Chemisches Central-Blatt.

1906 Band II. Nr. 3. 18. Juli.

Apparate.

Alfred Stock und **Carl Nielsen**, *Ein einfaches und empfindliches Thermometer für tiefe Temperaturen.* Das Thermometer (Fig. 3) gestattet, Temperaturen von —183° bis —200° genau und schnell zu messen, indem die Tension bestimmt wird, die eine kleine Menge fl. Sauerstoff bei der zu messenden Temperatur besitzt.

Das Thermometergefäfs wird durch das unten zugeschmolzene Ende der 65 cm langen, aufsen 3 mm weiten, dünnwandigen Glasröhre *A* gebildet, in welchem sich der O kondensiert, dessen Druck gemessen wird. *A* steht durch die federnde Glasspirale *B* mit dem Sauerstoffbehälter *D* von ca. 25 ccm Inhalt in Verbindung. Bei *C* ist das Glasrohr kapillar verengt, um die Stofswrkg. des beim Erwärmen plötzlich aufsiedenden O auf das Hg im Manometerrohr *F* (Länge 85 cm; lichte Weite 3 mm) abzuschwächen. Das an *D* befindliche seitliche Rohr *E* dient beim Herrichten des App. zum Einfüllen des O u. wird dann abgeschmolzen. *F* taucht in das in dem U-förmigen Rohr *G* (Weite 20 mm) befindliche Hg. Die Öffnung *H* ist durch etwas Watte, der freie Schenkel durch den Hahn *I* verschlossen. An *F* befindet sich eine geätzte Teilung, auf welcher man unmittelbar die Temperatur ablesen kann.

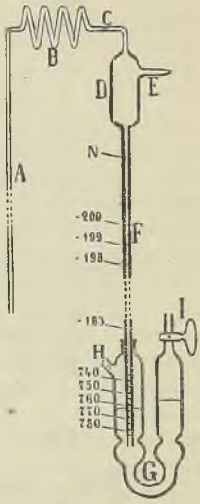


Fig. 3.

Die Tension des fl. Sauerstoffs bei verschiedenen Temperaturen ist ziemlich sicher bekannt, so dafs Vff. auf Grund dieser Zahlen graphisch eine mittlere Tensionskurve konstruierten, der die Werte der Tabelle (siehe unten) entnommen sind. — Um aus den Drucken auf die Temperatur des O in *A* zu schliefsen, ist noch die Kapillardepression, die das Hg in *F* erfährt (bei 3 mm lichter Weite = 2 mm), zu berücksichtigen, sowie der Einflufs des wechselnden Barometerstandes auszuschalten. Letzteres geschieht mittels des U-Rohres *G*, indem man von *I* einen Gummischlauch mit eingeschaltetem $CaCl_2$-Rohr zum Munde des Experimentators führt und durch Blasen oder Saugen u. nachheriges Schliefsen des Hahnes *I* das Hg im linken Schenkel von *G* auf die dem jeweiligen Barometerstande entsprechende Höhe bringt. Zu dem Zwecke ist das untere Ende von *F* auf eine Strecke von 5 cm in Millimeter geteilt. Die cm sind für Berlin mit 780 (unten) bis 740 bezeichnet. Die übrige Teilung des Manometerrohres *F* erfolgt von dem Nullpunkte *N* aus, welcher sich 758 mm (760 mm minus 2 mm Kapillardepression) über dem Teilungspunkt 760 befindet, und auf welchen sich das Hg einstellen müfste, wenn die Tension in *D* Null würde. Die Teilstriche für die einzelnen Temperaturgrade findet man, indem man von *N* aus nach unten hin die Werte der entsprechenden Tension abträgt. Die Entfernung von *N* beträgt für:

Grad	mm	Grad	mm	Grad	mm	Grad	mm	Grad	mm	Grad	mm
—200	75	197	123	194	189	191	282	188	402	185	560
—199	89	196	142	193	218	190	319	187	449	184	621
—198	105	195	164	192	249	189	358	186	503	183	687

Den so erhaltenen Teilstrichen wird die Temperaturzahl beigeschrieben. Für die Zehntelgrade genügt es meist, den Raum zwischen 2 ganzen Graden in zehn gleiche Teile zu teilen. Andernfalls sind sie durch graphische Interpolation zu ermitteln.

Ist die Teilung fertig, so wird *F* in der oberen Öffnung von *G* festgekittet u. der App. mit O gefüllt, indem *E* unter Zwischenschaltung eines T-Stückes mit einem $KMnO_4$ enthaltenden Rohr und einer Quecksilber- oder Wasserstrahlluftpumpe u. event. mit einem Hg-Ventil verbunden wird. Durch wiederholtes gutes Evakuieren, Erwärmen des $KMnO_4$, abermaliges Evakuieren etc. wird der App. mit O gefüllt und zuletzt *E* bei geringem Unterdruck abgeschmolzen.

Wegen der geringen Wärmekapazität von *A* erfolgt die Einstellung des Instruments aufserordentlich schnell. Temperaturdifferenzen von $^1/_{100}{}^0$ können noch mit aller Sicherheit beobachtet werden. Der Kp. des Stickstoffs wurde zu —195,35° (statt —195,56°) bei 763 mm gefunden.

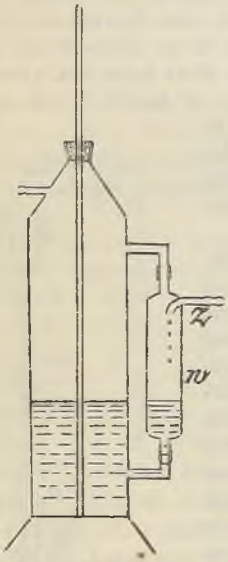


Fig. 4.

Derartige App. lassen sich auch mit anderen Gasen füllen. Gibt man dem Manometer die Form der üblichen langen U-Rohre, so können sie auch bei Temperaturen benutzt werden, die den Kp. des Füllgases bei Atmosphärendruck übersteigen. Wegen der grofsen Empfindlichkeit eignen sie sich wahrscheinlich gut für Molekulargewichtsbestst., bei denen niedrig sd. Gase als Lösungsmittel dienen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2066—69. 16/6. [30/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) HAHN.

Reiser, *Schnelldampfentwickler.* Der App. (Fig. 4) hat einen Durchmesser von nur 5 cm u. gestattet, in kürzester Zeit die geringe Wassermenge in Dampf zu verwandeln. Das verdampfte W. wird kontinuierlich durch den sichtbaren Zufluſs *z* im Wasserstandsrohr *w* ersetzt, so daſs Deststs. nicht unterbrochen zu werden brauchen. Der App., der sich mittels einer grofsen Klammer an jedem Stativ befestigen läſst, ist gesetzlich geschützt u. durch C. GERHARDT in Bonn zu beziehen. (Chem.-Ztg. **30**. 639. 27/6. Kalk.) HAHN.

O. Frey, *Stativ zur Befestigung der Schmelzpunktröhrchen für Bestimmungen im Anschütz-Rothschen Apparat.* Zur gleichzeitigen Best. des F. mehrerer Substanzen bedient sich Vf. einer Vorrichtung, die aus zwei untereinander verbundenen Metallringen besteht, die an dem einen Ende mit einer kleinen Scheibe, an dem anderen mit einem elastischen Metallband durch dünne Stäbchen verbunden sind. Die Ringe sind in der Mitte durchlocht und mit einer gröſseren Anzahl kleiner Löcher versehen. Durch ein elastisches Band und die beiden durchlochten Ringe steckt man das Hg-Gefäſs des Thermometers, bis es auf der unteren Platte aufstöſst, und fügt durch die passenden Löcher der Ringe die Röhrchen ein. Bei Best. mehrerer

Substanzen von gröfseren Temperaturintervallen werden zuerst die niedriger schm. Proben eingeführt, worauf dann nach dem Auswechseln mit den höher schm. Substanzen die Best. ohne Versuchsfehler fortgesetzt werden kann. Die Platte, auf der Hg-Gefäfs und Röhrchen aufstofsen, ist zur Vermeidung von Spiegelung geschwärzt. Form und Gröfse des gesetzlich geschützten Stativs passen für die gew. geeichten Thermometer (Durchm. 7 mm). — Zu beziehen durch P. HAACK, Wien IX/3. (Z. Österr. Apoth.-V. **44**. 304. 9/6.) BLOCH.

F. Anderlini, *Automatische Quecksilberluftpumpen und Apparate zur Untersuchung von Gasen.* Vf. beschreibt an der Hand von grofsen Tafeln automatische Quecksilberluftpumpen mit einem Fallrohr und mit mehreren zur Füllung von GEISSLERschen Röhren und zum Messen kleiner Luftdrucke, zur Extraktion und zum Transport von Gasen, ferner einen App. zur Destillation von Hg im Vakuum, zur Absorption des Stickstoffs mittels Kalk u. Magnesium, sowie einen App. zur Verbrennung von KW-stoffen mittels Sauerstoff. Die Apparate bieten im Prinzip nichts Neues. Eine kurze Beschreibung ist unmöglich. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 458—72. 14/6. 1906. [Februar 1904.] Padua. Inst. f. allgem. Chem. d. Universität.) W. A. ROTH-Greifswald.

Leo Ubbelohde, *Automatische, abgekürzte Quecksilberluftpumpe in Verbindung mit einem abgekürzten Apparat zur Messung tiefer Vakua (Druckmessung nach Mac Leod).* (Vergl. Z. f. angew. Ch. **18**. 1564; C. **1905**. II. 1145.) Vf. beschreibt eine Einrichtung, die im Gegensatz zu den gewöhnlich benutzten abgekürzten Barometern gestattet, sehr kleine Drucke genau festzustellen und eine Messung des Gesamtdruckes, ferner des Partialdruckes der Luft oder eines anderen Gases allein, ohne Rücksicht auf den Partialdruck irgend eines Dampfes (etwa des Dampfes des destillierten Stoffes), und endlich aus der Differenz dieser beiden die Best. des Partialdruckes des destillierenden Stoffes ermöglicht. — 1. Den Gesamtdruck (Luft- und Dampfdruck) liest man an dem abgekürzten Barometer *A* (Fig. 5) ab. 2. Den Partialdruck der Luft oder eines bei den Versuchsbedingungen permanenten Gases bestimmt man mit Hilfe eines unter Anwendung ähnlicher Grundsätze wie bei der Pumpe selbst abgekürzten und vereinfachten Kompressionsdruckmessers nach MAC LEOD. Hierbei ist Bedingung, dafs der Dampf gesättigt ist, wie im allgemeinen bei Deststt. der Fall. 3. Der Partialdruck des Dampfes ergibt sich aus der Differenz von 1. und 2. — Das Prinzip der *Kompressionsdruckmessung* beruht auf einer Anwendung des MARIOTTEschen Gesetzes. Die in einem gröfseren Hohlraume enthaltene Menge des stark verd. Gases, dessen kleiner Druck durch die Hg-Höhe ohne weiteres nicht mehr gemessen werden kann, wird auf einen kleinen, bekannten Hohlraum zusammengedrückt. Dadurch wird gemäfs dem MARIOTTEschen Gesetze der Druck höher. Die Kapillare *o* (Fig. 5) ist so abgepafst, dafs ihr Inhalt in dem Raum von 0—10 cm genau $^{10}/_{10000}$ des Inhalts der Kugel *n* bis zur Marke *m* beträgt. *m* befindet sich der Glasrohrabzweigung *q t*, welche die Verbindung mit dem Rezipientenraum herstellt, gegenüber. Durch Hahn *X*, mit dem man das Steigen, Fallen und Einstellen des Hg bewirken kann, sorgt man, bevor der Druck gemessen wird, dafür, dafs das Hg in dem Rohr *p* unterhalb der Marke *m* stehen bleibt, damit in *n* der gleiche Druck wie im Rezipienten herrscht. Unter Hahnstellung „steigt" läfst man nun durch Rohrstutzen *V* in *s* Luft ein, welche das Hg in *n* u. *q t* empordrückt. Sobald das Hg *n* ausfüllt und einen passenden Stand in der Kapillare *o* erreicht hat, wird durch Hahnstellung „steht" der weitere Luftzutritt abgesperrt. Die Niveaudifferenz in *t* und *o* gibt den Druck des komprimierten Gases an. Das Rückschlagschwimmventil *w* oberhalb *t* verhindert ein Übersteigen des Hg aus dem Druckmesser in die Pumpe. Nach Ablesung des Druckes dreht

man Hahn X auf „fällt", indem man den Dreiweghahn durch Stutzen u_1 u. damit mit der Wasserstrahlpumpe verbindet.

Der Mefsbereich des App. reicht von 0,2 mm bis $^1/_{1000000}$ cm und kann durch Vergröfserung des Kapillarinhalts im Verhältnis zur Kugel n nach Belieben verändert werden. Ist z. B. der Stand des Hg in Kapillare o 7, Niveaudifferenz des

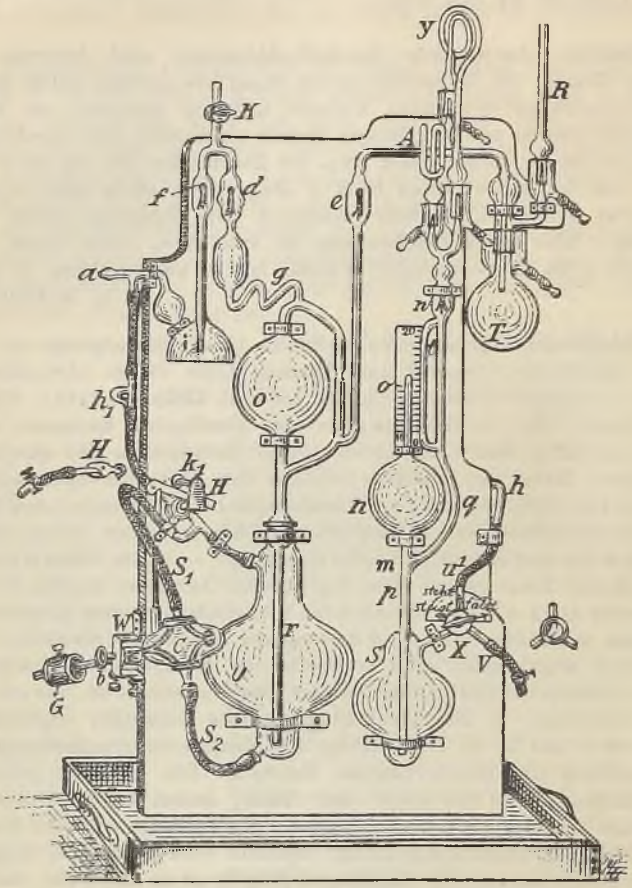


Fig. 5.

Hg zwischen t u. o 3 cm, so ist der Druck $\frac{7 \cdot 3}{10000} = \frac{2,1}{1000}$ cm. — Die Ablesungen an dem Kompressionsdruckmesser haben nur Geltung bei alleiniger Ggw. von permanenten Gasen, d. h. solchen Gasen und Dämpfen, die sich unter den Versuchsbedingungen wie permanente Gase verhalten. Auch bei gleichzeitiger Ggw. gesättigter Dämpfe hat noch das MARIOTTEsche Gesetz Gültigkeit, d. h. die zwischen t u. o abgelesenen Drucke sind umgekehrt proportional dem Volumen in o, indem sie sich bei der Kompression kondensieren, ohne den Druck zu vermehren. Anders ist es, wenn keine permanenten Gase, sondern nur ungesättigte Dämpfe, z. B. H_2O-Dampf, zugegen sind. Solange diese noch nicht den Sättigungsgrad erreicht haben,

verhalten sie sich wie permanente Gase. Nach Erreichung des Sättigungszustandes kondensieren sich die gesättigten Dämpfe bei weiterer Verringerung des Volumens, der Druck bleibt derselbe. Wenn endlich weder „umgekehrte Proportionalität zwischen Druck und Volumen", noch „gleichbleibender Druck unabhängig vom Volumen" beobachtet wird, so sind gleichzeitig permanente Gase und ungesättigte Dämpfe zugegen. Bis zu einem gewissen Grade lassen sich auch diese mittels mehrerer Ablesungen bei verschiedenen Niveauständen in *o* u. bei passenden Volumenverhältnissen von *o* und *n*, sowie passenden Überdrucken bestimmen. — Verfertiger der geschützten Apparate sind BLECKMANN & BURGER-Berlin. (Z. f. angew. Ch. **19**. 753—56. 27/4. [7/3.]; Mitt. a. d. Kgl. Materialprüfungsamt Grofs-Lichterfelde-W. **24**. 61—65.) BLOCH.

Leo Ubbelohde, *Neuartiges abgekürztes Barometer mit wiederherstellbarem Vakuum in Verbindung mit zwei Formen des abgekürzten Kompressionsmessers.* Die Vorrichtung, die in Verbindung mit dem Kompressionsdruckmesser gestattet, jeden Augenblick ein absolutes Vakuum über dem einen Schenkel herzustellen, besteht aus dem dreimal U-förmig gebogenen Glasrohr $\beta\gamma\delta\varepsilon$ (vgl. in etwas abgeänderter Form Fig. 6; vgl. das Original u. vorst. Ref.), welches unten in das Gefäfs *s* u. oben unterhalb *w* in *t* mündet. Man evakuiert mit der Wasserstrahlpumpe die Hg-Pumpe so lange, bis man an dem harten Anstofsen des Hg eine starke Verdünnung der Luft erkennt, läfst dann durch Hahn *X* (auf „steigt", vgl. vorsteh. Ref.) das Hg in dem Druckmesser bis zum Ventil *w* emporsteigen; dadurch wird das Rohr $\beta\gamma\delta\varepsilon$ völlig mit Hg ausgefüllt. Nach Hahnstellung „fällt" wird das Hg nach *s* zurückgesaugt, in dem U-förmigen Teile $\delta\varepsilon$ bleibt ein Hg-Faden liegen, und es entsteht durch Abreifsen des Hg bei α über dem im Teile γ befindlichen Hg-Niveau ein absolutes Vakuum. Die Differenz der Hg-Höhen in β u. γ gibt nun den im App. herrschenden Gesamtdruck an. Die Ablesung an diesem Barometer kann man auf der ganzen Länge der Skala vornehmen, ebensowohl wenn das Hg unten steht, und die Kompressionsdruckmessung aufser Tätigkeit ist, als auch, wenn das Hg oben und die Druckmessung im Gange ist. — Wo man keine Vorpumpe benutzen will, und wo unter Anwendung von Gummischläuchen kein äufserst tiefes Vakuum nötig ist, kann man den modifizierten App. (Fig. 6) gebrauchen. Die Bewegung des Hg wird durch Heben u. Senken des Gefäfses *s* bewirkt, welches durch Schlauch *C*, resp. *D* mit dem App. verbunden ist. Diese Einrichtung kann ebenfalls mit der Hg-Luftpumpe zusammengestellt werden. Verfertiger: BLECKMANN & BURGER-Berlin. (Z. f. angew. Ch. **19**. 756—57. 27/4. [7/3.]; Mitt. a. d. Kgl. Materialprüfungsamt Grofs-Lichterfelde-W. **24**. 65—67.) BLOCH.

Leo Ubbelohde, *Vakuumdestillationsvorlage mit Quecksilberdichtungen.* Vf. konstruierte zur *Destillation von Mineralölen, Fettsäuren etc. unter sehr tiefem Vakuum* eine Destillationsvorlage, die die Form der BRÜHLschen hat, jedoch Glasschliffverbb. und neuartige Hg-Dichtungen aufweist, die sich einfach und schnell öffnen und schliefsen lassen, ohne dafs Hg aus- und eingefüllt werden mufs. Eine Hülse aus elastischem Gummi *d* umschliefst den Halsoberteil des Destillationskolbens (Fig. 7), über das obere Ende des das Thermometer tragenden Gummistopfens hinausragend. Durch Heben des Gefäfses *f* fliefst Hg in die Hülse *d*, wodurch der Gummistopfen des Destillationskolbens luftdicht bedeckt wird. Bei der Vorlage läuft rings um den Deckelschliff eine Glasrinne *g*, in welche nach Heben des Gefäfses *i* durch *h* Hg luftdicht eintritt. Der durch den Deckel der Vorlage führende Drehstab ist mit der einfachen Hg-Dichtung bei *k* gedichtet. Die Verb. zwischen Destillationskolben *a* u. Vorlage *B* ist zur Verhütung des Springens von Ansatz *m* infolge plötzlicher Erwärmung bei Beginn der Destillation, mittels des Zwischenstückes *l* hergestellt. Der Mantelteil des bei diesem Zwischenstück u. den übrigen horizontalen Verbb. angewandten Schliffes hat (vgl. Fig. 8 u. 9) etwa

in der Mitte eine ganz herumlaufende ringförmige Auswölbung *n*, die oben und unten mit den Ansatzrohren *o* und *p* in Verb. steht. An das untere Rohr *p* ist ein

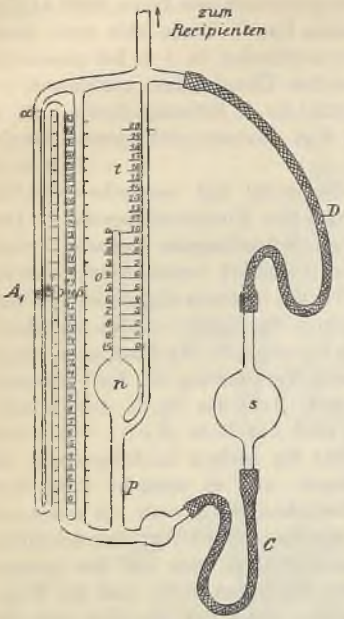


Fig. 6.

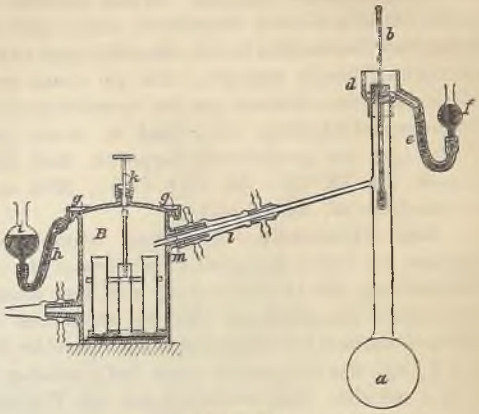


Fig. 7.

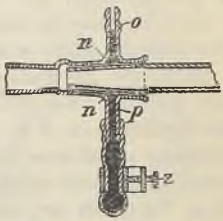


Fig. 8.

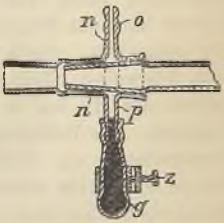


Fig. 9.

Fig. 10.

kleines Gummisäckchen *q*, mit Hg gefüllt und eine gewöhnliche Klemmschraube tragend, befestigt. Durch Anziehen der Schraube wird das Hg durch *p* in dem Wulst ringsherum bis in das Rohr *o* hineingedrückt. Zwecks Öffnen des Schliffs wird das Hg durch Zurückschrauben der Klemme in das Säckchen zurückgelassen. — Zu beziehen von WARMBRUNN, QUILITZ & CO. und BLECKMANN & BURGER, Berlin. (Z. f. angew. Ch. **19**. 757—58. 27/4. [7/3.]; Mitt. a. d. Kgl. Materialprüfungsamt Grofs-Lichterfelde-W. **24**. 67—68.) BLOCH.

Gustav Müller, *Bürettenaufsatz zur Absorption von Kohlensäure oder anderen Gasen.* Das Bürettenrohr ist oberhalb der Skala zu dem Raume *a* erweitert (Fig. 10), in welchen ein eingeschliffener Aufsatz hineinragt. Dieser besteht aus dem Cylinder *b*, der die Wasch- oder Absorptionsflüssigkeit (in diesem Falle KOH) enthält und weiter oben mit 2—3 Löchern *c* versehen ist. Über dem Cylinderschliffteil befindet sich zur Aufnahme der zurücksteigenden Waschflüssigkeit die Kugel *d*, die sich nach unten zu in Rohr *e* fortsetzt. In die untere Hälfte des Schliffteiles ist die Rille *f* eingedrückt, die mit dem in den Bürettenhals eingebohrten Loch *g* korrespondiert. Das Absorptionsgefäfs wird durch *d* bis etwa 1 cm unterhalb der

Löcher im Cylinder mit Flüssigkeit gefüllt; in *d* kann aufserdem noch ein Stück KOH gelegt werden. Beim ersten Vollaufenlassen der Bürette mufs *f g* gegenüberstehen, damit die Luft aus der Bürette entweicht. Dann wird der Schliff nach links gedreht, so dafs beim Ablassen von Bürettenflüssigkeit die nachströmende Luft durch die Waschflüssigkeit des Aufsatzes streichen mufs. Beim nächsten Füllen der Bürette kann die eingeschlossene Luft durch die Waschflüssigkeit im Aufsatz gedrückt werden. Zu beziehen von GUSTAV MÜLLER, Ilmenau. (Chem.-Ztg. **30**. 459—60. 12/5.) BLOCH.

G. Berlemont, *Röhren für X-Strahlen mit automatischem Regulator.* Auf der Anode ist eine Pt-Röhre aufgekittet, die nach aufsen führt u. mittels eines Hahnes mit einem Rohr in Verb. steht, das mit feuchter Wolle gefüllt ist. Wird die Röhre zu hart, so öffnet man den Hahn für einige Sekunden. Die Pt-Anode ist rotglühend; es findet an ihr eine Dissociation von Wasserdampf statt. Der entstehende Wasserstoff diffundiert in das Innere der X-Röhre und vermindert das Vakuum. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1189—90. [28/5.*].) SACKUR.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. J. Thomson, *Über die Anzahl der Korpuskeln in einem Atom.* Die Anzahl der Korpuskeln, aus denen das Atom eines chemischen Elements zusammengesetzt ist, läfst sich nach drei verschiedenen Methoden abschätzen. Diese führen übereinstimmend zu dem Schlufs, dafs die Anzahl der Korpuskeln sich bei allen Elementen verhält wie ihre Atomgewichte. Die erste Methode beruht auf der Lichtbrechung in Gasen, die zweite auf der Zerstreuung (scattering) der Röntgenstrahlung in Gasen u. die dritte auf der Absorption der β-Strahlen. Aus der ersten Methode folgt ferner, dafs die M. des Trägers der positiven Ladung grofs gegen die der negativen Ladung ist. Die Einzelheiten der Beweisführung sind im Referat nicht wiederzugeben. (Philos. Mag. [6] **11**. 769—81. Juni.) SACKUR.

Carl Benedicks, *Über die Deduktion der stöchiometrischen Gesetze.* Vf. unterzieht OSTWALDs FARADAY-lecture (J. Chem. Soc. London **85**. 106; C. **1904**. I. 1542) einer Kritik. OSTWALD hat versucht, mit Hilfe der chemischen Dynamik die empirischen Gesetze der konstanten und multiplen Proportionen, sowie der Verbindungsgewichte zu deduzieren. OSTWALDs Darst. hat den Charakter einer Demonstration, nicht einer Deduktion. Die Atomtheorie ist vollständig entbehrlich, um die experimentelle Notwendigkeit des Gesetzes der konstanten Zus. einzusehen. In der Ableitung der Verbindungsgewichte vermifst Vf. den Beweis dafür, dafs die Gewichtsverhältnisse zweier sich verbindender Substanzen *A* und *B* durch die Ggw. eines fremden dritten Stoffes *C* nicht beeinflufst wird. Der in einem Nachtrag angedeutete Beweis ist nicht stichhaltig. In einem Punkte stützt sich OSTWALD auf direkte stöchiometrische Erfahrung und begeht daher einen circulus vitiosus.

Vf. versucht einen anderen Weg einzuschlagen. Ein System aus 3 Elementen (*A*, *B*, *C*) gebe drei binäre Verbb., die miteinander im Gleichgewicht stehen. Nimmt man die Dämpfe als spurenweise dissociiert an, so folgt aus dem Gleichgewicht in der Gasphase leicht das Gesetz der Verbindungsgewichte. (Arkiv för Kemi **2**. Nr 17. 1—14. Juni 1906. [Dezember 1905]; Z. f. anorg. Ch. **49**. 284—96. 31/5. Upsala.) W. A. ROTH-Greifswald.

Erich Brunner, *Berichtigung der Notiz zum Thema „Reaktionsgeschwindigkeit und freie Energie“.* (Cf. Z. f. physik. Ch. **51**. 106; C. **1905**. I. 979.) Der chemische Widerstand selbst ändert sich mit den Konzentrationen; daher kann die Gleichung:

Reaktionsgeschwindigkeit = treibende Kraft : Chemischen Widerstand, entgegen der ursprünglichen Behauptung des Vfs., sehr wohl auch für wechselnde Konzentrationen gelten. (Z. f. physik. Ch. **55**. 635. 8/6. [3/5.] Berlin.) BRILL.

E. Briner, *Untersuchung heterogener Gleichgewichte unter variablem Druck.* Es wird der Einflufs des Druckes auf Gleichgewichte untersucht, bei denen feste oder fl. Stoffe aus 2 Gasen entstehen. Das Gasgemisch wird in ein Barometerrohr eingeschlossen, der Druck durch eine Kohlensänrebombe erzeugt, durch Hg auf das Gasgemisch übertragen und durch ein parallel geschaltetes abgeschlossenes Luftvolumen gemessen. Aus der eintretenden Volumenänderung kann auf die Gleichgewichtskonstante und den Dissociationsdruck geschlossen werden. Experimentelle Ergebnisse werden noch nicht mitgeteilt; über die Art der Berechnung soll erst nach Veröffentlichung derselben referiert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1214—16. [28/5.*].) SACKUR.

Philippe A. Guye, *Bericht über die Revision der Atomgewichte.* Wegen des Vertrauens, das den STASschen Zahlen vielfach noch entgegengebracht wird, tadelt Vf., dafs die STASschen At.-Geww. in den „Physikalisch-chemischen Tabellen" von LANDOLT und BÖRNSTEIN mit einem Überflufs an Decimalen mitgeteilt sind. Von 10 durch STASS bestimmten At.-Geww. sind in neuerer Zeit 7 revidiert, und nur bei einem (Br) ist der STASsche Wert wiedergefunden worden.

Vf. erörtert dann die Rolle, welche die physikalisch-chemischen Methoden bei der Revision der At.-Geww. spielen. Auf der exakten Best. der Mol.-Geww. von Gasen u. ihrer Abweichung vom Gesetz AVOGADROs beruhend, sind sie mindestens ebenso genau wie die bisher meist vorgezogenen gravimetrischen Methoden. Vor letzteren haben sie den Vorzug der Einfachheit und der direkten Bezugnahme auf Sauerstoff. 3 At.-Geww., nämlich von H, C u. N, sind nach beiden Gruppen von Methoden, und zwar mit bemerkenswerter Übereinstimmung, ermittelt worden. Vf. schlägt deshalb vor, nur solche als fundamentale At.-Geww. zu betrachten, welche direkt auf Sauerstoff bezogen sind, und für welche sowohl nach gravimetrischen, wie nach physikalisch-chemischen Methoden übereinstimmende Werte erhalten wurden. Aus den 3 bisher bekannten derartigen fundamentalen At.-Geww. lassen sich für die Atomgruppen H_2O, CO_2, NO_3, N_2O_5 „Atommafse" berechnen, welche viel genauer sind als das heutige At.-Gew. des Ag; ein auf letzteres bezogenes At.-Gew. ist deshalb weniger genau als ein auf die ersteren bezogenes. Andere nützliche „Atommafse" würden sich aus Cl, S, P bilden lassen, wenn diese einmal gut bestimmt sein werden.

Das At.-Gew. des Ag, bezogen auf H, C, N, Cl, weicht von dem klassischen Wert beträchtlich ab. Obwohl Vf. den ersteren Wert für wahrscheinlicher hält, schlägt er vor, vorläufig den Mittelwert: Ag = 107,91 zu adoptieren, bis die Ursache dieser Nichtübereinstimmung gefunden ist.

Schliefslich weist Vf. auf die neueren Arbeiten über die Gewichtsveränderungen bei chemischen Rkk. hin und zeigt, dafs der Gewichtsverlust, den MORLEY bei seiner Totalsynthese des W. hatte, den bedeutendsten Gewichtsverlust, den LANDOLT (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1906**. 266; C. **1906**. I. 1132) bei seinen Verss. beobachtete, nur wenig übertrifft. Diese Änderungen sind zwar bei der erreichbaren Genauigkeit der At.-Gew.-Beststt. noch zu vernachlässigen. Da aber schon eine 4—5-fach gröfsere Änderung, als bisher gefunden, das At.-Gew. beeinflussen kann, hat man einen Grund mehr, die physikalisch-chemischen Methoden der At.-Gew.-Best. zu vervollkommnen. (Journal de Chimie Physique **4**. 174—85. 30/5. [April 1906.] Genf. Lab. für phys. Chem. der Univ.) MEUSSER.

G. D. Hinrichs, *Die Atomgewichte aller chemischen Elemente sind kommensurabel und die Materie ist einheitlich.* (Cf. Mon. scient. [4] **20**. I. 16. 169. 240; C. **1906**. I. 525. 1083. 1084.) GUYE hat den Vf. nicht verstanden. Er ist Anhänger von STAS, dessen System vollständig am Boden liegt. Vf. betrachtet die Entwicklung der Atomgewichtsbestst. kritisch. Er unterscheidet die drei Perioden: BERZELIUS, DUMAS, STAS. BERZELIUS u. seine Schüler lieferten als bis auf 0,01 sichere Werte Pb = 207,00, Tl = 56,00, Cl = 35,50. BERZELIUS verhielt sich gegen die PROUTsche Hypothese nicht so absolut ablehnend, wie man immer glauben machen möchte. Nach den wundervollen Verss. von DUMAS kann das Atomgewicht des *C* höchstens um 0,001 von der ganzen Zahl 12 abweichen. *C* (Diamant) = 12 ist der Ausgangspunkt des Systems, das der Vf. aufgestellt hat. Aus dieser Annahme u. den Verss. von MARCHAND und ERDMANN über die Zus. des $CaCO_3$ folgt Ca = 40 $\pm$0,001. Die STASsche Schule hat das Atomgewicht des Ag durch die Benutzung irriger Methoden gefälscht, während der Dumasschüler MARIGNAC fast den theoretischen Wert 108 fand. Um die Mitte des 19. Jahrhunderts waren die At.-Geww. von 14 gut bekannten Elementen höchstens 0,01 von ganzen Zahlen verschieden. Die Wahrscheinlichkeitsrechnung des Vfs. ergibt die Unmöglichkeit, daſs das ein Zufall ist, vielmehr müssen alle Elemente aus einem Urelement aufgebaut sein, dem Pantogen. Die vor 50 Jahren publizierte Arbeit des Vfs. fand keine Beachtung, obwohl das allgemein angenommene periodische System nur eine „hastige Verallgemeinerung" eines Teiles der Arbeit war. — Folgt die bekannte Kritik des „System STAS" („groſsartiger Betrug".) In der ganzen durch ihn hypnotisierten Periode hat man keinen einzigen wahren Atomgewichtswert gefunden, trotz aller Warnrufe des Vfs. Man hat eine unwissenschaftliche Pseudogenauigkeit durch die Angabe von ungehörig viel Dezimalstellen vorgetäuscht. CROOKES hat seine schöne Arbeit über das Tl wertlos gemacht durch Verwendung des falschen STASschen Wertes für N; mit dem richtigen ergibt sich 204,00. Eine ähnliche Diskussion der Werte für B, Na, As, Pt führt zu ganzen Zahlen. Cu ist 63,5 (dabei sei auf die Kritik der RICHARDSschen Arbeitsmethoden verwiesen!) Nur die Atome Cl und Cu bestehen aus einer ungeraden Zahl von Pantogenatomen. Wieder wird die Wahrscheinlichkeit berechnet, daſs die Abweichung für 20 Elemente von den „theoretischen Werten" $\leqq$0,01 ist, u. Null gefunden. Vf. schlieſst daraus, daſs alle Atomgewichte Multipla von 0,5 sind.

Die Werte, die URBAIN kürzlich für das Atomgewicht des Tb angegeben hat (159,22), rechnet Vf. nach seiner allgemeinen und direkten Methode um und findet 159. (Mon. scient. [4] **20**. I. 419—36. Juni.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Timmermans, *Das Jod als kryoskopisches Lösungsmittel.* Vf. findet, daſs J trotz seiner groſsen Dampftension ein bequemes ebullioskopisches Lösungsmittel ist, da die Dämpfe am Boden des App. bleiben. F. 113° $\pm$ 0,05. Gefrierkonstante, aus der Schmelzwärme berechnet: 252,13, mit SnJ_2 bestimmt: im Mittel 253,5, vom Vf. adoptiert: 252. Wie in Brom, haben die Metalloidverbb. auch in J n. Mol.-Geww. Die Metallsalze, z. B. KJ, HgJ_2, neigen dazu, sich zu polymerisieren, event. kommen dabei Polyjodide, wie KJ_3 u. KJ_5, in Frage. FeJ_3 ist unl. Die Halogene bilden mit Alkalisalzen nichtleitende Lsgg., z. B. KJ in Jod, KCl in fl. Chlor; die Metalloidverbb. spielen die Rolle anormaler Elektrolyte. (Journal de Chimie Physique **4**. 170—73. 30/5. [1905.] Brüssel. Univ.) MEUSSER.

M. Levin, *Beiträge zur Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung.* Die bisherigen Verss. über Löslichkeitsbeeinflussung von Nichtelektrolyten durch starke Elektrolyte, sowie durch schwache Elektrolyte, u. über die gegenseitige Beeinflussung von Nichtelektrolyten werden zusammengestellt u. eingehend diskutiert. Da die Löslichkeitsbeeinflussung danach wesentlich durch die Anwesenheit von Ionen bedingt wird,

wird die Wechselwrkg. starker Elektrolyte untersucht. *Pikrinsäure* wird mit Lsgg. von einigen Salzen in Fläschchen im Thermostaten bei 25° geschüttelt u. die Löslichkeit durch Titration mit NaOH festgestellt. In W. beträgt die Löslichkeit bei 25° 0,05328 g-Moleküle im Liter. Bei allen Konzentrationen tritt durch den Salzzusatz eine absol. Erhöhung der Löslichkeit der Pikrinsäure ein, die auf die doppelte chemische Umsetzung zwischen dieser u. dem Salz zurückzuführen ist. Nach einem schon von NOYES (Z. f. physik. Ch. **27**. 267; C. **98**. II. 1075) angewendeten Rechnungsverf. wird die relative Löslichkeitserniedrigung durch die zugesetzten Elektrolyte ermittelt; diese ist im Mittel für $NaNO_3$ 0,69, NaCl 0,79, $^1/_2 Na_2SO_4$ 0,93, LiCl 1,01, $^1/_2 Li_2SO_4$ 1,04, NH_4Cl 0,65. Danach erniedrigen, im Gegensatz zu bisherigen Beobachtungen, Li-Salze am stärksten. Verss. über die Einw. von Nichtelektrolyten (*Rohrzucker* und *Traubenzucker*) auf die Löslichkeit der Pikrinsäure zeigen keinen wesentlichen Einfluſs, so daſs der Effekt den Ionen zugeschrieben werden muſs.

