schwefelsäure in der Flüssigkeit bei 60—70° mit Permanganat oxydirt. Der Process verläuft, wie durch quantitative Bestimmung der einzelnen Zersetzungsproducte gezeigt wird, nach der Gleichung: $17 N_2H_4 . H_2SO_4 + 13O = 13 H_2O + 7 (NH_4)_2SO_4 + 10 N_2 + 10 H_2SO_4$. Foerster.

Ueber die quantitative Trennung von Jod, Brom und Chlor, sowie im Besonderen über die Bestimmung des Broms in natürlichen Salzsoolen und Mutterlaugen, von P. Jannasch und K. Aschoff (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 8—12). Für die Ausführung des früher (*diese Berichte* 25, Ref. 596) von den Verff. beschriebenen Verfahrens zur Bestimmung von Brom neben Chlor und Jod werden einige Einzelheiten angegeben; die Methode liess sich mit Erfolg bei der Analyse von Salzsoolen und Mutterlaugen anwenden. Anhangsweise wird darauf hingewiesen, wie leicht Blausäure aus einer mit Schwefelsäure angesäuerten Cyanidlösung durch einen Dampfstrom ausgetrieben werden kann. Foerster.

Ueber die Anwendung der Leuchtgassauerstoffflamme zu spectralanalytischen Mineraluntersuchungen, von O. Vogel (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 42—62). Während gewisse Metalle mit grösster Leichtigkeit schon in äusserst geringer Menge mit Hülfe der Bunsenflamme spectralanalytisch nachgewiesen werden können, gelingt diese für andere mit der gleichen Leichtigkeit erst, wenn man die anzuwendende Hitze erheblich steigert, indem man die zu untersuchenden Stoffe in ein Leuchtgassauerstoffgebläse bringt. In diesem

Falle erscheinen die Spectren gegenüber den mit der Bunsenflamme erzeugten oft nicht unerheblich verändert, indem bei Erhöhung der Temperatur die Linien und Banden im brechbareren Theil des Spectrums stärker hervortreten, in dem weniger brechbaren Theile hingegen an Leuchtkraft verlieren. Es werden für eine Anzahl von Elementen die Spectren, welche sie in der Leuchtgassauerstoffflamme (des Linnemann'schen Brenners) geben, genau beschrieben und die für die spectralanalytische Auffindung dieser Stoffe gemachten Erfahrungen zur Untersuchung verschiedener Mutterlaugen und besonders einer grösseren Menge von Mineralien benutzt. Hierbei liessen sich häufig durch blosses Einbringen kleiner Mengen eines Minerals in die Gebläseflamme vorhandene Spuren von Jn, Cs, Rb, Li und Tl unmittelbar nachweisen, welche bei Benutzung der Bunsenflamme sich erst zu erkennen geben, wenn sie durch häufig umständliche und zeitraubende Operationen in der zur spectralanalytischen Untersuchung kommenden Substanz in geeigneter Weise angereichert wurden. Als besonders weit verbreitet in den Mineralien erwiesen sich kleine Mengen von Lithium, und es konnte der bisher nicht erkannte Ursprung des Lithiums in den Salzbrunner Mineralquellen aufgeklärt werden. Foerster.

Ueber die Löslichkeit von Schwermetallsalzen in Zuckerlösungen, von J. Stern und J. Fränkel (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 579). In alkalischen Lösungen von Invertzucker, nicht aber in solchen von Rohrzucker und Traubenzucker, lösen sich die Salze von Blei, Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Chrom, Silber, Quecksilber und Platin leicht auf. In der Hitze scheiden derartige Lösungen der Salze von Ag, Hg und Pt die Metalle, die Lösungen von Kupfersalzen Kupferoxydul aus, während diejenigen der übrigen Metalle unverändert bleiben. Verff. hoffen auf dieses verschiedene Verhalten der beiden Gruppen von Metallen eine quantitative Trennung beider begründen zu können. Foerster.

Zur polarimetrischen Untersuchung von Mosten und Süssweinen, von A. Bornträger (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 599). Verf. weist darauf hin, wie häufig Angaben über das polarimetrische Verhalten von Mosten und Süssweinen dadurch gänzlich werthlos werden, dass man Mittheilungen über Rohrlänge, Lichtquelle, den angewandten Apparat und besonders die Beobachtungstemperatur ausser Acht lässt. Foerster.

Controlirung der Fehling'schen Lösung, von A. Bornträger (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 600–601). Löst man 19 g Saccharose in Wasser, fügt 10 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.188 oder 20 ccm der Säure vom spec. Gew. 1.10 hinzu, verdünnt auf 100 ccm, lässt über Nacht stehen und neutralisirt alsdann 25 ccm dieser Lösung unter Anwendung von Lakmus mit Alkalilauge, so hat

man, wenn man letztere Flüssigkeit zum Liter verdünnt, eine Lösung, welche genau 0.5 g Invertzucker in 100 ccm enthält. Mit Hülfe derselben kann man, wenn es nöthig erscheint, Fehling'sche Lösung leicht auf ihren Titer prüfen. Foerster.

Einfacher Extractionsapparat für analytische Arbeiten, von W. Büttner (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 634—635). Der Apparat kann leicht im Laboratorium hergestellt werden und ist im Original durch eine Zeichnung erläutert. Foerster.

Ueber die Kohlenstoffbestimmung im Stahl, von R. Lorenz (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 635—637). Die von de Koninck (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 536) gegebene Anregung, bei der Kohlenstoffbestimmung im Stahl durch directe Verbrennung (*diese Berichte* 26, Ref. 827) als Zuschlag kupferoxydhaltigen Borax oder Phosphorsalz anzuwenden, erscheint dem Verfasser nach seinen Erfahrungen aus mehrfachen Gründen nicht sehr befolgenswerth; die Benutzung von Bleichromat ist zu dem gedachten Zwecke erheblich geeigneter. Die Kohlenstoffbestimmung nach der Chlormethode soll nach den schon früher geäusserten Ansichten des Verfassers, welche er nun zu stützen sucht, zu niedrige Ergebnisse liefern, da sich dabei Chlorkohlenstoffe verflüchtigen; doch dürfte dies angesichts der Erfahrungen von Ledebur, Göttig und Hempel (vergl. Referate weiter oben) wohl nur in ganz unmerklicher Weise der Fall sein.

Foerster.

Zur Trennung des Bleies vom Kupfer durch Elektrolyse, von H. Nissenson (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 646). Während nach den Angaben von Rüdorff (*diese Berichte* 26, Ref. 828) die elektrolytische Trennung von Kupfer und Blei nur bei Anwesenheit kleiner Mengen des letzteren praktisch werthvoll ist, gelingt sie auch bei der Analyse von Kupfersteinen, welche 6 bis 12 v. H. Blei und 5 bis 20 v. H. Kupfer enthalten, wenn man 1 g derselben in 30 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) löst, auf 180 ccm verdünnt und in einer Platinschale, welche als Anode dient, anfangs mit einem Strom von 0.5 Amp., später mit einem solchen von 1.5 bis 2.0 Amp. elektrolysirt. Die Trennung ist dann in 6 bis 8 Stunden vollendet.

Foerster.

Ein neuer Schwefelwasserstoffapparat, von W. Gallenkamp (*Chem. Ztg.* 17, 1452). Die Einrichtung des durch eine Zeichnung erläuterten Apparates verfolgt ähnliche Zwecke wie diejenige des Apparates von de Koninck (*diese Berichte* 26, Ref. 830).

Foerster.

Methode der bakteriologischen Wasseruntersuchung, von G. P. Drossbach (*Chem. Ztg.* 17, 1483). Um bei Wasseruntersuchungen die dabei wesentlich in Betracht kommenden anaëroben Bakterien rein zu züchten, bringt man die Kulturen in einen Exsic-

cator, welcher im Inneren mit Eisenoxydul oder Chromoxydulacetat überzogen ist. Foerster.

Zur colorimetrischen Bestimmung des Eisens, von A. Zega (*Chem. Ztg.* 17, 1564). Für die Ausführung der schon häufig benutzten (vergl. *diese Berichte* 25, 675) Methode der colorimetrischen Bestimmung des Eisens mit Rhodankalium werden einige Vorschriften gegeben. Foerster.

Eine selbstthätige Vorrichtung zum Filtriren und Auswaschen von Niederschlägen mit kaltem und heissem Wasser, von P. N. Raikow (*Chem. Ztg.* 17, 1565). Zeichnung im Original. Vergl. auch *diese Berichte* 25, Ref. 875. Foerster.

Versuche mit dem Manocryometer, von L. E. O. de Visser (*Rec. trav. chim.* 12, 101—141). Verf. hat einen Apparat construirt zur directen Bestimmung der Aenderung, welche der Schmelzpunkt durch eine Erhöhung des Druckes erfährt. Betreffs der Anordnung des Apparates muss auf das Original und die daselbst enthaltenen Zeichnungen verwiesen werden. Freund.

Ein Vorlesungsexperiment, von L. E. O. de Visser (*Rec. trav. chim.* 12, 154—156). Im Anschluss an die vorstehende Abhandlung beschreibt Verf. einen einfachen Apparat, mit Hülfe dessen man den Schmelzpunkt der Essigsäure durch Erhöhung des Druckes bis auf 40° bringen kann. Freund.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 15. December 1893.

Wasserreinigung. C. Piefke in Berlin. Verfahren und Vorrichtung zur Unterwasserreinigung von Sandfiltern. (D. P. 70513 vom 12. Juni 1892, Kl. 85.) Die Reinigung erfolgt in der Weise, dass die Schlammdecke durch Stachelwalzen gelockert und von einem Wasserstrom überspült wird. Durch Einbau von wehrartigen Querwänden wird der Wasserstrom gleichmässig über das ganze Filter vertheilt. Die Stachelwalze ist mit einer durch Vorgelege angetriebenen Bürstenwalze versehen, welche die Schlammtheile abstreicht.

W. Birch in Manchester (England). Schlammentwässerer. (D. P. 70526 vom 26. October 1892, Kl. 85.) Der Schlamm fliesst auf den abwärts gehenden oberen Theil einer langsam rotirenden wagerechten Trommel stetig zu. Auf den unteren Theil der Trommel legt sich ein von einer oberhalb derselben angebrachten Vorrichtung gespannter durchlässiger Gurt ohne Ende, so dass der Schlamm zwischen Gurt und Trommel gefasst und gegen letztere gepresst wird. Das Wasser tritt hierbei durch den Gurt und fliesst ab, während der Schlamm mit herum und in die Höhe geführt wird, wo er durch einen Abstreicher von der Trommel abgelöst wird und durch eine quer zur Trommel laufende Transportvorrichtung entfernt werden kann.

O. André in Paris. Filter mit Vorrichtung zum Reinigen der festwandigen Filterzellen. (D. P. 70973 vom 28. Juli 1892; Zusatz zum Patente 52220 vom 5. Mai 1889, Kl. 85.) Durch das Hauptpatent ist ein aus mehreren, in einem geschlossenem Raume angeordneten Filterelementen bestehendes Filter geschützt, dessen Elemente durch auf- und abwärts zu bewegende Spritzrohre behufs Reinigung mit Druckwasser benetzt werden. Die Abänderung besteht darin, dass das filtrirte Wasser aus dem Wasserbehälter in einen durchsichtigen Behälter abfliesst, so dass man sich jederzeit von dem Zustande einer jeden Filterzelle überzeugen kann. Ausserdem sind die Spritzröhren des Reinigers mit nachgiebigen Reinigern versehen, welche beim Heben und Senken der Spritzröhren die Unreinigkeiten von den Filterzellen entfernen.

Metalloïde. A. Rossel in Bern. Verfahren zur Darstellung von Phosphor. (D. P. 71259 vom 29. Novembvr 1892, Kl. 12.) Metaphosphorsäure oder metaphosphorsaure Alkalisalze werden mit einem Erdmetall, z. B. Zink oder Aluminium, erhitzt. Das Metall löst sich hierbei auf und Phosphordämpfe destilliren über. Die Reaction findet bereits bei beginnender Rothgluth statt, im Gegensatz zu den bisher anzuwendenden hohen Temperaturen.

W. Smith und W. Elmore in London. Verfahren zur Darstellung von Stickstoffoxydul. (D. P. 71279 vom 15. Juni 1892, Kl. 12.) Trockner Natron- und Kalisalpeter wird mit trocknem schwefelsaurem Ammonium gemischt und erhitzt. Gegenüber den bisher üblichen Verfahren, bei welchen salpetersaures Ammonium für sich oder Kalisalpeter mit Chlorammonium erhitzt werden, liefert das vorliegende ein reineres (chlorfreies) Product und vermeidet Explosionsgefahr.

Metalle. W. Hagemann in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines einseitigen oder theilweisen Metallüberzugs auf Metallgegenständen. (D. P. 70993 vom 24. December 1892,

Kl. 48.) Um Metallgegenstände, wie z. B. Kupfer- und Eisengeschirre, nur auf der einen Seite, z. B. auf der Innenseite, mit einem Metallüberzug durch Eintauchen in ein feuerflüssiges Metallbad zu versehen, werden dieselben durch Eintauchen in eine geeignete Beize auf der ganzen Oberfläche gereinigt und sodann an den nicht zu überziehenden Stellen mit einer plastischen Masse bedeckt, welche von dem feuerflüssigen Metallbade nicht angegriffen wird, letzteres nicht verunreinigt und sich leicht entfernen lässt. Der plastische Ueberzug besteht aus Lehm in Verbindung mit Thon, Gyps oder Lehm oder aber aus Quarz mit Kreide, Kalk, Magnesia u. s. w. Nach dem Trocknen dieser Masse werden die Gegenstände in das flüssige Metallbad getaucht, wobei die freie Metalloberfläche aus dem Bade einen Metallüberzug aufnimmt. Nach dem Erkalten wird das plastische Schutzmaterial durch Abwaschen in heissem Wasser entfernt.

Organische Verbindungen, verschiedene. J. Pfleger und W. Krauth in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Pyrazolonderivaten. (D. P. 71253 vom 22. März 1892, Kl. 12.) Die Pyrazolonderivate werden durch Condensation von β-Chlormilchsäure, deren Estern und Salzen mit primären oder symmetrischen secundären aromatischen Hydrazinen erhalten. Das aus β-Chlormilchsäure und Phenylhydrazin erhältliche Pyrazolon löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, aber sehr schwer in Aether, und schmilzt gegen 155°. Eisenchlorid erzeugt eine rothviolette Reaction. Die Pyrazolone sollen zur Darstellung pharmaceutischer und technischer Präparate dienen.

Küchler & Buff in Crefeld. Verfahren zur Darstellung von Amidoalkylsalicylsäuren und Acetamidoalkylsalicylsäuren. (D. P. 71258 vom 1. November 1892, Kl. 12.) Zur Darstellung der Amidoalkylsalicylsäure werden Nitroalkylsalicylsäuren ($COOH:OR:NO_2 = 1:2:5$; s. Kraut, Ann. d. Chem. 150, 6 und Salkowsky, Ann. d. Chem. 173, 41) mit einem der üblichen Reductionsmittel behandelt. Die Chlorhydrate der Amidomethyl- und -äthylsalicylsäure sind in Wasser sehr leicht löslich. Die entsprechenden Acetylverbindungen erhält man entweder durch Kochen der Amidoverbindungen (bezw. deren Salzen) mit Eisessig, Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid oder direct aus den Nitroalkylsalicylsäuren, indem man deren Reduction in Eisessiglösung vollzieht. Die Acetylamidomethylsalicylsäure kyrstallisirt in seidenglänzenden Nädelchen vom Schmp. 206—207°, die entsprechende Aethylverbindung in glänzenden seidenweichen Nadeln vom Schmelzpunkt 189—190°. Die Producte sollen medicinischen Zwecken dienen.

E. Merck in Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von *p*-Brom-*m*-oxybenzoësäure. (D. P. 71260 vom 7. December 1892, Kl. 12.) Zur Darstellung der *p*-Brom-*m*-oxybenzoësäure werden

gleiche Moleküle von *m*-Oxybenzoësäure und Brom in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff auf 30—40° erhitzt; die nach dem Verjagen des Lösungsmittels resultirende *p*-Brom-*m*-oxybenzoësäure ist in heissem Wasser sehr leicht und in kaltem ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus diesem in röthlich gefärbten Spiessen. Sie geht beim Schmelzen mit Aetznatron schon bei 180—220° vollständig in Protocatechusäure über.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Amidoantipyrin und Acetamidoantipyrin. (D. P. 71261 vom 10. Dezember 1892, Kl. 12). Das durch Einwirkung von Zink und Essigsäure auf Nitrosoantipyrin (vergl. Knorr, diese Berichte 17, 2039) entstehende Amidoantipyrin wird dem Reactionsgemisch durch Bildung seiner Benzylidenverbindung entzogen. Das Benzylidenamidoantipyrin, $(C_{11}H_{11}N_2O)N:CHC_6H_5$, krystallisirt in gelben glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 173° und ist in Wasser unlöslich. Durch Spaltung mit verdünnten Säuren erhält man aus ihr das freie Amidoantipyrin, das in schönen gelben Spiessen vom Schmelzpunkt 109° krystallisirt und sich mit nur 1 Mol. Säure zu Salzen verbindet. Das in üblicher Weise gewonnene Acetamidoantipyrin schmilzt bei 197° und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; es findet wegen seiner antifebrilen Eigenschaften in der Medicin Verwendung.