Was die Erklärung der Löslichkeitsbeeinflussung anbetrifft, so zeigt eine Zusammenstellung von Zahlen für relative, äquivalente Löslichkeitserniedrigungen und für den Binnendruck, daſs ein einfacher Zusammenhang zwischen diesen Gröſsen, wie ihn EULER (Z. f. physik. Ch. **31**. 368; C. **1900**. I. 324) vermutet hat, nicht besteht. Auch eine Erklärung des Phänomens durch eine Wasseraddition, wie sie ROTHMUND (Z. f. physik. Ch. **33**. 413; C. **1900**. II. 5) versucht hat, ist nicht möglich. Diese Hydrathypothese fordert einen Parallelismus zwischen Dampfspannungserniedrigung u. Löslichkeitsbeeinflussung, der nicht vorhanden ist. Auch durch Annahme von Komplexionen wird die Löslichkeitsbeeinflussung nicht erklärt. Wohl aber läſst sich diese aus der Theorie der konz. Lsgg. deuten. Der Koeffizient α der NERNSTschen Formeln für diese Lsgg. (Z. f. physik. Ch. **38**. 487; C. **1901**. II. 967) verschwindet für einen Elektrolyten nicht, solange er die Löslichkeit beeinfluſst. Die Konzentration, bis zu der herab ein Stoff die Löslichkeit beeinflussen kann, ist zugleich die obere Grenze der Gültigkeit der Gasgesetze für diesen Stoff. Auch die starken Elektrolyte fügen sich also dem Massenwirkungsgesetz in verd. Lsgg., nur liegt die obere Konzentrationsgrenze der Gültigkeit des Gesetzes für sie viel tiefer als für Nichtelektrolyte oder schwache Elektrolyte. Die untere Grenze für die Löslichkeitsbeeinflussung ist eine Elektrolytkonzentration von ca. 0,05-n. Dieser Wert kann als obere Grenze für die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für starke Elektrolyte angenommen werden. (Z. f. physik. Ch. **55**. 513—36. 8/6. Göttingen.) BRILL.

A. Christow, *Über die Abhängigkeit der Absorption von der Oberflächenspannung.* I. Die Absorptionskoeffizienten des H_2, N_2, O_2, CH_4 u. CO für konz. H_2SO_4 werden nach der OSTWALDschen Methode gemessen u. mit älteren Werten für W. und A., sowie für Petroleum verglichen. Die Absorptionskoeffizienten für H_2SO_4 sind nahezu die gleichen wie für W. Eine Ausnahme ist H_2, der von H_2SO_4 nur halb so stark absorbiert wird als von W. Ordnet man die Gase nach der Gröſse ihres Absorptionskoeffizienten, so ergibt sich für alle genannten Fll. nahezu die gleiche Reihenfolge, u. zwar wird die Absorption mit steigendem Molekulargewicht der Gase im allgemeinen gröſser. Nur CH_4 wird von allen Fll. viel stärker absorbiert als dem Mol.-Gew. entsprechen würde.

II. Die Abhängigkeit der Absorption von der Oberflächenspannung. Eine solche Abhängigkeit hat Vf. für CO_2 schon (Z. f. physik. Ch. **53**. 321; C. **1905**. II. 1419) festgestellt. Um zu konstatieren, ob sie für alle Gase gilt, untersucht Vf. die Absorptionskoeffizienten der oben genannten Gase in Gemischen von W. und konz. H_2SO_4. Es wurden Gemische von 35,82% und von 61,62% H_2SO_4 hergestellt u. deren Oberflächenspannungen nach der Methode von WHATMOUGH (Z. f. physik.

Ch. **39**. 129; C. **1902**. I. 92) bestimmt. Die Resultate sind mit denen für reines W. u. für konz. H_2SO_4 in Kurven wiedergegeben, die die Abhängigkeit der Oberflächenspannung und der Absorptionskoeffizienten von der Konzentration des Gemisches zeigen. Danach hat die Oberflächenspannung bei ca. 50% H_2SO_4 ein Maximum. Ebenda zeigen die Kurven für die Absorptionskoeffizienten aller untersuchten Gase Minima, dieselben sind also alle in verd. H_2SO_4 weniger l. als in W. oder konz. H_2SO_4. Die relative Löslichkeitserniedrigung, die durch das Mischen von H_2SO_4 und W. erfolgt ist, ist für alle Gase, mit Ausnahme von CO_2, nahezu gleich.

Die Absorptionskoeffizienten nehmen ab, wenn die Oberflächenspannungen zunehmen; diese Beziehung wird auch an einer Anzahl von reinen Fll. verifiziert, deren Absorptionskoeffizienten β für CO von SKIRROW (Z. f. physik. Ch. **41**. 139; C. **1902**. II. 412), u. deren Oberflächenspannungen f vom Vf. gemessen wurden. $\beta \times f$ ist für die meisten Fll. von derselben Gröfsenordnung. (Z. f. physik. Ch. **55**. 622—34. 8/6. [Februar.] Sofia. Chem. Inst.) BRILL.

Ugo Lombardi, *Über die bei Elektrolysen gebräuchlichsten Diaphragmentypen und die Formeln zur Berechnung der Ausbeuten.* Die Vorgänge bei der Elektrolyse von Alkalichloridlsgg. werden besprochen. FOERSTER und JORRE haben (Z. f. anorg. Ch. **23**. 158; C. **1900**. I. 644) eine theoretisch begründete Formel für die Ausbeute vorgeschlagen, die aber nicht ganz exakt ist. Doch heben sich die Vernachlässigungen fast auf, so dafs die Resultate von FOERSTER u. JORRE, sowie die des Vfs. dadurch ziemlich gut dargestellt werden. Vf. arbeitet mit NaCl u. Na-Acetat. Die Formel gibt als mittlere Ausbeute das arithmetische Mittel zwischen den extremen Werten der momentanen Ausbeuten. Die Formel berücksichtigt indessen die Diffusion des Hydroxyds durch das Diaphragma nicht und ist daher für die Praxis nicht verwendbar. Das Gleiche gilt für mehrere von GUYE (Journal de Chimie Physique **1**. 121; C. **1903**. II. 861) aufgestellte empirische Formeln, die ebenfalls die physikalischen Vorgänge nicht berücksichtigen. Die Verhältnisse sind zu kompliziert, als dafs man sie in Formeln bringen könnte. Schliefslich werden die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Diaphragmen (Asbest, PUKALL-Zelle, Zement) durchgesprochen. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 378—87. 14/6. 1906. [30/8. 1905.] Mailand. R. Istit. Tecnico Sup.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Haber und **Fleischmann**, *Über Gasketten bei hohen Temperaturen.* Es wurde die Unters. von HABER und MOSER fortgesetzt (Z. f. Elektroch. **11**. 593; C. **1905**. II. 1003). Als Elektrolyte dienten bei Temperaturen bis 570° dünne Glasplättchen, die auf beiden Seiten mit Au oder Pt belegt werden, bei höheren Temperaturen (bis 1100°) auf beiden Seiten glasierte und platinierte Porzellanrohre. Es wurden die elektromotorischen Kräfte folgender Kombinationen beobachtet:

H_2 rein $\rightleftharpoons$ H_2 verdünnt mit N_2
O_2 „ $\rightleftharpoons$ O_2 „ „ „
H_2 „ $\rightleftharpoons$ O_2 bei wechselndem Gehalt an Wasserdampf.

Für die aus einem einzigen Gase gebildete Konzentrationskette stimmten die gefundenen Werte mit den berechneten fast völlig überein. Für die Knallgaskette war das Resultat nicht ganz so befriedigend. Qualitativ war zwar Übereinstimmung vorhanden, indem die EMK. mit wachsender Temperatur und steigendem Wasserdampfgehalt abnahm. Doch blieben die gefundenen Werte etwas hinter den berechneten zurück, wenn man die freie Energie der Wasserbildung aus den Verss. von NERNST und v. WARTENBERG berechnet (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1905**. 35; C. **1905**. II. 290) (1,22 Volt bei 25°); allerdings ist die Differenz viel kleiner,

als sie es bei gewöhnlicher Temperatur nach den Messungen von Bose ist (Z. f. physik. Ch. **38**. 1; C. **1901**. II. 82). Demnach scheint die Bedingung der Reversibilität bei den Gasketten bei hohen Temperaturen mehr erfüllt zu sein als bei der Groveschen Gaskette. (Z. f. Elektroch. **12**. 415—16. 15/6. [22/5.].) Sackur.

J. Elster und **H. Geitel**, *Zwei Versuche über die Verminderung der Ionenbeweglichkeit im Nebel.* Mit Nebel beladene Luft besitzt relativ geringe Leitfähigkeit, weil die Ionen unbeweglicher werden. Diese Tatsache benutzen die Vff., um die positive Eigenelektrisierung des Ra während der Aussendung von β-Strahlen nachzuweisen. (Einsenken einiger in Glas eingeschmolzener mg $RaBr_2$ in einem geschlossenen, mit NH_4Cl-Nebeln beladenen Luftraum, wobei ein stationärer Ausschlag erhalten wird.) Ferner zeigen die Vff. die auch in der Atmosphäre auftretenden Volumenladungen, wenn die Ionen in einer Nebelschicht aufgehalten werden. In eine geerdete Metallschale wird CO_2-Gas geleitet, das mit NH_4Cl-Nebeln beladen ist. Darüber befindet sich eine geladene Metallplatte. Bringt man dazwischen eine Ionenquelle, so lädt sich der Nebel gleichsinnig mit der Platte auf. Nach dem Entfernen der Ionenquelle erdet man die Platte u. verbindet die Schale mit dem Elektrometer. Bläst man den Nebel plötzlich aus der Schale heraus, so zeigt das Elektrometer eine der Plattenladung entgegengesetzt gerichtete Ladung an. Dem Erdboden aufgelagerte Nebelschichten zeigen im n. elektrischen Erdfeld eine positive Volumenladung. (Physikalische Ztschr. **7**. 370—71. 1/6. [22/4.].)
W. A. Roth-Greifswald.

J. E. Lilienfeld, *Eine Methode zur Bestimmung der Temperatur und der Wärmeleitfähigkeit des positiven Glimmlichtes.* Gut leitende, also dissociierte Gase, sollten ein grofses Wärmeleitvermögen besitzen. Auch könnte man den Vorgang der Dissociation auf diesem Wege studieren. Vf. beschreibt eine Versuchsanordnung, die das ermöglichen soll. Die Entladung geht zwischen zwei grofsen Elektroden vor sich, die sich zwischen zwei Glaskugeln, die durch eine Kapillare verbunden sind, befinden. Ein in die Kapillare eingeführtes dünnes Pt-Blech, dem elektrisch eine bekannte Wärmemenge zugeführt wird, nimmt in dem Gase eine gewisse stationäre Temperatur an, die elektrisch gemessen wird. Das in das Glimmlicht gebrachte Pt-Blech nimmt die Temperatur des Gases nicht an, sondern bleibt stets erheblich kälter. Die Wärmeleitfähigkeit im positiven Glimmlicht ist stets höher als die n. unter gleichen Verhältnissen. In H_2 ist Wärmeleitfähigkeit und Temperatur stets höher als in O_2 oder N_2. (Ber. d. Dtsch. Physik. Ges. **4**. 182—96. 15/6. [3/5.] Leipzig. Physik. Inst. Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

Howard L. Bronson, *Über die durch α-Strahlen verursachte Ionisation.* Der Vf. sucht zwei verschiedene, aber miteinander verknüpfte Fragen zu entscheiden; nämlich wie die durch α-Strahlen erzeugte Ionisation in der Nähe des Endes ihrer Bahn variiert, und zweitens ob Radium *B* α-Strahlen, wenn auch nur in kurzem Abstande, aussendet. Bekanntlich haben die α-Strahlen nur einen beschränkten Wirkungsbereich. Es fragt sich, ob an dessen Ende ihre Ionisationsfähigkeit oder ihre Geschwindigkeit sich stark vermindert. Zur Prüfung diente folgender App.: Der radioaktive Stoff (RaC) befand sich am unteren Ende eines Messingrohres, das bis zu einem beliebigen mefsbaren Drucke ausgepumpt werden konnte und oben mit Glimmer oder Al verschlossen war. Dicht darüber befand sich ein isoliert eingeführter Stab, der zum Elektrometer führte. Durch Variation des Gasdruckes konnten beliebige Mengen Luft in den Weg der α-Strahlen gebracht werden, ehe diese in die Ionisationskammer gelangten. Trägt man die Dicke einer äquivalenten Luftschicht bei Atmosphärendruck als Abszisse, die gesamte Ionisation nach Passierung derselben als Ordinate auf, so erhält man eine nahezu linear abfallende Linie, die bei

7 cm die X-Achse fast berührt. Daraus folgt in Übereinstimmung mit BRAGG und KLEEMANN (Philos. Mag. [6] **8**. 719; C. **1905**. I. 141), daſs der Wrkg. der α-Strahlen von Ra C durch 7 cm Luft ein Ziel gesetzt wird. Dadurch wird wahrscheinlich gemacht, daſs die α-Strahlen nach dieser Weglänge ihre Energie durch Zusammenstoſs mit den Gasmolekeln sehr rasch verlieren.

Ein ähnlicher App. wurde benutzt, um zu untersuchen, ob Radium B irgendwelche α-Strahlen aussendet. Dies scheint nicht der Fall zu sein, oder wenigstens haben sie nicht die erforderliche Geschwindigkeit, um Luft zu ionisieren. (Philos. Mag. [6] **11**. 806—12. Juni. [7/4.] MACDONALD Physics Building MC GILL Univ.) SACKUR.

J. Watson Bain und **J. W. Batten**, *Ein Gaskalorimeter. — Die Beziehung zwischen Flammentemperatur und Heizkraft.* Die Vff. haben versucht, ein registrierendes Gaskalorimeter nach dem Prinzip zu konstruieren, daſs die Temperatur der Flamme mit einem Thermoelement bestimmt wurde. Um die Beziehung zwischen dieser Temperatur und der Heizkraft zu ergründen, wurden für Gase verschiedener Zus. die Flammentemperaturen und die mit dem JUNKERschen Kalorimeter bestimmten Heizkräfte verglichen. Man erhält für beide Gröſsen Kurven, die, wenn man kleine Brenner verwendet und das in einem Schutzrohr befindliche Thermoelement stets über der Spitze der Flamme anbringt, bis auf ca. 2% übereinstimmen. Für einen gegebenen Brenner bei bestimmter Luftzufuhr wird sich durch Eichung mit einem Kalorimeter leicht eine solche Stellung für das Pyrometer fixieren lassen, daſs die Beziehung zwischen Flammentemperatur und Heizkraft eine einfache ist. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 505—7. 15/6. [10/5.*] Toronto, Kanada.) BRILL.

Louis Henry, *Beobachtungen über die Flüchtigkeit in verschiedenen Gruppen zusammengesetzter Körper.* HCl sd. niedriger als HF, H_2S niedriger als H_2O, H_3P niedriger als H_3N. Bemerkenswert ist die Beziehung zwischen den KpKp. der n. Hydrüre $R^{III}H_3$ und der Kondensationshydrüre $H_2R^{III}—R^{III}H_2$: H_3P sd. um 52° niedriger als H_3N, $H_2P—PH_2$ um 54—55° niedriger als $H_2N—NH_2$, daher auch H_3N um 146° niedriger als $H_2N—NH_2$, wie H_3P um 143° niedriger als $H_2P—PH_2$.

Bei vollständiger Methylierung erhebt sich der Kp. des CH_4 (—164°) um 173° bis zu +9° bei $C(CH_3)_4$, der des SiH_4 (—115°) um 145° bis zu +30° bei $Si(CH_3)_4$. Die Erhebung ist für das Methan gröſser, weil sein Molekül eine verhältnismäſsig höhere Belastung erfährt als das des doppelt so schweren SiH_4. Die KpKp. von NH_3, $CH_3 \cdot NH_2$, $(CH_3)_2 \cdot NH$, $(CH_3)_3N$ differieren der Reihe nach um +27, +13, —4°, die der entsprechenden P-Verbb. um +71, +39, +16°, woraus hervorgeht, daſs entgegen dem, was man nach den Mol.-Geww. schlieſsen müſste, die Verminderung der Flüchtigkeit durch Methylierung bei den P-Verbb. stärker ist als bei den N-Verbb., daſs die Erniedrigung durch die ganze Reihe der P-Verbb. anhält, bei den N-Verbb. im letzten Glied aber einer Erhöhung Platz macht. Die Erscheinung erinnert in gewissem Sinne an die bei H_2O, dessen Kp. 100° in CH_3OH (Kp. 66°) um 34° und dann in $(CH_3)_2O$ (Kp. —23°) um weitere 89° gesunken ist, und an H_2S (Kp. —64°), $CH_3 \cdot SH$ (Kp. +6°), $(CH_3)_2S$ (Kp. +37°), in welcher Reihe also ein Steigen um 70, bezw. 31° zu beobachten ist. Analog verhalten sich die Äthylverbb. von NH_3 und PH_3. In der NH_3-Reihe sind die Siedepunktserhöhungen +52, +36, +34°, in der PH_3-Reihe +110, +60, +43°.

Das *Hydrazin* zeigt Verhältnisse wie das W. und erniedrigt seinen Kp. bei der Monomethylierung um 26°, weniger stark, um 14°, bei der Monoäthylierung. Bei der Überführung der Monomethyl- in die symm. Dimethylverb. erfolgt eine weitere Erniedrigung um 26°, der Monoäthyl- in die symm. Diäthylverb. um 14°, woraus die Gleichwertigkeit der beiden NH_2-Gruppen im Hydrazin hervorgeht. In der unsymm. Dimethylverb. hat sich der Kp. ebenfalls um 24° erniedrigt, in der

unsymm. Diäthylverb. nur um 2° gegenüber der Monoverb. Für den letzteren geringen Unterschied ist bestimmend gewesen, dafs die Vermehrung des Mol.-Gew. gegenüber dem Einflufs, der von dem Verschwinden des H-Atoms kam, stärker ins Gewicht fiel. Aus der Analogie mit H_2O im Kp. glaubt Vf. schliefsen zu können, dafs sich im fl. Hydrazin n. gasförmige Moleküle $H_2N \cdot NH_2$ associiert haben, und dafs sich ebenso auch der bemerkenswerte Unterschied zwischen dem Kp. des NH_3 (—33°) und dem des PH_3 (—85°) erklärt, indem die NH_3-Moleküle zu mehreren associiert sind.

C-Derivate haben im allgemeinen einen niedrigeren Kp. als Si-Derivate: CH_4 —164°, SiH_4 —115°; CO_2, Gas, —80°, SiO_2 fest u. unter gewöhnlichen Bedingungen unschmelzbar; CS_2, fl., +47°, SiS_2 fest, sublimierbar; $C(CH_3)_4$, fl., +9°, $Si(C_2H_5)_4$ +30°. Verbb. von C und Si mit Cl, Br und J aber weichen von dieser Regel ab: CCl_4, fl., Kp. 76—77°, $SiCl_4$, fl., Kp. 59°; CBr, fest, Kp. 189°, $SiBr_4$, fl., Kp. 153°; CJ fest, nicht flüchtig, SiJ Kp. 290°; CF_4 Gas, bei 15° und 760 mm zu verdichten, SiF_4, Gas, Kp_{941}. —65°; C_2Cl_6, fest, Kp. 185°, Si_2Cl_6, fl., Kp. 146°; $CHCl_3$, fl., Kp. 60°, $SiHCl_3$ Kp. 35—37°. Die Differenz im Kp. der Verbb. R_2Cl_6 ist doppelt so grofs als bei den einfachen Chlorüren RCl_4. Bemerkenswert erscheint noch, dafs die an sich noch normalen Differenzen in den KpKp. der Peroxyde von C und Si in ihren Äthern das Zeichen zu ändern suchen: $C(OC_2H_5)_4$, fl., Kp. 158—159°, $Si(OC_2H_5)_4$ Kp. 165°. (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 187—97. [7/4.*].) LEIMBACH.

C. Matignon u. **R. Trannoy**, *Oxydierende Katalysatoren und Verallgemeinerung der Lampe ohne Flamme.* Die Oxyde des Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Mn, Ce u. Ag sind oxydierende Katalysatoren, welche unter geeigneten Bedingungen sehr energisch wirken können. Mit Hilfe dieser Substanzen läfst sich sehr leicht die Lampe ohne Flamme herstellen. Man tränkt einfach einen Asbestfaden mit der konz. Lsg. eines Salzes, welches, wie z. B. das Nitrat, beim Glühen in Oxyd übergeht; hängt man einen solchen Faden, nachdem er zuvor auf Rotglut erhitzt worden ist, in ein Glas, welches Ä. enthält, so vollzieht sich eine Verbrennung im Sinne der Gleichung: $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5 + O_2 = C_2H_4O + H_2O$ unter reichlicher B. von Aldehyd. Mit vielen dieser Katalysatoren lassen sich derartige Verss. wiederholen, vorausgesetzt, dafs die organischen Substanzen auf einer Temperatur erhalten werden, bei welcher sie eine genügende Dampftension besitzen. In gewissen Fällen, z. B. beim Palladiumdraht, schlägt sich Kohlenstoff auf dem Katalysator nieder, der an der Luft sich entzündet, sobald man ihn aus den brennbaren Dämpfen herausnimmt. Mn kann man in Form von MnO_2 verwenden; ein kleines, sehr flaches Prisma aus Pyrolusit bleibt in Ätherdampf im Glühen, bis der gesamte Ä. oxydiert ist.

Bringt man eine rotglühende Kupferspirale in ein Gefäfs, welches eine konz. Lsg. von NH_3 oder einem flüchtigen Amin enthält, so bleibt die Spirale im Glühen und schm., wenn der Draht nicht zu stark ist, allmählich ab. Das Cu scheint hierunter intermediärer B. von Nitrid zu wirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1210—11. [28/5.*].) DÜSTERBEHN.

Anorganische Chemie.

Philip Blackman, *Die relative Stärke der Säuren.* Bezeichnet man mit X ein Anion, mit M ein Kation, so sollte $\lambda_{HX} + \lambda_{MOH} - \lambda_{MX}$ eine konstante Gröfse sein (K), wenn die molekularen Leitvermögen bei der gleichen Verdünnung und Temperatur gemessen sind. Die Konstante mufs das molekulare Leitvermögen des W. bei den gleichen Bedingungen darstellen. Doch ist die Konstante K nicht für alle SS. gleich, sondern für die stärksten SS. am gröfsten. Vf. leitet mit Hilfe

einiger einfacher Gleichungen ab, dafs die Stärke der SS. HX, HX_1, HX_2 etc. sich verhalten mufs wie $1 : \frac{\lambda_{HX_1}}{\lambda_{HX}} : \frac{\lambda_{HX_2}}{\lambda_{HX}}$, falls man annimmt, dafs das molekulare Leitvermögen des W. in der Tat eine Konstante ist. (Chem. News **93**. 284. 22/6. London E. East London Techn. Coll.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Russ, *Über den Einflufs des Gefäfsmaterials und des Lichtes auf die Bildung von Ozon durch stille elektrische Entladung.* NERNST hatte die Ansicht ausgesprochen, dafs die Bildung von *Ozon* durch dunkle elektrische Entladung eine photochemische Reaktion ist (Ztschr. f. Elektroch. **1**. 38). Um diese Frage zu prüfen, hat Vf. die Bildung von O_3 in einem Elektrisator aus Glas, Uviolglas und Quarz verfolgt und gefunden, dafs mit zunehmender Ultraviolettdurchlässigkeit das sich im Elektrisator einstellende Ozongleichgewicht zu Ungunsten des O_3 verschoben wird. Bei gleichzeitiger Bestrahlung des Elektrisators durch das Licht einer Quecksilberquarzlampe wird der Ozongehalt dementsprechend noch weiterhin herabdrückt. Die quantitative Ozonbest. erfolgte nach LADENBURG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1184; C. **1901**. I. 1340) durch Titration des aus neutraler HJ-Lsg. ausgeschiedenen Jods; bei den Verss. wurde vor allem auf eine regelmäfsige Strömungsgeschwindigkeit Wert gelegt. Die Ergebnisse lassen sich folgendermafsen tabellarisch wiedergeben (in % O_3 Ausbeute):

Gefäfswand	im Dunkeln	im Hg-Licht
Glas	7,13 %	6,7 %
Uviolglas	5,34 %	4,10 %
Quarz	2,27 %	1,26 %

(Ztschr. f. Elektroch. **12**. 409—12. 15/6. [20/5.] Wien. Technol. Gewerbemuseum.) SACKUR.

James Walker, *Die Ionen von reinem Wasser.* In einem Vortrag über die Anwendung der Hydrattheorie auf Lsgg. von Elektrolyten kamen LOWRY und BOUSFIELD zu dem Schlufs, dafs sich der aus den Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeiten der H'- und OH'-Ionen berechnete Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit des reinen W. so stark von dem experimentell bestimmten Wert unterscheidet, dafs man annehmen mufs, das Leitvermögen des W. rühre nur von Verunreinigungen her, und die übliche Berechnung von Hydrolysewerten sei deshalb falsch. Vf. zeigt, dafs die benutzten Zahlen für gewöhnliches „destilliertes W." ($k = 1 \times 10^{-6}$) gelten, dafs man KOHLRAUSCHs Werte für wirklich reines W. einsetzen mufs, und aufserdem noch die sehr starke Änderung des Dissociationsgrades des W. mit der Temperatur in Rechnung setzen mufs. Dann berechnet sich $k = k_{18}\,(1 + 0{,}060\,dt + 0{,}0014\,[dt]^2)$, während KOHLRAUSCH fand $1 + 0{,}061\,dt + 0{,}0014\,(dt)^2$! Die theoretischen Folgerungen, betreffend Hydrolyse u. amphotere Elektrolyten, sind also wohl begründet. (Trans. FARADAY Soc. **1**. 3 S. Sep. Jan. 1906. [12/12. 1905.*].) W. A. ROTH-Greifswald.

Oct. und **Alice Dony**, *Über die vermeintliche Radioaktivität des Wasserstoffsuperoxyds.* Die Vff. bringen neues experimentelles Material bei zu dem Streit GRAETZ-PRECHT u. OTSUKI (cf. C. **1905**. I. 1071. 1523. 1690). Die Entstehung von H_2O_2 bei Autoxydationen läfst sich photographisch viel schärfer nachweisen als mit den üblichen chemischen Rkk., wobei man noch den Vorteil hat, dafs man keinen die Rk. modifizierenden Fremdkörper einführt. Beim Rosten des Fe indessen ist auch photographisch kein H_2O_2 nachzuweisen. KCl, das die Oxydation des Fe beschleunigt u. für sich die Stabilität des H_2O_2 erhöht, zerstört in Anwesenheit von

Rost das H_2O_2 rapide. Wahrscheinlich beruht der Zerfall der Hypochlorite bei Ggw. von KCl + Eisenoxyd auf einem analogen Vorgang.

Die von GRAETZ hervorgehobene Parallelität zwischen der Wrkg. von Becquerelstrahlen u. von H_2O_2 ist nicht sehr weitgehend. Das Aktivwerden mancher organischer Körper in Ggw. der „Strahlungen" beruht wahrscheinlicher auf einer B. von H_2O_2. In Gelatine diffundiert H_2O_2 etwa so schnell wie ein Salz in W.

Die Vff. bringen H_2O_2-Lsg. und photographische Platten in zwei Kästen, die von dem gleichen Luftstrom durchstrichen werden. Im einen liegt die Platte direkt über der Lsg., im anderen liegt ein Blech dazwischen, das fast den ganzen Querschnitt ausfüllt. Während nach GRAETZ' Strahlungstheorie im zweiten Fall keine Schwärzung auftreten dürfte, weil kein geradliniger Weg von der Lsg. zur Platte führt, ist die Schwärzung tatsächlich in beiden Kästen die gleiche. Die Gelatine hat ein aufserordentlich grofses Absorptionsvermögen für H_2O_2-Dampf.

Läfst man Dämpfe von H_2O + H_2O_2 auf eine im Dunkeln gehaltene Se-Zelle einwirken, so sinkt der Widerstand, weil die Dämpfe die Oberfläche des Se modifizieren. Die Wrkg. des H_2O_2 auf die photographische Platte steigt durch Zusätze, die das H_2O_2 stabiler machen (wie H_2SO_4). Bei Strahlung würde man das Gegenteil erwarten. Hingegen mufs der Dampfdruck der sehr schwachen S. H_2O_2 durch Zusatz von starken SS. steigen. Häufig kann man die photographische Platte durch KJ-Stärkepapier ersetzen.

Ob die Dämpfe aus H_2O_2 bestehen oder aus einer Sauerstoffmodifikation, die leicht wieder H_2O_2 gibt, ist nicht entschieden. (Sep.-Abdruck der Sektion I des Kongresses f. Chemie u. Pharmazie in Lüttich. 20 S. 1906. [Juli 1905*.] Brüssel. Lab. des Inst. SOLVAY.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Matthies, *Über die Dampfdrucke des Schwefels.* Messungen der Dampfdrucke des S bei tiefen Temperaturen liegen noch nicht vor. Vf. arbeitet dynamisch. Der zu einem gemessenen Druck gehörige Kp. wird thermoelektrisch gemessen. Das Thermoelement wird bei Zimmertemperatur, 100° und dem Kp. des Schwefels (444,53° bei 760 mm) geeicht. Beträgt der Druck mehr als 4 mm, so ist die Siedetemperatur von der Stärke der Heizung unabhängig. Die Druckzahlen von REGNAULT dürften ein wenig zu niedrig sein. Vf. findet:

1,35 mm	Kp. 210,2°	20,5 mm	Kp. 265,0°
3,20 „	„ 222,4°	53,5 „	„ 306,5°
5,54 „	„ 234,4°	133,0 „	„ 352,5°
8,45 „	„ 241,8°	250,1 „	„ 379,4°

(Physikalische Ztschr. **7**. 395—97. 1/7. [März.] Erlangen. Physikalisches Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Ernst Deussen, *Zur Kenntnis der Flufssäure. III. Teil.* (Vgl. Z. f. angew. Ch. **18**. 813—15; C. **1905**. II. 20; Z. f. anorg. Ch. **44**. 408; C. **1905**. I. 1298; Z. f. anorg. Ch. **44**. 305; C. **1905**. I. 1208.) Die abweichenden Angaben der Literatur über die Siedeverhältnisse der Flufssäure veranlafsten den Vf. zu einer Unters. derselben. Die fraktionierte Dest. zeigt, dafs verd. HF zuerst Fraktionen liefert, die schwächer sind als die Ausgangslösung, und dann solche, die stärker sind als die Ausgangslösung; bei konz. besteht das umgekehrte Verhältnis gerade so wie bei den anderen Halogenwasserstoffsäuren. Ebenso gelang es auch, durch mehrmaliges Destillieren zu einer S. konstanter Zus. u. von konstantem Kp. zu kommen. Bei 750 mm und 111° wurde auf diese Weise HF von 43,2% hergestellt, D^{18}. 1,138. Eine Zusammenstellung derselben Werte für die übrigen Halogenwasserstoffsäuren zeigt, dafs die wss. HF ebenso wie das Gas eine besondere Stellung ein-

nimmt. HF als wss. Lsg. sollte danach zwischen HCl und HBr gestellt werden. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 297—300. 31/5. [27/3.] Leipzig. Lab. f. ang. Chem. d. Univ.) MEUSSER.

Lawrence J. Henderson, *Notiz über das Gleichgewicht in Phosphatlösungen.* Vf. findet in Übereinstimmung mit FOLIN (Amer. Journ. of Physiology **9**. 265; C. **1903**. II. 916) und entgegen der Angabe von FRIEDENTHAL (Zeitschr. f. allgem. Physiologie **4**. 56), dafs Lsgg. sowohl von Monokalium- als von Mononatriumphosphat gegen Methylorange absolut neutral sind. Das Verhalten des Urins gegen Methylorange beweist also die Ggw. von Dinatriumphosphat und ähnlicher Salze nicht, sondern nur, dafs die Phosphate im Urin kaum den Säuregrad erreichen, der bei alleiniger Anwesenheit einbasischer Salze der Phosphorsäure charakteristisch ist. (Amer. Journ. of Physiology **16**. 188—89. 1/5. HARVARD med. School. Lab. of Biolog. Chemistry.) RONA.

P. Chrétien, *Über die Reduktion des Antimonselenids.* Erhitzt man 1 g Antimonselenid eine Stunde im H-Strom auf Rotglut, so wird die anfangs lebhafte H_2Se-Entw. sehr langsam; über dem Schiffchen befinden sich in geringer Menge metallisch glänzende Nadeln des *salzbildenden Selenids* Sb_3Se_4 oder $Sb_2Se_3 \cdot SbSe$, während der Inhalt des Schiffchens, eine M. von metallischem Aussehen, aus dem *Subselenid*, Sb_4Se_5 oder $Sb_2Se_3 \cdot 2SbSe$, besteht. Dieses Subselenid verflüchtigt sich in einem indifferenten Gasstrom völlig und ohne Zers. bei 850° und wird bei Rotglut durch H sehr langsam weiter reduziert. Die Schmelzkurve der Antimon-Selen-Gemische zeigt deutlich die Existenz von 3 neuen Antimonselenverbb. an, nämlich die eines *Monoselenids*, SbSe, eines Subselenids, Sb_4Se_5, und eines salzbildenden Selenids, Sb_3Se_4. Der F. des *Antimons* wurde zu 628° gefunden. Zur Darst. des Monoselenids mufs man das Triselenid sehr lange Zeit reduzieren; das SbSe selbst wird durch H mit aufserordentlich geringer Geschwindigkeit weiter reduziert. Während einer Stunde verliert 1 g des Monoselenids im H-Strom bei Rotglut 0,3 %, 1 g des Triselenids 8,3 %, 1 g des Subselenids 1,3 %; die Reduktionsgeschwindigkeiten der 3 Selenide, Sb_2Se_3, Sb_4Se_5 und SbSe stehen im Verhältnis von 28 : 4, 3 : 1. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1339—41. [11/6.*].) DÜSTERBEHN.

André Broca u. **S. Turchini**, *Widerstand von Elektrolyten gegen Wechselströme von hoher Frequenz.* Wie die Vff. gezeigt haben (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1238; C. **1905**. II. 21) bestehen zwischen der KELVINsche Berechnung des Widerstandes von Metallcylindern u. der Erfahrung systematische Differenzen; sie dehnen nunmehr ihre Verss. auf Elektrolyte aus und bestimmen den Widerstand von Cylindern von 6 cm Durchmesser u. 10 cm Länge. Zur Verwendung kamen Lsgg. von H_2SO_4 und $CuSO_4$ mit Platinelektroden; der Widerstand wurde durch die Erwärmung der Fl. beim Stromdurchgang bestimmt. In sehr verd. Lsgg. ist der Widerstand unabhängig von der Wechselzahl; bei genügender Leitfähigkeit tritt jedoch durch die rasch wechselnden Ströme eine geringere Erwärmung ein, als durch die langsamen. Die Theorie hätte das entgegengesetzte Resultat erwarten lassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1187—89. [28/5.*].) SACKUR.

R. Abegg u. **W. Maitland**, *Über die Thalliumjodide, ihre Existenzbedingungen und ihre Wertigkeit.* I. Vermöge der Kenntnisse über die Oxydationstendenz $Tl^{\cdot} \longrightarrow Tl^{\cdots}$ und $J_2 \longrightarrow J'$ war die Möglichkeit gegeben, die Konzentrationsverhältnisse $Tl^{\cdots} : Tl^{\cdot}$ und $J_2 : J'$ durch Potentialmessungen kennen zu lernen. Die aktive M. des J_2 konnte durch Verteilungsverss. mit CCl_4 oder CS_2, die in Lsg. vorhandene Menge Tl durch Analyse erhalten werden. Jodierungsverss. nach STRÖMHOLM und HAMBURGER führten zu zwei Verbindungsstufen: 1. Tl_3J_8 und

2. TlJ_3. Die Umwandlung $TlJ \longrightarrow Tl_6J_8$ verlangt 0,0056, die Umwandlung $Tl_6J_8 \longrightarrow TlJ_3$ 0,242 Sättigung (J_2). Beide Verbb. sind bekannt, schwarz, TlJ_3 in Ä. swl. Über das experimentelle Vorgehen vergl. das Original.

II. Die Verb. Tl_6J_8 kann als aus den Komponenten $5TlJ + TlJ_3$ bestehend aufgefaſst werden. TlJ_3 ist nach den Verss. als ein Fall anorganischer Tautomerie aufzufassen, der sich in der Bindung zweier J-Atome ausprägt, indem diese entweder (Tl^{I}-Polyjodid) an das dritte J-Atom, oder (Tl^{III}-Jodid) an das Tl-Atom gebunden sind. Zur Aufklärung der Gleichgewichtszustände dienten Schüttelverss. mit J—KJ-Lsgg. Die Messung des J_2 geschah durch Verteilungsverss. Die Kenntnis der J'-Konzentration vermittelte das Oxydationspotential, gemessen bei 25° mit platinierten Pt-Spitzen. Die Titration des J in der Lsg. bestätigte die mit den Potentialmessungen ermittelten Werte. Ein weitere Prüfung der gemachten Annahmen gewährte die Massenwirkungsbeziehung: $\frac{(J_2)\cdot J'}{(J_1')} = kj =$ $(0{,}77 - 1{,}4)\cdot 10^{-3}$. Aus dem Oxydationspotential folgt, daſs die Konzentration von $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ ungeheuer viel kleiner als die von $Tl^{\cdot}$ ist. Dagegen ist jener sicher in erheblicher Konzentration, aber komplex vorhanden. Mit der Kenntnis des Löslichkeitsprod. $(Tl^{\cdot})\cdot(J')$ und dem Konzentrationsverhältnis $Tl^{\cdot} : Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ kann man die absol. Konzentrationen des TlJ_3 wenigstens für die Lsgg. ermitteln, die Tl als Bodenkörper haben. Für diese kann man auch die Beständigkeitskonstante („Ionenkonstante") ki des Tl^{III}-Jodidkomplexes ermitteln ($1{,}880 - 2{,}044\cdot 10^{-30}$). Aus der Beziehung: $\frac{TlJ_4'}{(J')} = kn\ (TlJ_3)$ ist kn, die Beständigkeitskonstante des Komplexes in Bezug auf seinen Zerfall in Neutralteil und Einzelion „Neutralkonstante", abzuleiten. Es ergibt sich, daſs die Lsgg. über dem Bodenkörper TlJ, Tl_6J_8 = 0,03-fach molar an TlJ_3 sind. Aus der Beziehung: $(TlJ) = \text{konst.}\ \frac{(TlJ_3)}{(J_2)}$ läſst sich die aktive M. des TlJ ermitteln. Diese variiert in allen Lsgg. nur wenig. Der kleinste Wert entspricht der Sättigung ca. 0,22. Das mit Hilfe der Beziehung: $\frac{(J_2)\cdot(J')}{(J_3')} = kj$ ermittelte Löslichkeitsprod. $(Tl^{\cdot})(J_3')$, dessen Mittelwert $1{,}85\cdot 10^{-8}$ ist, liegt dem Löslichkeitsprod. $5{,}8\cdot 10^{-8}$ des TlJ sehr nahe.