Seife. C. Katt in Hamburg. Verseifung von Fetten mit Laugen mittels eines Centrifugalemulsors. (D. P. 71189 vom 5. Juli 1892, Kl. 23.) Man vermischt die Fette mit Laugen mit Hülfe eines Centrifugalemulsors, wobei eine so äusserst feine Vertheilung der Flüssigkeiten und innige Berührung ihrer Theilchen eintritt, dass sich sofort Seife bildet.

J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Seifen, welche Schwefel chemisch gebunden erhalten. (D. P. 71190 vom 6. Mai 8192, Kl. 23.) Fettsäuren oder Harzsäuren oder Fette und Oele, welche Reihen ungesättigter Kohlenwasserstoffe angehören (z. B. Oelsäure, Leinölsäure, Leinöl, Ricinusöl), erhitzt man mit Schwefel auf 120—160°, wobei angeblich Addition des Schwefels stattfindet, und verseift dann die so erhaltene »Thiosäure« und »Thiofette« für sich oder unter Zusatz ungeschwefelter Fette bezw. Fett- und Harzsäuren in der Kälte durch verdünnte Alkalien. Die niedere Temperatur bei der Verseifung ist nothwendig, weil bei höherer Temperatur eine theilweise Zersetzung der Thiosäuren oder Thiofette unter Eliminirung des Schwefels eintreten würde. Die nach dem Verfahren erhaltenen neuen Schwefelseifen bezeichnet der Patentinhaber als »Thiosapole« und beabsichtigt, sie zu Toilettenseifen und kosmetischen und dermatologischen Präparaten zu verwenden.

Firnisse, Farben, Farbstoffe. G. H. Smith in West-Kensington (Grafschaft Middlesex, England). Verfahren zur Herstellung von Oelfirnissen aus harten bezw. schwer schmelzenden Gummiarten und Gummiharzen. (D. P. 71245 vom 20. Januar 1892, Kl. 22.) Die harten Harz- oder Gummiarten werden mit der Lösung einer weichen Gummi- oder Harzart, wie Dammarharze, in Leinöl vermischt. Dann setzt man die zur Lösung der schwerlöslichen Harz- oder Gummiart nöthige Menge Leinöl hinzu und erhitzt auf 120—315° C. Das weiche Gummi oder Harz wirkt hierbei als Lösungsanreger.

W. Smith und W. Elmore in London. Verfahren zur Darstellung von Bleiweiss aus dem Bleioxyd des Handels. (D. P. 71144 vom 1. November 1891, Kl. 22.) Man behandelt in einem geschlossenen, einen gewissen Druck aushaltenden Gefäss das Bleioxyd des Handels mit einer erwärmten Lösung von Ammoniumacetat. Eine an das Gefäss angeschlossene Pumpe sorgt durch Abziehen und Zuführen der Lösung für eine ergiebige Digestion. Hat sich hinreichend dreibasisches Acetat gebildet, so zieht man die Lösung ab, filtrirt und behandelt sie mit gasförmiger Kohlensäure, so dass basisches Bleicarbonat ausfällt. Die bei diesem Verfahren wieder zu gewinnende Lösung von Ammoniumacetat wird durch Elektrolyse von verunreinigendem Kupfer befreit, bevor sie wieder in den Digestor gelangt.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin-β_1-sulfosäure. (D. P. 70890 vom 23. Juni 1892, Kl. 22.) Wird die α_1-Naphtylamin-β_1-sulfosäure des Patentes 56563 [1]) mit Salpeterschwefelsäure nitrirt und die so erhältliche Mononitrosäure reducirt, so entsteht die $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin-β_1-sulfosäure. Sie liefert mit salpetriger Säure eine reactionsfähige Tetrazoverbindung; andererseits combinirt sich die neue Säure mit Diazo- und Tetrazokörpern zu Azofarbstoffen. Die Säure ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, das Natronsalz wird durch Kochsalz nicht ausgefällt.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe sauren Charakters aus Nitrosodialkyl-*m*-amidophenol. (D. P. 71147 vom 20. December 1892; II. Zusatz zum Patente 45268 [2]) vom 28. Februar 1888, Kl. 22.) In dem Verfahren des Hauptpatentes kann das daselbst verwendete α-Naphtylamin durch eine Reihe von α-Naphtylaminsulfosäuren ersetzt werden. Es entstehen hierdurch Farbstoffe, welche im Gegensatz zu denjenigen des Hauptpatentes

[1]) Diese Berichte 24, 3, 682. [2]) Diese Berichte 21, 3, 921 und 25, 3, 402.

sauren Charakter besitzen. Dieselben färben Wolle in saurem Bade zum Theil in violetblauen, zum Theil in reinblauen, schönen und leuchtenden Nüancen an und verschiedene derselben zeichnen sich durch hervorragende Wasch- und Alkalechtheit bei vortrefflichem Egalisirungsvermögen aus. Von α-Naphtylaminsulfosäuren kommen zunächst die $\alpha_1\alpha_4$-, die $\alpha_1\beta_3$- und die $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäuren zur Verwendung; das Verfahren zur Darstellung der Farbstoffe schliesst sich demjenigen des Hauptpatentes an; als Verdünnungsmittel wird insbesondere verdünnte Essigsäure angewendet.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe. (D. P. 71156 vom 10. Januar 1892; II. Zusatz zum Patente 46384 [1]) vom 18. August 1888, Kl. 22.) In den Verfahren des Hauptpatentes lassen sich die tetraalkylirten Diamidotriphenylcarbinole durch dialkylirte ersetzen, bezw. die Dialkylaniline durch Monoalkylanilin. Nach der Sulfurirung werden Dialkyldiamidooxytriphenylmethanfarbstoffe erhalten, welche Wolle und Seide indigoblau anfärben.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Tolylnaphtylaminsulfosäuren. (D. P. 71158 vom 7. April 1892; I. Zusatz zum Patente 70349 [2]) vom 2. April 1892, Kl. 22.) Statt des im Hauptpatente angewandten Anilins wird *p*-Toluidin verwendet. Die beschriebenen *p*-Tolylnaphtylaminsulfosäuren ($\alpha_1\beta_2$-, $\alpha_1\alpha_2$-, $\alpha_1\alpha_3$-, $\alpha_1\beta_3$-, $\alpha_1\beta_4$-, $\alpha_1\alpha_4$-, $\beta_1\alpha_3$-, $\beta_1\beta_3$-, $\beta_1\beta_4$-, $\beta_1\alpha_4$-Monosulfosäuren, *R*- und *G*-Disulfosäuren) sind in ihren Eigenschaften den phenylirten Säuren ähnlich.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Phenyl- und Tolylnaphtylaminsulfosäuren. (D. P. 71168 vom 3. Januar 1893; II. Zusatz zum Patente 70349 vom 2. April 1892, Kl. 22; siehe vorstehend.) An Stelle des im Hauptpatente vorgeschriebenen salzsauren Anilins lassen sich auch andere Salze des Anilins (besonders das Benzoat) verwenden; man kann dieselben auch ganz fortlassen, indem dann ein Theil der Naphtylaminsulfosäure selbst zur Salzbildung dient. Ebenso wie Anilin und *p*-Toluidin wirkt *o*-Toluidin, aber erst bei höherer Temperatur, auf Naphtylaminsulfosäuren ein.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\beta_3$-Naphtylendiamin-α_2-sulfosäure aus $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure. (D. P. 71157 vom 27. März 1892, Kl. 22.) Beim Verschmelzen der Naphtylamindisulfosäure II des Patentes 41957 [3])

---

[1]) Diese Berichte 22, 3, 213 und 23, 3, 186.
[2]) Diese Berichte 26, 3, 969. [3]) Diese Berichte 21, 3, 119.

mit Aetznatron entsteht zunächst die α_1-Amido-β_3-naphtol-α_4-sulfosäure. Dieselbe lässt sich durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak bei 170—180° in die $\alpha_1\beta_3$-Naphtylendiamin-α_2-sulfosäure überführen. Die freie Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem. Die Ammoniak-, Natron- und Kalksalze krystallisiren aus Wasser in grossen Tafeln. Die Tetrazoverbindung der Naphtylendiaminsulfosäure ist in Wasser leicht löslich, spaltet jedoch leicht eine Diazogruppe unter Eintritt von Hydroxyl ab und verbindet sich dementsprechend nur mit 1 Mol. einer Componente. Die Naphtylendiaminsulfosäure verbindet sich sowohl in essigsaurer wie in alkalischer Lösung leicht mit Diazo- und Tetrazokörpern zu Farbstoffen von technischer Bedeutung.