III. Es ergab sich, daſs in Lsgg. von TlJ-, J_2- und J-Ionen die Ionen J', J_3', Tl', Tl''', Tl_4', die Mol. TlJ, TlJ_3, J_2, die Bodenkörper TlJ, Tl_6J_8, TlJ_3, J entstehen können. Das analytisch nachweisbare Tl ist als TlJ_4' im wesentlichen vorhanden. Das Oxydationspotential stellt ein Simultangleichgewicht der beiden Rkk. $Tl^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow Tl^{\cdot}$ und $J' \longrightarrow J_2$ dar, und daraus sind die Konzentrationsverhältnisse $(Tl^{\cdot\cdot\cdot}) : (Tl^{\cdot})$ und $(J_2) : (J')$ berechenbar. Über die experimentellen Methoden vergl. das Original, und ebenso über den gegenseitigen Zusammenhang der in der Tabelle zusammengestellten Werte, der sich an jener Stelle aus den in logarithmischer Form aufgestellten Formeln ergibt. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 341—55. 31/5. [30/3.] Breslau. Abt. f. phys. und anorg. Chemie d. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

de Forcrand, *Über die Schreibweise des Wortes „Caesium"*. Vf. legt die Gründe dar, die ihn veranlaſst haben, für Cs endgültig die Schreibweise Caesium, anstatt Césium oder Coesium zu wählen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1318—19. [11/6.*].) DÜSTERBEHN.

de Forcrand, *Untersuchungen über Rubidium, Cäsium und Lithium*. Vf. bestimmt sorgfältig die Lösungswärme von Rb·OH, Cs·OH u. Li·OH und ihre Hydrate. Frühere Beststs. sind unzuverlässig, besonders weil die Temperaturen, bei welcher die Verss. angestellt wurden, meist nicht angegeben sind. Der Temperaturkoeffizient

beträgt etwa 0,05 Kal. pro Grad. Es ergab sich bei 15° die Lösungswärme von $Rb \cdot OH = +14{,}264$ Kal., des $Rb \cdot OH \cdot H_2O = +3{,}702$; höhere, instabile Hydrate können nur im Winter untersucht werden. Die Lösungswärme des anhydrischen CsOH ist +16,423 Kal., des Monohydrats +4,317. Für $Li \cdot OH$ wurde bei 24° 4,477 Kal. (Auflösung in 2 l W.), für $LiOH \cdot H_2O$ bei 18° +0,720 Kal. gefunden. Halbhydrate scheinen nicht zu existieren, weil die bei ihrer Lsg. entwickelte Wärme sich aus der Lösungswärme des Anhydrids und des Monohydrats berechnen läfst. Der Vergleich mit den Lösungswärmen der benachbarten Metalle soll später durchgeführt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1252—55. [5/6.*].) SACKUR.

L. Doermer, *Beobachtungen über die Struktur des elektrolytischen Calciums.* Das stangenförmige Ca-Metall der elektrochemischen Werke Bitterfeld enthält zwei Bestandteile, die sich der Form u. dem chemischen Verhalten nach unterscheiden. Auf einer frischen Bruchstelle erkennt man kleine, eisblumenartige Verästelungen, die bald dunkler werden u. sich von der Grundmasse abheben, also von der Luftfeuchtigkeit leichter als die Grundmasse angegriffen werden. Gegen HCl in absol. A. sind die Verästelungen widerstandsfähiger. Die Grundmasse zeigt nach solcher Behandlung eine Parallellamellierung auf, die für eutektische Gemische charakteristisch ist. Ca-Stückchen, die in einem Tiegel ohne äufsere Wärmezufuhr (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 213; C. **1906**. I. 733) umgeschmolzen wurden, haben auf der Bruchfläche die Wachstumsformen nicht mehr. Die Beimengungen von NH_3 und Carbid, C, Si rufen jedenfalls die Struktur und Eigenschaftsveränderungen hervor. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 362—64. 31/5. [14/4.] Hamburg. Lab. d. Oberrealschule n. d. Holstentore.) MEUSSER.

R. von Foregger u. **Herbert Philipp**, *Erdalkalien und deren Peroxyde.* (Vgl. J. Soc. Chem. Ind. **25**. 298; C. **1906**. I. 1598.) Die Vff. teilen berichtigend mit, dafs die in der angezogenen früheren Arbeit für D. angegebenen Zahlen als „Dichte" gelesen werden sollen. Sie verstehen unter der „Dichte" eines Pulvers das Volumen eines unzusammengepreſsten Stoffes, der Lufträume einschliefst. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 461. 31/5. [16/4.].) MEUSSER.

A. Duboin, *Über die Jodmerkurate des Magnesiums und Mangans.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1015; **142**. 395. 573. 887; C. **1906**. I. 326. 903. 1223. 1526.) Eine in der früher angegebenen Weise durch abwechselndes Sättigen einer kleinen Menge W. mit HgJ_2 u. MgJ_2 bereitete Lsg. besitzt bei 17,8° die D. 2,92 u. die Zus. $MgJ_2 \cdot 1{,}29 HgJ_2 \cdot 11{,}06 H_2O$. Bei freiwilligem Verdunsten an trockner Luft scheidet diese Lsg. Kristalle von der Formel $MgJ_2 \cdot 2 HgJ_2 \cdot 7 H_2O$ u. der D°. 3,8 ab. Die Mutterlauge dieser Kristalle erstarrt späterhin; erwärmt man sie auf dem Wasserbade mit einer geringen Menge W., so bilden sich sehr zerfliefsliche Oktaeder von der Zus. $MgJ_2 \cdot HgJ_2 \cdot 9 H_2O$ u. der D. ca. 2,9. — Die gesättigte Manganquecksilberjodidlsg. besitzt bei 17° die D. 2,98 u. die Zus. $HgJ_2 \cdot 1{,}40 MnJ_2 \cdot 10{,}22 H_2O$. Beim Verdunsten über H_2SO_4 liefert diese Lsg. ein Salz von der D. 3,8 u. der Zus. $3 MnJ_2 \cdot 5 HgJ_2 \cdot 20 H_2O$. Gegen W. u. Lösungsmittel sind diese Jodmerkurate ebenso wie die Calciumjodmerkurate sehr empfindlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1338—39. [11/6.*].) DÜSTERBEHN.

G. Urbain, *Untersuchungen über die seltenen Erden.* (Forts. von Journal de Chimie Physique **4**. 31; C. **1906**. I. 1481.) Gemeinsam mit **H. Lacombe** wird der Isomorphismus der seltenen Erden mit dem Bi, der theoretische Wert dieser Isomorphie u. die erfolgreiche Anwendung des Bi als Trennungselement in der Reihe der seltenen Erden ausführlicher besprochen. (Journal de Chimie Physique **4**. 105—39. 30/5. 1906. [Nov. 1905.] Paris. Lab. für phys. Chem. d. Univ.) MEUSSER.

A. Werner und **A. Gubser**, *Über die Hydrate des Chromchlorids. IV. Mitteilung in der Serie: Zur Kenntnis der Verbindungen des Chroms* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 329; C. **1906**. I. 814). Es wurde beabsichtigt, Kenntnis über die Natur eines von GODEFROY dargestellten Dekahydrats, $CrCl_3 + 10H_2O$, zu gewinnen. Dieses Salz bildet grofse, grüne, nadelförmige Kristalle. Aus Leitfähigkeitsmessungen und Titrationen wie beim Hexahydrat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1579; C. **1901**. II. 168) ergab sich, dafs sich 2 Cl in direkter Bindung zum Cr und 1 Cl in indirekter befinden. Das Dekahydrat bildet sich daher aus dem Hexahydrat ohne Änderung der Funktionen seiner Cl-Atome. Die Hydrate $CrCl_3 + 4H_2O$, $CrCl_3 + 6H_2O$, $CrCl_3 + 10H_2O$ müssen deshalb bezüglich ihres Kernes als identisch angesehen werden. Im Hydrat mit 6 Mol. W. müssen 2 Mol. W. in einer innigeren Beziehung zum Komplex $\left(Cr\begin{smallmatrix}Cl_2\\(OH_2)_4\end{smallmatrix}\right)$ sich befinden, weil sie gleichmäfsig im Chlorid, Diammintetranitrokobaltiat u. Chromisulfat wiederkehren. In Analogie mit einem CsCl-Salz, das durch Ersatz zweier W. entstanden ist, wird das Hexahydrat folgendermafsen zu formulieren sein: $\left[\begin{smallmatrix}OH_2\cdot Cl\\OH_2\cdot Cl\end{smallmatrix}Cr(OH_2)_4\right]Cl$. Das grüne Dekahydrat verhält sich wie ein Hexahydrat, an das sich 4 W. angelagert haben. Es geht nämlich durch Verlust von 4 Mol. W. in das grüne Hexahydrat über, und 2 seiner 10 W. können durch Metallchloridmoleküle ersetzt werden. So läfst sich ein Chlorrubidiumsalz darstellen, bei den von 5 Cl 2 nicht fällbar sind. Dafs in dem Dekahydrat die 4 überschüssigen Mol. W. zum komplexen Cr-Radikal gehören, folgt daraus, dafs noch ein Cr-Hexachlorostibanat existiert der Formel $\left[Cr\begin{smallmatrix}Cl_2\\(OH_2)_{10}\end{smallmatrix}\right][SbCl_6]$. Dafs die 4 W. jedoch nicht mit Cr unmittelbar verbunden sein können, ergibt sich aus ihrer Fähigkeit, ohne Funktionswechsel aus dem Molekül austreten zu können. Die 4 W. sind daher jedenfalls als Doppelwassermolekül gebunden, also nach folgendem Schema:

$$\left[\begin{smallmatrix}OH_2\cdot Cl\\OH_2\cdot Cl\end{smallmatrix}Cr(OH_2\cdot OH_2)_4\right]Cl \quad \text{und:} \quad \left[\begin{smallmatrix}OH_2\cdot Cl\\OH_2\cdot Cl\end{smallmatrix}:Cr(OH_2\cdot OH_2)_4\right]SbCl_6.$$

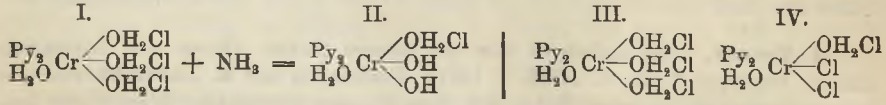
Vgl. die Tabelle über die Beziehungen der Hydrate des Chromchlorids u. seiner Doppelsalze im Original.

Grünes Dekahydrat des Chromchlorids, $CrCl_3 + 10H_2O$, entsteht am bequemsten aus 2 Tln. $CrCl_3 + 6H_2O$, gel. in 1 Teil W. von 30°, filtrieren und abkühlen in Kältemischung. Prismatische, in W., A., Aceton ll. Kristalle. — *Rubidiumchloridsalz*, $CrCl_3 + 3RbCl + 8H_2O$. Prismatische, nicht sehr beständige Kristalle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1823—30. 26/5. [3/5.] Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

P. Pfeiffer, *Über eine neue Klasse salzbildender Metallhydroxyde.* Vf. hat schon früher auf hydroxylhaltige Cr-Verbb. hingewiesen, deren Hydroxylgruppen direkt an das Cr-Atom gebunden sind, und die mit SS. durch Anlagerung und nicht durch Substitution Salze geben (vgl. Z. f. anorg. Ch. **31**. 401; C. **1902**. II. 522) gemäfs dem Schema: $MeOH + HX = (MeOH_2)X$.

Es wird z. B. die Verb.:

I. II. III. IV.



erhalten (Py = Pyridin). Die Hydroxylgruppen haben gemäfs den theoretischen Forderungen keinen Ionencharakter. Die Verb. selbst ist unl. in W., zieht kein CO_2 an u. lagert S. nach III. an. Erst durch Erhitzen tritt eigentliche Salzbildung ein

nach Formel IV. Diese verliert durch Py HCl u. bildet $Py_2(H_2O)Cr(OH)Cl_2$. Die Cl haben keinen Ionencharakter, die OH keine echten Hydroxyleigenschaften, lagern HCl in analoger Weise wie oben an und bilden das Ausgangsmaterial zurück. Analoge Verhältnisse trifft man bei den Bromiden der Dipyridinchromreihe u. beim sauren Tetraaquosulfat $\left[CrPy_2(OH_2)_4\right]\begin{matrix}SO_4\\HSO_4\end{matrix}$. Dieses führte zu der Auffindung des den violettroten Salzen $Py_2(H_2O)Cr(OH_2X)_3$ zu Grunde liegenden, sehr unbeständigen $Py_2(H_2O)Cr(OH)_3$. Bei Einw. von NH_4SCN auf Tetraquochlorid entsteht sofort die Verb. $Py_2(H_2O)Cr(OH_2 \cdot SCN)_2 \cdot OH$, indem von dem primär gebildeten $Py_2(H_2O) \cdot Cr(OH_2SCN)_3$ ein HSCN abgespalten wird. Vgl. hierzu die tabellarische Übersicht über die Beziehungen der einzelnen Verbb. und Verb.-Stufen zueinander. Die Salzbildung bei den eigentlichen Basen verläuft also nach dem Schema:

$$KOH \longrightarrow KX, \text{ und bei den } \psi\text{-Basen (Ley): } CrOH \longrightarrow CrOH_2X \longrightarrow CrX$$

in zwei gesonderten Stufen. Die additive Art der Salzbildung hat ihr Analogon bei den Aminen. Den Ammoniumsalzen entsprechen hier die Oxoniumsalze.

Experimenteller Teil (vgl. dazu die oben angezogene Arbeit des Vf.) gemeinschaftlich mit **Osann**. *Dihydroxylodiaquodipyridinchrombromid*, $[CrPy_2(OH_2)_2 \cdot (OH)_2]Br$, entsteht aus dem Tetraquobromid am reinsten durch NH_3. — *Hydroxylotriaquodipyridinchromrhodanid*, $[CrPy_2(OH_2)_3(OH)](SCN)_2$, aus Tetraquodipyridinchlorid u. NH_4SCN als violettroter Körper, ll. in W. mit graustichiggrüner Farbe. — *Hydroxylotriaquodipyridinchromsulfat*, gemeinschaftlich mit **Tapuach**, wird auch mit NH_3 statt wie früher angegeben mit Py erhalten, indem man nur so viel NH_3 anwendet, dafs die Mutterlauge stark rot erscheint. Das Monohydroxylosulfat löst sich in W. wenig mit schwach grüner Farbe, die Lsg. rötet blaues Lakmuspapier schwach. Die Aufschlämmung mit W. liefert zunächst grauviolettes Dihydroxylosulfat und dann nach vorübergehender Auflösung einen Kristallbrei der Trihydroxyloverb. — *Dihydroxylodiaquodipyridinchromsulfat*, $[CrPy_2(OH_2)_2(OH)_2]_2SO_4 + 12—14H_2O$, grauviolettes Salz, im W. mit schmutziggrüner Farbe l.; die Lsg. wird durch Mineralsäuren sofort rot. Wenn sie aber durch längeres Stehen rein grün geworden ist, bleibt die Rotfärbung aus. Über P_2O_5 entsteht ein blaustichiggraues Monohydrat. — *Trihydroxyloaquodipyridinchrom*, in W. unl., weifslichviolette Kriställchen. Durch Einw. von HCl, HBr, H_2SO_4 entstehen die Dihydroxyloverbb. Durch konz. HNO_3 entsteht eine tiefrote Lsg., die beim Eindunsten rote Nadeln des Tetraquodipyridinchromnitrats liefert. Die Trihydroxyloverb. ist sehr unbeständig, verliert über P_2O_5 W. und Py und gibt ein grünes, in konz. HCl mit blaugrüner Farbe l. Pulver. — *Dichlorohydroxyloaquodipyridinchrom*, $[CrPy_2(OH_2)(OH)Cl_2]$. Das grüne, durch Erhitzen des Tetraquodipyridinchromchlorids entstehende Prod. wird mit HCl-haltigem W. verrieben. Dann entsteht eine grüne Lsg. und ein gelbgrünes Pulver von Trichloroaquodipyridinchrom. Zur Lsg. setzt man Py, solange ein Nd. des Dichlorohydroxyloaquodipyridinchroms entsteht. Dieses ist in reinem Zustande fahlgrün, mikrokristallinisch, an der Luft zers., unl. in W., A., Chlf. und Eg., ll. in HCl, HBr, HNO_3. Mit letzteren erhält man die festen Salze. Durch NH_3 entsteht in der wss. Aufschlämmung ein graublaues bis graugrünes Pulver, $[CrPy_2(OH_2)_2(OH)_2]Cl$, das mit konz. HCl violettrotes Tetraquodipyridinchromchlorid, $[CrPy_2(OH_2)_4]Cl_3 \cdot 2H_2O$, liefert. Durch zuviel NH_3 entstehen ammoniakhaltige Chromiake. Langsamer kommt durch Eg., am langsamsten durch W. die B. des Dihydroxylochlorids aus Hydroxylodichlorokörpern zu Stande. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1864—79. 26/5. [4/5.] Zürich. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

P. Pfeiffer u. **M. Tapuach**, *Zur Kenntnis der Hydratisomerie bei Chromsalzen.* Im Anschlufs an frühere Arbeiten PFEIFFERS über isomere Chromsalze (vgl. z. B.

LIEBIGS Ann. **346**. 28; C. **1906**. I. 1729) berichten die Vff. über Darst. und Konstitutionsbest. hydratisomerer Chromverbb. $CrBr_3 + 2Py + 6H_2O$ (Py = Pyridin) und $CrCl_3 + 2Py + 2H_2O$.

1. Die Darst. des ersteren violettroten Salzes hat Vf. schon früher beschrieben u. seine Konstitution angegeben als $[CrPy_2(OH_2)_4]Br_3 \cdot 2H_2O$ (Z. f. anorg. Ch. **31**. 401; C. **1902**. II. 522). Erhitzt man dieses Salz im geschlossenen Gefäfs auf 80—85°, so entsteht eine grüne M., aus der sich durch konz. HBr grüne Nadeln der gleichen empirischen Zus. isolieren lassen. Während jedoch das violettrote Salz 2 Mol. W. über P_2O_5 abgibt, u. seine 3 Br als Ionen fungieren, verliert das letztere 4 Mol., u. nur ein Br hat Ionfunktion und wird bei Behandlung mit KJ durch J ersetzt. Hiernach ist ihm die folgende Konstitutionsformel zuzuerteilen $[CrPy_2(OH_2)_2Br_2]Br \cdot 4H_2O$. Es liegt also ein typischer Fall von Hydratisomerie vor, analog dem von WERNER u. GUBSER beim graublauen u. grünen Chrombromidhydrat beobachteten $[Cr(OH_2)_6]Br_3$ und $[Cr(OH_2)_4Br_2]Br \cdot 2H_2O$. Verreibt man das grüne Dibromobromid mit etwas W., so entsteht eine grüne Lsg. unter Abscheidung eines grünen Pulvers, das durch Zusatz von S. in Lsg. geht. Das grüne Pulver ist die ψ-Base der Dibromoreihe, entstanden durch Hydrolyse nach $[CrPy_2(OH_2)_2Br_2]Br \longrightarrow [CrPy_2(OH_2)(OH)Br_2] + HBr$. Gibt man zu der durch S. entstandenen Lsg. des Dibromobromids Py, so entsteht wieder eine grüne Fällung, die unter Einw. des Py in das graugrüne, basische Bromid der Tetraquodipyridinreihe und durch HBr wieder in das violettrote *Tetraquodipyridinchrombromid* übergeht.

2. Erhitzt man das violettrote *Tetraquodipyridinchromchlorid*, $[CrPy_2(OH_2)_4]Cl_3 \cdot 2H_2O$, so färbt es sich allmählich grün u. liefert ein in angesäuertem W. ll. grasgrünes und swl. gelbgrünes Salz derselben empirischen Zus. $CrCl_3 + 2Py + 2H_2O$. Das grasgrüne Salz entspricht genau dem oben beschriebenen grünen Bromid, ist also $[CrPy_2(OH_2)_2Cl_2]Cl$. Mit Py bildet sich die im Wasser unl. fahlgrüne ψ-Base $[CrPy_2(OH_2)(OH)Cl_2]$, die mit SS. grüne Salze der allgemeinen Formel $[CrPy_2(OH_2)_2 \cdot Cl_2]X$ liefert. Durch NH_3 entsteht aus der ψ-Base graugrünes Dihydroxylochlorid, $[CrPy_2(OH_2)_2(OH)_2]Cl$, das durch konz. HCl das violettrote $[CrPy_2(OH_2)_4]Cl_3$ zurückgibt, so dafs man auf diese Weise einen vollständigen Kreisprozefs herstellen kann. Das grasgrüne Salz ist seiner Konstitution nach dem Chromchloridtetrahydrat nahe verwandt. $[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl$, z. B. lassen sich beide durch Wasserentziehung aus Trichloriden gewinnen, die je 2 Wassermoleküle mehr enthalten.

$$[CrPy_2(OH_2)_4]Cl_3 \longrightarrow [CrPy_2(OH_2)_2Cl_2]Cl,$$
$$[Cr(OH_2)_6]Cl_3 \longrightarrow [Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl.$$

Es ergibt sich aus diesem und dem obigen Beispiel, dafs die Chromsalzhydrate und die Chromiake derselben Verbindungsklasse angehören.

Das gelbgrüne isomere Chlorid ist in W. swl., ll. in Aceton, Methylalkohol. Es enthält in wss. Lsg. kein Cl-Atom als Ion und hat demnach die Konstitution des *Trichloroaquodipyridinchroms*, $[CrPy_2(OH_2)Cl_3]H_2O$. Das extraradikal gebundene W. ist sehr fest, geht über P_2O_5 nicht fort. Die Rückverwandlung in das violettrote Tetraquochlorid geht nach folgendem Schema vor sich:

$$[CrPy_2(OH_2)Cl_3]H_2O \xrightarrow{Py} [CrPy_2(OH_2)_2(OH)_2]Cl + \text{konz. HCl} \longrightarrow [CrPy_2(OH_2)_4]Cl_3 \cdot 2H_2O.$$

Das gelbgrüne Chlorid gehört zu derselben Klasse Anlagerungsprodukte wie $[CrPy_3Cl_3]$ und $[Cr(NH_3)_2(OH_2)(SCN)_3]H_2O$.

Die beiden isomeren Chloride (Diacido- und Triacidosalze) sind Beispiele eines bisher noch nicht beobachteten Isomeriefalles. Es ist gelungen, das zweite in das erstere zu verwandeln.

Experimenteller Teil. *Dibromodiaquodipyridinchrombromid*, $[CrPy_2(OH_2)_2 \cdot$

$Br_2]Br \cdot 4H_2O$, grüne Tafeln, ll. in absol. A., unl. in Ä. — *Dibromodiaquodipyridinchromnitrat*, $[CrPy_2(OH_2)_2Br_2]NO_3 \cdot 4H_2O$, aus dem ersteren beim Verreiben mit W. und Zusatz von HNO_3 dunkelgrüne, nadelförmige Kristalle. Unter Umständen erhält man das Nitrat mit 2 Mol. W. weniger. — *Dibromodiaquodipyridinchromjodid*, $[CrPy_2(OH_2)_2Br_2]J \cdot 4H_2O$, aus einer konz., mit HCl hergestellten Lsg. des obigen grünen Salzes auf Zusatz von NH_4J dunkelgrüne Nadeln. Neben P_2O_5 verliert das Salz $4H_2O$. — *Trichloroaquodipyridinchrom*, $[CrPy_2(OH_2)Cl_3] + H_2O$, bildet in Methylalkohol ein Additionsprod. und mit $AgNO_3$ glänzende, grüne, zers. Nadeln. — *Dichlorodiaquodipyridinchromchloridpyridiniumchloriddoppelsalz*, $[CrPy_2(OH_2)_2Cl_2]Cl + ClHPy$. B. z. B. aus dem Dichlorochlorid in wenig HCl-haltigem W. und konz. HCl, so dafs kein Chlorid ausgefällt wird, darauf Zusatz von Py. Doppelsalz in prismatischen Nadeln. — *Dichlorodiaquodipyridinchromchlorid*, $[CrPy_2(OH_2)_2Cl_2]Cl$, aus Dichlorohydroxyloaquodipyridinchrom mit wenig konz. HCl hellgrüne Blättchen, unl. in absol. Ä., l. in absol. A. und Aceton. — *Dichlorodiaquodipyridinchromnitrat*, $[CrPy_2(OH_2)_2Cl_2]NO_3 \cdot 2H_2O$, aus demselben wie das vorige durch konz. HNO_3 grasgrüne M. — *Dichlorodiaquodipyridinchrombromid*, $[CrPy_2(OH_2)_2Cl_2]Br \cdot 3H_2O$, dunkelgrüne, prismatische Nadeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1879—96. 26/5. [4/5.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

G. Malfitano, *Über die Veränderungen der Flockengröfse im kolloidalen Ferrihydrochlorid.* Eine Lsg. von 3 g Fe_2Cl_6 in 1000 ccm W. enthielt nach dem Erhitzen auf 115—120° einen kolloidalen Stoff, der nicht durch eine Kollodiummembran diffundiert. Seine Zus. ist 1 Cl für 2,3—2,7 g Fe_2. Nach einiger Zeit wird jedoch die Membran durchlässig, und das um so mehr, je reicher das Kolloid an Cl ist. Es scheint, dafs die Kolloidteilchen aus 1, 2, 3 oder 4 Molekeln $Fe_2(OH)_6$ bestehen, die sich an ein $H^{\cdot}$-Ion anlagern. Die kleineren dieser Teilchen [mit 1—2 Molekeln $Fe_2(OH)_6$] vermögen sich in den Poren der Membran festzusetzen und sie dadurch durchlässig zu machen. Dementsprechend verhält sich eine frische Membran elektronegativ gegen die elektrische Endosmose, eine solche, die sich längere Zeit in Eisenchloridlsg. befunden hat, jedoch elektropositiv. Die Durchmesser der Teilchen sind umgekehrt proportional ihrem Gehalt an Cl. Dies soll mit dem Ultramikroskop geprüft werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1277—79. [5/6.*].) SACKUR.

W. Treitschke und **G. Tammann**, *Über das Zustandsdiagramm von Eisen und Schwefel.* Für die Verss. wurde analysiertes, reines Flufseisen und käufliches Schwefeleisen in einer N_2-Atmosphäre zusammengeschmolzen und die Ergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt. Das Schwefeleisen wurde ebenfalls analysiert und ein Schliff von demselben hergestellt. Es enthielt in einer Grundmasse von FeS zahlreiche helle Eisenkörner (14,4 %) und aufserdem ein eutektisches, aus Schwefeleisen und einem Eisenoxyd bestehendes Strukturelement. Die Konzentrationsangaben wurden entsprechend und in der Annahme, dafs dem Eisenoxyd die Formel Fe_3O_4 zukomme, korrigiert. Für eisenreiche Schmelzen konnte der Gehalt an Oxyd vernachlässigt werden; er wächst jedoch von mittlerer Konzentration an recht erheblich. Vff. haben trotzdem die Verss. vorläufig noch nicht mit sauerstofffreiem Material wiederholt, weil es ihnen an einwandfreien Gefäfsen und Schutzröhren fehlte. Das Porzellan wird vom Schwefeleisen sehr rasch (bei 1600° und 1 mm Wandstärke in weniger als 1 Minute) zerstört; Magnesia saugt das Schwefeleisen kapillar auf. Auch der erhebliche Partialdruck der schwefelreicheren Schmelzen verursachte Fehler; auf die Anbringung von Korrektionen hierfür wurde verzichtet. Zur Unters. der schwefelreichsten Mischungen (bis zu 98,3 % FeS) wurde reines Fe-Pulver mit S in einem schwer schmelzbaren Glasrohr auf Rotglut erhitzt und dann im Porzellanrohr umgeschmolzen und analysiert.

Bezüglich des Zustandsdiagramms und seine Erklärung mufs auf das Original verwiesen werden, hier nur so viel: Das Diagramm zeigt eine Reihe kleinerer Unregelmäfsigkeiten, welche wahrscheinlich von den Verunreinigungen, sowie von Unterkühlungen herrühren. Im Original ist deshalb noch ein zweites vereinfachtes Diagramm angegeben. Verbb. zwischen FeS und Fe existieren nicht. Flüssiges Fe und FeS sind nicht in allen Verhältnissen mischbar; jedoch tritt infolge der hohen Viskosität der Schmelze keine deutliche Schichtenbildung ein. F. von FeS mit 1,7 % Fe 1234°; für reines FeS wird F. 1300° extrapoliert. Es sind sechs nach ihren Kristallisationswegen verschiedene Gruppen von Schmelzen:

Bei 100—96 % Fe scheiden sich Mischkristalle, welche später polymorphe Umwandlungen erleiden, aus. Die Schmelzen von 93—96 % Fe scheiden bei 1400°, nachdem sich aus denselben der gesättigte Mischkristall *b* gebildet hat, eine FeS-reichere Schmelze von der im Diagramm durch C angedeuteten Zus. aus, aus der sich bei weiterer Abkühlung ebenfalls der gesättigte Mischkristall *b* abscheidet, indem sich die Zus. der Schmelze gemäfs einer Linie C E, der Löslichkeitskurve von *b* in FeS, ändert. Nach Erreichung des Punktes E beginnt dann die Ausscheidung eines anderen gesättigten, mit D bezeichneten Mischkristalls von FeS mit 3 % Fe, und die Schmelze kristallisiert bei 970° völlig. Die Schmelzen von 20—92 % Fe sind bei 1500° zähfl. Emulsionen zweier Fll., etwa von der Viskosität des Glycerins bei 0°. Bei 1400° scheidet die eisenreichere Fl., deren Zus. Punkt B entspricht, den gesättigten Mischkristall b aus, und sie zerfällt in diesen Mischkristall und die FeS-reichere Schmelze C, wobei sich die Temperatur konstant hält, bis die Fl. B verschwunden ist. Dann scheidet sich aus der Lsg. C b aus unter Änderung der Konzentration und allmählichem Sinken der Temperatur bis 970° (Punkt E). In den Schmelzen von 15—20 % Fe beginnt die Kristallisation des Mischkristalls b beim Überschreiten der Löslichkeitslinie C E, und dann weiter wie vorher. Aus den Schmelzen von 3—15 % Fe scheiden sich zuerst Mischkristalle von FeS aus, deren Zus. sich bei fallender Temperatur bis zu der des gesättigten Mischkristalls D mit 3 % Fe ändert, und dann das Eutektikum aus den beiden Mischkristallen b und D. Aus den Schmelzen von 0—3 % Fe scheiden sich nur FeS-Mischkristalle aus.

Nachdem diese Schmelzen völlig kristallisiert sind, treten noch weitere Zustandsänderungen auf. Reines Fe hat zwei Umwandlungspunkte; die Vff. fanden 770 und 850°. Die Umwandlungswärme bei 850° ist ca. 3 mal gröfser und wird durch FeS stärker erniedrigt als bei 770°; letztere Temperatur wird durch S nicht merklich beeinflufst. Von 90 % Fe ab findet man infolgedessen nur einen Haltepunkt (bei ca. 800°), bei welchem sich γ-Eisen-Mischkristalle in α-Eisen umwandeln. β- und γ-Eisen bilden keine Mischkristalle; es scheidet sich daher bei der Umwandlung der γ-Eisen-Mischkristalle FeS aus, welches sich in den anfangs noch vorhandenen γ-Mischkristallen zu lösen scheint. Schliefslich zeigt auch das FeS (bezw. die Mischkristalle desselben) eine Umwandlung bei 128° $\pm$ 5°, welche von einer nicht unerheblichen Energieänderung und Dilatation begleitet ist.

Zum Schlufs leiten die Vff. aus ihren Unterss. die Ursachen für die Verschlechterung des technischen Eisens durch den Schwefelgehalt (Kalt- u. Rotbruch) ab. Enthält Eisen mehr als 2,0 % S (= 5 % FeS), so befindet sich zwischen den Eisenkörnern, aus denen das Eisenstück besteht, eine wenn auch dünne Schicht FeS, die bei 970° fl. wird (durch Verunreinigungen kann diese Temperatur um 100° und mehr erniedrigt werden); die Eisenkörner haften bei dieser Temperatur nicht mehr zusammen. Bei S-armen Fe-Sorten (0,02—0,2 % S) ist die Rotglut die schlimmste Temperatur der Rotbrüchigkeit. Die Ursache derselben ist die Sprödigkeit der γ-Eisen-Mischkristalle, welche bei ca. 850° am gröfsten sein mufs, da die Sprödigkeit eines Kristalls mit zunehmender Temperatur abzunehmen pflegt; β- und reines

γ-Eisen sind viel weniger spröde. Die Umwandlung des FeS ist die Ursache der Kaltbrüchigkeit, da durch die begleitende Dilatation das Gesamtgefüge gelockert ist. Ein besonderer Vers. ergab, dafs die in einer genügend dicken Eisenhülle eingeschlossenen Partikel von FeS bei Zimmertemperatur eine Sprengkraft bis nahe an 3000 Atmosphären ausüben können. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 320—35. 31/5. [1/4.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem.) MEUSSER.

W. H. Bragg, *Die α-Partikeln von Uran und Thorium.* Den ersten Teil der Abhandlung bildet eine mathematische Unters. der Ionisation, die durch eine ebene, durch Metallfolie bedeckte Schicht eines radioaktiven Stoffes erzeugt wird. Von der etwas verwickelten Formel, die durch einige zulässige Annahmen vereinfacht wird, wird bei der experimentellen Unters. Gebrauch gemacht; es läfst sich dann die maximale Dicke der Metallschicht, die die α-Strahlen noch durchdringen können, berechnen. Diese ergab sich für Radium, Thorium und Uranium nahe = 0,0046 cm für ein Metall von der D. = 1, für schwerere entsprechend kleiner; RaC sendet, wie auch schon früher festgestellt (Philos. Mag. [6] **10**. 318; C. **1905**. II. 1013) α-Strahlen von gröfserem Durchdringungsvermögen aus. Ferner liefs sich berechnen, dafs die Gesamtionisation, die durch Th hervorgerufen wird, etwa 20% derjenigen ist, die eine gleiche Oberfläche Uranium erzeugt, dafs also die U-Atome fünfmal so rasch zerfallen wie die Th-Atome. Die Messungen wurden mit primärem Uranoxyd, U_3O_8, u. mit Thoriumoxyd ausgeführt, das nach dem Verf. von RUTHERFORD-SODDY soweit wie möglich von anderen radioaktiven Stoffen befreit worden war. (Philos. Mag. [6] **11**. 754—68. Juni.) SACKUR.

O. Hahn, *Über einige Eigenschaften der α-Strahlen des Radiothoriums.* I. Die vorliegende Unters. bezweckt, die α-Strahlung des Radiothoriums genauer zu untersuchen. Zunächst wurden noch einmal die Aktivitäten von Th u. Radiothorium verglichen u. gefunden, dafs die Emanationsfähigkeit des Radiothoriums 150 000 gröfser ist als die der gleichen Gewichtsmenge Th. Ein Vergleich der γ-Strahlung beider Stoffe ergab den Wert 130 000 für dieses Verhältnis. Ob die Aktivität des Radiothoriums sich im Verlaufe von Monaten vermindert, konnte noch nicht sicher nachgewiesen werden. Dann wurde der Wirkungsbereich der α-Strahlen der induzierten Aktivität (von Thorium B) bestimmt. Ein negativ geladener Draht wurde $2^1/_2$ Tage lang der Emanation ausgesetzt und das Scintillieren des Zinksulfidschirms in regulierbarer Entfernung vom Drahte beobachtet. Das Scintillieren verschwand erst in einem Abstand von 8,3 cm in Luft, während die vom Radium C ausgehenden Strahlen schon von 6,8 cm Luft absorbiert werden. Die elektrische Methode von BRAGG u. KLEEMANN (Philos. Mag. [6] **8**. 719; C. **1905**. I. 141) ergab den übereinstimmenden Wert 8,6 cm für den maximalen Wirkungsbereich. Die Form der Ionisierungskurven bewies wider Erwarten, dafs die α-Strahlen des Thoriums B nicht homogen sind, sondern aus zwei verschiedenen Geschwindigkeiten bestehen. Durch ein Zersetzungsprod. des Aktiniums konnte diese Inhomogenität nicht verursacht sein, da sich beim Abklingen stets das Exponentialgesetz bestätigt fand, auf welche Weise auch das Thorium B hergestellt wurde. Es mufs daher neben dem Thorium B ein weiteres Zersetzungsprod., das aus Th B entsteht, vorhanden sein, und nach der RUTHERFORDschen Nomenklatur mit Thorium C zu bezeichnen ist. Die Abklingungsgeschwindigkeit von Thorium C ist wahrscheinlich sehr grofs.

Beim Durchgang durch Materie wird der Wirkungsbereich der α-Strahlen vermindert; er beträgt nach dem Passieren von 0,018 mm Glimmer nur noch 2 cm Luft. Die magnetische und elektrische Abklingung ist für die α-Strahlen des Thoriums B etwa ebenso grofs wie für die des Radiums C. Das Verhältnis $\frac{e}{m}$ ist

für beide ungefähr das gleiche, mithin ist der gröfsere Wirkungsbereich durch eine gröfsere Anfangsgeschwindigkeit zu erklären. Die genaue Best. von $\frac{e}{m}$ soll gemeinsam mit Prof. RUTHERFORD ausgeführt werden. (Philos. Mag. [6] **11**. 793—805. Juni. [20/3.] MC GILL University. Montreal.) SACKUR.

H. M. Dadourian, *Die Radioaktivität des Thoriums.* HAHN hat aus Thorianit kleine Quantitäten eines sehr aktiven Stoffes abgetrennt, den er Radiothorium genannt und als Zersetzungsprod. des Thoriums angesprochen hat (Z. f. physik. Ch. **51**. 717; C. **1905**. I. 1629). Eine sorgfältige Unters. der Beziehungen zwischen der Aktivität von Th-Mineralien u. Verbb. und ihrem Prozentgehalt an Th kann diese Frage der Entscheidung näher bringen. Als Methode der Aktivitätsprüfung diente die Best. der induzierten Aktivität, die ein negativ geladener Körper bei Berührung mit der Emanation annimmt. Zur Unters. gelangte *Thorit*, *Thorianit* und 5 Präparate von *Thoriumnitrat*, die verschiedene Herkunft und verschiedenes Alter besafsen. Die Aktivität pro g ThO_2 wird als spez. Thoriumaktivität bezeichnet. Diese war für Thorit u. Thorianit gleich, für die ersten Präparate von Th-Nitrat jedoch nur halb so grofs. Das ist ohne weiteres einleuchtend, wenn man annimmt, dafs in den Mineralien sich Th u. Radiothorium im radioaktiven Gleichgewicht befinden, und dafs bei der Darst. der Th-Salze aus den Mineralien ein Teil des eingeführten Radiothoriums abgetrennt worden ist.

Zwei neuerdings von BOLTWOOD hergestellte Th-Nitratpräparate aus Monazit und Thorianit ergaben dieselben spez. Aktivitäten wie die Mineralien. Die Abhängigkeit der Aktivität ist nur durch die Abtrennung des Radiothoriums zu erklären. Da die schwächer aktiven Präparate schon einige Jahre alt waren, so ist die Entstehungsgeschwindigkeit des Radiothoriums gering, und die Halbperiode wahrscheinlich länger als 2 Jahre. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 427—32. Juni. SHEFFIELDs Scientific School of Yale Univ. New-Haven. Conn.) SACKUR.

H. N. Mc Coy und **W. H. Ross**, *Beziehung zwischen Radioaktivität und Zusammensetzung von Thoriumverbindungen.* MC COY hat gezeigt, dafs die Aktivität jeder reinen Uranverb. proportional ihrem Gehalt an U ist (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 291; C. **1905**. I. 1456). Die analoge Unters. wurde für Thorium ausgeführt, gleichzeitig in der Hoffnung, die Beziehungen zwischen Thorium und Radiothorium aufzudecken (cf. auch vorst. Ref.). Die Aktivität eines dünnen Films nimmt innerhalb 5 Min. infolge der Ansammlung von Emanation zu. Es läfst sich jedoch zeigen, dafs diese Zunahme gerade das Defizit von Aktivität kompensiert, welches infolge der Absorption in einem dünnen Film nicht gemessen werden kann. Daher ist die Aktivität einer dünnen Schicht von konstanter Oberfläche ihrem Gewicht proportional. Für dicke Schichten kann die wahre Aktivität nach einem im Ref. nicht wiederzugebenden Verf. berechnet werden. Es ergab sich dann, dafs die Aktivitäten der Mineralien *Orangit*, *Thorit* und *Monazit* — und zwar wurden von dem letzteren 3 Proben verschiedener Herkunft untersucht — genau proportional ihrem Gehalt an ThO_2 sind, wenn man die dem Urangehalt enstammende Aktivität in Abzug bringt. Dieselbe relative Aktivität besafsen die Präparate von ThO_2, die aus den Mineralien bei ihrer Analyse hergestellt werden. Ein aus Th-Nitrat hergestelltes Präparat dagegen war nur halb so stark aktiv. Offenbar wird bei der Analyse der Th-Mineralien das Radiothorium nicht abgetrennt. Doch ist es den Vff. gelungen, nach anderen, später zu beschreibenden Methoden die Aktivität des Th, vermutlich durch Abtrennung von Radiothorium, zu vermindern. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 433—43. Juni. [April.] Kent Chem. Lab. Univ. of Chicago.) SACKUR.

Bertram B. Boltwood, *Die Radioaktivität von Thoriummineralien und -salzen.* Über die Aktivität der Thoriumverbb. finden sich in der Literatur die widersprechendsten Angaben. Einige Autoren haben völlig inaktive Th-Mineralien entdeckt, während andere sämtliche natürlich vorkommende Th-Verbb. gleich stark aktiv gefunden haben. Schliefslich hat HAHN das stark aktive *Radiothorium* als Zersetzungsprod. des gewöhnlichen Th angesprochen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3371; C. **1905**. II. 1487); dann müfste in den natürlichen Mineralien ein Gleichgewichtszustand erreicht sein. Zur Entscheidung dieser Fragen bestimmt Vf. den Bruchteil der α-Strahlenaktivität eines Th-Minerals, der durch Th selbst verursacht wird, und seine Beziehung zu dem Prozentgehalt von Th im Mineral. Zur Verwendung kamen *Thorianit*, *Thorit*, *Orangit* und *Monazit*. Ihr Aktivität wurde nach der Methode von MC COY bestimmt (Philos. Mag. [6] **11**. 176; C. **1906**. I. 437). Die durch Uranium verursachte Aktivität wurde abgezogen; dann erwies sich in allen 4 Mineralien die Aktivität pro Gramm ThO_2 als sehr genau konstant, dagegen differierten die relativen Aktivitäten von Thoriumoxyden verschiedener Herkunft u. Darst. sehr stark; sie waren nach der Darst. aus käuflichen Th-Salzen schwächer, als aus dem Gehalt der Mineralien an Th berechnet werden kann. Offenbar ist bei der Verarbeitung der Mineralien auf Th-Verbb. das Radiothorium zum Teil abgetrennt worden. Die Konstanz der Aktivität der Mineralien kann nur dadurch erklärt werden, dafs das Radiothorium ein Zersetzungsprod. des Thoriums ist. Die Umwandlung des Thoriums in Radiothorium scheint, wie HAHN schon hervorgehoben hat, strahlenlos vor sich zu gehen.

Bei der Aktivitätsprüfung von Th-Verbb. mufs man darauf achten, dafs diese kein Aktinium enthalten. Die Vernachlässigung dieses Umstandes scheint die Resultate von HOFMANN und ZERBAN (Ber. Dtsch chem. Ges. **35**. 531; C. **1902**. I. 624) in Frage zu stellen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 415—26. Juni. [24/2.] New-Haven. Conn.) SACKUR.

Bertram B. Boltwood, *Die Radioaktivität der Radiumsalze.* Die Beziehung zwischen der α-Strahlenaktivität eines Ra-Salzes, das völlig von der Emanation u. deren Zersetzungsprodd. befreit ist, und der Aktivität eines mit diesen im Gleichgewicht stehenden Präparates ist noch nicht genügend genau untersucht worden. Der Vf. füllt diese Lücke aus. Ein Radium-Barium-Gemisch wurde in W. gelöst u. in einem aliquoten Teile der Gesamtgehalt an Emanation mit dem Elektrometer bestimmt. Diese Messung diente zur Analyse des Ra-Gehalts der Lsg.; es ergab sich, dafs sie $8{,}5 \cdot 10^{-7}$ mg Ra im ccm enthielt. Dann wurden je 10 ccm der Lsg. in offenen Glasschalen zur Trockne eingedampft und die Aktivität des zurückbleibenden, sehr dünnen Films sofort und nach längeren Zeiten wieder gemessen. Nach der letzten Messung wurde das Salz gelöst und der Gesamtgehalt an Emanation, der sich angesammelt hatte, bestimmt. Dieser betrug stets nur etwa 70% desjenigen, der unter der Annahme berechnet wurde, dafs die gesamte, gebildete Emanation vom Salze festgehalten wird; die übrigen 30% waren also entwichen. Daraus kann berechnet werden, dafs das im Gleichgewicht stehende Ra-Salz das 5,64-fache von α-Strahlen aussendet, wie das von aller Emanation etc. befreite. Reines $RaBr_2$ vermag nur 95% der im ganzen gebildeten Emanation festzuhalten.

Der Wirkungsbereich der α-Strahlen des Ra beträgt nach BRAGG u. KLEEMANN (Philos. Mag. [6] **8**. 719; C. **1905**. I. 141) 3,5 cm Luft, die Summen der Wirkungsbereiche von Ra, Emanation RaA und RaC zusammen = 19,62 cm, also ebenfalls das 5,64-fache der ersteren Zahl. Dadurch wird es wahrscheinlich gemacht, dafs die α-Aktivitäten der verschiedenen Stoffe ihrem Wirkungsbereiche proportional sind. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 409—14. Juni. [24/2.*] New-Haven. Conn.) SACKUR.

Binet du Jassonneix, *Über die Reduktion des Thoriumoxyds durch Bor und die Darstellung der zwei Boride ThB_4 u. ThB_6.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 278—80. 5/4. — C. **1905**. II. 744.) DÜSTERBEHN.

Binet du Jassonneix, *Über die magnetischen Eigenschaften der Bor-Mangan-Verbindungen.* (Vgl. Bl. [3] **35**. 102; C. **1906**. I. 995.) Aus den Verss. des Vfs. geht hervor, dafs von den beiden *Manganboriden*, MnB u. MnB_2, nur das erstere magnetisch ist, und dafs die magnetische Durchdringlichkeit der borhaltigen Manganssshmelzen um so gröfser ist, je mehr sie von diesem Borid enthalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1336—38. [11/6.*].) DÜSTERBEHN.

Hermann Grossmann und **Bernhard Schück**, *Über die Einwirkung von Äthylendiamin auf einige Kobalt- und Platinverbindungen.* Die Vff. haben sich mit der Einw. des Äthylendiamins(en) auf Kobaltorhodanid u. -bromid u. auf Kaliumplatinrhodanid beschäftigt. WERNER und BRÄUNLICH (Z. f. anorg. Ch. **22**. 123; C. **99**. II. 986) haben durch Einw. verschiedener Mengen KSCN auf Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid zwei Reihen isomerer Rhodanatokobaltiake erhalten, die sich durch ihre Löslichkeit unterscheiden und Diisorhodanato- und Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltiake sind. Die Vff. haben die Verbb. der Iso-Reihe dadurch erhalten, dafs sie 10%ig. en-Lsg. auf 1 Mol. einer wss. Kobaltrhodanidlsg. wirken liefsen, bis die Lsg. karminrot geworden war. Aus der Lsg. kristallisierten flache, rubinrote Spiefse, die den von WERNER und BRÄUNLICH erhaltenen glichen. Die Vff. erhielten auch die von beiden Forschern beobachteten schwarzen Kristalle, die sie aber für die stabile Form des Monohydrats und nicht die wasserfreie Form halten. *Tri-en-kobaltirhodanid*, $(Co\ en_3)(SCN)_3$, aus 3 en und 1 Mol. Kobaltorhodanid beim Erhitzen auf dem Wasserbade an der Luft goldgelbe Kristalle mit F. 211°, in W. ll. Das von JÖRGENSEN erhaltene Chlorid $(Co\ en_3)Cl_3 + 3H_2O$ entsteht in ähnlicher Weise aus Kobaltochlorid mit F. 256°. — *Bromid*, $(Co \cdot 3\ en)Br_3 + 2H_2O$, gelbe, in W. ll. Nadeln, F. 271°. — Das nach JÖRGENSEN erhaltene Bromwasseradditionsprod. $\left(Co^{Br_2}_{en_2}\right)Br \cdot HBr + H_2O$ geht beim Stehen an der Luft oder beim Erhitzen über in zeisiggrünes Praseobromid, $\left(Co^{Br_2}_{en_2}\right)Br$. Dessen Lsg. gab mit KSCN einen grünen Nd. von Dibromodiäthylendiaminkobaltirhodanid der Zus. $\left(Co<^{Br_2}_{en_2}\right)SCN + H_2O$. Dieses wird beim Kochen mit W. leicht in ein Aquo-Salz verwandelt. — Kaliumplatinrhodanid und 2 Mol. en gaben einen hellgelben, in W. unl. Nd. mit F. 141° der Formel $\left(Pt^{SCN_2}_{en_2}\right)(SCN)_2$. — Kaliumplatinrhodanür ergab unter gleichen Umständen einen orangegelben Nd., der beim Trocknen citronengelb wurde und in W. und verd. SS. unl. ist, er hat die Zus. $(Pt \cdot 2\ en)(SCN)_2$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1896—1901. 26/5. [9/5.] Berlin N. Chem. Inst. Chausseestr. 2c.) MEUSSER.

Em. Vigouroux, *Einwirkung von Siliciumchlorid auf Nickel.* In der früher für das Fe u. Co angegebenen Weise (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 828; **142**. 635; C. **1906**. I. 123. 1322) hat Vf. nunmehr das Siliciumchlorid auch auf Nickel einwirken lassen und dabei 2 Grenzen der Siliciumaufnahmefähigkeit beobachtet. Die erste war nach dreimaliger Einw. des $SiCl_4$ erreicht und entsprach einem *Nickelsilicium* von der Zus. Ni_4Si, ziemlich brüchige, innen kristallinische, nicht magnetische M. vom Aussehen des geschmolzenen Ni. Die B. dieses Körpers dürfte sich gemäfs der Gleichung: $SiCl_4 + 6Ni = Ni_4Si + 2NiCl_2$ vollzogen haben. Die weitere Einw. von $SiCl_4$ auf dieses Nickelsilicium führte zu der bereits bekannten *Verb.*

Ni_2Si. Es ist möglich, dafs bei noch höheren Temperaturen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen noch siliciumreichere Verbb. gebildet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1270—71. [5/6.*].) DÜSTERBEHN.

M. Dukelski, *Über eine neue Art der Entstehung von Quecksilberoxychloriden.* Vf. hat durch Einw. von wss. Boraxlsgg. auf eine konz. Lsg. von $HgCl_2$ einen Nd. kleiner, tiefbrauner Nadeln, und auf eine verd. Lsg. bei ca. 40° oder beim Kochen einen Nd. von goldenen Schüppchen erhalten, die beide ll. in SS., unl. in A. sind, von KOH in HgO verwandelt werden und die Zus. $4HgOHgCl_2$ haben. SCHOCH (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 319; C. **1903**. I. 1172) hat z. B. über Hg-Oxychlorid berichtet, doch hat Vf. nicht feststellen können, ob seine Verbb. mit denen dieses Autors identisch sind. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 336—37. 31/5. [5/3.] Leiden. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Henri Moissan, *Über die Destillation des Kupfers.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 261—65. 5/4. — C. **1906**. I. 125.) DÜSTERBEHN.

V. Auger, *Zersetzung des Kupfersulfats durch Methylalkohol.* Im Gegensatz zu den Angaben anderer Forscher hat Vf. gefunden, dafs sowohl wasserfreies, wie kristallwasserhaltiges Kupfersulfat in der Kälte, wie in der Wärme durch Methylalkohol zers. wird. Wasserhaltiges Kupfersulfat ist bei 0° in CH_3OH zu 11,5 % l.; die klare Lsg. scheidet im Laufe einiger Tage ein Gemisch von harten Kristallen und feinen grünen Nadeln ab. Letztere entstehen in guter Ausbeute und reiner Form, wenn man eine Lsg. von 12,5 g kristallwasserhaltigem Kupfersulfat in 1000 ccm CH_3OH einen Tag lang zum Sieden erhitzt, oder wenn man wasserfreies Kupfersulfat eine Woche lang mit CH_3OH behandelt und denselben so oft erneuert, bis sich keine blaue Lsg. mehr bildet. Diese grünen Nadeln besitzen die Zus. $3CuSO_4 \cdot CuO \cdot 4CH_3OH$; sie sind im Vakuum über H_2SO_4 völlig beständig, zers. sich leicht bei 110°, verlieren an feuchter Luft ihren Methylalkohol unter Zers. und werden von W. teilweise unter B. eines unl., grünen, noch stärker basischen Salzes gel. — DE FORCRAND beschreibt ein Salz von der Zus. $CuSO_4 \cdot CH_3OH$, welches er durch Schütteln von wasserfreiem $CuSO_4$ mit Holzgeist erhalten haben will. Tatsächlich bildet wasserfreies $CuSO_4$, wenn es mit einer geringen Menge Methylalkohol in Berührung gebracht wird, das Salz $CuSO_4 \cdot CH_3OH$ zusammen mit einer Spur des grünen, basischen Salzes.

Das $CuSO_4$ wird also durch Methylalkohol in weit stärkerem Mafse zers., als durch sd. W. — Beim Kobalt- und Nickelsulfat ist die Zers. durch Methylalkohol nur eine geringe, beim Zinksulfat tritt dagegen eine reichliche B. von basischem Salz ein. Äthylalkohol bildet ebenfalls ein basisches Salz, jedoch in weit geringerem Mafse. als Holzgeist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1272—74. [5/6.*].) DÜSTERB.

J. Sand und **O. Burger**, *Reduktion von Molybdänsäure in rhodanwasserstoffsaurer Lösung.* (Vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3384; C. **1905**. II. 1580.) Bei erneuter, eingehender Unters. der elektrolytischen Reduktion von in der Überschrift bezeichneten Lsgg. an glattem Platin wurden aus den mit *Pyridin* versetzten, reduzierten Lsgg. neben Verbb. mit sicher fünfwertigem Mo auch solche isoliert, in denen vierwertiges Mo angenommen werden mufs. Die indirekten Bestätigungen dieser Annahme sind im Original enthalten. Dieser Befund steht wohl nur in scheinbarem Widerspruch zu den Ergebnissen von CHILESOTTI (Z. f. Elektroch. **12**. 146. 173. 197; C. **1906**. I. 1084. 1145. 1225), wenn man nämlich berücksichtigt, dafs die von den Vff. dargestellten *Rhodanide des vierwertigen Mo* das Metall in sehr fester komplexer Bindung enthalten; es ist deshalb die Konzentration der freien, vierwertigen Mo-Ionen in den reduzierten Lsgg. stets sehr klein.

1. Verbindungen mit vierwertigem Mo. Reduziert man eine Lsg. von Ammoniummolybdat und Ammoniumrhodanid in verd. HCl an einer Platinkathode, schüttelt mit Ä. aus, versetzt die äth. Lsg. mit Pyridin und kocht mit wenig A. aus, so geht das Pyridiniumsalz einer komplexen *Rhodanatosäure* des vierwertigen Mo in Lsg.; auf Zusatz von Ä. scheidet sich die *Säure* $[Mo^{IV}(SCN)_6Py_4]H_2$ aus; sie entsteht auch bei der elektrolytischen Reduktion des gewöhnlichen Ammoniummolybdats an einem glatten Platinblech und Versetzen des äth. Auszuges mit Pyridin. — Schwerer, gelber, kristallinischer Nd., fast farblos l. in wss. NH_2, l. in wss. NaOH unter Pyridinabspaltung; wird durch CO_2 aus der Lsg. in KOH ebenfalls unter Pyridinabspaltung gefällt; sll. in Aceton und Methylalkohol, fast unl. in Ä., wl. in W.; verwandelt sich unter A. sofort in ein klares, gelbes Öl, das in h. A. l. ist, verliert beim Umfällen aus der Lsg. in NaOH oder NH_3 durch Mineralsäuren an Pyridin; die ammoniakalische Lsg. gibt mit ammoniakalischen Zn-, Ni- und Cuprisalzlsgg. pyridinfreie, kristallinische Fällungen (s. u.). — $[Mo(SCN)_6Py_4]Ag_2$; aus der S., gel. in Methylalkohol und Pyridin bei Zusatz von methylalkoholischer $AgNO_3$-Lsg.; gelb, sehr beständig. — Pyridinsalz, $[Mo^{IV}(SCN)_6Py_4](PyH)_2$; ist identisch mit dem a. a. O beschriebenen *Molybdänpyridinhexarhodanid*; entsteht beim Verdunsten einer mit Pyridin versetzten methylalkoh. Lsg. der S.; schwefelgelbe, prismatische Kristalle, F. 115°. — *Verb.* $Mo^{IV}(SCN)_3Py_4\frac{H}{HPy} + 2HCl$; aus der gelben S., gel. in wenig Aceton, und trocknem HCl; bernsteingelbe, glänzende Kristalle (aus A. + rauchender HCl), F. 141°. — *Verb.* $[Mo^{IV}(SCN)_6(NH_3)_4]Ni$; B. s. oben; wl., kristallinischer, grüngelber Nd. — *Verb.* $[Mo^{IV}(SCN)_6(NH_3)_4]Zn$; gelbe, glänzende Nadeln (aus h., konz. NH_3).

2. Verbindungen mit fünfwertigem Mo. *Verb.* $Mo^{V}(OH)_2(SCN)_3Py_2$; ist die früher als *Molybdändipyridintetrarhodanid* beschriebene Verb.; sie bleibt bei der Darst. der gelben S. mit vierwertigem Mo nach dem Versetzen der äth. Lsg. mit Pyridin und Auskochen des Öles mit A. im Rückstand. — Braune, diamantglänzende, federförmige Kristalle, F. 182°, gibt mit Mineralsäuren schwarzgrüne, kristallisierende Verbb.; gibt beim Überschichten mit Aceton und Durchleiten von trockner HCl die *Verb.* $Mo^{V}OCl_3(PyHCl)_2$; kouvertförmige, grüne Kristalle, die wss. Lsg. ist beträchtlich hydrolysiert und gibt mit Ammoniumrhodanid die Verb. $Mo(OH)_2(SCN)_3Py_2$ zurück; die früher angegebene *Formel* $Mo(PyH)_3Cl_{10}$ ist zu streichen. — Die Cl-Verb. gibt mit Sprit die Verb. $Mo(OH)_3Cl_2Py$; hellkupferrote Kristalle. — *Verb.* $Mo(OH)\frac{SO_4}{2}(SCN)_3Py_2$; aus der Verb. $Mo(OH)_2(SCN)_3Py_2$ und 20%ig. H_2SO_4; glänzende, schwarzgrüne Kristalle, l. in viel W. unter Abspaltung der H_2SO_4 und unter Rückbildung der braunen Lsg. von $Mo(OH)_2(SCN)_3Py_2$. — *Verbindung* $Mo(OH)Cl(SCN)_3Py_2$; entsteht in gleicher Weise mit 20%ig. HCl; schwarze, leicht ölig werdende Kristalle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1761—70. 12/5. [27/4.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wissenschaften.) BLOCH.

J. **Sand** u. **O. Burger**, *Oxydation von Chromosalzen.* Bei Einw. von NO oder O auf ammoniakalische Lsgg. von Kobaltosalzen bilden sich als Vorstufen zu den schliefslich resultierenden Kobaltikomplexen Kobaltoverbb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2083; C. **1903**. II. 340; LIEBIGs Ann. **329**. 135. 194; C. **1903**. II. 1417), die durch reine Umlagerung (Nitrosopentamminkobaltsalze) oder kompliziertere Selbstzersetzung (Oxykobaltiaksalze) in beständige Amminsalze mit dreiwertigem Metallatom übergehen. Bei der Oxydation von Chromosalzen gelang es nicht, ähnliche intermediäre Molekülanlagerungen festzuhalten, es konnten nur die unten beschriebenen echten Valenzverbb. der Chromireihe isoliert werden.

I. Stickoxyd und Chromorhodanid. (Vgl. KOHLSCHÜTTER, Ber. Dtsch.

chem. Ges. **37**. 3053; C. **1904**. II. 1194.) Leitet man NO in eine feuchte, amylalkoh., blaue Lsg., die Chromorhodanid und viel Ammoniumrhodanid, also wahrscheinlich komplexe Salze der Form $Cr(SCN)_n(NH_4)_{n-2}$ enthält, konz. auf dem Wasserbade und setzt nach dem Verjagen des Amylalkohols (Zurückbleiben eines purpurroten, kristallinischen Rückstandes) NH_3 zu, so entsteht die *Verbindung* $Cr_2(SCN)_4O + 4NH_3 = (SCN)_2Cr \cdot O \cdot Cr(SCN)_2 + 4NH_3$; Darst. s. Original; glänzende, violettrote Nadeln (aus h. konz. wss. NH_3); wl. in W. und organ. Mitteln, ll. in verd. Mineralsäuren und NaOH mit violettroter Farbe, l. in konz. wss. NH_3; die verd. salzsaure Lsg. wird beim Erwärmen zum Sieden heller und nimmt beim Abkühlen wieder die ursprüngliche Farbe an; scheidet bei längerem Kochen mit W. oder verd. NH_3 meist plötzlich $Cr_2(OH)_3$ aus; die Lsg. in sehr verd. HCl gibt mit $AgNO_3$ eine Fällung einer blafsroten, Cr-haltigen, kolloidalen Substanz, mit $HgCl_2$ eine ähnliche Verb. (Cr : Hg = 1 : 2); mit HNO_2 entstehen schwarze, glänzende, unbeständige Kristalle (Cr : N = 1 : 6). — Bei der Oxydation der amylalkoh. Lsg. von Chromorhodanid u. Ammoniumrhodanid durch NO ist das anhydrobasische Chromisalz $Cr_2(SCN)_4O$, gewissermafsen das *Oxyd des Chromorhodanids*, als entstanden anzunehmen. Seine Verb. mit NH_3 läfst sich kaum unter die bekannten Chromiammine einreihen; die NH_3-Moleküle darin sind nur locker an das Rhodanid gebunden; sie werden bei der Lsg. in verd. HCl als NH_4Cl abgespalten — auch das physikalische Verhalten der Lsg. berechtigt zum gleichen Schlusse —, anscheinend wird hierbei kein normales Triacidochromsalz gebildet, sondern die salzsaure Lsg. enthält das oxydische Radikal $Cr_2(SCN)_4O$ in freier Form als binären Elektrolyt, denn die Lsg. gibt mit wss. NH_3 die Ausgangsverb. zurück u. mit einer Mischung aus W. u. (nicht überschüssigem!) Pyridin die analoge *Pyridinverbindung* $Cr_2(SCN)_4O(Py)_4 = (SCN)_2Cr \cdot O \cdot Cr(SCN)_2 + 4Py$, grauviolette Kristalle; verwandeln sich beim Aufbewahren in ein zähes, dunkelviolettes Öl.

II. Oxydation von Chromoammoniumrhodanid bei Gegenwart von Pyridin. Auch bei Ggw. von Basen, wie Pyridin, wirkt NO nur oxydierend auf die blaue amylalkoh. Chromchlorid-Ammoniumrhodanidlsg., es wird nicht angelagert wie bei ammoniakalischen Kobaltosalzlsgg.; man erhält beim Einleiten von NO die *Verb.* $[Cr_2(SCN)_4Py_2]HPy$; zu hexagonalen Sternchen vereinigte, rote Nadeln (aus verd. A. 1 : 1), sehr beständig, wird von konz. H_2SO_4 und 68%ig. HNO_3 in die grünen Chromisalze übergeführt, von rauch. HCl erst bei 150°, die wss.-alkoh. Lsg. gibt mit KOH, $Ba(OH)_2$ und NH_3 Ndd. der Zus. $Cr(SCN)_4Py_2Me$ (?). — Die gleiche Verb. entsteht auch auf Zusatz von alkoh. Jodlsg. zur blauen, pyridinhaltigen, amylalkoh. Lsg., wird daraus aber am besten mittels einer wss. Lsg. von Ammoniumpersulfat dargestellt (vgl. das Original). Nimmt man an, dafs in der blauen, amylalkoh. Lsg. neben dem komplexen Chromsalz $Cr(SCN)_4(NH_4)_2$ das Pyridiniumsalz $Cr(SCN)_4(PyH)_2$ und überschüssiges Pyridin vorhanden sind, so erfolgt die Oxydation nach folgender Gleichung:

$$Cr(SCN)_4(PyH)_2 + Py + {}^1/_2O = Cr(SCN)_4Py_2(PyH) + {}^1/_2H_2O.$$

Kocht man das Rhodanid mit einer Mischung aus 1 Tl. A. und 1 Tl. Pyridin auf, so erhält man die *Verb.* $Cr(SCN)_4Py_2(HPy) + 1Py$, vielleicht $[Cr(SCN)_4Py(Py_2)]HPy$; sechsseitige, glänzende, dunkelrote Prismen; wird beim Auskochen mit reinem A. in Pyridin und die Verb. $Cr(SCN)_4Py_2HPy$ zurückverwandelt. — Die alkoh.-wss. Lsg. des Rhodanids $Cr(SCN)_4Py_2HPy$ gibt mit alkoh. *Chinolinlösung* glänzende Nadeln.

Bei der Mischung einer *ammoniakalischen Kobaltosulfatlösung mit Ammoniumpersulfat* entstehen nicht nur Kobaltoluteosalze; läfst man das Filtrat von der gelben, in k. W. fast unl. Fällung freiwillig verdunsten, so erhält man neben den Ammoniumsalzen rote Oktaeder; der wasserlösliche Teil derselben gibt mit KJ-Lsg.

ziegelrote, kleine Oktaeder von *Aquopentamminkobaltijodidsulfat*, $Co(H_2O)(NH_3)_5SO_4J$ — Die Einw. von *Ammoniumpersulfat* auf eine mit NH_3 übersättigte Zn-haltige *Chromochloridlösung* führt nicht glatt zu Chromiluteosalzen; man erhält eine ziemlich unbeständige, rote Lsg., wenn man eine ammoniakalische Chromosalzlsg. durch NO oxydiert; man vertreibt das überschüssige NH_3 durch einen Luftstrom und erhält z. B. einen hellgrauen, mikrokristallinen Nd. eines *basischen Chromiammoniumcarbonats*, $CO_3(NH_4)Cr(OH)_2$; l. in verd. HCl unter Gasentw. mit grüner Farbe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1771—79. 12/5. [28/4.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) BLOCH.

Henri Moissan, *Über die Destillation von Gold, von Gold-Kupfer- und Gold-Zinn-Legierungen und über eine neue Darstellung von Cassius Purpur.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 265—72. 5/4. — C. **1906**. I. 328.) DÜSTERBEHN.

James Moir, *Ein neues Lösungsmittel für Gold.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. findet, dafs sich Blattgold leicht in einer sauren Lsg. von gewöhnlichem Thiocarbamid löst. Die Einw. ist momentan, wenn ein geeignetes Oxydationsmittel, wie $FeCl_3$, $K_2Cr_2O_7$ oder H_2O_2, zugesetzt wird. Da die Lsg. von $FeSO_4$ u. $SnCl_2$ nicht gefällt wird, ist das Gold als komplexes Ion in der Lsg. vorhanden. Die *Goldverb.* wurde in farblosen, sechsseitigen Rauten isoliert und ist identisch mit der Verb., die beim Kochen von $NaAuCl_4$ mit Thiocarbamid in Lsg. entsteht, aber verschieden von der bekannten Verb. $AuCl, 2CH_4N_2S$ aus Goldchlorid und Thiocarbamid. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 105. 12/4.) POSNER.

L. Quennessen, *Über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Platin.* (Vgl. DELÉPINE, C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1013; **142**. 631; C. **1906**. I. 328. 1324.) Vf. hat die Einw. reiner H_2SO_4 auf technisches und reines Platin bei 400° studiert, wobei er S. und Metall in geschlossenen Röhren erhitzte, um die Wrkg. des von DELÉPINE benutzte $KHSO_4$ auf Pt auszuschliefsen. Die Verss. dauerten 9 Stunden, die Resultate beziehen sich auf 1 qdm Pt und 1 Stunde (50 qcm auf jeder Seite). Bei der Einw. von 94%ig. H_2SO_4 auf technisches Pt betrug der Verlust des letzteren im Vakuum 0,001 g, in einer O-Atmosphäre 0,124 g, während bei Verwendung von reinem Pt 0,0006 g, bezw. 0,0227 g Pt verloren gingen. Nur die in die S. eintauchenden Teile des Pt wurden angegriffen, der übrige Teil des Metalles blieb blank. — Konz. H_2SO_4 mit etwa 2% Anhydrid rief bei reinem Pt im Vakuum einen Verlust von 0,0265 g, 98,6%ig. H_2SO_4 einen solchen von 0,0076 g, 96,75%ig. H_2SO_4 einen solchen von 0,0014 g hervor. Bei den 3 letzten Verss. wurde die B. von SO_2 beobachtet; in dem letzten Vers. stieg die Temperatur während eine Stunde zufällig auf 450°. — Aus seinen Verss. folgert Vf., dafs es bei der konz. H_2SO_4 des Handels der Luftsauerstoff ist, welcher als Oxydationsmittel wirkt, während bei einer anhydridhaltigen H_2SO_4 bei Abwesenheit von Luftsauerstoff das in der H_2SO_4 gel. SO_3 den zur Oxydation notwendigen O liefert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1341—43. [11/6.*].) DÜSTERBEHN.

Henri Moissan, *Über das Sieden des Osmiums, Rutheniums, Platins, Palladiums, Iridiums und Rhodiums.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 272—78. 5/4. — C. **1906**. I. 645.) DÜSTERBEHN.

E. Goecke, *Fortschritte in der Metallographie der Eisen-Kohlenstofflegierungen.* Vf. gibt einen eingehenden kritischen Bericht über unsere Kenntnisse von der Konstitution der Eisen-Kohlenstofflegierungen. Das Referat ist in die 4 Abschnitte: 1. Literatur, 2. Nomenklaturfragen, 3. Phasentheorie, Abkühlungskurven, 4. Prak-

tische Ergebnisse eingeteilt. Im letzten Abschnitte sind vor allem die Veränderung der mechanischen Eigenschaften durch den Zusatz anderer Metalle behandelt. (Z. f. Elektroch. **12**. 401—5. 8/6.) SACKUR.

Léon Guillet, *Über „Spezial" messing.* Unter Spezialmessing versteht der Vf. (ebenso wie unter Spezialstahl) Legierungen des Messings mit anderen Metallen. Nach den mikrographischen Unterss. von SHEPHERD (The Journ. of Physical. Chem. **8**. 421; C. **1905**. I. 428) enthalten die in der Hitze schmiedbaren Legierungen von Cu und Zn (zwischen 55 u. 63 % Cu) als charakteristischen Konstitutionsbestandteil die feste Lsg. β, die sich bei der Ätzung mit Ferrichlorid schwarz färbt. Der Vf. untersucht auf mikrographischem Wege den Einflufs von fremden Metallen auf das Auftreten des Bestandteiles β. Er vergleicht Legierungen mit und ohne Fremdmetall von gleicher mikroskopischer Konstitution und bestimmt die Menge Zn, die von 1 % des fremden Metalles ersetzt werden. Diese Zahl ergab sich für Al = 6, Si = 10, Sn = 2, Mn = 0,5, Pb = 1, Fe = 0,9, Cd = 1. Ferner wurde gefunden, dafs Legierungen mit gleichem Gefüge auch sehr ähnliche mechanische Eigenschaften besitzen; doch sind dieselben stets etwas weniger wertvoll als bei den reinen Cu-Zn-Legierungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1047—49. [7/5.*].) SACKUR.

R. Sahmen, *Über Kupfer-Kadmium-Legierungen.* Vf. hat ein Zustandsdiagramm nach der Methode von TAMMANN ausgearbeitet. Die Cd-reichen Legierungen wurden in schwer schmelzbaren Glasröhren, die kupferreichen in Porzellanröhren unter Kohlepulver in CO_2-Atmosphäre geschmolzen. Ein Teil des Cd destilliert dabei fort. Durch Wägung des Regulus nach dem Vers. wurde die Zus. entsprechend korrigiert und in einigen Fällen auch durch Analyse kontrolliert. In einer Tabelle u. einer Zeichnung sind die Ergebnisse dargestellt. Cu u. Cd bilden nur zwei Verbb., den Formeln Cu_2Cd u. Cu_2Cd_3 entsprechend.

Aus Schmelzen mit 0—42 At.-% Cd kristallisiert zwischen 1084 u. 552° Kupfer. Bei 552° setzt sich das Cu mit der Schmelze zu Cu_2Cd um. Es wurde dabei einer der von TAMMANN (Z. f. anorg. Ch. **45**. 24; C. **1905**. I. 1634) besprochenen abnormen Fälle beobachtet: Das primär ausgeschiedene Cu umhüllt sich mit der neuen Verb.; die Rk. kann nicht zu Ende gehen, und der Rest kristallisiert eutektisch. Die Zus. der Verb. konnte daher auch nur durch annähernde Extrapolation aus den Zeiten der eutektischen Kristallisation gefunden werden.

Aus Schmelzen mit 42—45,2 At.-% Cd scheidet sich zwischen 552 u. 542° Cu_2Cd primär aus; bei 542° kristallisierte das Eutektikum aus Cu_2Cd u. Cu_2Cd_3.

Aus den Schmelzen mit 45,4—60,0 At.-% Cd kristallisieren Mischkristalle der Verb. Cu_2Cd_3 mit Cu_2Cd u. aus den Schmelzen mit 60,0—97,97 At.-% Mischkristalle von Cu_2Cd_3 mit Cd aus. Die ersteren bilden bei 542° mit Cu_2Cd bis ca. 56,9 At.-% Cd, die letzteren bei 314° mit Cd von ca. 62,6 At.-% Cd ab ein Eutektikum. Zwischen 56,9 u. 62,6 At.-% besteht vollständige isomorphe Mischbarkeit, kristallisieren die Schmelzen homogen. Das hier auftretende Maximum der Schmelzkurve (F. = 564°) ist sehr flach und hierdurch eine genaue Best. der Zus. der reinen Verb. erschwert. Cu_2Cd_3 ist die einfachere der möglichen Formeln. Aus Schmelzen mit 97,97—100 At.-% Cd kristallisiert bei 314—321,7° Cd aus; der Rest kristallisiert bei 314° eutektisch.

Die Cd-reichen Legierungen sind weich. Mit zunehmendem Cu-Gehalt werden sie härter und spröder. Die Legierungen mit dem maximalen F. zerbrechen beim Sägen; Bruch muschelig. Mit weiter zunehmendem Cu-Gehalt nimmt die Sprödigkeit ab, und der Bruch wird körnig. Die Schliff- u. Bruchflächen der Legierungen mit 100—42 At.-% Cd sind stahlgrau. Von 37 At.-% ab tritt die Farbe des Cu mehr und mehr hervor.

Eine Tafel mit Abbildungen der Schliffe der Legierungen mit 27,5, 42, 45,4, 69 At.-% Cd zeigt deren Struktur. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 301—10. 31/5. [1/4.] Göttingen. Inst. f. anorg. Ch.) MEUSSER.

A. G. C. Gwyer, *Über Aluminium-Wismut- und Aluminium-Zinn-Legierungen.* Zur Aufklärung von Widersprüchen in den Arbeiten verschiedener anderer Autoren über Aluminium-Zinn-Legierungen wurde eine Reihe von Schmelzverss. angestellt, bei welchen besonders für genügendes und regelmäfsiges Rühren gesorgt wurde. Die Gesamtmenge der beiden im Jenenser Glasrohr zusammengeschmolzenen Metalle wurde stets so gemessen, dafs die Legierung nach vollzogener Schmelzung ein konstantes Volumen hatte, um die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation untereinander vergleichen zu können. In einer Tabelle sind die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation und der eutektischen Kristallisation, sowie die Zeitdauer der letzteren zusammengestellt.

Die Schmelzkurve zeigt einen kontinuierlichen Verlauf vom F. des Al bis zum eutektischen Punkt von Al und Sn, ohne Auftreten eines Maximums für eine Verb. AlSn. Die eutektische Horizontale bei 229° ist die einzige Linie eines nonvarianten Gleichgewichts und läuft bis 0% Zinn. Es existiert daher weder eine Verb., noch eine isomorphe Mischung zwischen Al und Sn. Die Schliffe der Legierungen mit 0,4—98 At.-% Sn, mit verd. HCl geätzt, liefsen unter dem Mikroskop stets Al als primär ausgeschiedenes Strukturelement in einem Sn-reichen Eutektikum erkennen.

Ebenso wurde für die Al-Bi-Legierungen ein Schmelzdiagramm ausgearbeitet. Durch Bi wird der F. des Al höchstens um 5° erniedrigt; bei weiterem Bi-Zusatz tritt eine Entmischung ein, und es bildet sich bei 652° ein Gleichgewicht zwischen der Bi-armen Schmelze (ca. 0,5 At.-% Bi), den Al-Kristallen u. einer Al-armen Schmelze (ca. 8 At.-% Al). Die Konzentration der letzteren wurde durch Extrapolation der Zeitdauer der Kristallisation bei 652° im Diagramm gefunden. Jenseits des Entmischungsgebietes schliefst sich die Kurve der Löslichkeit des kristallisierten Al, abnehmend bis zum F. des Bi, an; bei letzterem ist die Löslichkeit des Al nur sehr beschränkt.