E. und H. Erdmann in Halle a. S. Verfahren zur Darstellung von substantiven Trisazofarbstoffen aus *m*-Phenylendiamin-*p*-sulfosäure. (D. P. 71460 vom 6. Juli 1892, Kl. 22.) Die *m*-Phenylendiamin-*p*-sulfosäure des Patentes 65240 [1]) vereinigt sich in molecularem Verhältniss mit Tetrazoverbindungen zu unlöslichen Zwischenproducten, welche durch weitere Einwirkung auf 1 Mol. eines Phenols oder Amins lösliche Baumwollfarbstoffe liefern, welche jedoch als solche geringen technischen Werth besitzen. Dieselben vermögen jedoch in sodaalkalischer Lösung noch mit einem weiteren Molekül einer Diazoverbindung sich zu verbinden und so entstehen dann gelbrothe Trisazofarbstoffe für Baumwolle, welche wegen ihrer Säure- und Lichtechtheit von technischer Bedeutung sind.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung echter brauner Wollfarbstoffe aus gemischten Disazofarbstoffen. (D. P. 71178 vom 3. Mai 1892, Kl. 22.) Werden die gemischten Disazofarbstoffe aus einem *p*-Diamin, Salicylsäure und einer Naphtylaminsulfosäure mit salpetriger Säure behandelt und nach der Diazotirung bei niedriger Temperatur mit Hülfe von Alkalien oder schwachen Säuren zersetzt, so entweicht nur die Hälfte des Diazostickstoffs und es entstehen braune Farbstoffe, in denen zwei Moleküle der ursprünglichen Substanzen zu einem neuen (Azoxy-?) Farbstoff zusammengetreten sind. Diese Producte zeichnen sich durch ihre Lichtechtheit und durch die Eigenschaft aus, chromgebeizte Wolle gleichmässig und echt zu färben. Die Entwicklung der Farbstoffe kann auch auf der Faser vorgenommen werden, wobei die gefärbten Stränge nach der Behandlung mit salpetriger Säure 12 Stunden lang in ein acetat- oder alkalihaltiges Bad gelegt werden. Die Nuancen der so dargestellten Farbstoffe sind gelb- bis schwarzbraun.

K. Oehler in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen aus gemischten Congofarbstoffen,

[1]) Diese Berichte 26, 3, 119.

welche Amidophenolsulfosäure als Componente enthalten. (D. P. 71182 vom 13. Juli 1892, Kl. 22.) Die gemischten Disazofarbstoffe aus 1 Mol. Tolidin, 1 Mol. Amidophenolsulfosäure III und 1 Mol. *m*-Phenylendiamin bezw. Resorcin vereinigen sich mit einem weiteren Molekül der Diazoverbindungen aromatischer Sulfosäuren zu Baumwollfarbstoffen, welche im Gegensatz zu den nach den Angaben des Patentes 46328 [1]) erhältlichen Producten nicht braun, sondern dunkelbordeaux und corinthartig färben. Die Farbstoffe besitzen folgende Constitution: Tolidin$<^{\text{Amidophenolsulfosäure III}}_{m\text{-Phenylendiamin-Naphtionsäure.}}$ Die Amidophenolsulfosäure III wird erhalten durch Verschmelzen von sulfurirter Metanilsäure mit Aetzalkalien.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung schwarzer primärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure. (D. P. 71199 vom 24. April 1891, Kl. 22.) Durch Vereinigung der in der Patentschrift 62289 [2]) charakterisirten $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure mit zwei Molekülen eines Diazokörpers entstehen dunkel-blauschwarze sogen. primäre Disazofarbstoffe von aussergewöhnlicher Farbstärke und gutem Egalisirungsvermögen. Die Darstellung geschieht in der Weise, dass 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure in Soda gelöst und mit 2 Mol. einer Diazoverbindung in dieser Lösung zusammengebracht wird. Zur Vollendung der Farbstoffbildung wird 12 Stunden bei 0—10° C. gerührt und dann zum Sieden erhitzt.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden schwarzen Polyazofarbstoffen aus Dioxynaphtoëmonosulfosäure. (D. P. 71202 vom 26. April 1892, Kl. 22.) Als Nigrotinsäure wird die in der Patentschrift 67000 [3]) charakterisirte Dioxynaphtoëmonosulfosäure bezeichnet mit Rücksicht auf ihre Fähigkeit, mit einer Reihe von Diazokörpern graue und schwarze Azofarbstoffe zu erzeugen. Diese Farbstoffe sind beizenfärbend und erzeugen auf chromgebeizter Wolle im oxalsauren oder essigsauren Bad graue bis schwarze Nuancen. Von aromatischen Aminen kommen zur Anwendung die Sulfosäuren des Anilins, seiner Homologen und des Naphtylamins.

K. Oehler in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Disazofarbstoffen aus Amidophenolsulfosäure. (D. P. 71228 vom 13. Juli 1892, Kl. 22.) Werthvolle, Baumwolle direct färbende Disazofarbstoffen werden durch Kupplung der Amidophenolsulfosäure III mit Tetrazodiphenyl bezw. Tetrazoditolyl nach dem üblichen Verfahren erhalten. Die

[1]) Diese Berichte 22, 3, 117. [2]) Diese Berichte 25, 3, 535.
[3]) Diese Berichte 25, 3, 419.

Amidophenolsulfosäure III wird durch Verschmelzen der durch Sulfuriren der *m*-Sulfanilsäure erhaltenen Anilin-*o*-disulfosäure mit Alkali gewonnen.

K. Oehler in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Amidophenolsulfosäure. (D. P. 71229 vom 13. Juli 1892, Kl. 22.) Die Monoazofarbstoffe aus Diazokörpern und der Amidophenolsulfosäure III, welche durch Verschmelzen von sulfurirter Metanilsäure entsteht und die Constitution $NH_2 : OH : SO_3H = 1:3:4$ besitzt, zeigen die werthvolle Eigenschaft, mit Thonerde, Chromoxyd etc. verschieden gefärbte Lacke zu bilden, ein Verhalten, welches vermuthlich auf die benachbarte Stellung der Hydroxyl- und der Sulfogruppe zurückzuführen ist. Die Farbstoffe eignen sich hauptsächlich zum Färben und Bedrucken von Wolle, Seide etc. und erzeugen gelb- bis roth-orange Nuancen. Zur Anwendung kommen die Diazoverbindungen von Anilin, dessen Homologen und Sulfosäuren, von Amidoazokörpern und von Naphtylaminsulfosäuren.

K. Oehler in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen aus diazotirter Amidophenolsulfosäure. (D. P. 71230 vom 13. Juli 1892, Kl. 22.) Die durch Verschmelzen von sulfurirter Metanilsäure mit Aetzalkalien entstehende Amidophenolsulfosäure lässt sich diazotiren und dann mit Phenolen, Aminen u. s. w. zu werthvollen Azofarbstoffen vereinigen. Von den nach den Angaben der Patentschrift 45994[1]) erhältlichen Producten unterscheiden sich die hier in Frage kommenden Farbstoffe durch ihre Fähigkeit, mit Thonerde, Chromoxyd u. s. w. Lacke zu bilden. Die erhaltenen Nuancen bewegen sich zwischen Orange und Rothbraun.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim a. M. Verfahren zur Darstellung blauer basischer Farbstoffe. (D. P. 71250 vom 16. November 1890; V. Zusatz zum Patente 62367[2]) vom 27. August 1890, Kl. 22.) Blaue basische Farbstoffe werden auch erhalten, wenn man Azofarbstoffe, welche bei der Reduction *p*-Diamine liefern, mit Dimethyl-*m*-amidokresol unter Zusatz eines Verdünnungsmittels verschmilzt. Als Azokörper kommen in Betracht: Amidoazobenzol, *p*-Amidoazotoluol, Benzolazodimethylanilin.