Die mkr. Prüfung bestätigte diese Ergebnisse. Von 2,0—90 At.-% Bi war die Schichtenbildung sehr deutlich; die Al-arme Schicht ist die schwerere. Legierungen von 0,5 u. 1,0 At.-% Bi zeigten eine Anreicherung von Bi in den unteren Teilen, Legierungen von 95 At.-% Bi eine Anreicherung von Al in den oberen Teilen des Regulus.

Der Vers., durch längeres Erhitzen auf höhere Temperatur (1200°) zu einer Verb. zu gelangen, entsprechend dem Vers. von TAMMANN (Z. f. anorg. Ch. **48**. 53; C. **1906**. I. 128) bei Al und Sb, fiel hier negativ aus. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 311 bis 319. 31/5. [1/4.] Göttingen. Inst. f. anorg. Ch.) MEUSSER.

Organische Chemie.

A. Wohl, *Über Herabsetzung der Reaktionstemperatur bei der Umsetzung organischer Chlorverbindungen.* Die im Vergleich zu den Bromiden u. Jodiden geringere Reaktionsfähigkeit organischer Chlorverbb., die sich besonders dann störend geltend macht, wenn bei der hierdurch bedingten längeren Dauer der Umsetzung ein Teil des zweiten Reaktivs oder das Prod. zers. wird, läfst sich häufig recht wesentlich steigern, wenn man dem reagierenden Gemisch ein Alkalijodid zufügt. Vorausgesetzt, dafs dieses Jodid schneller auf das organische Chlorid einwirkt als dasjenige Salz, dessen Anion an die Stelle des Chlors treten soll, werden sich dann,

z. B. bei der weiter unten beschriebenen Darst. des β-Cyanpropionacetals aus der entsprechenden Chlorverb., die folgenden Vorgänge abspielen:

$$(C_2H_5O)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Cl + KJ = (C_2H_5O)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot J + KCl,$$
$$(C_2H_5O)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot J + KCN = (C_2H_5O)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN + KJ,$$

d. h. das Jodid wird die Rolle eines Zwischenreaktionskatalysators spielen, und die Umsetzung wird sich in gleicher Weise vollziehen, als wenn sie mit dem zuvor für sich hergestellten, reaktionsfähigeren, organischen Jodderivat ausgeführt worden wäre. — Die günstige Wrkg. der Jodzusätze, die so oft bei Darst. der Alkylmagnesiumsalze beobachtet wird — im besonderen bei der Verwendung von Alkylchloriden (vgl. A. Hesse, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1146; C. **1906**. I. 1423) — liefse sich dann wie folgt formulieren:

$$2R\cdot Cl + MgJ_2 = 2R\cdot J + MgCl_2; \qquad 2R\cdot J + 2Mg = 2R\cdot MgJ;$$
$$2R\cdot MgJ + 2R\cdot Cl = 2R\cdot MgCl + 2R\cdot J.$$

Die ältere Vorschrift zur *Darst. des β-Cyanpropionacetals* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4157; C. **1906**. I. 445) ersetzt Vf. nunmehr durch die nachstehende: 100 g β-Chlorpropionacetal werden in 300 ccm A. mit einer Lsg. von 80 g KCN u. 10 g ($^1/_{10}$ Mol.) KJ in 150 ccm W. 20 Stdn. auf ca. 85° erwärmt; dann wird der A. abdestilliert u. das ausgeätherte Cyanid im Vakuum fraktioniert; Ausbeute 60% der Theorie, ohne KJ nur etwa 20%, mit $^1/_2$ Mol. KJ 62,6, mit 1 Mol. KJ 62,3%. — Die letzteren Verss. zeigen, dafs eine Steigerung der KJ-Menge über ungefähr $^1/_{10}$—$^1/_5$ Mol. nicht notwendig ist; dies steht mit der oben gegebenen Formulierung im Einklang, bei welcher das KJ im Verlauf der Umsetzung regeneriert wird. — Zahlreiche vergleichende Verss. über die *Einw. von alkoh. NH_3 auf Chloraceton* teilt Vf. in Form einer Tabelle mit; aus dieser sei hervorgehoben, dafs nahezu die theoretische Menge an Basen erzielt wurde durch 10-stdg. Erhitzen von 3 ccm Chlorverb. mit 60 ccm gesättigtem alkoh. NH_3 auf 110° unter Zusatz von 1 Mol. KJ. — Als *p-Nitrochlorbenzol mit alkoh. NH_3* 10 Stdn. im Rohr auf 100° erwärmt wurde, betrug die Ausbeute an Nitroanilin 2,5%, mit NaJ dagegen 66,25%; fügte man aufserdem 3% „*Naturkupfer C*“ hinzu, so war das Ergebnis wesentlich ungünstiger: 1,25, bezw. 41,25%. (In anderen Fällen dürfte sich dagegen die von Ullmann so oft mit Erfolg verwertete katalytische Wrkg. des Kupfers durch Zufügen von Jodsalzen vielleicht noch steigern lassen.) — Bei der *Umsetzung des p-Nitrochlorbenzols mit Natriummethylat* war die Ausbeute (65%) durch NaJ-Zugabe nicht mehr zu steigern, da in diesem Fall das Alkoholat rascher einwirkt als das Jodid. — *o-Nitrochlorbenzol* gab *mit alkoh. NH_3* ohne Zusatz 5%, mit 1 Mol. KJ 39% Umsetzung; mit *$NaOCH_3$* war auch hier die Ausbeute bei Ggw. oder Abwesenheit von KJ die gleiche (70%). — *Umsetzung von Phenolkalium mit Chloräthyl* bei 6-stdg. Erhitzen in A. auf 100°: Ohne Zusatz 76%, mit 1 Mol. NaJ 90%. — Die reaktionserleichternde Wrkg. des KJ trat ferner bei der *Umsetzung von β-Chlorpropionacetal mit Natriumcyanessigester*, von *Benzotrichlorid mit Natriumamylat* u. von *asymm. Dichloraceton mit Na-Acetat* deutlich hervor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1951—54. 16/6. [17/5.] Danzig. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) Stelzner.

Béla Szilárd, *Über die durch Licht bewirkte Zersetzung des in Chloroform gelösten Jodoforms.* Die Oxydation des *Jodoforms* in einer Lsg. von Chlf. bei Ggw. von Licht ist schon von mehreren Forschern studiert worden. Vf. untersucht diese Rk. systematisch und findet, dafs die Zers. auch nach 100 Tagen nicht vollständig ist. Fängt man dagegen das ausgeschiedene Jod durch den Zusatz von Hg fort, so verläuft sie bis zum Verschwinden des gesamten Jodoforms. Eine einmal beleuchtet gewesene Lsg. zers. sich auch im Dunkeln. Desgleichen genügt es, eine

im Dunkeln hergestellte Lsg. mit einer solchen zu versetzen, bei der die Oxydation durch Licht eingeleitet worden ist, um die Oxydation der gesamten Lsg. zu vollenden. Es entsteht also bei der Rk. im Lichte ein autokatalytisch wirkender Stoff. Die Geschwindigkeitsverss. wurden in einem dunklen, nur durch ein kleines elektrisches Lämpchen erhellten Zimmer ausgeführt, das ausgeschiedene Jod durch Thiosulfat titriert. Die Zahlen sind schlecht reduzierbar, da trotz der gröfsten Vorsichtsmafsregeln die Rk. nicht einfach verläuft. Bedeutet q die zur Zeit t ausgeschiedene Jodmenge, Q den Anfangsgehalt der Lsg. an Jod (in CHJ_3), so ergab sich das Zeitgesetz: $q = \frac{1-e^{-bt}}{Q-a}$.

Diese Gleichung gilt im Licht wie im Dunkeln, nur sind die gleichen t-Werten entsprechenden q-Werte im Licht gröfser. Subtrahiert man die im Dunkeln ausgeschieden Jodmengenen von den im Licht ausgeschiedenen, so eliminiert man den Einflufs der Autokatalyse und erhält die Wrkg. des Lichtes allein. Die Unters. wird fortgesetzt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **4**. 127—35. Mai. [11/4.]; C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1212—14. [28/5.*] Budapest. Privatlab.) SACKUR.

G. Carrara und **G. Ferrari**, *Über die Molekulargröfse einiger organischer Verbindungen in flüssigem Zustand.* Im Zusammenhang mit der Best. der dissociierenden Kraft einiger organischer Fll. werden die Associationsfaktoren nach der Methode von RAMSAY und SHIELDS gemessen. Die D.D. werden dilatometrisch bestimmt. Für *Methylalkohol* wird in Übereinstimmung mit RAMSAY zwischen 16 und 78° ein Associationsfaktor (x) von 3,3, zwischen 78 und 132° 2,9 gefunden. Ferner werden untersucht *n-Butylalkohol* (x = 2,98 bei 22—30°, 1,99 bei 40—50°, 1,61 bei 50 bis 60°), *sekundärer Butylalkohol* (x = 2,19 bei 24—34°, 1,31 bei 41—52°, 0,92 bei 70 bis 80°), *tertiärer Butylalkohol* (x = 1,93 bei 26—36°, 1,27 bei 40—45°, 0,98 bei 63 bis 70°), *Caprylalkohol* (x = 2,08 bei 25—35°, 1,04 bei 40—45°, 0,89 bei 54—62°, 0,82 bei 80—86°), *Heptylalkohol* (x = 1,59 bei 22—32°, 1,39 bei 32—68°, 0,95 bei 80—85°), *n-Oktylalkohol* (x = 1,05 bei 21—35°, 0,85 bei 56—62°, 0,72 bei 72—76°), *Acetaldehyd* (x = 1,46 bei 7—11°, 0,88 bei 18—21°), *Paraldehyd* (x = 0,91 bei 20 bis 30°, 0,85 bei 59—68°), *Nitromethan* (x = 0,94 bei 20—31°, 0,85 bei 40—47°, 0,81 bei 54—59°), *Thiophen* (x = 1,14 bei 21—35°, 1 bei 46—54°, 0,91 bei 61—67°, 0,81 bei 74—85°), *Äthylsulfid* (x = 1,03 bei 16—30°, 0,90 bei 52—62°, 0,82 bei 79 bis 84°). Die Komplexität nimmt also beim Aufsteigen in der Alkoholreihe ab, unter den isomeren Butylalkoholen ist der n. der am stärksten associierte. Die Association ist ohne Einflufs auf die dissociierende Kraft. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 419—28. 14/6. 1906. [30/10. 1905.].) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Windaus, *Über Cholesterin. IV. Mitteilung.* (Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 518; C. **1906**. I. 908.) Das *Cholesterin*, ein einfach ungesättigter, sekund. Alkohol der Formel $C_{27}H_{44}O$ (oder $C_{27}H_{46}O$) läfst sich in das *Cholestanonol*, einen gesättigten Ketoalkohol $C_{27}H_{44}O_2$, und weiterhin in *Cholestandion*, ein Diketon $C_{27}H_{42}O_2$, überführen (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3752; C. **1903**. II. 1417). Die beiden CO-Gruppen des letzteren stehen in zwei verschiedenen hydrierten Ringen (WINDAUS, STEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3699; C. **1904**. II. 1698), u. zwar in 1,4-, 1,5-, 1,6- oder 1,7-Stellung zueinander (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4753; C. **1905**. I. 345). — Überträgt man diese Ergebnisse auf das Cholesterin, wobei man annimmt, dafs Cholestanonol aus Cholesterin durch Umwandlung einer Gruppe $\cdot CH : C<$ in $\cdot CO \cdot CH :$ hervorgeht, so müfsten im Cholesterin die sekund. OH-Gruppe und die Doppelbindung, welche der Alkohol- und Ketogruppe des

Cholestanonols entsprechen, sich ebenfalls in zwei verschiedenen hydrierten Ringsystemen befinden, wobei, entgegen der Auffassung von DIELS u. ABDERHALDEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 884; C. **1906**. I. 1228), die $\alpha.\beta$-Stellung der Doppelbindung zum Hydroxyl ausgeschlossen wäre. — Um diese für die Erkenntnis der Cholesterinkonstitution wichtige Frage weiter aufzuklären, haben Vff. das dem Cholesterin entsprechende Keton, das *Cholestenon*, $C_{27}H_{42}O$ (oder $C_{27}H_{44}O$), oxydiert, und zwar — damit Umlagerungen möglichst vermieden blieben — mit $KMnO_4$ in neutraler Lsg. Hierbei wurde, neben sehr kleinen Mengen einer Monocarbonsäure $C_{27}H_{44}O_4$, eine gesättigte Ketonmonocarbonsäure $C_{26}H_{42}O_3$ gewonnen, die durch weitere Oxydation in eine Tricarbonsäure $C_{26}H_{42}O_6$ überging. Diese Ergebnisse schliefsen nach Ansicht der Vff. die Möglichkeit, dafs Cholestenon ein α,β-ungesättigtes Keton ist, ziemlich sicher aus, da sie sich am einfachsten wie folgt deuten lassen: Im Cholestenon ist eine endständige $CH_2 : CH$-Gruppe vorhanden, die bei der Oxydation unter CO_2-Abspaltung in Carboxyl übergeht; als Zwischenprodukt würde hierbei die S. $C_{27}H_{44}O_4$ fungieren, welche den Komplex $\cdot CH(OH) \cdot COOH$ enthält, und deren B. auch aus dem Grunde von Interesse ist, weil sie eine einfache *Beziehung zwischen Cholesterin und Cholsäure* vermuten läfst. Die Entstehung der Tricarbonsäure $C_{26}H_{42}O_6$ aus der Monocarbonsäure $C_{26}H_{42}O_3$ entspräche dann dem Vorgang:

$$HOOC \cdot C_{25}H_{39} < \begin{matrix} CO \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \longrightarrow HOOC \cdot C_{25}H_{39} < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}.$$

Falls diese Interpretationen zutreffen, müfste die Doppelbindung des Cholestenons in einer offenen Kette stehen, während die CO-Gruppe des Cholestanonols cyklisch gebunden ist; bei der Entstehung einer von diesen beiden Substanzen scheint demnach eine Umlagerung oder eine Bindungsverschiebung einzutreten.

Behufs Oxydation wurden 20 g *Cholestenon* in 200 ccm Bzl. mit 1 l 4%ig. $KMnO_4$-Lsg. 6 Stdn. geschüttelt, die entstandenen SS. in die K-Salze verwandelt u. aus diesen mittels *n*-HCl fraktioniert wieder gefällt. — *Säure* $C_{27}H_{44}O_4$. Dünne Nadeln aus verd. A.; F. 217—218°. — *Säure* $C_{26}H_{42}O_3$. Meist vierseitige Blättchen aus verd. A. oder Aceton; F. 155°; zll., aufser in W. u. PAe.; Ausbeute ca. 20%. — *Oxim*, $C_{26}H_{43}O_3N$. Dünne Prismen aus A.; F. 191° unter Aufschäumen; bildet (im Gegensatz zur Ketonsäure selbst) leicht kristallisierende Alkalisalze. — Bei der Einw. von Brom auf ihre Eg.-Lsg. ging die S. $C_{26}H_{42}O_3$ in eine *Säure* $C_{26}H_{41}O_3Br$ über; Nadeln aus Bzl.-PAe., bezw. verd. A.; F. 154—156°; während das Monobromderivat der Cholestanondisäure (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4753; C. **1905**. I. 345) in essigsaurer Lsg. unter B. einer Laktonsäure leicht HBr abspaltet, ist die neue, um CO_2 ärmere S. unter denselben Bedingungen beständig und tauscht beim Kochen mit KOH das Halogen glatt gegen Hydroxyl aus. — Die Oxydation der S. $C_{26}H_{42}O_3$ zur *Tricarbonsäure* $C_{26}H_{42}O_6$ gelang durch 24-stdg. Einw. alkal. Bromlsg.; mkr., sternförmig gruppierte Nädelchen, die bei 129—131° zu einer zähfl. M. zusammenfliefsen und sich bei etwas höherer Temperatur unter Aufschäumen zers.; sehr hygroskopisch. Ausbeute gegen 70%. — Von den beschriebenen SS., die sich durch den Mindergehalt eines Mol. CO_2 von den entsprechenden Derivaten des Cholestanonols unterscheiden, dürfte besonders die relativ leicht zugängliche Tricarbonsäure sich zum weiteren Abbau des Cholesterins eignen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2008—14. 16/6. [22/5.] Freiburg i. B. Medizin. Abteil. des Univ.-Lab.)

STELZNER.

Maurice François, *Verbindungen von Quecksilberjodid mit freiem Monomethylamin.* Leitet man über reines, trocknes HgJ_2, welches sich in einer auf beiden Seiten bajonettartig ausgezogenen, horizontalen Röhre befindet, einen raschen Strom trocknen, reinen Methylamins, so verwandelt sich ersteres in eine trübe Fl. Giefst

man letztere, nachdem sie mit Methylamin völlig gesättigt ist, ab, läfst sie in einem verschlossenen Gefäfs absitzen und sättigt die dekantierte, klare Fl. von neuem mit Methylamin, so erhält man die fl. Verb. $HgJ_2 \cdot 5CH_3NH_2$, die beim Stehen in schlecht verschlossener Flasche farblose Kristalle von der Zus. $HgJ_2 \cdot 2CH_3NH_2$ abscheidet, welche ihrerseits unter gewissen Bedingungen noch ein weiteres Mol. CH_3NH_2 verlieren. — Um die *Verb.* $HgJ_2 \cdot 5CH_3NH_2$ in völlig reiner Form zu erhalten, behandelt man sehr reine Kristalle der Verb. $HgJ_2 \cdot 2CH_3NH_2$ bis zur Sättigung mit Methylamin; farblose Fl., erstarrt bei — 46° zu Kristallen, geht an der Luft in die feste Verb. $HgJ_2 \cdot 2CH_3NH_2$ über, Dissociationsspannung bei 0° = 280 mm Hg, bei 25° = Atmosphärendruck.

Zur Darst. der *Verb.* $HgJ_2 \cdot 2CH_3NH_2$ bringt man die fl. Verb. $HgJ_2 \cdot 5CH_3NH_2$ in ein Glas mit eingeschliffenem Glasstöpsel, klemmt zwischen Stöpsel u. Flaschenhals einen Papierstreifen, wartet, bis reichliche Kristallbildung eingetreten ist, und giefst, bevor die Fl. vollständig erstarrt ist, diese ab; farblose, bis zu 10 cm lange Prismen von ammoniakalischem Geruch und ziemlich geringer Dissociationsspannung. Die gleiche Verb. bildet sich beim Eingiefsen einer mit HgJ_2 gesättigten KJ-Lsg. in eine Lsg. von überschüssigem Methylamin. — Leitet man über die Verb. $HgJ_2 \cdot 2CH_3NH_2$ bei gewöhnlicher Temperatur einen Luftstrom, so verliert dieselbe 1 Mol. Methylamin. Die gleiche *Verb.* $HgJ_2 \cdot CH_3NH_2$ entsteht, wenn man in ein Gefäfs, dessen Boden mit einer dicken Schicht von HgJ_2 bedeckt ist, ein Schälchen mit der pulverisierten Verb. $HgJ_2 \cdot 2CH_3NH_2$ luftdicht einschliefst, bis das Gewicht der letzteren konstant geworden ist. Gelblich weifses Pulver, welches an der Luft nur sehr langsam in rotes HgJ_2 übergeht. Beim Eingiefsen einer Lsg. von Methylamin in eine überschüssige, mit HgJ_2 gesättigte KJ-Lsg. bildet sich die Verb. $HgJ_2 \cdot CH_3NH_2$ in kristallinischer Form. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1199—1202. [28/5.*].)

DÜSTERBEHN.

Marcel Descudé, *Über die Reihenfolge der Wasserstoffsubstitution durch das Chlor im Methylal.* Läfst man 1 kg Polyoxymethylen in Ggw. von ein wenig Zinkchlorid mit 1 kg PCl_3 (in 5 Portionen) reagieren und destilliert unter möglichst vermindertem Druck bei langsamem Erhitzen im Ölbad auf ca. 130—140°, so gewinnt man 900 g *Methylenoxydichlorid*, $ClH_2C \cdot O \cdot CH_2Cl$, und 87 g eines bei 166° sd. Prod., dessen Analyse, Formaldehydbest. und Mol.-Gew. auf *Dichlormethylal*, $ClH_2C \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$, stimmt. D^{11}. 1,352. L. in verschiedenen organischen Mitteln. Es hat, nur in stärkerem Mafse, die Eigenschaften des Bichlormethyloxyds, $O(CH_2Cl)_2$. Mit W. zers. es sich unter B. von Ameisensäure und HCl, reizt darum die Schleimhäute, ebenso mit A., wobei neben H_2O und HCl Monochlormethyloxyd entsteht. Dasselbe *Dichlormethylal* entsteht bei der Einw. von Oxymethylen, $(CH_2O)_n$, auf *Dichlormethyloxyd*, $O(CH_2Cl)_2$. Daneben bleibt aber ein ziemlicher Rückstand, aus dem eine Fl. vom Kp_{15}. 100—102° isoliert werden konnte, deren Cl-Gehalt auf eine *Verb.* $O(CH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl)_2$ stimmte. Das *primäre Monochlormethylal*, $CH_3O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$, hofft Vf. erhalten zu können, wenn er äquimolekulare Mengen Oxymethylen und Monochlormethyloxyd mit 1 g Zinkchlorid bei Wasserbadtemperatur im geschlossenen Rohr erhitzt.

Aus den KpKp. schon früher bekannter und der von ihm dargestellten Verbb. schliefst Vf., dafs der Eintritt der Gruppe CH_2O den Kp. um ungefähr 60° hebt.

Auf Grund seiner Unters. ist Vf. der Ansicht, dafs die von DE SONAY (Bull. Acad. roy. Belgique **1893**. 647) hergestellten Cl-Derivate des Methylals nicht die dort angegebenen Verbb. sind. (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 198—205. [7/4.*] Lab. de chimie organ. de la Faculté des sciences de Marseille.) LEIMBACH.

Louis Henry, *Über die Methylenverbindungen. Verschiedene Beobachtungen zu der Bemerkung von Marcel Descudé.* (S. voranst. Ref.) Vf. weist an einer Anzahl

Verbb. nach, dafs sich durch den Eintritt der Gruppe CH_2—O der Kp. um ca. 65° erhebt, und sieht darin eine Bestätigung für die Auffassung des bei 166° sd. *Dichlormethylals* als einer symm. Verb. Auffallend in der Arbeit DE SONAYS (l. c.) ist auch, dafs das Cl bei der Chlorierung des Methylals, $H_2C(OCH_3)_2$, in die CH_3- statt in die CH_2-Gruppe, also entgegen der vielfach beobachteten Regel in die H-ärmere Gruppe eintreten soll. Eine neue Bestätigung der Regel fand Vf. in der Chlorierung des *Isobutyrylchlorids*, $(CH_3)_2CH \cdot COCl$, die unter leichtem Erhitzen zum Eintritt des Cl in die CH-Gruppe führte, so dafs beim Eingiefsen des Rohprod. in A. *Chlorisobuttersäureäther*, $(CH_3)_2 \cdot CCl \cdot COOC_2H_5$, Kp. 148—149°, entstand, aus dem mit CH_3—Mg—Br *Pentamethyläthanol*, $(CH_3)_3 \cdot C \cdot C(OH)(CH_3)_2$, gebildet wurde. Ebenso lieferte auch das *Propionylchlorid* nacheinander die Mono- und Bichlorderivate —CHCl— und —CCl_2—. In Übereinstimmung mit der Regel und auch in Übereinstimmung mit Siedepunktsgesetzmäfsigkeiten, wonach sich z. B. der Kp. beim Ersatz des O am C durch Cl_2 um 32—38°, beim Ersatz von H_2 durch Cl_2 um ca. 80° hebt, kommt Vf. zu dem Schlufs, dafs die *Monochlorverb.*, Kp. 95°, die nach DE SONAY bei der Chlorierung des bei 42° sd. $CH_2(OCH_3)_2$ entsteht, die Konstitution $ClCH(OCH_3)_2$ hat, die *Dichlorverb.*, Kp. 127°, aber die Konstitution $Cl_2C(OCH_3)_2$.

Vf. stellt dann eine Beziehung zwischen den Methylen- u. einigen Metallverbb. auf. Wie das polymerisierte Methylenoxyd im Aussehen dem Mg- oder Zn-Oxyd gleicht, so lassen sich auch für die Cl-Verbb. Analoga bei den Metallen finden. Die bei 166° sd. Dichlorverb. $Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$ entspricht in der Konstitution dem Pb_3O_2Cl, $ClPb \cdot O \cdot Pb \cdot O \cdot PbCl$, das Tetramethylenderivat, $Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$, Kp_{15}. 100—102°, dem $Pb_4O_3Cl_2$, $ClPb \cdot O \cdot Pb \cdot O \cdot Pb \cdot O \cdot PbCl$.

Der Reihe der Chloride CH_2Cl_2, $(CH_2)_2OCl_2$, $(CH_2)_3O_2Cl_2$ entspricht auch eine Reihe der Acetate mit konstantem Siedepunktsintervall von 37—38°: $H_2C(O \cdot COCH_3)_2$, Kp. 170°, $O(H_2C \cdot OCO \cdot CH_3)_2$, Kp. 208°, $CH_2(OCH_2 \cdot O \cdot COCH_3)_2$, Kp. 245°.

Die Einführung der Acetaldehydgruppe in das Äthylidenchlorid erhöht den Kp. um 57°: CH_3CHCl_2, Kp. 60°, $O[CHCl(CH_3)]_2$, Kp. 117°, also um nahezu dieselbe Gröfse, um die die Einführung der Formaldehydgruppe den Kp. des Dichlormethylens erhöht. Bei der Chlorierung des Äthyläthers entsteht zuerst der *sekundäre Monochloräther*, $CH_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Kp. 97—98°, u. dann der *primär-sekundäre Dichloräther*, $ClCH_2 \cdot CHCl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Kp. 145—146°; das Chlor wirkt also nur auf eine der beiden $CH_3 \cdot CH_2$-Gruppen und nicht ausschliefslich auf ein und dasselbe C-Atom. Man wird an die Rk. des Cl mit dem Monochlormethyloxyd, $CH_3 \cdot O \cdot CH_2Cl$, erinnert, aus dem das bei 105° sd. *symm. Dichlormethyloxyd*, $ClCH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$, entsteht. (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 206—26. [7/4.*].) LEIMBACH.

F. Russ, *Zerlegung von Formaldehyd durch stille elektrische Entladung.* Die von LÖB erwähnte (Z. f. Elektroch. **12**. 291; C. **1906**. I. 1556) Umkehrbarkeit der Rk.: $CO + H_2 \rightleftharpoons CH_2O$ in Ggw. von W. durch stille elektrische Entladung wird bei trocknem Aldehyd auf einfache Weise nachgewiesen. Es wurde *Trioxymethylen* vergast und in einem Elektrisator durch ein Ölbad auf 150° erhitzt. Ohne die elektrische Entladung trat keine Spur von Zersetzung ein, beim Durchgang der Entladung wurden in einem quantitativ untersuchten Falle 36,9% Aldehyd in CO und H_2 zerlegt. (Z. f. Elektroch. **12**. 412—13. 15/6. [20/5.] Technolog. Gewerbemuseum.) SACKUR.

Th. v. Fellenberg, *Zur Kenntnis der Einwirkung von Magnesiumbenzylchlorid auf Mesityloxyd und Phoron.* Die Rk. verläuft in ganz ähnlicher Weise wie die früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3578; C. **1904**. II. 1376) beschriebene Umsetzung mit Magnesiummethyljodid: Es entstehen tertiäre Alkohole, die unter Abspaltung von W. leicht in ungesättigte KW-stoffe übergehen. — *2-Methyl-4-benzylpenten-(2)-*

ol-(4), $(CH_3)_2C \cdot CH : CH \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)(CH_3) \cdot OH$, aus Mesityloxyd u. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$; angenehm riechendes, etwas dickfl. Öl, das bei —17° nicht erstarrt; ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Geht beim Dest., bezw. Erhitzen auf 140° unter Verlust von H_2O in *2,4-Dimethyl-5-phenylpentadiën-(2,4)*, $(CH_3)_2C : CH \cdot C(: CH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$, über; leicht bewegliche Fl.; Kp_{730}. 234—236°; riecht ähnlich wie Dimethylpentadien. — *2,6-Dimethyl-4-benzylheptadiën-(2,5)-ol-(4)*, $(CH_3)_2C : CH \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)(OH) \cdot C(CH_3)_2$, aus Phoron und Magnesiumbenzylchlorid; dickfl., angenehm aromatisch riechendes, bei —17° nicht fest werdendes Öl, das mit Wasserdampf nur schwer flüchtig ist. — Bereits bei 60° beginnt das Carbinol, H_2O abzuspalten, bei 140° vollendet sich die Rk. unter lebhaftem Spratzen u. starker Wärmeentw., so dafs sich die Temperatur spontan auf 175° steigert. Das entstehende *2,6-Dimethyl-4-benzylidenheptadiën-(2,5)*, $(CH_3)_2C : CH \cdot C(: CH \cdot C_6H_5) \cdot CH : C(CH_3)_2$, ist eine leicht bewegliche Fl. vom Kp_{724}. 277—278°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2064—66. 16/6. [28/5.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

Emil Petersen, *Über die Reaktionsfähigkeit einiger Säuren in alkoholischer Lösung.* Die in viel A. gel. SS. werden in ein 15 ccm fassendes Kölbchen mit engem Hals eingefüllt und abgeschmolzen, sie werden bestimmte Zeit auf 100° gehalten, nach schnellem Abkühlen werden 10 ccm mit $^1/_{40}$—$^1/_{80}$-n. Barytwasser titriert. Der Druck, unter dem das W. siedet, wird durch eine einfache Vorrichtung konstant gehalten. Die Umsetzung von HCl mit viel Methylalkohol ist nicht streng monomolekular. Die Ordnung der Rk. liegt zwischen 1 und 2. Zusatz von W. drückt die Reaktionsgeschwindigkeit stark herab. Die Umsetzung von HCl in A. ist streng monomolekular, u. die Konstanten sind im Gegensatz zu der Rk. mit Methylalkohol von der Konzentration der HCl unabhängig. Auch hier setzt W.-Zusatz die Geschwindigkeit stark herab. Vf. leitet die Gleichung für eine Rk. erster Ordnung mit abnehmender Katalysatormenge ab. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der ersten 6 Fettsäuren in 0,1-n. Lsgg. mit einem grofsen Überschufs von A. unter Zusatz von wenig HCl werden gemessen. Ameisensäure reagiert beträchtlich stärker als die anderen SS. Die Reihenfolge der SS. ist mit Ausnahme der Valeriansäure in Methyl- u. Äthylalkohol die gleiche. Die Rkk. sind stets von der ersten Ordnung. Auf Abwesenheit von HCl umgerechnete

		Methylalkohol:	Äthylalkohol:
Konstanten in:	Essigsäure	54	7,8
	Propionsäure	44	5,5
	Buttersäure	24	3,6
	i-Buttersäure	20	2,2
	Valeriansäure	9	3,5

Die Reaktionsfähigkeit derselben SS. bei der Salzbildung in alkoh. Lsg. bestimmt Vf. nach der von OSTWALD angewendeten volumchemischen Methode, indem er die Verteilung des Na zwischen der betreffenden S. und Dichloressigsäure mifst. Er arbeitet bei 20° mit einem 46 ccm fassenden Pyknometer mit eingeschliffenem Thermometer. Sämtliche Präparate werden analysiert und rein befunden. Die Reaktionsfähigkeit aller fünf SS. bei der B. von Na-Salz in alkoh. Lsg. ist dieselbe, im Gegensatz zu der bei der B. der Äthylester gefundenen Unterschiede. Mischt man 1 Grammmolekül fettsaures Salz mit 1 Grammmol. Dichloracetat in ca. $^1/_5$-n. Lsg., so werden stets 95,4% des fettsauren Salzes zersetzt. In A., sowie in Wasser sind also die KK. der niederen Fettsäuren gleich. Dafs man bei der Esterbildung Verschiedenheiten gefunden hat, kann nicht an der anderen Temperatur liegen. (Kgl. Danske. Vidensk. Selsk. Forh. **1906**. Nr. 2. 41—66. Juni.) W. A. ROTH-Greifswald.

Alfred Benrath, *Über die Bildung saurer Salze in alkalischer Lösung.* Gibt man *Weinsäure* und die zur B. von saurem Tartrat ausreichenden Mengen von *Natriumalkoholat* (oder auch NaOH), beide in alkoh. Lsg., zusammen, so erhält man eine klare Lsg., die allmählich gallertartig wird und schliefslich, besonders rasch in der Hitze zu einem weifsen, kristallinischen Brei von saurem Tartrat erstarrt. Kocht man dieses lange Zeit mit A., so verändert es sich nicht. — Läfst man die zur B. des neutralen Salzes ausreichenden Mengen der Komponenten aufeinander wirken, so erhält man, selbst bei Steigerung des Alkalis auf das Vierfache, ein Gemisch von saurem und neutralem Salz. Erst allmählich geht das saure Salz in der alkal. Fl. in das neutrale über. Auf die B. des sauren oder neutralen Salzes scheint die Verdünnung bei niedriger Temperatur von grofsem, bei Siedetemperatur von geringem Einflufs zu sein. — Ähnlich wie Weinsäure liefern noch andere mehrbasische Säuren, wie *Schwefelsäure* und *Phosphorsäure*, zuerst saure, dann neutrale Salze; bei der Schwefelsäure geht die Umwandlung sehr schnell von statten, weil die Säure reaktionsfähiger ist als Weinsäure, u. das primäre Natriumsulfat sich unter A. leicht in sekundäres *Natriumsulfat* umwandelt. — Bei all diesen Fällen handelt es sich um stufenweise Rkk., bei denen sich zuerst ein weniger stabiles Prod. bildet, das sich allmählich in eine stabile Form umwandelt. (J. f. pr. Chem. [2] **73.** 390 bis 392. 14/4. Königsberg. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

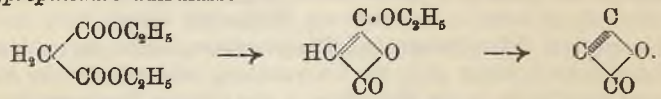
H. C. Sherman u. **R. H. Williams**, *Einflufs der Verdünnung und der Gegenwart anderer Zucker auf die Osazonprobe für Glucose und Lävulose.* Verss. der Vff. führten zu den folgenden Resultaten: Wird ein konstantes Volumen reiner Glucoselsgg. mit bestimmten Mengen Phenylhydrazinhydrochlorid u. Natriumacetat versetzt, so variiert die für die Fällung des Osazons nötige Zeit mit der Menge der vorhandenen Glucose und ist für eine gegebene Verd. nahezu konstant. Reine Lävuloselsgg. zeigen ähnliche Variationen mit der Konz., doch wird das Osazon immer in ca. einem Drittel der Zeit gefällt, die für die gleiche Menge Glucose erforderlich ist. Aus Invertzuckerlsgg. wird das Osazon fast ebenso schnell gefällt, wie aus Lävuloselsgg. derselben Konz. In Lsgg., die nur ca. 0,1 % Glucose enthalten, wird die für die Fällung des Osazons nötige Zeit durch die Ggw. von 1 % oder mehr Rohrzucker bedeutend abgekürzt, aber nur wenig durch die Ggw. von 5 % Raffinose. Rohrzucker beschleunigt auch in verd. Lävuloselsgg. die Osazonfällung, da diese aber bedeutend schneller reagieren, als die entsprechenden Glucoselsgg., ist der Einflufs des Rohrzuckers nur wenig merkbar. Maltose und Laktose verzögern die Fällung des Osazons, und zwar Laktose in stärkerem Grade, als Maltose. Der Einflufs ist bei Glucose gröfser, als bei Lävulose.

Vff. beabsichtigen, den Einflufs von Maltose, Laktose und Rohrzucker auf die Ausbeute und die physikalischen Eigenschaften des Glucosazons noch weiter zu untersuchen und die Unters. auf andere Substanzen und auf die entsprechende Rk. mit Derivaten des Phenylhydrazins auszudehnen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28.** 629—32. Mai. [6/2.] HAVEMEYER Labb. of Columbia Univ.) ALEXANDER.

A. Fernbach und **J. Wolff**, *Über die fast totale Transformation der Dextrine, die bei der Verzuckerung der Stärke entstehen, in Maltose.* Auch ohne Änderung der Rk. (vgl. MAQUENNE u. ROUX, C. r. d. l'Acad. des sciences **142.** 124; C. **1906.** I. 550) kann die Umwandlung der Stärke in Maltose günstiger gestaltet werden, wenn man nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern bei 50° arbeitet. Die B. dieses Körpers hört keineswegs auf, wenn der Ausfall der Jodrk. das Verschwinden der Stärke anzeigt. Beschleunigt wird die Umwandlung in Maltose durch allmähligen Zusatz von S., indem man sich der neutralen Rk. gegen Methylorange nähert. Vorteilhaft ist der Zusatz von S. in dem Momente, da alle Stärke verschwunden ist. — Wenn

es ein Dextrin gibt, das nicht in Maltose umwandelbar ist, so kann dies nur einen geringsten Teil der ursprünglichen Stärke bilden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1216—18. [28/6.*].) RONA.

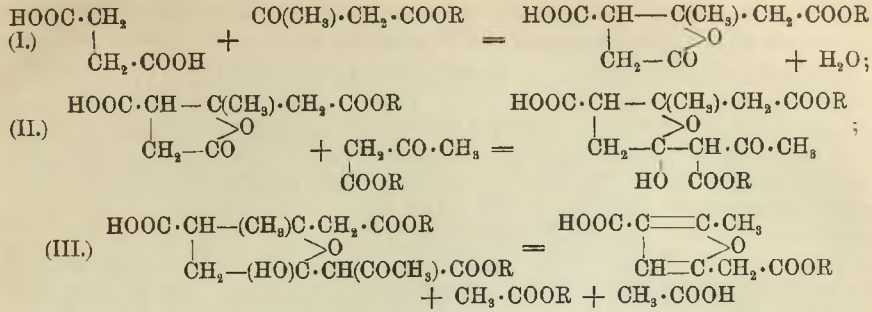
Arthur Michael, *Zur Konstitution des Kohlensuboxyds.* Das Kohlensuboxyd, C_3O_2, von DIELS u. WOLF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 689; C. **1906**. I. 1005) dürfte nach dem Vf. durch asymmetrische Abspaltung von A. aus Malonsäureester entstanden sein; erfahrungsgemäfs (DIETRICH, PAAL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1985) erfolgt eine derartige Zers. asymmetrisch dann, wenn die Möglichkeit zur B. von Ringderivaten vorliegt. Das „Kohlenstoffsuboxyd" wäre danach als *Lakton der β-Hydroxypropinsäure* aufzufassen:



Das chemische Verhalten steht mit dieser Konstitution in Übereinstimmung; nach früheren Arbeiten des Vfs. (J. f. pr. Chem. [2] **60**. 296 u. 337; Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 28 u. 3221; C. **99**. II. 1097; **1905**. I. 601; II. 1665) dürfte eine Verb. mit der von DIELS u. WOLF angenommenen Struktur wegen der starken Lockerung der C—C-Bindungen durch die negativen Radikale kaum existenzfähig sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1915—16. 26/5. [11/5.] Tufts College. Mass.) BLOCH.