Plastische Massen, künstliche Steine u. dergl. Offenbacher Celluloïd-Fabrik Schreiner & Sievers in Offenbach a. M. Herstellung einer elfenbeinartigen Maserung auf Celluloïd. (D. P. 71204 vom 10. September 1892, Kl. 39). Das Celluloïd, welchem die das Elfenbein nachahmende Maserung ertheilt

[1]) Diese Berichte 22, 3, 82.
[2]) Diese Berichte 25, 3, 657 und 831; 26, 3, 634, 635 und 918.

werden soll, überzieht man mit einem Lack, ritzt in denselben die beabsichtigte Maserung ein, beizt die freigelegten Stellen mit einer das Celluloïd angreifenden Flüssigkeit (z. B. Eisessig, Aceton, Essigäther), entfernt den Lacküberzug wieder und schleift und polirt endlich das Celluloïd.

A. und O. Mack in Ludwigsburg. Verfahren zur Herstellung von Gypsdielen, Hohlgypsdielen oder dergl. (D. P. 71176 vom 1. Januar 1892, Kl. 80.) Bei der Herstellung von Gypsdielen und Hohlgypsdielen war deren Güte und Bruchfestigkeit davon abhängig, dass das Einlegen der Rohrstengel in die flüssige Gypsmasse gleichmässig erfolgte und dass jeder Rohrstengel von der flüssigen Masse für sich umhüllt war. Es kam jedoch häufig vor, dass einzelne Rohrstengel sich aneinander schmiegten und dass kein inniger Verband des Ganzen statttand. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes wird in die Gypsmasse ein Geflecht von vegetabilischen Stengeln oder Holzstäben in Form eines ovalen Rohres eingebettet. Die Herstellung dieser Gypsdielen erfolgt in der Weise, dass in eine Form die plastische Masse 1—3 cm hoch (je nach der Stärke der Platten) eingebracht, das zur Bildung des ovalen Kernes nöthige Geflecht eingelegt und in die Masse eingedrückt wird. Hierauf wird auf das Geflecht etwas Gypsmasse gegossen, die Enden des Geflechts werden über der Gypsmasse zusammengelegt und zu einem rohrförmigen Kern vereinigt. Alsdann wird der leere Raum der Form mit Masse ausgefüllt und letztere einer Pressung unterworfen. Zur Herstellung von Hohltafeln werden vor dem Zusammenlegen des Geflechts die zur Herstellung der Hohlräume nöthigen Walzen eingesteckt und nach der Pressung wieder gezogen.

Ch. Heinzerling in Frankfurt a. M. und Gewerkschaft Klaus in Giessen. Verfahren zur Herstellung von Platten, Steinen und Wanddielen aus Kieselguhr, Stärkemehl und Alkalilauge. (D. P. 71179 vom 4. Juni 1892, Kl. 80.) Man rührt etwa 16 Theile Kartoffelstärkemehl mit ungefähr 76 Theilen Wasser zu einem feinen Brei und fügt dann 8 Theile Kali- oder Natronlauge von 1.210 specifischem Gewicht unter Umrühren hinzu, wodurch eine gelatineartige Mischung entsteht; dieser wird noch so viel Kieselguhr zugesetzt, dass eine zum Formen, Pressen oder Auftragen geeignete Masse entsteht. Dieselbe trocknet sehr rasch und lässt sich zu Platten, Steinen, Wanddielen bezw. Wänden verarbeiten.

Ch. Heinzerling in Frankfurt a. M. und Gewerkschaft Klaus in Giessen. Verfahren zur Herstellung von Platten, Steinen und Wanddielen aus Kieselguhr, Kartoffeln oder anderen stärkemehlhaltigen Rohstoffen und Alkalilauge. (D. P. 71499 vom 19. October 1892, Kl. 80; Zusatz zum Patente 71179 vom 4. Juni 1892, siehe vorstehend.) An Stelle der im

Hauptpatent angegebenen Kartoffelstärke können auch gemahlene oder geriebene Kartoffeln oder andere stärkemehlhaltige Rohstoffe benutzt werden. Durch die Verwendung derselben in Verbindung mit ätzender Alkalilauge stellen sich die Kosten des Bindemittels für Kieselguhr erheblich billiger.

Photographie. J. Hauff in Feuerbach bei Stuttgart. Verfahren zum Entwickeln photographischer Bilder mittels Amido-*p*-amidophenol. (D. P. 71277 vom 26. Februar 1892, Kl. 57.) An Stelle des durch Patent 60174[1]) geschützten *p*-Amidophenols und der dort genannten Substitutionsproducte desselben soll Amido-*p*-amidophenol bei Gegenwart von Alkalisulfiten zum Entwickeln photographischer Bilder benutzt werden. Das Amido-*p*-amidophenol bietet den im Patent 60174 genannten Entwicklern gegenüber den grossen Vortheil, dass es in Folge seiner Wasserlöslichkeit ohne Zusatz kaustischer oder kohlensaurer Alkalien verwendet werden kann, welche bekanntermaassen in unangenehmer Weise eine Corrodirung der Finger und auch der Gelatineschicht selbst veranlassen.

C. Zink in Gotha. Rauchfänger für Magnesium-Blitzlichtlampen. (D. P 71209 vom 30. December 1892, Kl. 57.) Die Blitzlampe befindet sich in einem Kasten, dessen Wandungen gleichzeitig als Reflectoren dienen. Die eine Seitenwand bildet einen Schieber, der mittels einer Schnur in gehobener, den Einblick in den Kasten gestattender Stellung gehalten wird. Der Schieber fällt in dem Augenblick herab und verschliesst den Kasten, wenn die Magnesiumflamme einen vor bezw. über derselben ausgespannten, die Schieberschnur haltenden Faden verbrennt. An Stelle des Kastens kann auch ein Harmonikabalg in zusammengefalteter Stellung über der Lampe aufgehängt sein. Derselbe fällt herab und überdeckt die Lampe, so bald die Flamme einen den Balg in dieser Stellung haltenden Faden durchbrennt. Nach Zuschnürung des Balges am unteren Ende kann der Rauch mittels desselben ins Freie gebracht werden.

[1]) Diese Berichte 25, 3, 305.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 45/46


E. Lellmann.

EUGEN LELLMANN.

Am Sonntag, den 10. December 1893, starb in Giessen nach ganz kurzer, heftiger Krankheit ein sehr fleissiges Mitglied der deutschen chemischen Gesellschaft, von dem seit 1882 die Berichte zahlreiche Arbeiten enthalten, der erst kürzlich zum ordentlichen Professor für physikalische und organische Chemie beförderte Dr. Eugen Lellmann, im Alter von nur 37 Jahren.

Eugen Karl Lellmann[1]) entstammte einer in Lippe-Detmold ansässigen Familie. Sein Grossvater, Dr. Karl Lellmann, war Arzt in dem Städtchen Blomberg. Auch der Vater, Dr. Karl Lellmann der jüngere, widmete sich dem Studium der Medicin, nach dessen Beendigung er sich 1855 vermählte mit Amalie Paulsen, einer Schwester der als ausgezeichnete Schachspieler bekannt gewordenen Herren dieses Namens, die selbst eine gewandte Spielerin war. Das junge Paar liess sich nicht in der Heimath nieder, sondern wanderte aus nach New-York, wo Dr. Lellmann noch jetzt als vielbeschäftigter Arzt thätig ist. Dort wurde am 15. October 1856 Eugen, der älteste von vier Söhnen, geboren. Nachdem er seine erste Schulbildung erhalten und kaum 13 Jahre alt geworden war, starb 1869 die Mutter, worauf der Vater im folgenden Jahre Eugen und seine beiden jüngsten Brüder Karl und Wilfried, in die alte Heimath zurückbrachte, um ihnen eine deutsche Schulbildung zu verschaffen. Eugen wurde von seinem Oheim Wilfried Paulsen im October 1870 in dem Gymnasium der Franckeschen Stiftungen in Halle a. S. untergebracht, das er jedoch aus

[1]) Für Nachrichten über Lellmann's Familienbeziehungen und seine Jugendzeit, so weit ich sie nicht unseren Akten entnehmen konnte, bin ich seinem Oheim, Herrn Wilfried Paulsen, Gutsbesitzer zu Nassengrund bei Blomberg in Lippe-Detmold, sowie auch meinem hiesigen Collegen, Prof. Dr. H. Vöchting, seinem Heimathgenossen, verpflichtet. Ueber seine letzte Lebenszeit in Giessen habe ich sowohl von Herrn Professor Dr. Himstedt, wie auch von mehren Schülern eingehende Mittheilungen erhalten. Allen diesen Herren sage ich hierdurch freundlichen Dank.