Fritz Lippich, *Über die Isolierung reinen Harnstoffs aus menschlichem Harne.* Zur Darstellung reinen Harnstoffs wurde in einem Mafskolben von 500 ccm 20 ccm mit Tierkohle entfärbten Harnes gegeben, dann wurde mit einer Mischung aus 1 Tl. Ä. und 2 Tle. A. zur Marke aufgefüllt, nach eintägigem Absitzen des Nd. 250 ccm abgehebert, CO_2 eingeleitet, filtriert, vom klaren Filtrat 200 ccm unter Durchleiten von H und unter vermindertem Druck bei 40° abgedampft. Der farblose, über H_2SO_4 getrocknete Rückstand wurde bei 50° mit einer Mischung gleicher Teile Amyl- und Äthylalkohol wiederholt extrahiert, der Extrakt mit der Mischung auf 32 ccm ergänzt, filtriert und mit 20 ccm des klaren Filtrates bei 40° im H-Strom der A. vertrieben. Aus der amylalkoh. Lsg. (entsprechend 5 ccm Harn) konnte der Harnstoff mittels Oxalsäure quantitativ abgeschieden werden. Die Oxalatndd. sind rein weifs, ohne urinösen Geruch, in W. farblos l., bräunen sich beim Verflüchtigen am Platinblech nur in ganz geringem Grade. Die Verss. (bezüglich weiterer Einzelheiten cf. Original) zeigen, dafs eine vom Harnstoff äufserst schwer trennbare Substanz von der Natur des MOORschen *Ureïns* (Z. f. Biolog. **44**. 121; **45**. 420; C. **1903**. I. 479; II. 469) dem Harnstoff im menschlichen Harne nicht beigemischt ist. Die Hauptmenge des nach PFLÜGER-SCHÖNDORFF und nach MÖRNER-SJÖQVIST bestimmten Harnstoffs ist zweifellos Carbamid. Der Harnstoffgehalt des menschlichen Harnes ist entgegen der Behauptung von MOOR keineswegs wesentlich überschätzt worden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 160—79. 12/6. [15/5.] Prag. Mediz.-chem. Inst. der deutschen Univ.) RONA.

G. Schroeter, *Zur Frage nach der Bildung der Methronsäure.* Zu der Abhandlung von TREPHILIEW (S. 109) über den gleichen Gegenstand bemerkt Vf., dafs er die von dem russischen Chemiker geäufserte Ansicht, bei der B. der Methronsäure wirkten 2 Mol. Acetessigester auf 1 Mol. Bernsteinsäure ein, bereits in der 9. und 10. Auflage von RICHTER-ANSCHÜTZ' „Chemie der Kohlenstoffverbindungen" vertreten hat. Die weitere Annahme von TREPHILIEW, dafs auch das Essigsäureanhydrid bei der Rk. in anderer Weise denn als wasserentziehendes Mittel mitwirkt, hält Vf. für entbehrlich. Nach dem von ihm befürworteten Schema:



wäre in Phase I. eine der Parakonsäurebildung aus Na-Succinat und Aldehyden analoge Kondensation vorauszusetzen, dann müfste sich das Carbonyl der Laktongruppe mit der CH_2-Gruppe eines zweiten Mol. Acetessigester unter dem Einflufs des überschüssigen bernsteinsauren Natriums aldolartig vereinigen, und schliefslich würde eine Ester-, bezw. Säurespaltung der beiden Moll. Acetessigester eintreten, begleitet von einer Wasserabspaltung unter Herstellung des Furankerns. Das von TREPHILIEW bemerkte Auftreten von CO_2 u. *Aceton* läfst sich ungezwungen durch partielle Ketonspaltung von Acetessigester erklären.

Die von TREPHILIEW (S. 110) gemachten Angaben über die *Bildung von Succinylobernsteinsäureester aus Na-Acetessigester und γ-Bromacetessigester* kann Vf. auf Grund einiger Verss. von HENSELER bestätigen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2129 bis 2131. 16/6. [30/5.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

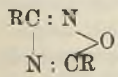
Hans Goldschmidt, *Bemerkung zu Herrn E. Wedekinds Mitteilung über die Geschwindigkeit der Autoracemisation von optisch-aktiven Ammoniumsalzen.* (cf. Z. f. Elektroch. **12**. 330; C. **1906**. I. 1736.) WEDEKIND hat nachgewiesen, dafs die Autoracemisation eines Salzes $R_1R_2R_3R_4NJ$ wie eine praktisch einseitig verlaufende Rk. der ersten Ordnung vor sich geht. Bei der Racemisierung entsteht jedoch ein Gleichgewicht mit der Konstante $k = 1$, und WEDEKIND hat daher geschlossen, dafs die gemessene Geschwindigkeit nicht die der Umwandlung des einen Antipoden in den anderen ist, sondern die einer primären Spaltung des Salzes in Amin und Jodalkyl. Es läfst sich jedoch zeigen, dafs auch die Annahme einer direkten Umwandlung zu einer monomolekularen Reaktionsgleichung führt, und dafs der von WEDEKIND angenommene Reaktionsmechanismus zwar möglich, aber noch nicht sicher bewiesen ist.

Der Vf. schliefst einige thermodynamische Betrachtungen über den Racemisierungsvorgang an. Die Wärmetönung ist = Null, mithin ist die freie Energie $A = T\frac{dA}{dT} = cT$. Die maximale Arbeit, die bei der Racemisierung geleistet werden kann, ist eine osmotische; ihr Äquivalent liegt nicht in einer Änderung des Energieinhalts der reagierenden Bestandteile, sondern lediglich in ihrer Verdünnung; sie ist daher für alle optisch-aktiven Stoffe gleich grofs. Voraussetzung ist hierbei allerdings die Existenz von Membranen, die nur für den einen optischen Antipoden durchlässig sind. Solche Membranen müfsten selbst optisch-aktiv sein. Gemische flüssiger, optischer Antipoden müssen „ideale" Gemische darstellen, in denen die Gasgesetze exakt gelten. Andernfalls würde es nämlich möglich sein, durch physikalische Mafsnahmen (Verdampfen, Ausfrieren) die prozentuale Zus. des racemischen Gemisches zu ändern. (Z. f. Elektroch. **12**. 416—18. 15/8. [25/5.] Breslau. Chem. Inst.) SACKUR.

August Klages, *Alkaloidsalze der inaktiven sek. Butylbenzolsulfosäure.* Der einfachste Vertreter der asymm. Bzl.-KW-stoffe ist das durch Reduktion des Äthovinylbenzols leicht erhältliche *sek. Butylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3509; C. **1902**. II. 1319). Da nun nach KLAGES u. SAUTTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 649; C. **1904**. I. 937) aktive aromatische KW-stoffe so wenig zur Racemisation neigen, dafs sie unverändert aus ihren Sulfosäuren regeneriert werden können, hat Vf. die Spaltung der racem. sek. Butylbenzolsulfosäure mittels ihrer Alkaloidsalze versucht; er ist jedoch bisher nicht zum Ziel gelangt, da es nicht möglich war, ein durch fraktionierte Kristallisation in die Bestandteile zerlegbares Salz zu finden. — Die Alkaloidsalze wurden durch Umsetzung des *sek.* butylbenzolsulfosauren Ba mit den Alkaloidsulfaten dargestellt, aus W. oder verd. A. systematisch umkristallisiert u. dann mit unzureichenden Mengen eines Lösungsmittels fraktioniert extrahiert; die Menge des Solvens wurde hierbei so bemessen, dafs nach sechsmaligem Auskochen noch genügend Salz für eine 7. Extraktion vorhanden war. Als dann die Kristalle aus der 1. Fraktion mit dem nach der 6. Auskochung noch vorhandenen Bodenkörper verglichen wurden, zeigten sich höchstens Differenzen von 1° im F., und das durch Zerlegen der Alkaloidsalze mit NH_3 gewonnene *sek.* butylbenzolsulfosaure Ammonium war in allen Fällen inaktiv. — Das Drehungsvermögen der Alkaloidbutylbenzolsulfonate war auffallend gering im Vergleich zu den Alkaloidsulfaten; auch benzolsulfosaures Cinchonidin, das zur Kontrolle herangezogen wurde, zeigte in Methylalkohol nur $[\alpha]_D^{16} = -11^0$. — Der an die Stelle einer Hydroxylgruppe in die Sulfate eintretende *Benzolrest* übt in diesen Salzen demnach eine spezifische Wrkg. aus, im Verhältnis, zu welcher der Einflufs des *asymm.* Butylrestes kaum in Betracht kommt.

Das *sek. Butylbenzol* wurde mit einer 6% Anhydrid enthaltenden H_2SO_4 bei 50° sulfuriert u. die entstehende *sek. Butylbenzolsulfosäure* als Ba-Salz (Blätter aus h. W.) abgeschieden. — Das bei 115° getrocknete Salz lieferte mit PCl_5 das *Chlorid der Säure*, $(C_2H_5)(CH_3)CH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot Cl$, ein schwach riechendes Öl vom Kp_{30}. 179 bis 180° u. der $D^{16,4}_4$. = 1,202. — *Anilid*, $C_{16}H_{19}O_2NS$. Derbe Kristalle aus Lg.; F. 63—64°. — *Amid.* Blättchen; F. 80—81°; sll. in A. — *Chininsalz*, $C_{30}H_{38}O_5N_2S$. Warzenförmig gruppierte Nadeln, die, bei 110° getrocknet, bei 184° schm.; ll. in Bzl., Methyl- und Äthylalkohol; l. in 333 Tln. k. W.; $[\alpha]_D^{20}$ in Methylalkohol = —10,5°. — Das entsprechende *Cinchoninsalz* ist ein schwer kristallisierbares Öl; das *Morphinsalz* ist sll. — *Cinchonidinsalz*, $C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H, C_{19}H_{22}ON_2$. Nadeln; F. des bei 110° getrockneten Prod. 205°; 1 Tl. löst sich in 21 ccm einer sd. Mischung von 20 Tln. A. + 80 Tln. W.; $[\alpha]_D^{20}$ in absol. Methylalkohol = —7,34°. — Das aus diesem Salz dargestellte *sek. butylbenzolsulfosaure Ammonium*, ll. Kristalle, war inaktiv. — Das *Brucinsalz* blieb ölig. — Das *Strychninsalz*, $C_{10}H_{14}O_3S \cdot C_{21}H_{22}O_2N_2$, Nadeln aus Bzl., F. 189—190°, war in Methylalkohol sogar völlig inaktiv, während Strychninsulfat nach WYROUBOW (C. r. d. l'Acad. des sciences **115**. 832) ein $[\alpha]_D$ = —27,4° zeigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2131—35. 16/6. [6/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) STELZNER.

G. Ponzio u. G. Busti, *Einwirkung von Natriumhypochlorit auf die Aldoxime.* (Vgl. PONZIO, Atti della R. Accad. delle Scienze die Torino **41**; C. **1906**. I. 1700.) Die Aldoxime RCH : NOH liefern mit Natriumhypochlorit *Peroxyde*, RCH : NO·ON : CHR. Daneben entstehen in fast gleicher Ausbeute die entsprechenden *Azoxime* der nebenstehenden Formel, deren B. aus den Peroxyden durch Austritt von 1 Mol. H_2O unter gleichzeitiger, molekularer Umlagerung zu erklären ist. — I. Benzaldoxim. Aus der Mischung verd. Lsgg. von Benzaldoxim



und NaOCl unter Kühlung scheidet sich eine weifse M. ab, die durch Behandlung mit Ä. geschieden wurde in: a) *Peroxyd* des *Benzaldoxims*, ($C_6H_5CH : NO \cdot ON : CHC_6H_5$), aus Chlf. durch A. weifse Blättchen, F. 105° unter Zers., unl. in Ä., und b) *Dibenzenylazoxim*, $C_{14}H_{10}ON_2$ (nebenst. Formel, R = C_6H_5), aus A. weifse Nadeln, F. 108°, l. in Ä., mit den von BECKMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1591) für beide Verbb. angegebenen Eigenschaften. — II. m-Nitrobenzaldoxim liefert mit NaOCl: a) *Di-m-nitrobenzenylazoxim*, $C_{14}H_8O_5N_4$ (nebenst. Formel, R = $C_6H_4NO_2$), aus A., Xylol oder Eg. weifse Blättchen, F. 169°. Dieser Körper entspricht in F. und Löslichkeit den Angaben von STIEGLITZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 3158) u. auch ziemlich denen von MINUNNI u. CIUSA (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 518; C. **1906**. I. 233), aber nicht denen von KRÜMMEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2231), BAMBERGER u. SCHEUTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2028; C. **1901**. II. 345), sowie von FRANZEN und ZIMMERMANN (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 253; C. **1906**. I. 1243). — b) *Peroxyd des m-Nitrobenzaldoxims*, $NO_2C_6H_4CH : NO \cdot ON : CHC_6H_4NO_2$, aus Chlf.-Lsg. durch A. gelbliche Blättchen, bei 131° unter geringer Explosion sich zers., unl. in organischen Solvenzien, aufser in Chlf. Auch ein aus dem Aldoxim in absolut äth. Lsg. durch HNO_2 (aus As_2O_3 + HNO_3) erhaltenes Prod. zeigte entgegen MINUNNI u. CIUSA (105°) sowie FRANZEN u. ZIMMERMANN (124°) den obigen F. — III. *Anisaldoxim* gibt mit NaOCl: a) *Di-p-methoxybenzenylazoxim*, $C_{16}H_{14}O_3N_2$ (nebenst. Formel, R = $C_6H_4OCH_3$), aus A. oder Eg. weifse, bald gelblich werdende Nadeln, F. 175—176°, ll. in Chlf., wl. in w. Ä., l. in A. u. Essigsäure, fast unl. in PAe. — b) *Peroxyd des Anisaldoxims*, $(CH_3OC_6H_4CH : NO—)_2$, aus Chlf.-Lsg. durch A. gelbliche Blättchen, bei 126° sich unter gelinder Explosion zers. Das gleiche Verhalten zeigte entgegen FRANZEN und ZIMMERMANN (l. c.) das mit HNO_2 gewonnene Prod. — IV. Furfuraldoxim liefert mit NaOCl und auch mit HNO_2 das *Peroxyd des Furfuraldoxims*, $(C_4H_3OCH : NO—)_2$, aus Chlf. gelbliche Blättchen, bei 130° unter gelinder Explosion sich zers., swl. in k., l. in w. Chlf., unl. in A., Ä., Bzl. u. Lg. (Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino **41**. 13/5. [Mai.] Turin. Chem. Univ.-Inst. 9 SS.; Sep. von den Vff.) ROTH-Cöthen.

Franz Sachs und **Franz Michaelis**, *Zur Kenntnis der Dialkylaminobenzaldehyde. IV.* Durch Erhitzen der aus Dimethylaminobenzaldehyd und magnesiumorganischen Verbb. erhaltenen Reaktionsprodd. auf Temperaturen oberhalb 100° haben F. u. L. SACHS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 517; C. **1905**. I. 736) sauerstoffreie Körper von der Zus. $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(R)_2$ dargestellt. Die Vff. haben diese Rk. in einigen neuen Fällen beim Dimethylamino- und Diäthylaminobenzaldehyd durchgeführt und beschreiben einige unbekannte Derivate des letzteren.

I. Verhalten des p-Dimethylaminobenzaldehyds gegen magnesiumorganische Verbindungen. Beim Eintragen der äth. Lsg. des p-Isopropyldimethylanilins (F. u. L. SACHS) in eisgekühlte, rauchende HNO_3 entsteht das *Trinitro-p-isopropyldimethylanilin*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot CH(CH_3)_2$; blauschimmernd-gelbe, schwertförmige Nadeln aus verd. A., F. 112°. — Das p-Isopentyldimethylanilin gibt mit rauchender HNO_3, sowie in konz. H_2SO_4 mit einer Lsg. von KNO_3 in konz. H_2SO_4 das *Trinitro-p-isopentyldimethylanilin*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H(NO_2)_3CH(C_2H_5)_2$; hellgelbe, regelmäfsige Sechsecke aus A., F. 65°. — Durch Zers. des aus 7,5 g Aldehyd und 4 Mol.-Geww. Magnesiumpropylbromid (25 g Propylbromid, 4,8 g Mg, 50 ccm Ä.) erhaltenen Reaktionsprod. bei 120—130° wird das *1-Isoheptyl-4-dimethylaminobenzol* (*p-Isoheptyldimethylanilin*), $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot N(C_3H_7)_2$, erhalten. Hellgelbes Öl, Kp_{24}. 164°; gibt mit konz. H_2SO_4 und einer wss. Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ eine grüngelbe Farbenrk. — Hydrochlorid. Sehr hygroskopisch. — Das *p-Dimethylaminophenyldiisobutylmethan*, $C_8H_{10}N \cdot CH(C_4H_9)_2$, entsteht aus dem Reaktionsprod. des Aldehyds (5,5 g) und des Magnesiumbutyljodids (3,5 g Mg, 20 g Isobutylbromid, 50 ccm Ä.)

bei 125°; hellgelbe Fl., Kp_{18}. 236°; gibt mit konz. H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ in W. eine rotbraune Farbenrk. — Durch Erhitzen des aus dem Aldehyd (1 Mol.-Gew.) und Magnesiumbenzylchlorid (4 Mol.-Geww.) erhaltenen Prod. auf 140° wird ein Öl gewonnen, aus dem durch fraktionierte Dest. zwischen 200 und 260° das *p-Dimethylaminophenyldibenzylmethan*, $C_8H_{10}N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$, isoliert wird. Quadratische Prismen aus verd. A., F. 82°; l. in Aceton, Chlf., Bzl., Ä., Essigester, Eg., 50%ig. Essigsäure und A.; unl. in PAe. und W.; gibt mit konz. H_2SO_4 u. $K_2Cr_2O_7$ in W. eine dunkelrote Farbenrk. — Erhitzt man das aus 1 Mol.-Gew. Aldehyd u. 4 Mol.-Geww. Magnesiumnaphtylbromid gewonnene Produkt auf 140° und behandelt die hierbei erhaltene, feste, grüne M. mit strömendem Wasserdampf, so bleibt nach dem Abblasen des überschüssigen Bromnaphtalins das *p-Dimethylaminophenyldinaphtylmethan*, $C_8H_{10}N \cdot CH \cdot (C_{10}H_7)_2$, in farblosen Flocken zurück. Nadeln aus CS_2, F. 223°, unl. in Ä., A., Bzl., PAe., Essigsäure und W.; l. in Aceton, Eg., Chlf. und CS_2.

II. Verhalten des p-Dimethylaminobenzaldehyds gegen magnesiumorganische Substanzen. Das aus 1 Mol.-Gew. Aldehyd und 4 Mol.-Geww. Magnesiummethyljodid dargestellte, dunkelgraue, dickflüssige Öl gibt nach dem Erhitzen auf 120° das *1-Isopropyl-4-diäthylaminobenzol* (*p-Isopropyldiäthylanilin*), $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. Gelbes Öl, Kp_{43}. 156°. Da durch die Verwendung von J-Verbb. schwer zu beseitigende Verunreinigungen entstehen, werden an ihrer Stelle zweckmäfsig Bromderivate benutzt. — Aus dem Reaktionsprod. von 1 Mol.-Gew. Aldehyd u. 4 Mol.-Geww. Magnesiumpropylbromid wird nach dem Erhitzen auf 130° das *1-Isoheptyl-4-diäthylaminobenzol* (*p-Isoheptyldiäthylanilin*), $C_{10}H_4N \cdot CH \cdot (C_3H_7)_2$, erhalten. Hellgelbes Öl, Kp_{22}. 165°.

III. Einige neue Derivate des p-Diäthylaminobenzaldehyds. Das aus dem Aldehyd und einer konz. wss. Lsg. von Thiosemicarbazid dargestellte *p-Diäthylaminobenzalthiosemicarbazid*, $C_{10}H_{14}N \cdot CH : N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$, kristallisiert in gelben, vierseitigen Prismen; F. 180°; unl. in W. und Ä., ll. in A., weniger leicht in Aceton, Bzl., Essigester, Eg. und sd. Alkalien. — Beim Kochen des Aldehyds und Benzylphenylhydrazin in Eg. entsteht das *p-Diäthylaminobenzalbenzylphenylhydrazin*, $C_{10}H_{14}N \cdot CH : N \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; vierseitige Prismen aus A., F. 123°. — Aus dem Aldehyd in A., Aceton u. einigen Tropfen Alkali wird das *p-Diäthylaminobenzalaceton*, $C_{10}H_{14}N \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$, gewonnen; rötlichgelbe Spiefse aus A., F. 164°; unl. in W., wl. in PAe., leichter in Aceton, Chlf., Bzl., A. u. Ä. — Das aus molekularen Mengen der Komponenten in A. und einigen Tropfen Piperidin dargestellte *p-Diäthylaminobenzalmalonitril*, $C_{10}H_{14}N \cdot CH : C(CN)_2$, kristallisiert aus absol. A. in gelbroten, rhombischen Prismen; F. 130°; wl. in PAe., unl. in W., ll. in Chlf., Bzl., Aceton, Ä., Eg., 50%ig. Essigsäure und A. — Das *p-Diäthylaminobenzalbenzylcyanid*, $C_{10}H_{14}N \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_5$, bildet sich beim Erwärmen der Komponenten in alkoh. Lsg. mit etwas Alkali; gelbe, prismatische Nadeln aus wenig A., F. 97°; ll. in A., Ä., Aceton, Eg., Bzl., wl. in PAe., unl. in W. — Das entsprechend der vorstehenden Verb. erhaltene *p-Diäthylaminobenzal-p-nitrobenzylcyanid*, $C_{10}H_{14}N \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, fällt aus Eg. in dunkelroten, bei 206° schm. Nadeln aus; wl. in A., Ä., Lg., ll. in Essigester, Aceton, Chlf. u. Bzl. — Durch $1^1/_2$-stdg. Erhitzen des Aldehyds und Rhodaninsäure im Ölbade wird die *p-Diäthylaminobenzalrhodaninsäure* (I.) erhalten; dunkelrote Nadeln aus A.; F. 182°. — Die *p-Di-*

I. $C_{10}H_{14}N \cdot CH : C < \begin{matrix} CO \cdot CS \\ S — NH \end{matrix}$ II. $C_{10}H_{14}N \cdot CH : C < \begin{matrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{matrix} > CO$

äthylaminobenzalbarbitursäure (II.), durch $^3/_4$-stdg. Erhitzen der Komponenten auf 150° dargestellt, kristallisiert aus Eg. in karmoisinroten Nadeln vom F. 129°; unl.

in PAe., wl. in W., leichter in Bzl., Chlf., A., Ä., Aceton, Eg. und 50%ig. Essigsäure. — Das *p-Diäthylaminobenzalcyanacetamid*, $C_{10}H_{14}N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$, wird durch Zusammenschmelzen der Komponenten u. Zugabe von etwas Piperidin erhalten; citronengelbe, rhombische Prismen aus wenig A., F. 134,5°; unl. in W. u. PAe., wl. in Ä., leichter in A., Methylalkohol, Aceton, Bzl., Chlf. u. Essigester. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2163—71. 16/6. [2/6.] Berlin. I. Chem. Inst.) SCHMIDT.

J. v. **Braun** und **C. Müller**, *Über Imidbromide und ihre Spaltung.* Im Gegensatz zum PCl_5 ist das reaktionsfähigere *Phosphorpentabromid* bis jetzt so gut wie gar nicht auf sein *Verhalten zu Säureamiden* untersucht worden: v. BRAUN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3210; C. **1904**. II. 1238) hat nur gelegentlich festgestellt, daſs aus *N*-Benzoylpiperidin und PBr_5 Benzonitril und 1,5-Dibrompentan erhalten werden. — Die genauere Prüfung der Rk. zeigte nunmehr, daſs bei der Einw. von PBr_5 auf *N*-alkylierte Amide sich zunächst *Imidbromide* $R \cdot C(: N \cdot R') \cdot Br$ bilden, die im allgemeinen sich ähnlich wie die Imidchloride verhalten, aber gegen Feuchtigkeit weit empfindlicher sind als diese. — *Acetanilid*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, reagiert mit PBr_5 unter heftiger HBr-Entw., doch war das Prod. nicht zu reinigen. — *Benzanilid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, liefert beim Erwärmen mit PBr_5 eine dunkelrote M., die beim Erkalten erstarrt, mit W. das Anilid regeneriert, aus Chlf. durch Ä. oder Lg. fällbar ist, nicht unzers. dest. und an der Luft auſserordentlich schnell Feuchtigkeit anzieht. — Wesentlich günstiger waren die Resultate, welche Vff. bei *N*-alkylierten aromatischen Amiden erzielten: so entstand aus *N-Methylbenzamid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$, und PBr_5 eine rote, bei Abschluſs von Feuchtigkeit gut haltbare Fl., die beim Erwärmen, am besten beim Dest. unter etwa 20 mm Druck, glatt in *Benzonitril* und *Methylbromid* zerfiel. — Ganz analog wurden aus *N-Benzylbenzamid Benzonitril* (neben *Kyaphenin*) und *Benzylbromid* gewonnen. — Von praktischer Bedeutung ist die leichte und glatte Spaltbarkeit der Imidbromide für die *Darst. der kohlenstoffreicheren Alkylendibromide*, welche bisher durch Umsetzung der betr. Chloride mit Na-Phenolat u. Spalten der Phenoxyderivate mit HBr bereitet werden muſsten (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2340; C. **1905**. II. 493). — *1,6-Dibromhexan*, $Br \cdot [CH_2]_6 \cdot Br$, erhält man mit guter Ausbeute, wenn man das bereits bekannte *N,N'-Dibenzoylhexamethylendiamin* (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2203; C. **1905**. II. 238), das nicht völlig rein zu sein braucht, mit PBr_5 vermischt und die entstehende blutrote Fl. unter 20 mm Druck dest.; hierbei gehen bis 100° $POBr_3$ und $C_6H_5 \cdot CN$ über, dann folgt bis 120° das Dibromhexan. Man gieſst das Destillat in Eiswasser, verseift durch Erhitzen der Lsg. das Benzonitril, äthert aus, wäscht mit verd. Alkali und treibt das nunmehr reine Bromid mit Wasserdampf über. Dem Dibrompentan sehr ähnlich riechende Fl.: Kp_{12}. 115—116°; beim Kochen mit Phenolnatriumlsg. entstand quantitativ *1,6-Diphenoxyhexan*, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_6 \cdot OC_6H_5$, vom F. 83°. — Genau in derselben Weise wurde das *N,N'-Dibenzoylheptamethylendiamin* in *1,7-Dibromheptan*, $C_7H_{14}Br_2$, verwandelt; angenehm riechende Fl.; Kp_{20}. 138—140°; liefert mit $NaOC_6H_5$ das bei 53° schm. *1,7-Diphenoxyheptan.* — Unter den aliphatischen Alkylendibromiden ist jetzt nur noch das Tetramethylenderivat als schwer zugänglich zu bezeichnen, doch hoffen Vff., auch für diese Verb. bald eine bequemere Darstellungsmethode mitteilen zu können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2018—22. 16/6. [25/5.]. Göttingen. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

Arthur George Perkin, *Eine Reaktion der Ellagsäure und der Flavellagsäure. Ellagsäure* wird beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 230° oxydiert unter B. einer neuen *Verb.*, die wahrscheinlich die Zus. $C_{14}H_6O_{10}$ hat und ein *Hexaacetylprodukt*, $C_{14}O_{10}(C_2H_3O)_6$, liefert. *Flavellagsäure* verhält sich ähnlich. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 114. 12/4.) POSNER.

H. Bucherer, *Bemerkungen zu der Abhandlung der Herren N. Zelinsky und G. Stadnikow: Über eine einfache, allgemeine synthetische Darstellungsmethode für α-Aminosäuren.* Die Abhandlung von ZELINSKY u. STADNIKOW (S. 41) veranlafst den Vf., auf das von den genannten Autoren nicht berücksichtigte DRP. 157710 (C. **1905**. I. 415) hinzuweisen. — Das von BUCHERER u. GROLÉE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 986; C. **1906**. I. 1340) mitgeteilte Darstellungsverf. für Aminonitrile ist auch auf das NH_4Cl angewandt worden; aus technischen Gründen wurde aber zunächst seine Anwendung auf aromatische Amine bevorzugt. Der Vf. beansprucht für die Methode die Priorität und reklamiert für sich das Recht, ihre allgemeine Anwendbarkeit auch fernerhin zu prüfen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2033—34. 16/6. [15/5.] Dresden. Lab. für Farbenchemie u. Färbereitechnik d. techn. Hochsch.) SCHMIDT.

W. Marckwald und **R. Meth**, *Erklärung zur Abhandlung der Herren E. Erlenmeyer jun. und C. Barkow: Über stereoisomere Zimtsäuren.* (cf. S. 42.) Im Gegensatz zu den genannten Autoren haben Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1176; C. **1906**. I. 1422) das *Drehungsvermögen der Brucinsalze aus synthetischer und der Storaxzimtsäure* in 1%ig. alkoh. Lsg. übereinstimmend zu — 19,5° gefunden, während das letztere Salz nach ERLENMEYER inaktiv sein sollte. — Ferner haben sie die in Rede stehenden Salze übereinstimmend in Kristallen mit 1 Mol. A. gewonne, die bei 113° schm., während ERLENMEYER noch 2 weitere Brucinsalze mit den FF. 107° und 135° beschreibt. — Auf den ersten und wichtigeren Befund der Vff. sind ERLENMEYER und BARKOW nicht eingegangen; bezgl. des zweiten trifft ihre Vermutung, dafs Vff. die gegebene Vorschrift nicht genau eingehalten hätten, keineswegs zu, denn Vff. haben in absol. wie in wss. A. ganz die gleichen Resultate erzielt. — Auf die weitere Andeutung von ERLENMEYER und BARKOW, dafs Vff. durch ihre Unters. unberechtigt in fremdes Arbeitsgebiet eingedrungen seien, erwidern Vff., dafs sich jeder Autor die Nachprüfung seiner Angaben gefallen lassen müsse, und sie diese Grenze nicht überschritten haben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1966. 16/6. [25/5.]. Berlin.) STELZNER.

S. Ruhemann, *Die Einwirkung von Säurechloriden der Acetylencarbonsäuren auf Ketoverbindungen.* (Proc. Cambridge Philos. Soc. **13**. 313—15. 15/5. [26/2.*]. — C. **1906**. II. 45). POSNER.

William Henry Perkin jun. und **William Jackson Pope**, *1-Methylcyklohexyliden-(4)-essigsäure.* MARCKWALD und METH haben kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1171; C. **1906**. I. 1421) die Synthese einer S. von der Formel I. be-

I. $CH_3 \cdot CH < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > C : CH \cdot COOH$ II. $CH_3 \cdot CH < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CH_2OH$

schrieben und diese S. durch Kristallisation der Cinchoninsalze in aktive Modifikationen zerlegt. Die Vff. sind schon seit Jahren damit beschäftigt, eine Substanz darzustellen, die, ohne ein asymmetrisches Kohlenstoffatom zu besitzen, in optisch-aktiven Modifikationen existiert. Eine der hierzu benutzten Verbb. war *Methylcyklohexylidenessigsäure.* Da jedoch die Darstellungsweise von der MARCKWALD- u. METHschen verschieden ist, u. die Resultate mit denen der genannten Autoren nicht übereinstimmen, wird diese vorläufige Mitteilung veröffentlicht.

Hexahydro-p-tolylsäureester wird durch Reduktion mit Na u. A. in *Hexahydro-p-tolylcarbinol* (II.) übergeführt. Das aus diesem entstehende *Hexahydro-p-tolylbromid* liefert durch Umsetzung mit KCN u. darauffolgende Verseifung *Hexahydro-p-tolylessigsäure* (III.). Durch Bromierung mit PBr_5 u. Br erhält man *α-Bromhexahydro-p-tolylessigsäure* und aus dieser beim Kochen des Esters mit Diäthylanilin

Methylcyklohexylidenessigsäure (I.). Dieselbe bildet Platten vom F. 70—71°, während die genannten Autoren für ihre S. den F. 40—41° angeben. Da die Vff. die Konst. ihrer S. für sicher betrachten, halten sie für die S. von MARCKWALD und METH die Konst. IV. für wahrscheinlich. Die Tatsache, dafs aus derselben beim Erhitzen

III. $CH_3 \cdot CH < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ IV. $CH_3 CH < \begin{matrix} CH_2 - CH \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > C \cdot CH_2 \cdot COOH$

mit Kalilauge 4-Methylcyklohexanon u. Essigsäure entsteht, läfst sich so erklären, dafs die S. als β,γ-ungesättigte S. zuerst in die α,β-ungesättigte S. übergeht, bevor die Spaltung eintritt. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 107—9. 12/4.) POSNER.

W. Marckwald und **R. Meth**, *Über die optisch-aktiven 1-Methylcyklohexyliden-(4)-essigsäuren.* Die von den Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1171; C. **1906**. I. 1421) als Verb. I. aufgefafste S. hat inzwischen auch WALLACH (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1906**. 1) beschrieben, der hierüber demnächst ausführlich berichten wird. W. H. PERKIN und POPE (s. vorst. Ref.) glauben jedoch, dafs die S. der Vff. die Formel II. besitzt; in letzterer ist das mit * bezeichnete C-Atom asym-

I. $CH_3 \cdot CH < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > C : CH \cdot COOH$ II. $CH_3 \cdot \overset{*}{C}H < \begin{matrix} CH_2 - CH \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > C \cdot CH_2 \cdot COOH$

metrisch, so dafs die Spaltbarkeit vorauszusehen gewesen wäre. — Vff. verteidigen deshalb gegen PERKIN und POPE die Formel I. und stützen sich hierbei im besonderen auf die Beobachtung, dafs sie aus ihrer S. durch Abspaltung von CO_2 einen inaktiven *KW-stoff* C_8H_{14} erhalten. Schon die Leichtigkeit, mit welcher die S. beim Kochen CO_2 abgibt, deutet darauf hin, dafs eine α-β-ungesättigte S. vorliegt, denn es ist eine spezifische Eigenschaft dieser Säuren, beim Erhitzen CO_2 abzuspalten; ferner spricht die Inaktivität des KW-stoffes für eine symm. Konstitution (Formel III.), denn aus S. II. sollte ein KW-stoff IV. resultieren, der ebenfalls ein

III. $CH_3 \cdot CH < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > C : CH_2$ IV. $CH_3 \cdot CH < \begin{matrix} CH_2 - CH \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > C \cdot CH_3$

aktives C-Atom aufweist. Nun hat aber WALLACH bereits die Richtigkeit der Formel III. durch Oxydation zum Glykol V. erwiesen, welches durch Wasserabspaltung den Hexahydro-p-toluylaldehyd (VI.) lieferte. — Die Spaltung der S. I.

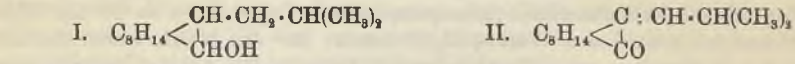
V. $CH_3 \cdot CH < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > C(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ VI. $CH_3 \cdot CH < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CHO$

haben Vff. inzwischen durch weitere Reinigung des Cinchoninsalzes vervollkommnet. Letzteres kristallisierte aus hochsd. Lg. in Nadeln vom F. 62—64° und gab bei der Zerlegung die *d-1-Methylhexyliden-(4)-essigsäure*, deren $[\alpha]_D^{19}$ bei c = 20 den Wert +16,00° und bei c = 5 den Wert +15,60° besafs; für das K-Salz waren die entsprechenden Zahlen $[\alpha]_D$ = +12,14°, bezw. +11,91°. — Die aus den Mutterlaugen erhaltene *l-Säure* hatte bei c = 5 ein $[\alpha]_D^{19}$ = —12,80°, enthielt also mehr als 90% an *l*-Säure. — Die aktiven Säuren zeigen den gleichen F., wie die inaktive Form; da auch die Gemenge bei derselben Temperatur schm., bilden die *d*- und *l*-S. Mischkristalle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2035—38. 16/6. [29/5.] Berlin. Phys.-chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

Hans Rupe u. **Karl Dorschky**, *Zur Kenntnis des Carvons. III. Mitteilung: Über die Semicarbazone des Carvons.* In ihrer Abhandlung über ein Hydrat des Carvons (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 681; C. **1906**. I. 1019) erwähnen KNOEVE-

NAGEL und SAMEL, dafs sie neben der von BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1923; **28**. 640) beschriebenen, bei 162—163° schm. Verb. ein bei 141° schm. Carvonsemicarbazon erhalten haben. — Isomere Semicarbazone der Terpenreihe sind schon mehrfach, besonders von WALLACH, beobachtet worden, doch ist deren Natur bisher noch unaufgeklärt. Auch in Bezug auf die Carvonsemicarbazone liefs sich in dieser Hinsicht nichts Sicheres ermitteln. — Das bei 141—142° schm. Isomere entsteht gewöhnlich, wenn man unter Vermeiden jeglichen Erwärmens zu einer konz. wss. Lsg. von Semicarbazidchlorhydrat Carvon, A. und schliefslich K-Acetat hinzufügt. Dagegen pflegt sich das bei 162—163° schm. Isomere zu bilden, wenn man ohne die angegebenen Vorsichtsmafsregeln arbeitet und an Stelle des Acetats Natriumdicarbonat anwendet. Beide Verbb. sind in k. Solvenzien wl., in h. ll. — Der niedriger schm. Körper ist der labilere; er geht durch Kochen mit Methylalkohol, sowie durch längeres Erhitzen auf 170—175° vollständig u. bei etwa 1 Jahr langem Aufbewahren nahezu vollständig in den höher schm. über; andererseits zeigt auch das hochschm. Isomere nur relative Stabilität, denn durch Kochen mit Methylalkohol oder bei sehr langem Aufbewahren wandelt es sich seinerseits in das tiefer schm. Prod. um. — Nach W. HOTZ kristallisieren beide Semicarbazone monoklin u. sind in kristallographischer, wie auch in optischer Hinsicht identisch. — Die Best. des Drehungsvermögens mufste, da die Substanzen in keinem anderen Solvens in der Kälte genügend l. sind, in Pyridin vorgenommen werden, das im allgemeinen für labile Formen nicht empfehlenswert ist. Auch bei den Carvonsemicarbazonen trat diese unangenehme Eigentümlichkeit hervor: Das Drehungsvermögen des labilen Isomeren wurde nach kurzer Zeit um etwa 5′ kleiner, um dann allerdings konstant zu bleiben. Bei rascher Ausführung der Ablesungen ergab sich für das Prod. vom F. 162° ein $[\alpha]_D^{20} = +115{,}1°$ und für die Verb. mit dem F. 142° ein $[\alpha]_D^{20} = +113{,}3°$, also fast genau der gleiche Wert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2112—15. 16/6. [25/5.]; 2372. 7/7. [20/6.] Basel. Univ.-Lab. II.) STELZNER.

A. Haller und **J. Minguin**, *Über die Produkte der Einwirkung von Natriumisobutylat und -propylat auf Kampfer bei hoher Temperatur.* (Vgl. A. HALLER, C. r. d. l'Acad. des sciences **112**. 1490; C. **91**. II. 348.) Erhitzt man 150 g Kampfer 24 Stdn. mit einer Lsg. von 23 g Na in Isobutylalkohol im Autoklaven auf 220 bis 230°, so erhält man ein butterartiges Reaktionsprod., welches an W. isobuttersaures Na und an Ä. ein Öl abgibt. Letzteres lieferte bei der fraktionierten Dest. Isobutylalkohol, Kampfol u. ein dickliches Öl vom Kp. 235—255°, aus welchem beim Abkühlen auf 0° nach einiger Zeit *Isobutylkampfol*, $C_{14}H_{36}O$ (I.), mattweifse Kristalle aus Holzgeist, F. 55°, $[\alpha]_D$ in alkoh. Lsg. = +20° 7′, auskristallisierte. *Acetylderivat*, äth. riechende Fl., Kp_{20}. 135°. Das Isobutylkampfol ist in Acetonlsg. in der Kälte gegen $KMnO_4$ beständig, geht aber in Benzollsg. bei 12-stündigem



Schütteln mit einer schwefelsauren $KMnO_4$-Lsg. in *Isobutylkampfer*, F. 28°, $[\alpha]_D$ in alkoh. Lsg. = +72° 4′, über. Wird der Isobutylkampfer mit der äquimolekularen Menge Brom im Rohr auf 100° erhitzt u. das Reaktionsprod. nach Entfernung der HBr mit alkoh. Kalilauge behandelt, so entsteht *Isobutylidenkampfer* (II.), ölige Fl. von eigenartigem Geruch, Kp_{10}. 145°, $[\alpha]_D = +114° 4'$, wird durch $KMnO_4$ in der Kälte zu Kampfer- und Isobuttersäure oxydiert, geht bei der Einwirkung von konzentrierter HNO_3 oder vom Amylnitrit und HNO_3 in ein *Nitrosat* (III.), weifse Nadeln, F. 178° unter Zersetzung, $[\alpha]_D$ in Acetonlösung = +93°, wl. in A. und Ä., leichter in siedendem Bzl. und Aceton, über. Durch Einwirkung

von verd. Kalilauge auf die h. alkoh. Lsg. des Nitrosats wird dasselbe in *Isonitroso-isobutyloxykampfer* (IV.), weiſse Nadeln aus Ä. + PAe., F. 95°, verwandelt. —

III. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CN_2O_4\cdot CH\cdot C_3H_7\\ |\\ CO\end{matrix}$ IV. $C_8H_{14}<\begin{matrix}COH\cdot C(:NOH)\cdot C_3H_7\\ |\\ CO\end{matrix}$

Neben Isobutylkampfol enthält das Einwirkungsprod. von Natriumisobutylat auf Kampfer, wie diesbezügliche Verss. ergeben haben, auch Isobutylkampfer und Isobutylidenkampfer. — Die gleiche Rk. vollzieht sich, wenn man Natriumisobutylat auf Kampfer unter Atmosphärendruck am Rückfluſskühler einwirken läſst, jedoch entsteht hier als Hauptprod. Isobutylidenkampfer neben wenig Isobutylkampfol.

Aus Natriumpropylat und Kampfer erhält man die analogen Prodd., indessen in geringerer Ausbeute. — *Propylkampfol* (V.), Kristalle aus Holzgeist, F. 61°, $[\alpha]_D = +12^0\,5'$; *Acetylderivat*, Fl., Kp_{10}. 120°, erstarrt gegen 0°. — *Propyl-*

V. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3\\ |\\ CHOH\end{matrix}$ VI. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot C_3H_7\\ |\\ CO\end{matrix}$ VII. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH\cdot CH_2\cdot CH_3\\ |\\ CO\end{matrix}$

kampfer (VI.), Fl., Kp_{14}. 123°, $[\alpha]_D$ in alkoh. Lsg. = +55° 6′. — *Propylidenkampfer* (VII.), Fl., die nicht völlig rein erhalten werden konnte, $[\alpha]_D = +87^0\,6'$; *Nitrosat*, F. 160° unter Zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1309—13. [11/6.*].)

DÜSTERBEHN.

William Henry Perkin jun. u. Jocelyn Field Thorpe, *Versuche über die Synthese der Kampfersäure.* IV. Teil. *Die Einwirkung von Natrium und Jodmethyl auf Dimethylbutantricarbonsäureester*, $C_2H_5OOC\cdot CH_2\cdot CH(COOC_2H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$. (Vgl. C. **1904**. I. 727.) Ebenso wie Adipinsäureester mit Natrium unter intramolekularer Kondensation die Na-Verb. des β-Ketopentamethylencarbonsäureesters liefert, kann der β,β-Dimethylbutan-α,γ,δ-tricarbonsäureester, da er unsymmetrisch ist und zwei verschiedene reaktionsfähige CH_2-Gruppen besitzt, zwei verschiedene Kondensationsprodd. (I. u. II.) liefern. Diese Na-Verbb. muſsten mit Jodmethyl zwei entsprechende *Trimethylketopentamethylendicarbonsäureester* (III. u. IV.) geben, deren einer (III.) der Ester der Ketokampfersäure wäre und bei der

I. $\begin{matrix}C_2H_5OOC\cdot CH\cdot C(CH_3)_2\cdot C(Na)\cdot COOC_2H_5\\ |\qquad\qquad\qquad |\\ CH_2\text{———}CO\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot COOC_2H_5\\ |\qquad\qquad\qquad |\\ CO\text{———}C(Na)\cdot COOC_2H_5\end{matrix}$

III. $\begin{matrix}C_2H_5OOC\cdot CH\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)\cdot COOC_2H_5\\ |\qquad\qquad\qquad |\\ CH_2\text{———}CO\end{matrix}$ IV. $\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot COOC_2H_5\\ |\qquad\qquad\qquad |\\ CO\text{———}C(CH_3)\cdot COOC_2H_5\end{matrix}$

Reduktion Kampfersäure liefern muſste. In der Tat wurde auf die angegebene Weise ein Trimethylketopentamethylendicarbonsäureester erhalten, doch bot seine Konstitutionsaufklärung groſse Schwierigkeiten. Schlieſslich gelang dieselbe durch Hydrolyse, bei der unter Ringspaltung eine Trimethylbutantricarbonsäure entstand, die sich mit synthetisch dargestellter *α,γ,γ-Trimethylbutan-α,β,δ-tricarbonsäure* als identisch erwies. Hiernach muſs der ringförmige Ester *1,1,3-Trimethyl-4-ketopentamethylen-2,3-dicarbonsäureester* von der Formel IV. sein.

1,1,3-Trimethyl-4-ketopentamethylen-2,3-dicarbonsäureäthylester, $C_{14}H_{22}O_5$ (IV.). 45 g Dimethylbutantricarbonsäureester werden in 150 ccm Toluol gelöst und mit 7 g feinverteiltem Natrium erhitzt. Das Prod. wird unter Kühlung mit 50 g CH_3J versetzt und gekocht. Hellgelbes Öl. Kp_{60}. 200—205°. Siedet in kleinen Mengen bei gewöhnlichem Druck unzersetzt. Behandelt man diesen Ester (20 g) mit PCl_5 (25 g), so entsteht *1,1,3-Trimethyl-4-chlorcyklopentendicarbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{21}\cdot ClO_4$ (V.). Öl. Kp_{35}. 192—194°, der sich nicht reduzieren lieſs. Hydrolysiert man den vorher beschriebenen Ester mit methylalkoh. KOH bei 0°, so entstehen mehrere

SS. nebeneinander. Zwei, mit Wasserdampf nicht flüchtige SS. (*A* und *B*) liefsen sich durch die verschiedene Löslichkeit in W. trennen, die dritte (*C*) ist mit Wasserdampf flüchtig. — (*A*) *α,γ,γ-Trimethylbutan-α,β,δ-tricarbonsäure*, $C_{10}H_{16}O_6$ = HOOC·CH_2·$C(CH_3)_2$·CH(COOH)·$CH(CH_3)$·COOH (vergl. Einleitung). Kristalle aus HCl. F. 172—174°; zll. in W. Identisch mit der weiter unten beschriebenen synthetisch dargestellten S. — Ag-Salz, $C_{10}H_{13}O_6Ag_3$. Weifses, amorphes Pulver. Beim Kochen mit Acetylchlorid liefert die S. *Anhydrotrimethylbutantricarbonsäure*, $C_{10}H_{14}O_5$ (VI.).

V. $\begin{array}{l} CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot COOC_2H_5 \\ \| \qquad\qquad\qquad | \\ CCl\text{———}C(CH_3)\cdot COOC_2H_5 \end{array}$ VI. $\begin{array}{l} \qquad\qquad CH_3\cdot CH\cdot CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ HOOC\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CO \end{array}\!\!>\!O$

Kleine Prismen aus Bzl.; F. 105—107°. — (*B*) *Säure* $C_{10}H_{16}O_6$ (Trans-*α,γ,γ*-Trimethylbutan-*α,β,δ*-tricarbonsäure?). Sandiges Pulver aus W.; F. 204° (erweicht bei 200°); wl. in W. — (*C*) *1,1,3,5-Tetramethyl-4-ketopentamethylen-2-carbonsäure*, $C_{10}H_{16}O_6$ (VII.). (Die Erklärung der B. dieser Säure siehe im Original.) Farblose Prismen aus W.; F. 110°. *Oxim*, C_8H_{15}(COOH)C : NOH. Kristallinisches Pulver aus Methylalkohol + W. Erweicht bei 170°; F. 180° unter Zers. *Semicarbazon*, $C_{11}H_{19}O_3N_3$. Vierseitige, farblose Platten aus A.; F. 215—217° unter Zers.; swl. in sd. Wasser.

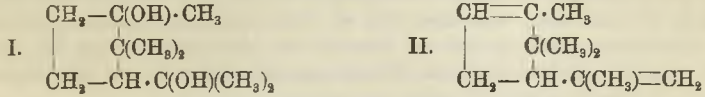
VII. $\begin{array}{l} CH_3\cdot CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot COOH \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\quad CO\text{———}CH\cdot CH_3 \end{array}$ VIII. $\begin{array}{l} CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot COOH \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH(OH)\text{———}C(CH_3)\cdot COOH \end{array}$

1,1,3-Trimethyl-4-hydroxypentamethylen-2,3-dicarbonsäure, $C_{10}H_{16}O_5$ (VIII.) entsteht durch Reduktion des Trimethylketopentamethylendicarbonsäureesters mit Natriumamalgam und verd. A. Sirup; ll. in Wasser. — *Äthylester*, $C_{14}H_{24}O_5$. Öl. Kp_{30}. 194—196°. Die S. destilliert bei gewöhnlichem Druck bei 297—303° unter B. eines *Anhydrids* oder *Laktons*, $C_{10}H_{14}O_4$. Gelber Sirup. Erhitzt man die S. mit rauchender HJ-Säure u. rotem Phosphor auf 140—145° so entsteht *1,1,3-Trimethylpentamethylen-2,3-dicarbonsäure*, $C_{10}H_{16}O_4$ (IX.). Fast farbloser Sirup, der langsam kristallisiert. Destilliert bei 285—295° unter Umwandlung in das *Anhydrid der Trimethylpentamethylendicarbonsäure*, $C_{10}H_{14}O_3$. Hellgelbes Öl. Ag-Salz, $C_{10}H_{14}O_4Ag_2$. *Methylester*, $C_{12}H_{20}O_4$. Öl. Kp_{13}. 145°.

IX.
$\begin{array}{l} CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot COOH \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH_2\text{———}C(CH_3)\cdot COOH \end{array}$

Aus 25 g Na in 300 g A., 113 g Cyanessigester und 128 g *β,β*-Dimethylakrylsäureester wurde die Na-Verb. des *α-Cyan-β,β-dimethylglutarsäureesters* dargestellt und mit 200 g *α*-Brompropionsäureester in Rk. gebracht. Hierbei entsteht anscheinend ein Gemisch von *α,γ,γ*-Trimethyl-*β*-cyanbutan-*α,β,δ*-tricarbonsäureester und *α,γ*-Dimethyl-*β*-cyanpropan-*α,β,γ*-tricarbonsäureester. Hydrolysiert man dies Estergemisch mit methylalkoh. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man zunächst eine Kaliumverb., die beim Kochen mit methylalkoh. Kalilauge *α,γ,γ-Trimethylbutan-α,β,β,δ-tetracarbonsäure* liefert, und aus dem Rückstande der Mutterlaugen beim Erhitzen mit Salzsäure *Trans-α,γ-Dimethyltricarballylsäure*. Erstere S. $C_{11}H_{16}O_8$ wird durch das Cu-Salz gereinigt und bildet mkr. Prismen aus HCl; F. 186° unter Zers.; ll. in W. Erhitzt man diese S. auf 200°, so verliert sie CO_2 u. liefert *α,γ,γ-Trimethylbutan-α,β,δ-tricarbonsäure*, HOOC·CH_2·$C(CH_3)_2$·CH(COOH)·$CH(CH_3)$·COOH, die mit der oben beschriebenen durch Spaltung erhaltenen Säure identisch ist. — *Trans-α,γ-Dimethyltricarballylsäure*, HOOC·$CH(CH_3)$·CH(COOH)·$CH(CH_3)$·COOH, bildet kleine Prismen aus W.; F. 203° unter Zers. in W. und Anhydrosäure. — $C_8H_9O_6Ag_3$. Weifses, amorphes Pulver. Die *Anhydrosäure* bildet mkr. Nadeln aus Chlf. + PAe. vom F. 112°. (J. Chem. Soc. London **89**. 778 bis 795. Mai. Manchester. Victoria-Univ.) POSNER.

William Henry Perkin jun. und **Jocelyn Field Thorpe**, *Versuche über die Synthese der Kampfersäure. V. Teil. Eine Synthese der Kampfersäure.* Die Vff. haben vor einiger Zeit (J. Chem. Soc. London **85**. 128; C. **1904**. I. 727) mitgeteilt, dafs aus der von ihnen dargestellen γ-Bromtrimethylpentamethylencarbonsäure mit KCN eine kleine Menge einer S. entsteht, deren Identität mit *i-Kampfersäure* schon damals vermutet wurde. Diese Identität wird jetzt sicher erwiesen. In derselben Arbeit wurde ein neutrales Nebenprod. erwähnt, das bei der Darst. des α-Kampfolaktons aus Ketodimethylpentamethylencarbonsäureester u. Magnesiummethyljodid entsteht. Dasselbe erwies sich jetzt als *Dihydroxyisopropyltrimethylcyklopentan* von der Formel I. und liefert mit Kaliumbisulfat den entsprechenden KW-stoff (II.), der grofse Ähnlichkeit mit Dipenten zeigt.

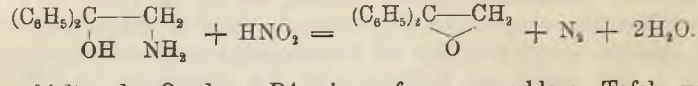


i-Kampfersäure entsteht in kleiner Menge, wenn man 10 g reines KCN in wenig W. löst, mit 6 ccm wasserfreier HCN vermischt und eine Lsg. von 20 g γ-Bromtrimethylpentamethylencarbonsäure in k. A. zusetzt, schüttelt u. nach nochmaligem Zusatz von je 5 g HCN u. KCN erhitzt. — *Dihydroxyisopropyltrimethylcyklopentan*, $C_{11}H_{22}O_2$ (I.), bildet Kristalle aus PAe. F. 79—80°. Kp_{60}. 170—180°; ll. in A., Ä., Bzl. und PAe.; l. in h. W. Diese Verb. stellt die Trans-Modifikation dar, während das den Kristallen ursprünglich anhaftende Öl die Cis-Modifikation ist. Kp_{60}. 177°. Riecht pfefferminzartig. Beide Verbb. liefern beim Kochen mit gepulvertem Kaliumbisulfat *Isopropenyltrimethylcyklopenten*, $C_{11}H_{18}$ (II.). Öl. Kp_{754}. 177—179°. Riecht nach Citronen. (J. Chem. Soc. London **89**. 795—802. Mai. Manchester. Victoria Univ.) POSNER.

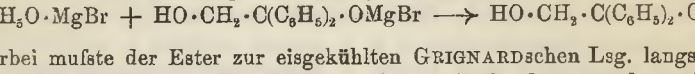
E. Jungfleisch und **H. Leroux**, *Über die Bestandteile der Guttapercha von Palaquium Treubi.* Fällt man aus dem konz. Toluolauszug der Blätter von Palaquium Treubi in der Siedehitze durch A. den KW-stoff der Gutta aus, dampft das Filtrat zur Trockne und erschöpft den Rückstand so lange mit sd. A., bis die Lsg. sich beim Erkalten nicht mehr trübt, so hinterbleibt das *Paltreubin*, $C_{30}H_{50}O$, welches man durch Kristallisation aus sd. Bzl. reinigt. Farblose, klinorhombische Nadeln (WYROUBOW), F. 260°, sublimiert bei 230° in langen Prismen, optisch-inaktiv, l. in h. Bzl. u. Toluol, fast unl. in den übrigen Lösungsmitteln. Ist isomer mit den Amyrinen, liefert bei 24-stündigem Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im Rohr auf 175° ein Gemisch von α- u. β-Paltreubylacetat, welches durch Kristallisation aus Ä. getrennt werden kann. — *α-Paltreubylacetat*, $C_{30}H_{49}OCOCH_3$, klinorhombische Prismen aus Bzl., F. 235°, leichter l. in Ä., optisch-inaktiv, liefert beim Verseifen mittels alkoh. Kalilauge *α-Paltreubylalkohol*, $C_{30}H_{49}OH$, Nadeln aus Bzl., F. 190°, optisch-inaktiv. — *β-Paltreubylacetat*, $C_{30}H_{49}OCOCH_3$, farblose, klinorhombische, von denen des α-Acetats verschiedene Prismen aus Bzl., F. 290°, swl. in Ä., liefert beim Verseifen mittels alkoh. Kalilauge *β-Paltreubylalkohol*, $C_{30}H_{49}OH$, Nadeln aus Bzl., F. 295°, sublimiert bei 270—275° in prismatischen Nadeln, wl. in h. Bzl., fast unl. in k. Bzl., swl. in den übrigen Lösungsmitteln.

Der β-Paltreubylalkohol ist in der Rohgutta der Blätter von Palaquium Treubi nicht enthalten. Er ist identisch mit einem Naturprod. der Blätter von Palaquium gutta und Palaquium borneense und mit einem Alkohol, welchen Vff. aus den bei der technischen Reinigung der Blättergutta abfallenden Prodd. isoliert haben. — Das Paltreubin ist nach Ansicht der Vff. ein einheitlicher Alkohol, der sich bei der Esterifizierung durch Essigsäureanhydrid isomerisiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1218—21. [28/5.*].) DÜSTERBEHN.

C. Paal u. **Erich Weidenkaff**, *Über asymmetrisches Diphenyläthylenoxyd und Diphenyläthylenglykol.* Das von KLAGES (S. 53) aus *asymm.* Diphenylchlorhydrin und Natriumalkoholat gewonnene *1,1-Diphenyläthylenoxyd* läfst sich auch durch Lösen von 1 Tl. *Aminomethyldiphenylcarbinol* (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1686; C. **1905**. I. 1534) in 15 Tln. W., Eintragen von 0,3 Tln. $NaNO_2$ und 15 Minuten langes Kochen unter Zutropfen verd. Essigsäure darstellen:



Vff. erhielten das Oxyd aus PAe. in grofsen, wasserklaren Tafeln vom F. 54 bis 55°; kleine Mengen desselben destillieren oberhalb 300° völlig unverändert über; es ist in k. W. fast unl., wird aber von sd. PAe. und den meisten anderen organischen Solvenzien leicht gelöst. — Das bei der oben formulierten Rk. erwartete *1,1-Diphenylglykol* bildete sich aus Phenylmagnesiumbromid und *Glykolsäureester*:



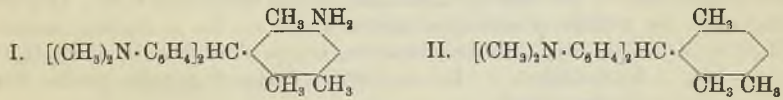
Hierbei mufste der Ester zur eisgekühlten GRIGNARDschen Lsg. langsam zugegeben werden, da die erste Rk. ziemlich heftig verläuft; dann wurde noch 1 Stde gekocht und aus dem mit Eis + verd. HCl zers. Prod. das gleichzeitig entstandene Diphenyl durch längeres Destillieren im Wasserdampfstrom entfernt. Das nur sehr schwer flüchtige Glykol kristallisierte aus viel W. in Nadeln; F. 121°; ll. in h. A., Ä., Chlf., Bzl.; in kleinen Mengen unzers. destillierbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2062—63. 16/6. [30/5.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

E. Noelting und **P. Gerlinger**, *Über den Einflufs von Kernsubstituenten auf die Nüance des Malachitgrüns.* Über den Einflufs, welchen Substituenten in dem nicht amidierten Kerne des *Malachitgrüns*, $C_6H_5 \cdot C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] : C_6H_4 : N(CH_3)_2Cl$, auf seine Nuance ausüben, liegen Beobachtungen für die NO_2- und OH-Gruppe in der o-, m-. u. p-Reihe vor, während bei anderen Gruppen (CH_3, Cl, SO_3H, COOH, COOR) bisher nur wenige Vertreter dargestellt sind. Die Vff. haben die vorhandenen Lücken ergänzt, ferner die OCH_3-Derivate dargestellt und die Nüance der erhaltenen Farbstoffe verglichen. Im allgemeinen verschiebt der Substituent, wie bei den NO_2-Verbb., in o-Stellung die Nuance nach Blau, in p-Stellung nach Gelb und läfst sie in m-Stellung unverändert. Den geringsten Einflufs übt OCH_3 aus. Halogen in o-Stellung wirkt stärker bläuend als NO_2 u. CH_3, dessen Einflufs nicht bedeutend, aber erheblicher als OCH_3 ist.

Methylderivate. Aus 5 g o-Toluylaldehyd, 11 g Dimethylanilin, 9 ccm konz. HCl u. einer Lsg. von 10 g wasserfreiem $ZnCl_2$ in absol. A. wurde das *$4^1,4^2$-Tetramethyldiamino-2^3-methyltriphenylmethan*, $C_{24}H_{28}N_2$, erhalten; Nädelchen aus A., F. 102—103°, zl. in h. A., ll. in Bzl., Toluol, Ä., Aceton, Lg., Chlf. und CS_2. Die Leukobase wurde durch PbO_2 zu einem Farbstoff oxydiert, dessen $ZnCl_2$-Doppelsalz ein braunviolettes Pulver oder grüne, bronceglänzende, beim Erhitzen sich braun färbende Kristalle bildet. Die blaue, wss. Lsg. des Farbstoffes wurde durch Mineralsäuren gelb. Das Carbinol wurde durch NH_3 erst nach einiger Zeit gefällt. Auf der Faser erzeugt der Farbstoff ein Grünblau. — Durch Diazotieren des Kondensationsprod. von Tetramethyldiaminobenzhydrol mit m-Toluidin u. Ersatz der Diazogruppe durch H wurde ein schmutziggelbes, nicht kristallisierendes Pulver erhalten, das mit PbO_2 einen dem aus der reinen Base gewonnenen, sehr ähnlichen Farbstoff lieferte. — Das aus o-Toluylsäure u. Dimethylanilin mittels $POCl_3$ gewonnene Kondensationsprod. gab beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 115—120° in geringer Menge

den oben beschriebenen Farbstoff, aus dem durch Reduktion mit Zn u. Essigsäure eine kristallisierende Leukobase nicht erzielt wurde. — Beim Erwärmen der konz., schwefelsauen Lsg. der Leukobase mit Oleum von 25% Anhydridgehalt entstand ihre *p-Sulfosäure*, die als Ba-Salz isoliert wurde. — $Ba(C_{24}H_{27}O_3N_2S)_2 + 8H_2O$. Hellblaue Blättchen, färbt sich an der Luft rasch grün. — Der der Leukobase entsprechende Farbstoff färbte Seide mit der gleichen Nüance an, wie das nicht sulfonierte Prod. — 20 g m-Toluylaldehyd, 50 g Dimethylanilin und 36 ccm HCl gaben in alkoh. Lsg. beim Erhitzen auf 120—130° das *4¹,4²-Tetramethyldiamino-3³-methyltriphenylmethan*, $C_{24}H_{28}N_2$. Nädelchen aus A., F. 84—85°; ll. in h. A., weniger in der Kälte; sll. in Ä., Aceton, Bzl., Toluol, Lg., CS_2 u. Chlf.; die Lsgg. in verd. Mineralsäuren sind farblos. — Der durch PbO_2 erhaltene Farbstoff löste sich in W. mit blaugrüner Farbe und gab auf der Faser ein Grün. — $ZnCl_2$-Salz des Farbstoffes. Kupferrote, glänzende Körner. — Die Leukobase gab bei der Sulfonierung ein Gemenge von Mono- und Disulfosäuren. Die aus diesem erhaltenen Farbstoffe ziehen auf Seide mit derselben Nüance wie das nicht sulfonierte Prod.

Der aus dem *4¹,4²-Tetramethyldiamino-4³-methyltriphenylmethan* (HANZLIK, BIANCHI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1287; C. **99**. I. 1277) erhaltene Farbstoff färbt gelbstichig grün. — Die *m-Sulfosäure* der Leukobase wurde als Na-Salz isoliert. — $Na \cdot C_{24}H_{27}N_2O_3S + 2^1/_2H_2O$. Silberglänzende, weiche Blättchen. — Der aus der Sulfosäure dargestellte Farbstoff färbte Seide und Wolle in derselben Nuance wie das nicht sulfonierte Prod. — Durch Diazotieren der Leukobase I. (NOELTING, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3134) in verd. H_2SO_4, Eintragen der Diazolsg. in eine Lsg. von Zinnoxydnatron u. Erwärmen auf ca. 80° wurde ein graugrüner, amorpher Körper erhalten, der durch PbO_2 zum Farbstoff oxydiert wurde. Dieser gab bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure die *Leukobase* II. in weifsen Flocken,



die sich an der Luft allmählich schmutziggrau färbten. — Die blaue, wss. Lsg. des Farbstoffs wurde auf Zusatz von Mineralsäuren gelb und durch NH_3 unter Abscheidung des Carbinols allmählich entfärbt. Der Farbstoff färbt etwas blaustichiger als o-Methylmalachitgrün. — $ZnCl_2$-Doppelsalz des Farbstoffs. Dunkelrotes Pulver, das beim Reiben Cu-Glanz annimmt.

Chlorderivate. Das aus o-Chlorbenzaldehyd, Dimethylanilin, konz. HCl u. absol.-alkoh. $ZnCl_2$-Lsg. erhaltene *4¹,4²-Tetramethyldiamino-2³-chlortriphenylmethan* (DRP. 94 126), $C_{23}H_{25}N_2Cl$, bildete glänzende, bei 145—146° schm. Nadeln; zwl. in A. u. Ä., ll. in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln. Der entsprechende Farbstoff, *Setocyanin*, gab ein dunkelbraunes $ZnCl_2$-Salz, dessen blaue Lsg. durch Mineralsäure grüngelb wurde, u. färbte die Faser grünstichig Blau. — Bei 1-stdg. Erwärmen der Leukobase in Chlf. mit Chlorsulfosäure auf dem Wasserbade wurde die zugehörige *Sulfosäure* erhalten. — Ca-Salz. Nadeln. — Der Farbstoff der Sulfosäure zieht mit etwas blauerer Nüance auf der Faser als das nicht sulfonierte Prod. — 12-stdg. Kochen von m-Chlorbenzaldehyd mit Dimethylanilin, konz. HCl und wenig A. gab das *4¹,4²-Tetramethyldiamino-3³-chlortriphenylmethan*, $C_{23}H_{25}N_2Cl$; Nädelchen aus A., F. 112°; ll. in Ä., Bzl., Lg., Aceton und Chlf., schwerer in A. Die Nüance des entsprechenden Farbstoffs ist der des Malachitgrüns ähnlich. — Das aus p-Chlorbenzaldehyd, Dimethylanilin, konz. HCl u. absol.-alkoh. $ZnCl_2$-Lsg. dargestellte *4¹,4² Tetramethyldiamino-4³-chlortriphenylmethan*, $C_{23}H_{25}N_2Cl$, schm. bei 98—99° [KÄSWURM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 742): F. 142—143°]. — Der durch PbO_2 bei 40° erhaltene Farbstoff gab eine blaustichig grüne Lsg., die mit Mineral-

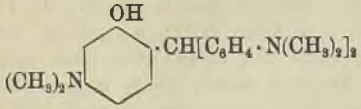
säuren in Orange umschlug, und erzeugte auf der Faser ein gelbstichiges Grün. $ZnCl_2$-Doppelsalz. Granatrotes Pulver.

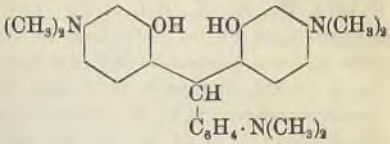
Methoxylderivate. Das aus Salicylsäuremethyläther, Dimethylanilin, konz. HCl u. A. erhaltene *$4^1,4^2$-Tetramethyldiamino-2^3-methoxytriphenylmethan*, $C_{24}H_{28}ON_2$, kristallisierte aus A. in glänzenden Nädelchen, F. 146°; zl. in h. A., weniger in der Kälte, zwl. in Ä., leichter in Lg., l. in Bzl., Toluol, Aceton, CS_2 und Chf. — Die grüne Lsg. des entsprechenden Farbstoffes wurde durch Mineralsäuren orangefarben; durch NH_3 wurde sie unter Ausscheidung des Carbinols entfärbt. Auf der Faser wurden sehr wenig blaustichig grüne Töne erzeugt. — $ZnCl_2$-Doppelsalz. Dunkelrotbraunes Pulver. — Die aus der Leukobase in konz.-schwefelsaurer Lsg. durch Oleum von 25% Anhydridgehalt gewonnene *o-Methoxyleukomalachitgrünsulfosäure* wurde als Na-, bezw. NH_4-Salz isoliert. — Na-Salz. Weifse, perlmutterglänzende Blättchen. — $C_{24}H_{27}ON_2 \cdot SO_3 \cdot NH_4 + H_2O$. Nädelchen. — Der Farbstoff zeigte die Nüance des nicht sulfonierten Prod. — Analog dem Salicylaldehydmethyläther gab der m-Methoxybenzaldehyd das *$4^1,4^2$-Tetramethyldiamino-3^3-methoxytriphenylmethan*, $C_{24}H_{28}ON_2$; glänzende Blättchen aus Alkohol, F. 123°, zl. in Alkohol und Ä., ll. in Bzl., Toluol, Aceton, CS_2 und Chlf. — Das $ZnCl_2$-Doppelsalz des aus der Leukobase gewonnenen Farbstoffes bildet kupferrote Körner, deren grüne Lsg. durch Mineralsäuren orangefarben wurde. Der Farbstoff erzeugte grüne Töne. — Zur Darst. des *$4^1,4^2$-Tetramethyldiamino-4^3-methoxytriphenylmethans*, $C_{24}H_{28}ON_2$, wurden Anisaldehyd, Dimethylanilin, konz. HCl u. A. zunächst 12 Stdn. auf dem Wasserbade und dann 10 Stdn. auf 110—120° erhitzt. Nädelchen aus A., F. 105°, ll. in A., sll. in Ä., Bzl., Toluol, Lg., CS_2 und Chlf. — Der bei 40° gewonnene Farbstoff wurde aus seiner Lsg. durch NaCl in stahlblauen Kristallblättchen gefällt; die wss. Lsg. wird mit Mineralsäuren karminrot. Auf der Faser erzeugt er etwas trübe, grüne Töne. — Die aus der Leukobase mittels rauchender H_2SO_4 dargestellte *m-Sulfosäure des p-Methoxyleukomalachitgrüns* wurde als Na- u. Ba-Salz isoliert. — $C_{24}H_{27}ON_2 \cdot SO_3Na + 8H_2O$. Silberglänzende, weiche Blättchen. — $Ba(C_{24}H_{27}ON_2 \cdot SO_3)_2 + 7H_2O$. Kristallinisch. — Der zugehörige Farbstoff gab die gleiche Nüance wie das nicht sulfonierte Prod.

Sulfoderivate. Die o- u. p-Sulfosäure des Malachitgrüns sind bekannt. — Zur Darst der m-Säure wurde das durch Reduktion des m-Nitroleukomalachitgrüns mit Zinkstaub + HCl erhaltene *m-Aminoleukomalachitgrün* in verd. H_2SO_4 diazotiert u. die mit SO_2 gesättigte Diazolsg. mit Cu gekocht, die hierbei in geringer Menge als gelbes Pulver gewonnene *Leukomalachitgrün-m-sulfinsäure* in ammoniakalisch-wss. Lsg. durch Permanganat zur *Sulfosäure* oxydiert und die letztere in wss. Lsg. mit Essigsäure und PbO_2 in den Farbstoff, ein tiefgrünes Pulver, übergeführt. Die Ausbeute war eine sehr schlechte. Der Farbstoff gab auf der Faser ein dem Malachitgrün ähnliches Grün. Seine verd., wss. Lsg. wurde durch Alkalien ohne Carbinolausscheidung entfärbt. Er war vermutlich die *Malachitgrün-m-sulfosäure*. Die Leukobase verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2041—53. 16/6. [28/5.] Mülhausen i. E. Chemieschule.) SCHMIDT.

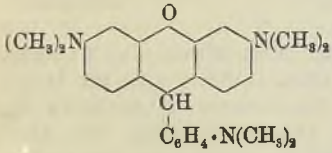
E. Noelting u. P. Gerlinger, *Über o-hydroxylierte Triphenylmethanderivate.* Durch 6—7-stünd. Erwärmen von 12 g MICHLERschem Hydrol mit 6,1 g Dimethyl-m-aminophenol, 3,7 ccm konz HCl und etwas A. auf dem Wasserbade wurde das *$4^1,4^2,4^3$-Hexamethyltriamino-2^2-oxytriphenylmethan* (I.) erhalten. Weifse, an der Luft sich rötende Nädelchen, schm. bei 172—174° unter Zers.; ll. in A., Ä. und den übrigen Solvenzien; läfst sich nur sehr unvollkommen zu einem blauen Farbstoff oxydieren. — *Acetylverb.* $C_{25}H_{30}ON_3 \cdot C_2H_3O$. Nädelchen aus A. unter Zusatz von etwas Zinkstaub, schm. bei 171—173° unter Zers.; färbt sich an der Luft, schneller als die nicht acetylierte Base, blafsviolett. Sie wird durch PbO_2 zu einem Farb-

stoff oxydiert; das dunkelviolette Chlorzinkdoppelsalz des letzteren löst sich in W. mit violettstichiger, blauer Farbe, die mit Mineralsäuren in Orange umschlägt. Das Pikrat ist ein violettblaues, in W. wl. Pulver. Der Farbstoff erzeugt auf der Faser ein violettstichiges Blau. — Durch 5-stünd. Erhitzen von 25 g Dimethyl-m-aminophenol in A., 50 ccm konz. HCl und 13,6 g Dimethyl-p-aminobenzaldehyd wurde das *4¹,4²,4³-Hexamethyltriamino-2¹,2³-dioxytriphenylmethan* (II.) dargestellt;

I.


II.


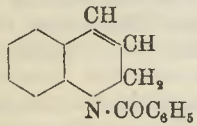
an der Luft sich rötende Nädelchen, schm. bei ca. 175° unter Wasserabspaltung, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, l. in verd. A. Die mit PbO_2 in Eg. erhaltene Farbstofflsg. war prachtvoll blau und rot dichroitisch und gab nach dem Verdünnen mit W. ein violettstichiges Blau. — *Diacetylverb.*, $C_{25}H_{29}O_2N_3(C_2H_3O)_2$. Blafsroter, amorpher Nd., färbt sich an der Luft allmählich blau. Der aus ihr durch Oxydation erhaltene Farbstoff gab ein violettes Chlorzinkdoppelsalz, dessen blaue wss. Lsg. mit Mineralsäuren orange wird, und erzeugte auf der Faser ein ziemlich stark violettes Blau. — Durch 6-stünd. Erwärmen der zuletzt beschriebenen Leukobase mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade und Fällen der auf Eis gegossenen und mit etwas Zinkstaub reduzierten Lsg. mit NaOH, wurde die stark blaurot gefärbte, in verd. NaOH unl. *Verb.* $C_{25}H_{29}ON_3$ (III.) erhalten, die sich infolge ihrer grofsen Lichtempfindlichkeit nicht kristallisieren liefs. — Durch 2-stünd. Erhitzen der Pyronverb. mit konz. H_2SO_4 auf 150° und Fällen der auf Eis gegossenen Lösung mit NH_3 wurde die *Carbinolbase* als dunkelroter Körper gewonnen, der beim Erwärmen grün bronceglänzend wurde; löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit fuchsinroter Farbe; die gelbroten Lsgg. in Mineralsäuren fluoreszieren stark. — $ZnCl_2$-Doppelsalz. Dunkelgrünes Pulver. — Der Farbstoff gab auf der Faser ein blaustichiges Rot. Diese Verb. ist ein Dimethyl-p-aminoderivat des Rosamins. Der Eintritt dieser Gruppe in das Rosamin verändert die Nüance erheblich weniger als beim Malachitgrün. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2053—56. 16/6. [28/5.] Mülhausen i/E. Chemieschule.) SCHMIDT.

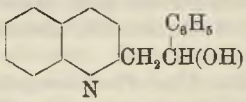
III.