L. M.

äusseren Gründen schon nach einem halben Jahre verliess. Nach kurzem Aufenthalte bei dem Pastor Krücke in Reelkirchen in Lippe-Detmold besuchte er zwei Jahre lang das Institut des Professor Dr. Dornheim in Minden in Westfalen und zuletzt das Gymnasium in Lemgo, das er zu Ostern 1876 mit dem Zeugniss der Reife verliess, um in Göttingen sich naturwissenschaftlichen Studien zu widmen.

Er hörte dort Vorlesungen über Chemie, Physik, Mineralogie, Mathematik und verwandte Fächer und wurde im Mai 1879 zum Doctor der Philosophie promovirt auf Grund einer unter Hübner's Anleitung gearbeiteten Inauguraldissertation: »I. Ueber einige Bromnitrosalicylsäuren und ein Bibromnitrophenol, II. Ueber die Einwirkung von Wasserstoff auf Bromnitroacetanilid.« Nachdem er sich dann noch ein weiteres Jahr in Göttingen mit wissenschaftlichen Arbeiten beschäftigt hatte, erhielt er Ostern 1880 eine Assistentenstelle am chemischen Laboratorium dieser Universität. Hier war es seine Hauptaufgabe, Professor Hübner im Unterrichte der Praktikanten zu unterstützen, von denen ihm namentlich die dort zahlreichen Amerikaner zugewiesen wurden, da er die englische Sprache vollkommen beherrschte. Nachdem er in dieser Stellung zwei Jahre thätig gewesen, kam er auf Professor Hübner's Empfehlung Ostern 1882 als zweiter Assistent an das Universitätslaboratorium zu Tübingen, wo ihm hauptsächlich die Beaufsichtigung der mit organischen Präparaten und deren Untersuchung beschäftigten Praktikanten oblag. Im Sommer 1883 bewarb er sich bei der naturwissenschaftlichen Facultät um die Venia legendi für Chemie und bestand noch im Juli das Colloquium vor der Facultät. Nachdem die Habilitationsschrift: »Ueber das verschiedene chemische Verhalten aromatischer Diamine« gedruckt worden, und er am 15. November die vorgeschriebene öffentliche Probevorlesung gehalten hatte, wurde ihm unter dem 28. November 1883 die Venia legendi für Chemie ertheilt.

Als Docent hielt er Vorträge über verschiedene Theile der organischen Chemie, besonders über:

Chemie der Theerfarbstoffe,
Theorie der aromatischen Verbindungen,
Principien der organischen Synthese, sowie auch
Repetitorien und Colloquien über organische Chemie.

Daneben arbeitete er mit unermüdlichem Fleisse sowohl experimentell im Laboratorium, wie auch an einem 1887 nach vierjähriger Vorarbeit erschienenen Buche: »Principien der organischen Synthese« (Berlin, R. Oppenheim, 8⁰, XII u. 511 S.).

Als im Sommer 1889 die naturwissenschaftliche Facultät die Ertheilung eines besoldeten Lehrauftrages für organische Chemie für ihn beantragte, konnte sie, ausser auf das erwähnte Buch, bereits auf 42

von ihm theils allein, theils in Gemeinschaft mit Studirenden veröffentlichte Arbeiten hinweisen.

Jenes Buch war im Laufe von zwei Jahren vergriffen worden und sollte neu aufgelegt werden, wozu bei dem raschen Fortschritt der Wissenschaft eine sehr eingehende und umfassende Neubearbeitung erforderlich schien.

Lellmann war zu gewissenhaft, um diese viel Zeit und Kraft erfordernde Bearbeitung neben seiner Thätigkeit als Laboratoriums-Assistent zu versuchen. Darum hatte er, für den Fall der Genehmigung des besoldeten Lehrauftrages, seine Entlassung als Assistent erbeten. Leider konnte, wegen Mangels verfügbarer Mittel, die beantragte Besoldung zunächst nicht gewährt werden; er blieb daher in seiner Assistentenstelle und verschob die Bearbeitung der neuen Auflage auf günstigere Zeiten. Da aber die Facultät eine amtliche Anerkennung seiner vorzüglichen Lehrthätigkeit wünschte, beantragte sie noch im November des Jahres 1889 die Ertheilung von Rang und Titel eines ausserordentlichen Professors an Dr. Lellmann, die unter dem 12. Februar 1890 durch Königliche Ernennung erfolgte. Am 26. März 1891 wurde dann auch der früher beantragte besoldete Lehrauftrag und die zugleich erbetene Entlassung aus der Assistentenstelle gewährt.

Inzwischen hatte aber Lellmann im Sommer 1889 seine neue optische Methode zur Messung der Affinität der Säuren und Basen ausgedacht und erprobt. Die Ergebnisse derselben interessirten ihn so lebhaft, dass er beschloss, ihrer Anwendung seine ganze Kraft zu widmen. Da aber dies nur im Laboratorium geschehen konnte, so kam ihm jetzt die früher zum Zwecke der Neubearbeitung seines Buches erbetene Entlassung aus der Assistentenstelle sehr ungelegen. Er blieb indessen im Laboratorium, führte seine optischen Untersuchungen fort und betheiligte sich auch noch an der Beaufsichtigung der Arbeiten der Praktikanten, obwohl er dazu nicht mehr amtlich verpflichtet war.

In den grossen Ferien des Sommers 1892 besuchte er auf den Wunsch des Vaters die Seinen in New-York, die er seit geraumer Zeit nicht gesehen hatte. Noch bevor er im Herbste zurückgekehrt war, kam nach Tübingen die Nachricht von seiner Wahl für die durch Beckmann's Berufung nach Erlangen frei gewordene ausserordentliche Professur für physikalische Chemie in Giessen. Die Angelegenheit erledigte sich so schnell, dass er seine Lehrthätigkeit in Giessen noch in den ersten Wochen des Wintersemesters eröffnen konnte. Einige der mit ihm arbeitenden Studirenden begleiteten ihn von Tübingen dorthin; neue Schüler kamen zu diesen hinzu, so dass sehr bald das ihm zugewiesene kleine Laboratorium besetzt war. Leider erfuhr

seine Thätigkeit dort eine recht empfindliche Störung, da bei dem Brande des Universitätslaboratoriums die ihm zugewiesenen Räume stark beschädigt und zeitweilig unbrauchbar gemacht wurden. Das für die optischen Affinitätsmessungen neu beschaffte Spectrometer wurde durch einen Studirenden aus dem brennenden Hause gerettet. So konnten in anderen, nothdürftig eingerichteten Räumen die Arbeiten sogleich wieder aufgenommen werden.

Lellmann's kaum begonnene Thätigkeit fand in Giessen allseitige Anerkennung, und schon im Sommersemester 1893 wurde er auf den Vorschlag der Facultät zum zweiten ordentlichen Professor der Chemie ernannt.

Leider sollte er sich dieses Erfolges nicht lange erfreuen. Eben im Begriffe, seine Verlobung zu veröffentlichen, der zu Ostern die Vermählung folgen sollte, erkrankte er in den letzten Tagen des November 1893, zunächst unter den Erscheinungen einer sehr heftig auftretenden Influenza mit schmerzhaften Magen- und Darmaffectionen. Nachdem eine scheinbare geringe Besserung eingetreten war, stellte sich unter schweren Fieberphantasien eine beiderseitige Lungenentzündung ein. Am Sonntag, den 10. December, frühmorgens erlag er seinen Leiden.

Bei der Leichenöffnung ergab sich als eigentliche Todesursache nicht die Influenza und die an sie sich anschliessende Lungenentzündung, sondern eine chronische Blinddarmentzündung, welche schliesslich eine Durchbohrung des Darmes und damit eine acute eitrige Bauchfellentzündung herbeigeführt hatte.

Seine mit einer Tante zu seiner Pflege herbeigeeilte Braut fand ihn nicht mehr am Leben. Dem rastlos unermüdlichen Forscher war nur ein Alter von 37 Jahren beschieden, von denen er gerade 10 Jahre als academischer Docent thätig gewesen ist.

In seinen wissenschaftlichen Arbeiten ist Lellmann lange Zeit der Richtung treu geblieben, die er bei seinem Lehrer Hübner eingeschlagen hatte. Zehn Jahre lang hat er sich fast ausschliesslich der Erforschung organischer aromatischer Verbindungen gewidmet. Auf diesem Gebiete verband er mit einer sehr genauen Kenntniss der Literatur eine reiche praktische Erfahrung. Wenn er sich auch zunächst bei der Inangriffnahme einer Untersuchung von theoretischen Erwägungen leiten liess, so war er doch in der Verfolgung derselben nicht zu eigensinnig, sondern wusste den beobachteten Thatsachen nachzugehen und die Stoffe von der Seite anzugreifen, auf der sie seine Mühe zu belohnen versprachen. Seine gute Schulung in physikalischer und krystallographischer Beobachtung liess ihn kein bedeutungsvolles Merkmal übersehen und befähigte ihn damit zu werth-

vollen Entdeckungen. Ein hübsches Beispiel seiner feinen Art zu beobachten, ist die Auffindung der zwei allotropen, im Schmelzpunkt um 100° verschiedenen Modificationen des benzoylirten Dibromdiamidodiphenyls (1882).

Seine genaue Kenntniss des Verhaltens der verschiedenen Stoffe liess ihn sofort Aehnlichkeiten und Analogien, ebenso aber auch selbst wenig hervorragende Unterschiede der Eigenschaften erkennen und verwerthen. Besonders bemerkenswerth in dieser Richtung sind seine lange fortgesetzten Bemühungen, aus dem Verhalten der isomeren Diamine ihre Atomverkettung herzuleiten, sowie seine Studien über die Ringbildung in Chinolin- und Pyridin-Abkömmlingen und deren Verschiedenheiten. Wie gut er auch unerwartete Schwierigkeiten experimentell zu überwinden wusste, zeigt seine Untersuchung der Nitrirungsproducte des Acet-α-naphtalids, die ihn zu der Entdeckung des lange gesuchten β-Nitronaphtalins führte. Er hatte bei dieser Arbeit nicht nur mit den in der Sache liegenden Schwierigkeiten, sondern obendrein noch mit einer ganz unerwarteten Leichtfertigkeit des zuerst mit dieser Untersuchung betrauten Studirenden zu kämpfen.

Wenn ihm bei allen diesen Arbeiten auch als erstes Ziel die wissenschaftliche Erkenntniss des Gegenstandes vorschwebte, so achtete er doch auch auf die technische Verwerthbarkeit der aufgefundenen Thatsachen. So sind verschiedene von ihm dargestellte Farbstoffe von chemischen Fabriken zur Verwerthung übernommen worden.

Im Sommer 1889 begann Lellmann seine optischen Affinitätsmessungen, die ihn bis an sein Lebensende dauernd beschäftigt haben. Die bekanntlich im physiologischen Institute der Universität Tübingen von C. Vierordt erfundene quantitative Spectralanalyse war schon vor Lellmann's Zeit im hiesigen chemischen Laboratorium zur Untersuchung der Massenwirkung durch H. Settegast benutzt worden.

Als sie mit dem durch Hüfner verfeinerten Spectrometer von A. Weigle hier wieder aufgenommen wurde, interessirte sich Lellmann lebhaft für diese Untersuchung. Die Anwendbarkeit der Methode blieb aber zunächst eine beschränkte, da mindestens einer der zu vergleichenden Stoffe gefärbt sein musste. Es kam nun aber Lellmann auf den glücklichen Gedanken, alle Basen und ebenso alle Säuren mit je einer einzigen, farbige Salze bildenden Säure oder Base nach ihrer Stärke oder Avidität zu vergleichen. Der Grundgedanke seiner Methode ist ein sehr einfacher. Wird stets eine und dieselbe Quantität der zum Maasse aller übrigen dienenden Base mit dem Salze einer anderen unter stets gleichen Bedingungen zusammengebracht, so wird sie von diesem Salze um so mehr zersetzen, je schwächer die in demselben enthaltene Base ist. Das bei dieser Zersetzung gebildete farbige Salz wird durch das Spectro-Photometer quantitativ bestimmt. Ganz analog wurde zur Messung der Stärke der Säuren verfahren,

indem deren Salze durch eine bei ihrer Neutralisation Färbung erzeugende saure Substanz zersetzt wurden. Die Ausführung dieses Grundgedankens machte zunächst noch manche Schwierigkeiten, die indessen bald überwunden wurden. Als Vergleichsmaassstäbe erwiesen sich von vielen darauf hin geprüften Stoffen am geeignetsten das sogenannte Buttergelb (Dimethylamidazobenzol) für die Basen und das Oxyanthrachinon für die Säuren. Wasser als Lösungsmittel lieferte sehr unregelmässige Ergebnisse, während in 50 procentigem Weingeist gut beobachtet werden konnte. Bei Anwendung des letzteren ergab sich nun zunächst eine vollkommene Bestätigung des Guldberg-Waage'schen Gesetzes der Massenwirkung innerhalb so weiter Grenzen der Concentration, wie sie vorher noch niemals hatte durchgeführt werden können. Es liessen sich daher die Aviditäts- oder Affinitätsconstanten der Basen und Säuren mit grosser Sicherheit aus den Beobachtungen berechnen.

Diese wichtigen Grössen waren bekanntlich schon früher auf verschiedenen Wegen bestimmt worden, namentlich aus der Wärmewirkung beim chemischen Umsatze und aus den diesen begleitenden Aenderungen der Dichte und des Lichtbrechungsvermögens. Da indessen die Bestimmungen nach diesen Methoden sehr mühsam und schwierig sind, so war die Entdeckung, dass die Stärke der Säuren und Basen in naher Beziehung zu der elektrischen Leitungsfähigkeit ihrer Lösungen stehe, natürlich mit grosser Freude begrüsst und die Messungen der Avidität seither fast nur auf diesem indirecten Wege vorgenommen worden. Nachdem nun Lellmann einen neuen, bei der nöthigen Sorgfalt des Beobachters ebenso bequemen Weg zur Bestimmung dieser für Säuren und Basen so charakteristischen Grösse erschlossen hatte, musste er natürlich eine Vergleichung der auf beiden Wegen gefundenen Zahlen vornehmen, bei welcher er sehr grosse Unterschiede zwischen vielen derselben fand. Es erhob sich jetzt die Frage, welcher von beiden zu verschiedenen Ergebnissen führenden Methoden der Vorzug gebühre; eine wichtige Frage, in deren Beantwortung zur Zeit die Meinungen auseinander zu gehen scheinen. Hält man aber an der seit mindestens hundert Jahren geltenden Definition fest, nach welcher diejenige Säure die stärkere ist, welche unter gleichen äusseren Bedingungen sich im Kampfe um die Base mehr von dieser zu erringen, also mehr Salz zu bilden vermag als eine andere, so kann es nicht zweifelhaft sein, dass die Lellmann'sche Methode, welche diesen Umsatz unmittelbar zu messen erlaubt, den Vorzug vor jener verdient, welche von den experimentellen Messungen erst durch eine Reihe hypothetischer Annahmen und Vorstellungen zu den zu bestimmenden Grössen gelangt. Wir sind daher genöthigt, aus den Lellmann'schen Beobachtungen den Schluss zu ziehen, dass die Beziehungen zwischen der Stärke der Affinität und der elektrischen Leitungsfähigkeit nicht

ganz so einfach sind, wie man zunächst wohl anzunehmen geneigt war, dass vielmehr das aufgefundene Gesetz erheblicher Einschränkung bedarf.

Gelegentlich dieser Untersuchungen machte Lellmann wiederholt die schon anderen Beobachtern aufgestossene Wahrnehmung, dass auf den chemischen Umsatz die Natur des Lösungsmittels einen oft überraschend weitgehenden Einfluss übt. Er zog daraus den wohlberechtigten Schluss, dass die ideale Forderung der Theorie, das Verhalten eines Stoffes aus einer einzigen seiner Natur entsprechenden Constanten herzuleiten, schwerlich jemals erfüllt werden dürfte. Er musste also auch hier von manchen Forschern gehegte und auch wohl hie und da ausgesprochene Hoffnungen erheblich herabstimmen. Ist es nun auch stets eine mehr oder weniger schmerzliche Enttäuschung, wenn ein vermeintlich aufgefundenes Naturgesetz nicht völlig bestätigt wird, so schmälert dies doch weder das Verdienst dessen, der die Nothwendigkeit der Einschränkung erweist, noch dessen, der das Gesetz zuerst in einer etwas zu allgemeinen Form aufgestellt hatte. Ist es doch den Gesetzen von Boyle und Mariotte, Gay-Lussac, Avogadro, Dulong und Petit und vielen anderen nicht besser ergangen.

Persönlich war Lellmann von stillem, zurückhaltendem Wesen, wenig geneigt, von seinen und der Seinen Verhältnissen zu reden. Diese Eigenthümlichkeit war wohl die Folge seiner frühen Loslösung vom Elternhause und des Lebens in einer ihm fremden, noch dazu wiederholt wechselnden Umgebung. Sogar seine Verlobung, die er im Begriffe war zu veröffentlichen, haben seine Freunde in Giessen erst aus seinen Fieberphantasien erfahren. In dieser Neigung, sich auf sich selbst zurückzuziehen, widmete er für gewöhnlich alle seine Zeit der Arbeit, des Tages im Laboratorium den Experimenten und Abends der Literatur seines Faches, in deren Studium er keine Lücken lassen mochte. Er hat darin des Guten vielleicht zu viel gethan und sich manche Erholung versagt, die für seine Gesundheit zuträglich gewesen wäre. Entschloss er sich aber einmal, unter die Menschen zu gehen, so war er ein liebenswürdiger Gesellschafter, stets fröhlich mit den Fröhlichen. Grosse, etwas formell zugeschnittene Gesellschaften liebte er nicht, bewegte sich aber gern im vertrauten Kreise, besonders wo Musik, die er sehr liebte und mit viel Talent selbst ausübte, getrieben wurde. Er hat sich in solcher Geselligkeit viele ihm innig zugethane Freunde erworben, die jetzt seinen Verlust sehr schmerzlich betrauern.

Auch im Verkehre mit den Studirenden wusste er stets in der ungezwungensten Art die rechte Tonart zu treffen. Frei von aller pedantischen Schulmeisterei verstand er es, die Säumigen durch feine Ironie zu treiben und die fleissigen zu stets neuer Anstrengung anzu-

spornen. Dabei war er ihnen immer ein freundlicher Rathgeber und guter Kamerad, der auch am Biertisch, wenn er die Studentenlieder kräftig mitsang, doch der sehr verehrte Lehrer blieb.

Sein Vortrag war nüchtern und ruhig, klar und fliessend und, trotz der einfachen Form, ausserordentlich anregend. Er umging die Schwierigkeiten nicht, wusste sie aber seinen Zuhörern so übersichtlich darzulegen, dass sie leicht überwunden wurden. Auch verstand er es vorzüglich, was bekanntlich nicht leicht ist, in Colloquien und Repetitorien die Studirenden dahin zu bringen, dass sie eifrig seine Fragen beantworteten. So hat er sowohl in Tübingen wie später in Giessen eine segensreiche Lehrthätigkeit geübt und sich die bleibende Dankbarkeit seiner ihm sehr zugethanen Schüler gesichert. Nach seiner Begabung und seinem unermüdlichen Fleisse würde er ohne Zweifel die Wissenschaft noch durch manche werthvolle Untersuchung bereichert und voraussichtlich in der Zukunft sich selbst eine der angesehensten Stellen in seinem Fache erworben haben, wäre ihm ein längeres Leben beschieden gewesen. Nachdem wir ihn nach so kurzer Zeit verloren, müssen wir uns mit dem Gedanken zu trösten suchen, dass er die ihm vergönnte kurze Spanne Zeit nach Kräften ausgenutzt hat. Wir dürfen auf ihn das Wort Bodenstedt's anwenden:

Kein Mensch ist unersetzbar,
Wie hoch man ihn auch hebt,
Doch jeder uns unschätzbar,
Der so für uns gelebt,
Dass, wird er uns entrissen,
Wir schmerzlich ihn vermissen.

Tübingen, im Januar 1894.

Lothar Meyer.

Autorenregister.

1 vor den Seitenzahlen bedeutet Band I,
2 » » » » » II,
3 » » » » » III,
R » » » » Referatenband.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

R.

S.

U.

V.

W.

Y.

Z.

Sachregister.

1 vor den Seitenzahlen bedeutet Band I,
2 » » » » » II,
3 » » » » » III.
R » » » » Referatenband.

A.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

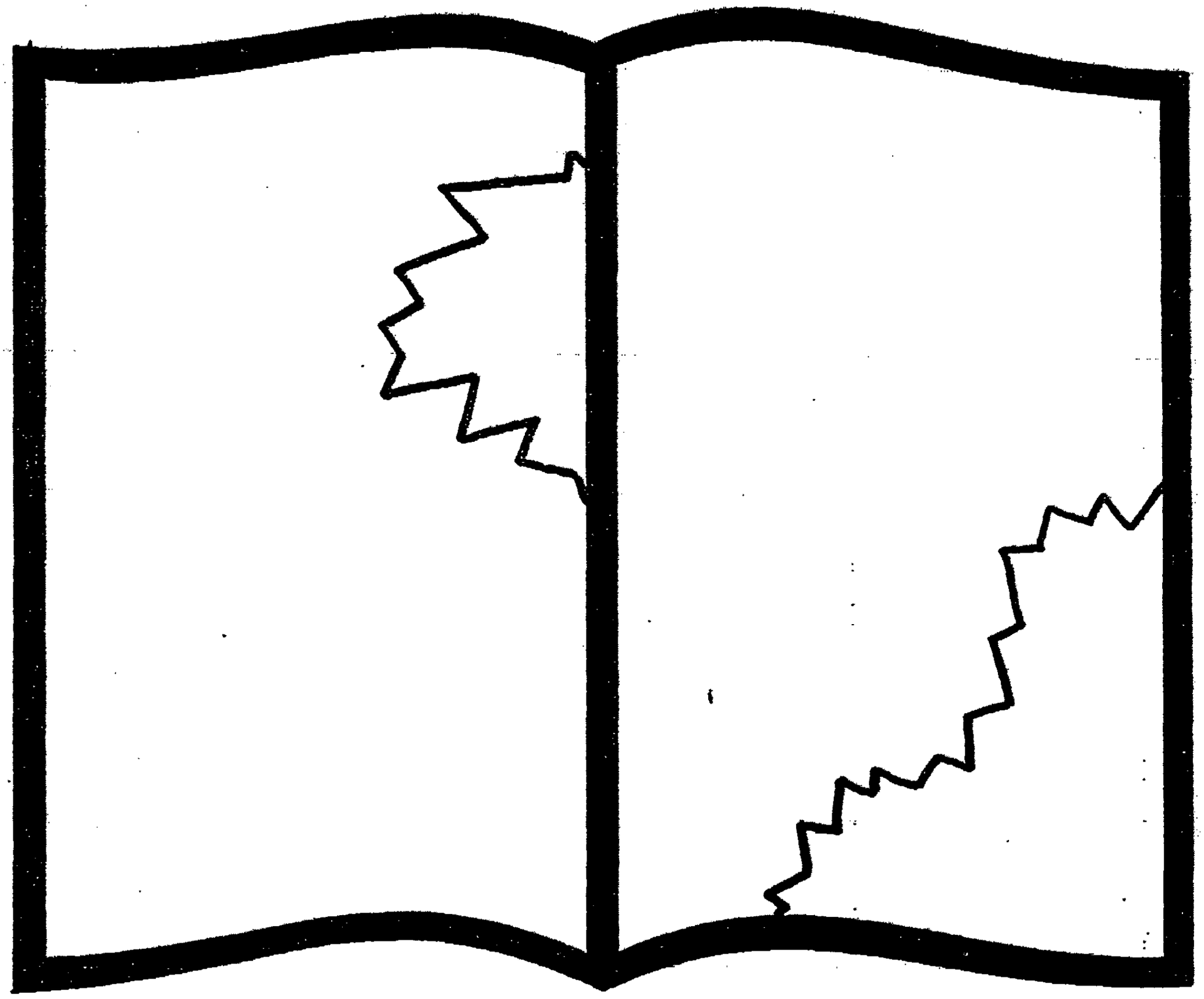
Patente:

Q.

S.

W.

X.



A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 45-46.