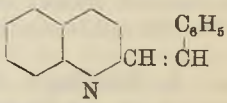
E. Noelting u. **V. Kadiera**, *Über Phenylessigsäureketonfarbstoffe. Trioxydesoxybenzoin und Derivate.* Durch Kondensation des Pyrogallols mit Eg. in Ggw. von $ZnCl_2$ bei 150° haben NENCKI und SIEBER (J. f. pr. Chem. [2] **23**. 538) das Gallacetophenon dargestellt. In gleicher Weise wurden das Trioxybenzophenon (Alizaringelb *A*) aus Pyrogallol u. Benzoesäure und das Hexaoxybenzophenon aus Pyrogallol u. Gallussäure erhalten (DRP. 49149. 50238. 54661). Nach dem gleichen Verf. haben die Vff. Pyrogallol und Phenylessigsäure zum *Phenylgallacetophenon* kondensiert. Dieses, sowie sein Oxim, seine Isonitroso-, Diisonitrosoverb. und das entsprechende Diketon sind Beizenfarbstoffe. Das Keton und das Diketon geben auf mit Al_2O_3 gebeizter Baumwolle gelbstichige (olivorange) Ausfärbungen. Durch Einführung der Nitrosogruppen geht der gelbstichige Ton in einen grünstichigen über, der sich mit der Vermehrung der Nitrosogruppen in seiner Nuance u. Farbkraft steigert. Analog verhalten sich die Farbstoffe auf gechromter Wolle; das Keton färbt oliv, das Diisonitrosoketon grünstichig oliv an. — Durch Erhitzen von

10 g Pyrogallol mit 12 g Phenylessigsäure und 10 g $ZnCl_2$ auf 150° wurde das *Phenylgallacetophenon* (*Trioxyphenylbenzylketon*, *Trioxydesoxybenzoin*), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$, erhalten. Hellgelbe Pyramiden aus A., F. 140—142°; wl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Eg. Die gelbe Lsg. in verd. KOH wird beim Erwärmen rot. Aus der hellgelben Lsg. in konz. H_2SO_4 wird es durch W. unverändert gefällt. — *Oxim*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_2(OH)_3$, aus der wss. Lsg. des Ketons durch Hydroxylaminchlorhydrat u. K_2CO_3 dargestellt; hellgelbe Nadeln aus W., F. 166°; ll. in h. W., A., Ä., Bzl. u. Eg., zwl. in Chlf., l. in konz. H_2SO_4 mit gelber, etwas grünstichiger Farbe. Die Lsg. in verd. KOH färbt sich zuerst gelb, dann schnell grün u. beim Stehen oder Erwärmen rot. — Aus dem Keton wurde in wss. NaOH durch $NaNO_2$ und verd. HCl oder in äth. Lsg. durch Amylnitrit u. verd. HCl das *Isonitrosoderivat*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$, erhalten. Hellgelbe Würfel aus W., F. 144°, l. in sd. W., A., Ä., Eg., Bzl. und Chlf.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Die grüngelbe Lsg. in verd. KOH färbt sich beim Erwärmen oder Stehen schmutziggelb unter Abscheidung eines grünen Nd. — Das Oxim in verd. NaOH gelöst, gab mit $NaNO_2$ in W. und verd. H_2SO_4 das *Diisodinitrosoderivat*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_2(OH)_3$; Kristalle aus A., F. 168°, swl. in w. W., ll. in A. und Eg., schwerer in Ä., Bzl. und Chlf., l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Die gelbe Lsg. in verd. KOH ändert sich nicht beim Erwärmen oder Stehen. — Das aus der Diisonitrosoverb. durch 1-stündiges Kochen mit Wasser und verd. HCl dargestellte *Trioxybenzil*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$, kristallisierte aus W. in Nadeln vom F. 143°; ll. in h. W., A., Ä., Eg., Bzl., Chlf. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb, die in verd. KOH grünstichig gelb gefärbt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2056 bis 2060. 16/6. [28/5.] Mülhausen i/E. Chemieschule.) SCHMIDT.

Alfred Benrath, *Über Synthesen im Sonnenlicht.* (Vorl. Mitteil.; vgl. KLINGER, LIEBIGS Ann. **249**. 237; Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1214; C. **89**. I. 103; **98**. II. 31.) Aus *Benzil* u. *Aldehyden* entsteht im Sonnenlicht *Benzilbenzoin*, $2C_6H_5COCOC_6H_5$, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$; Kriställchen, zers. sich b. Aufl. in Lösungsm. Der Aldehyd nimmt hier nicht an der Synthese teil, er wirkt nur reduzierend; am kräftigsten wirkt Salicylaldehyd, dann Benzaldehyd, Isobutyraldehyd und Anisaldehyd, einige andere Aldehyde wirken gar nicht. — Aufbauend wirkt der Aldehyd bei folgenden Verss. im Sonnenlicht: Einw. von Benzaldehyd auf Chinolin; es entsteht *N-Benzoyldihydrochinolin*, $C_{16}H_{13}ON$ (I.); weifse Kriställchen, F. 200°, er-

I. 

II. 

III. 

starrt nach dem Schmelzen zu einer gelben, harzartigen M., ist unl. in W., Alkalien, Säuren u. organischen Lösungsmitteln. Bei 10-stünd. Erhitzen mit konz. HCl auf 140° entstehen Benzoesäure und eine braungrüne, in SS. ll. Substanz; mit Alkalien entsteht eine Base, die sich leicht wieder zu Chinolin oxydiert. — Aus Benzaldehyd u. Chinaldin entsteht *Phenyloxyäthylchinolin*, $C_{17}H_{15}ON$ (II.); Kristalle (aus A.), F. 131°, unl. in W., Ä., Lg., l. in A. u. Bzl., l. in verd. Säuren mit gelber Farbe, wird aus diesen Lsgg. durch Alkali wieder gefällt, geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in *Benzylidenchinaldin* (III.) (farblose Nadeln aus A., F. 100°) über; beim Sieden zerfällt es einerseits in Benzylidenchinaldin u. W., andererseits in Benzaldehyd und Chinaldin. — Die Salze sind verhältnismäfsig schwer löslich, besonders das Nitrat, hellgelbe, federförmige Kristallaggregate, F. 153°. — $(C_{17}H_{15} \cdot NOH)_2PtCl_6$; F. 232°. — Aus Benzaldehyd u. Zimtsäure entsteht *Dibenzoyl-*

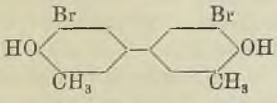
diphenylbutan, $C_{30}H_{26}O_2 = C_6H_5CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$; mkr. Nädelchen (aus Bzl.), F. 270°, unl. in W., Ä., A., Lg., Säuren u. Basen, l. in Bzl., Chlf. u. Eg., färbt sich mit P_2O_5 in Bzl. zuerst rot, dann braun. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 383—89. 14/4. Königsberg. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

James Moir, *Die Konstitution des Cörulignons (Cedrirets). (Vorläufige Notiz.)* Man hat nach der Auffassung LIEBERMANNS, HOFMANNS und anderer *Cörulignon* bisher als *Tetramethoxyldiphenochinon* betrachtet u. danach verschiedenen anderen analogen Verbb. entsprechende Formeln erteilt. In neuerer Zeit haben nun jedoch WILLSTÄTTER und KALB (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1232; C. **1905**. I. 1249) das *Diphenochinon* (I.) selbst erhalten und von Cedriret in seinen Eigenschaften völlig verschieden gefunden. Vf. findet, dafs das *Diphenochinhydron* von WILLSTÄTTER u. KALB seinen Eigenschaften nach als die Muttersubstanz des Cedrirets aufgefafst werden könnte. Es ist jedoch fraglich, ob diese Verb. wirklich ein einfaches Chinhydron aus Diphenochinon und Diphenol ist; manche ihrer Rkk. deuten auf ein höheres Mol.-Gew. und höheren Sauerstoffgehalt, als die Formel $C_{24}H_{18}O_4$ verlangt. Vf. hat das „*Tetrabromdiphenochinon*" von MAGATTI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 226) näher untersucht. Es ist vollkommen verschieden von dem wahren Körper dieser Konstitution, den Vf. aus Tetrabromdiphenol (II.) durch Oxydation erhalten

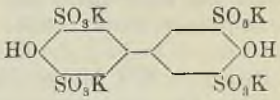
I.

II.

hat. MAGATTIS Verb. hat geringeren Bromgehalt, als der Formel $C_{12}H_4O_2Br_4$ entspricht. Vf. hat noch zwei weitere analoge Verbb. des Cedrirets untersucht, die durch Oxydation der Diphenole:



und:

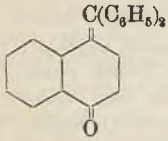


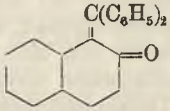
erhalten werden. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 110—11. 12/4.) POSNER.

E. Séverin, *Über die Dimethyl- und Diäthylaminobenzoyldibrombenzoesäuren und ihre Derivate. Dimethylaminobenzoyldibrombenzoesäure*, $COOH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, aus Dimethylanilin und Dibromphtalsäure-1,2,3,6 von GUARESCHI in Ggw. von $AlCl_3$ und CS_2, citronengelbe Blättchen aus A., F. 249°, unl. in k. W., wl. in h. W., zl. in A., weniger in Holzgeist; Ausbeute 70%. — *Dimethylaminobenzoyldibrombenzoeessigsäureanhydrid*, $CH_3CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, durch zweistündiges Erhitzen von 1 Tl. S. mit 3 Tln. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, Blättchen aus h. Bzl. und h. A., F. 195°. — *Methylester*, $CH_3OOC \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, aus dem vorhergehenden Anhydrid u. Natriummethylat, weifse, stark lichtbrechende Kristalle, F. 180°. — *Äthylester*, $C_2H_5OOC \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, weifse Nadeln, F. 173°. — *Nitrosoderivat*, $COOH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO) \cdot N(CH_3)_2$, durch Einw. von $NaNO_2$ auf die essigsaure Lsg. der S., gelbe Nadeln, F. 165°. — *Dimethylaminobenzyldibrombenzoesäure*, $COOH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, durch Reduktion der Dimethylaminobenzoyldibrombenzoesäure mittels Zn und HCl, kristallisiert sehr schwer, F. 253°; Ausbeute 30%. — *Dimethylaminodibromanthrachinon*, $C_6H_2Br_2 < (CO)_2 > C_6H_2N(CH_3)_2$, durch dreistündiges Erhitzen der Dimethylaminobenzyldibrombenzoesäure mit 66er H_2SO_4, rotbronzene Nadeln, F. 218°.

Diäthylaminobenzoyldibrombenzoesäure, $COOH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$, aus Dibromphtalsäure und Diäthylanilin in Ggw. von $AlCl_3$ und CS_2, gelbe Blättchen, F. 221°. — *Gemischtes Anhydrid*, $CH_3CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$, weifse Blättchen, F. 159°. — *Methylester*, $CH_3OOC \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$, lichtbrechende Kristalle, F. 186°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1274—76. [5/6.*].)
DÜSTERBEHN.

George William Clough, *Kondensation von Benzophenonchlorid mit α- und β-Naphtol.* Durch Erhitzen von α-Naphtol mit Benzophenonchlorid entsteht *Di-α-hydroxynaphtyldiphenylmethan*, $(C_6H_5)_2C : (C_{10}H_6OH)_2$, während β-Naphtol *Di-β-naphtoxydiphenylmethan*, $(C_6H_5)_2C : (OC_{10}H_7)_2$, liefert. Mit α-Naphtolnatrium oder α-Naphtol in PAe. gibt Benzophenonchlorid ein inneres *Anhydrid des α-Naphtyldiphenylcarbinols* von der chinoiden Formel I. und β-Naphtolnatrium eine analoge Verb. II. Benzophenon selbst gibt dagegen mit α-Naphtol *α-Oxydinaphtyldiphenylmethan* (III.).

I. 

II. 

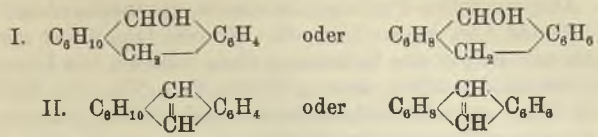
III. $C(C_6H_5)_2 < \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix} > O$

Erhitzt man 23,7 g Benzophenonchlorid mit 28,8 g α-Naphtol 15 Stunden auf 100°, so entsteht *Di-α-hydroxynaphtyldiphenylmethan*, $C_{33}H_{24}O_2$. Farblose Nadeln aus Bzl. F. 209—210°; ll. in Ä., Chlf., Bzl.; zwl. in A.; wl. in PAe.; l. in NaOH mit brauner Farbe u. blauer Fluoreszenz. — *Diacetylverb.*, $C_{37}H_{28}O_4$. Weifse Nadeln aus Aceton. F. 202,5°. — *Dibenzoylverb.*, $C_{47}H_{32}O_4$. Farblose Kristalle aus Eg. F. 169°. — *Anhydro-α-naphtyldiphenylcarbinol*, $C_{23}H_{16}O$ (I.). Aus 28,8 g α-Naphtol mit einer Lsg. von 23,7 g Benzophenonchlorid in 300 g PAe. beim Kochen oder aus einer alkoh. Lsg. (200 ccm) von 2,3 g Na, 14,4 g α-Naphtol und 11,8 g Benzophenonchlorid. Gelbe Prismen aus Aceton. F. 180,5—181°; unl. in W. und Alkali; ll. in Bzl., A., Chlf.; zwl. in Ä. und PAe.; l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe, in HCl mit rotvioletter Farbe. — *α-Oxydinaphtyldiphenylmethan*, $C_{33}H_{22}O$ (III.). Ein Gemisch von 18,2 g Benzophenon, 28,8 g α-Naphtol und 10 g Chlorzink wird auf 150° erhitzt. Farblose Nadeln aus A. oder Bzl. F. 273°; unl. in W. und Alkali; wl. in A. und Ä.; zll. in Bzl. Gibt mit konz. H_2SO_4 eine gelbe Lsg. mit grüner Fluoreszenz.

Di-β-naphtoxydiphenylmethan, $C_{33}H_{24}O_2$. Aus 23,7 g Benzophenonchlorid und 28,8 g β-Naphtol in 300 g sd. Xylol (16 Stdn.). Farblose, prismatische Kristalle aus A. F. 137°; unl. in W. und Alkali; ll. in Ä. und Bzl.; wl. in k. A. Zerfällt bei der Hydrolyse in Benzophenon und β-Naphtol. — *Anhydro-β-naphtyldiphenylcarbinol*, $C_{23}H_{16}O$ (II.). Aus 2,3 g Na in A., 14,4 g β-Naphtol und 11,8 g Benzophenonchlorid bei 100°. Rote Nadeln aus Eg. F. 194°; unl. in W.; l. in Ä., A. und Bzl.; l. in konz. H_2SO_4 oder HNO_3 mit tiefgrüner Farbe. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 109. 12/4.; J. Chem. Soc. London **89**. 771—78. Mai. London. Birkbeck College.)
POSNER.

Marcel Godchot, *Über einige Hydroanthracenderivate.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 250; C. **1905**. I. 679.) *Oktohydroanthranol* (I.), durch Einw. von Na und absol. A. auf Hexahydroanthron, schwach gelblich gefärbte Nadeln aus A., F. 81—82°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln, geht bei der Dest., selbst unter vermindertem Druck, unter Verlust von W. in β-Hexahydroanthracen über, ebenso beim Kochen der alkoh. Lsg. mit einigen Tropfen konz. HCl oder beim Erhitzen mit Essigsäure- oder Benzoesäureanhydrid, bezw. Acetyl- oder Ben-

zoylchlorid. — *Phenylurethan des Oktohydroanthranols*, $C_6H_5NH \cdot CO \cdot OC_{14}H_{17}$, farblose Nadeln aus Aceton, F. 151—152°. — *β-Hexahydroanthracen*, $C_{10}H_{16}$ (II.), farb-



lose Tafeln, F. 66,5°, Kp. 303—306°, unl. in W., ll. in h. A., Eg. u. Bzl. zu schön blau fluoreszierenden Fll., isomer mit dem Hexahydroanthracen von GRAEBE und LIEBERMANN, $C_6H_8<(CH_2)_2>C_6H_4$ oder $C_6H_6<(CH_2)_2>C_6H_6$, welches *γ-Hexahydroanthracen* genannt werden könnte. Das β-Hexahydroanthracen liefert bei der Oxydation mit CrO_3 Dihydrooxanthranol, $C_{14}H_{12}O_2$, addiert in Eg.- oder Chlf.-Lsg. 2 At. Br oder Cl unter B. von Halogenderivaten der Formel $C_6H_{10}<(CHX)_2>C_6H_4$ oder $C_6H_8<(CHX)_2>C_6H_6$, die mit dem Dibrom-, bezw. Dichloroktohydroanthracen, den Derivaten von $C_{14}H_{18}$, identisch sind.

γ-Tetrahydroanthracen, $C_6H_6<(CH_2)_2>C_6H_4$, durch einstündiges Kochen von Dihydro-β-oxanthranol mit 4 Tln. HJ, D. 1,7, farblose Tafeln, F. 101°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln ohne Fluoreszenz, regeneriert bei der Oxydation mittels CrO_3 das Dihydro-β-oxanthranol, bildet bei der Einw. von Cl oder Br bei gewöhnlicher Temperatur γ-Substitutionsprodukte. — *γ-Dibromtetrahydroanthracen*, $C_6H_6<(CHBr)_2>C_6H_4$, schwach gelb gefärbte Nadeln, F. 169°, gibt an wss. oder alkoh. Natronlauge bei 250° kein Brom ab, regeneriert bei der Oxydation mittels CrO_3 Dihydro-β-oxanthranol. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1202—4. [28/5.*].)

DÜSTERBEHN.

C. Liebermann, *Zu Herrn Lagodzinskis Bemerkung zum 1,4-Anthrachinon.* Da die Abhandlung von LAGODZINSKI (S. 55) den Anschein erwecken könnte, als ob Vf. durch die auf seine Veranlassung ausgeführte Dissertation DIENELS unbefugt in ein fremdes Arbeitsgebiet eingedrungen wäre, legt Vf. seine Berechtigung zur Stellung des betreffenden Themas wie folgt dar: LAGODZINSKI hat seinerzeit das 1,2-Anthrachinon aus dem von LIEBERMANN und HÖRMANN 1879 entdeckten β-Anthrol über die Nitroso- und Aminoverb. erhalten; die hierbei angewandte Methode rührt von STENHOUSE und GROVES her, die auf diesem Wege seinerzeit das β-Naphtol in das β-Naphtochinon umwandelten, das LIEBERMANN u. P. JACOBSON dann später auch unter Zuhilfenahme von β-Naphtolazoverbb. darstellten. Nach der Entdeckung des α-Anthrols durch ILINSKY u. SCHMIDT mufste es dem Vf. deshalb freistehen, dieselben Verff. zur Gewinnung des 1,4-Anthrachinons zu verwerten. Der Veröffentlichung der Resultate schien umsoweniger ein Bedenken im Wege zu stehen, als LAGODZINSKI in einer 2 Monate vor dem Erscheinen der DIENELschen Abhandlung an die „Annalen" eingesandten Mitteilung über das 1,2-Anthrachinon das isomere 1,4-Derivat ausdrücklich als eine „bis jetzt noch unbekannte" Substanz bezeichnet hatte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2089—90. 16/6: [28/5.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.)

STELZNER.

Eduard Strauss und **Bernhard Gschwendner**, *Beiträge zur Kenntnis einiger Gerbstoffe.* Nach den Unterss. der Vff. scheint eine nahe Verwandtschaft zwischen *Quebracho-*, *Maletto-* und *Chinagerbstoff* zu bestehen. *Sumachgerbstoff* ist entgegen der bisherigen Annahme nicht identisch mit dem Tannin.

I. Quebrachogerbstoff. Rinde von Quebracho colorado (Cebil colorado, Acacia cebil) wurde mit Chlf. extrahiert, der Gerbstoff mit A. ausgezogen, die alkoh. Lsg. mit W. versetzt, unter Zufügung spanischer Erde durchgeschüttelt oder auch zuerst mit W. extrahiert und dann mit A. gefällt. Aus der im Vakuum

eingeengten Lsg. fällt man den Gerbstoff mit Bleiacetat, zerlegt das abgepreſste Bleisalz mit H_2S und gieſst den in wenig absol. A. gel. Vakuumrückstand langsam in absol. Ä. Der in hellen Flocken ausfallende *Quebrachogerbstoff* ergab 58,07, bezw. 58,26% C und 5,66, bezw. 5,38% H. Die wss. Lsg. liefert mit Eiweiſs- und Leimlsgg. Ndd., mit Baryt- oder Kalkwasser einen violetten, mit Uranylacetat einen roten und mit rauchender HNO_3 einen gelbroten Nd. NH_3 oder KOH geben eine dunkelrote, bei Einw. eines Reduktionsmittels verschwindende Färbung, $FeCl_3$ färbt dunkelgrün, Ferrocyankalium in der Wärme erst rotbraun, dann dunkelgrün, Ammoniummolybdat gelb bis rot. Bei der Acetylierung des Gerbstoffs in Eg. mit Acetanhydrid nach SCHUETT (Zur chemischen Charakteristik der Bestandteile der Chinarinde, Dissert., München 1900) entsteht eine *Dihexaacetylverb.* anscheinend der Zus. $[C_{30}H_{22}O_{11}(CH_3CO)_6]_2$. Kryoskopische Molekulargewichtsbeststs. in Phenol, bezw. Eg. ergaben die Zahlen 1547, bezw. 1615, ber. für obige Formel 1632. Weiſses Pulver, zll. in A., sll. in Aceton, Essigester, Eg. und Acetanhydrid, unl. in W., Ä. und Bzl., bei 204,5—205° sich bräunend, mit einem Acetylgehalt von 32,18, bezw. 31,96%. Gef.: C 61,66, 61,95, 61,15% und H 5,064, 4,678 und 5,213%. Analog entsteht bei der Benzoylierung mit C_6H_5COCl in Pyridinlsg. anscheinend eine *Hexabenzoylverb.* der Zus. $[C_{30}H_{22}O_{11}(C_6H_5CO)_6]_2$ — kryoskopische Beststs. ergaben in Bzl. die Zahlen 2295, bezw. 2362, ber. 2376 —, weiſse M., bei 200° sich bräunend und bei 215° sich völlig zers. — Bei der Fällung der wss. Lsg. des Gerbstoffs mit Bromwasser entstand ein schnell sich zers. *Bromprodukt* mit einem Bromgehalt von 56,64, bezw. 56,41. — Bei Einw. von Formaldehyd auf den Quebrachogerbstoff wurde ein einheitlicher Körper nicht erhalten, ebensowenig gelang es, den Gerbstoff aus der Acetylverb. zu regenerieren. Dagegen entstand bei der Reduktion des Quebrachogerbstoffs mit Natriumamalgam ein Gerbstoff der Zus. $(C_{30}H_{28}O_{11})_2$ — gef.: C 63,61, bezw. 63,38% u. H 4,99, bezw. 5,0118 — der dem von SCHUETT aus der Acetylchinasäure regenerierten Gerbstoff entsprechen würde. Bei der Dest. von Quebrachogerbstoff mit Zinkstaub, bezw. bei der Trockendest. lieſs sich nur *Guajakol* nachweisen; bei der Oxydation mit 10% H_2O_2, $KMnO_4$ und $Ca(MnO_4)_2$ bildeten sich stets nur *Phlobaphene.* Nach den Methoxylbeststs. besitzt der Quebrachogerbstoff die Formel $[C_{41}H_{44}O_{15}(OCH_3)_2]_2$, während seinen Derivaten ein Körper der Formel $[C_{30}H_{28}O_{11}]_2$ zu Grunde zu liegen scheint. — Die mitgeteilten Analysenzahlen stimmen gut mit den von SCHUETT beim Chinagerbstoff erhaltenen Werten überein, nur beim *Quebrachorot*, einem sogenannten Phlobaphen, fanden Vff. Differenzen mit dem von SCHUETT dargestellten Chinarot, doch waren beide Prodd. wahrscheinlich nicht einheitlich.

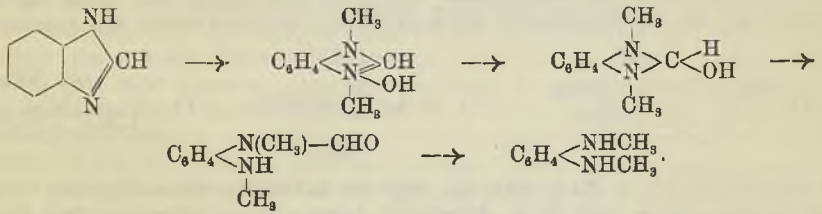
II. Der Malettogerbstoff. Derselbe entspricht in Zus. und Eigenschaften — gef.: C 58,53, bezw. 58,01%; H 5,69, bezw. 5,57% — dem Quebrachogerbstoff und besitzt wohl auch die Formel $(C_{43}H_{50}O_{20})_2$.

III. Der aus schwarzem Tee gewonnene Teegerbstoff zeigte, in der oben beschriebenen Weise bereitet, einen Gehalt von 54,6% C u. 5,05% H, bei direkter Verdampfung des alkoh. Auszuges dagegen, ohne Bleifällung, einen solchen von 47,2% C und 5,3% H.

IV. Der Sumachgerbstoff ergab C 51,86, bezw. 52,41% und H 4,024, bezw. 4,18%, ist danach und nach seinem Verhalten gegen Barytwasser — hellgrüne Fällung, beim *Tannin* dunkelgrün und mit der SCHIFFschen *α-Digallussäure* hellblau — verschieden vom Tannin. Nach der Methoxylbest. kommt ihm die Formel $(C_{16}H_{15}O_{10})_2$ mit einer OCH_3-Gruppe zu. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1121—25. 22/6. [15/4.] München. Inst. f. angew. Chemie.) ROTH-Cöthen.

Otto Fischer, *Über die Aufspaltung des Imidazol- und Oxazolringes.* Aus dem Studium von Substanzen, die den Imidazolring enthalten, ergab sich eine sehr ver-

schiedene Beständigkeit in den einzelnen Kombinationen dieses Ringsystems gegenüber Eingriffen mit Spaltungsreagenzien, Reduktionsmittel etc. Während sich z. B. Glyoxaline äufserst leicht, meist unter Abspaltung der N-Gruppen zersetzen lassen, zeigen sich die Benzimidazole nach früheren Unterss. des Vfs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 645) gegen HJ selbst bei Temperaturen von 230° als durchaus beständig. Andererseits wieder wird Amarin (Triphenylhydroimidazol) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2298; LIEBIGS Ann. **245**. 285) schon durch Na-Amalgam leicht aufgespalten, unter B. einer Benzylidenverb. des Diaminostilbens. Die Aufspaltung anderer Imidazolringgebilde durch Methylieren oder Benzylieren ist ferner von anderen Autoren studiert worden. Vf. selbst hat eine allgemeine anwendbare Methode zur Aufspaltung N-N'-dialkylierter Benzimidazole durch k., wss. oder alkoh. Laugen gefunden. Dabei zeigte es sich, dafs die durch Einw. von Alkylhalogenen auf die Benz- und Naphtimidazole gewonnenen Ammoniumhalogenide durch konz. Laugen der Carbinolumlagerung in Pseudobasen erfahren, u. dafs diese dann beim weiteren Eingriff des Alkalis in SS. und substituierte Diamine, die bis dahin ziemlich unbekannt waren, zerfallen. N-Alkylierte Benzimidazole, die gleichzeitig ein Alkyl am μ-C und im Benzolkern oder zwei Alkyle im Benzolkerne enthielten, konnten jedoch bisher unter gewöhnlichem Druck nicht gespalten werden. Neuerdings hat nun Vf. gefunden, dafs hier doch die Aufspaltung zuweilen beim Erhitzen der entsprechenden Ammoniumhalogenide oder Carbinolbasen unter Druck mit alkoh. Kalilauge gelingt. — Über den Mechanismus der Hydrolyse der N-N'-dialkylierten Ammoniumhalogenide hegt Vf. die folgende durch Formelbilder wiedergegebene Auffassung:



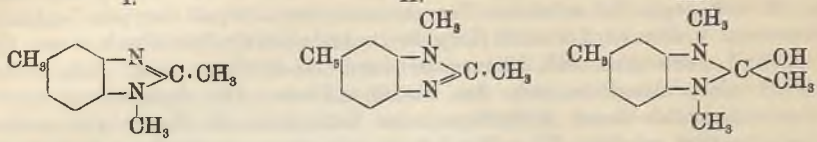
Danach zerfallen die Carbinole durch Alkalien nicht direkt in S. und o-Diamine, sondern bilden noch eine allerdings oft nur schwer fafsbare Zwischenstufe. — Zur Frage der Tautomerie bei den Imidazolen bezüglich der Lagerung der Bindung —N=C— hat die nachfolgende Unters. beim α-Methyltolimidazol einen Beitrag zu Gunsten der früheren Auffassung des Vfs. über den virtuellen Charakter dieser Tautomerie geliefert.

Experimentelles. I. Allgemeines über die Benzimidazole, Benzoxazole und deren Aufspaltung. (Gemeinsam mit **Fritz Römer**.) Die Beständigkeit der Benzimidazole gegen Reduktionsmittel zeigt sich auch bei den N-monoalkylierten Benzimidazolen. Sowohl *Monomethyl-*, wie *Äthylbenzimidazol* bleiben bei stundenlanger Digestion durch Na in alkoh.-wss. Lsg. unverändert; dasselbe ist beim *N-Phenylbenzimidazol* (F. 97°) der Fall.

Methylierung des μ-Methyltolimidazols; F. 203° (aus 1,3,4-Toluylendiamin und Eg.). Man überläfst 5 g Base, 7 g Jodmethyl u. 8 ccm Methylalkohol im verschlossenen Rohr mehrere Tage sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Aufarbeitung des Reaktionsgemisches mit Pikrinsäure erhält man zwei isomere *Pikrate*, $C_{16}H_{15}O_7N_5$, vom F. 259—260°, bezw. 233°, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in 40%ig. A. — das erste ist wl. — unterscheiden. Sie stimmen in ihren Eigenschaften mit den früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1259; C. **1902**. I. 1061) auf direktem Wege aus den beiden Monomethyltoluylendiaminen und Eg. ge-

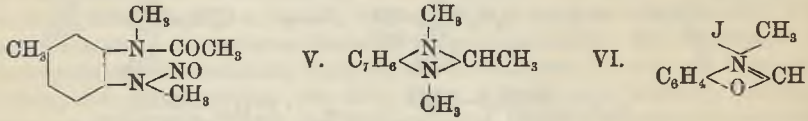
wonnenen Pikraten der beiden isomeren *μ-Methyl-N-monomethyltolimidazole* überein. Das *μ-Methyltolimidazol* (F. 203°) reagiert also tautomer gegen Jodmethyl unter B. der beiden Methylverbb. I. u. II.

I. II. III.



μ-Methyl-N-dimethyltolimidazolol (III.), dessen Darst. schon früher (NIEMENTOWSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1886; O. FISCHER, RIGAUD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1264; C. **1902**. I. 1061) beschrieben ist, sublimiert beim vorsichtigen Erhitzen unzers., zers. sich aber beim raschen Erhitzen oder Dest. Es kristallisiert, wie viele Benzimidazole, in verschiedenen Modifikationen; aus Lg. in Nadeln vom F. 148—150°, aus W. oder stark verd. A. in Tafeln vom F. 166—167°; auch das durch Sublimation erhaltene Prod. zeigt letzteren F.; mit überhitztem Wasserdampf nur schwer flüchtig im Gegensatz zu anderen Carbinolbasen dieser Reihe. NH_3 oder Alkali fällen diese Base aus ihren Lsgg. in k. SS. nur nach kurzem Stehen der sauren Lsg. wieder aus; nach einigem Stehen oder rascher beim Erwärmen geht die Lsg. des Carbinolsalzes in die des Ammoniumsalzes über. Gegen $FeCl_3$ verhält sich die saure Lsg. des Carbinols zunächst inaktiv, beim Erwärmen scheidet sich ein gelbes, kristallinisches Doppelsalz ab. — *Nitrosamin*, $C_{11}H_{15}O_2N_3$ (IV.), wird erhalten, indem man die Carbinolbase bei 0° in verd. H_2SO_4 löst, sofort $NaNO_2$ zusetzt und das abgeschiedene Öl mit Ä. extrahiert; farblose Prismen aus absolutem

IV. V. VI.



Äther, F. 71°, wl. in PAe., sonst ll.; zeigt die LIEBERMANNsche Reaktion; durch alkoholische Säure wird es in ätherischer Lösung in ein salzsaures Salz übergeführt, das durch Kochen mit NaOH unter Abspaltung der NO-Gruppe u. Ringschlufs in die ursprüngliche Carbinolbase zurückverwandelt wird. Durch Kochen mit konz. wss. oder alkoh. Alkali wird das μ-Methyl-N-dimethyltolimidazolol nicht verändert. Durch Erhitzen mit alkoh. NaOH unter Druck auf 150° wird es jedoch zum *symm. Dimethyldiaminotoluol* (*N-N'-Dimethyltoluylendiamin-1,3,4*) aufgespalten. — Durch Reduktion mit 2 Tl. Na in absol. alkoh. Lsg. (oder auch Zn-Staub in alkal. Lsg.) wird es in das leicht weiter aufspaltbare Prod. V. übergeführt. Als Spaltungsprod. des letzteren wurde N-N'-Dimethyltoluylendiamin-(1,3,4) nachgewiesen.

Das durch Methylieren des Kondensationsprod. aus 4,5-Diaminoxylol (1,3) und Ameisensäure früher erhaltene *1,3-Dimethyl-N,N'-dimethylbenzimidazol* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4206; C. **1902**. I. 262), dessen Spaltung aber früher nicht gelang, konnte nach der neuerdings angewandten Methode mit Na in absol. A. leicht in *sym-Dimethyl-o-diamino-m-xylol*, $C_{10}H_{16}N_2$, übergeführt werden; Kp_{30}. 245—250°; Chlorhydrat, $C_{10}H_{18}N_2Cl_2$, flache Prismen aus A., ll. in W. Die Base zeigt eine charakteristische $FeCl_3$-Rk. — in verd. Lsg. braunrote Färbung, in stark salzsaurer Lsg. B. eines roten Azinfarbstoffs — liefert beim Kochen mit Ameisensäure wieder die ursprüngliche Carbinolbase und reagiert mit Aldehyden unter B. leicht spaltbarer Hydrimidazole, z. B. mit Salicylaldehyd *Verb.* $C_{17}H_{20}ON_2$, farblose Tafeln aus absol. Ä., F. 132—133°; wird durch Kochen mit SS. wieder in die Komponenten gespalten.

Spaltung des *μ-Phenylbenzimidazols*, $C_{13}H_{10}N_2$ (LIEBIGS Ann. **208**. 292). Die Base wurde durch Reduktion von o-Benzoylnitranilin dargestellt. Ihre Methylierung gelingt durch 5-stdg. Erhitzen mit Jodmethyl und Holzgeist auf 110—120° im geschlossenen Rohr; *Jodmethylat*, $C_{15}H_{15}N_2J$; weifse Nadeln, F. 278—279°; geht durch Einw. von h. wss. Alkali in das *Carbinol*, $C_{15}H_{16}ON_2$, über; weifse Prismen aus Bzl. + Lg., F. 159°; ll. in Bzl., swl. in W.; gibt mit $FeCl_3$ in salzsaurer Lsg. ein in W. ll. Doppelsalz; durch Zusatz von alkoh. HCl u. Ä. entsteht aus dem Carbinol das Chlorid, $C_{15}H_{15}N_2Cl$. — Das Verhalten des Carbinols zu k. verd. HCl ist analog dem oben beschriebenen des μ-Methyldimethyltolimidazolols. Pikrat, F. 157—158°. — Die Spaltung des Carbinols geht vor sich, wenn man es mit KOH in A. 2 Stdn. unter Rückflufs kocht. Es wird direkt symm-Dimethyl-o-phenylendiamin erhalten; Zwischenprodd. konnten nicht aufgefunden werden.

μ-Methylnaphtimidazol, F. 171—172°, wird in ähnlicher Weise über das *Jodäthylat*, $C_{14}H_{15}N_2J$ — Nadeln vom F. 294° — in das *Carbinol*, $C_{14}H_{16}ON_2$, übergeführt; vierkantige Prismen aus Bzl. + Lg., F. 218°; ll. in A., Ä. und Bzl. mit violetter Fluoreszenz; liefert mit $FeCl_3$ ein in W. ll., in konz. HCl fast unl. gelbes Doppelsalz. Verhalten zu HCl wie oben. Es ist gegen hydrolysierende Reagenzien sehr widerstandsfähig. — Nitrosamin entsteht durch Behandlung der eisgekühlten Lsg. des Carbinols in verd. H_2SO_4 mit $NaNO_2$; schwach gelbe Tafeln vom F. 134 bis 135°.

Benzoxazol liefert, mit Methylalkohol und Jodmethyl 4 Stdn. auf 120° erhitzt, nicht das gewünschte Prod., sondern unter Aufspaltung des Oxazolringes *Trimethylaminophenoljodid*, $C_6H_4(OH)N(CH_3)_3J$, weifse Prismen aus W., F. 198—200°; ll. in W. mit saurer Rk., in A., sowie in NaOH. — Erhitzt man dagegen das Benzoxazol unter Hinweglassung des Methylalkohols 3 Stdn. mit Jodmethyl nur auf 100°, so entsteht das gesuchte *Benzoxazoljodmethylat*, C_8H_8ONJ (VI.); gelbe Nadeln vom F. 182—183° unter Jodentw.; ziemlich unbeständig u. zers. beim Umkristallisieren und im Sonnenlicht. Durch Hydrolyse mit verd. HCl — in alkal. Lsg. verläuft die Spaltung nicht glatt — entsteht das sonst schwer zugängliche *Monomethyl-o-aminophenol*, C_7H_9ON; F. 86—87°. — *μ-Phenylbenzoxazol*, bereits von LADENBURG erhalten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1124), läfst sich nicht in ein Jodmethylat umwandeln. Durch Bearbeitung des von HÜBNER bereits früher erhaltenen *Nitrobenzoxazols* (F. 173°) liefs sich nachweisen, dafs die Nitrogruppe in den Benzoxazolkern — B. von Benzoesäure beim Erhitzen mit konz. HCl auf 140° — eingetreten ist. Pikrat des μ-Phenylbenzoxazols, gelbe Nadeln aus absol. A., F. 104°.

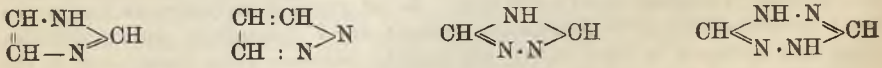
Naphtoxazole entstehen durch Orthokondensation der entsprechenden Aminonaphtole mit kristallisierter Ameisensäure. a) *α-Naphtoxazol*, $C_{11}H_7ON$, aus α-Amino-β-naphtol; weifse Blättchen aus Lg., F. 63,5—64°; ll. in A. und Chlf., wl. in Lg.; beim Erhitzen mit Alkali tritt unter teilweiser Verharzung Aufspaltung ein; HgCl-Doppelsalz, $C_{11}H_7OH + HgCl_2$, Nadeln aus absolutem A., F. 183—184°. Pikrat, $C_{11}H_7ON + C_6H_3O_7N_3$, F. 133—134°. — *Nitro-α-naphtoxazol*, $C_{11}H_6O_3N_2$, aus α-Naphtoxazol u. k. $HNO_3H_2SO_4$; F. 135°. — Durch Hydrolyse des α-Naphtoxazols mit W. unter Rückflufs entsteht *Formyl-α-amino-β-naphtol*, $C_{11}H_9O_2N$, weifse Nadeln aus A., F. 204°, wl. in W. u. A., ll. in k. Alkali. — Durch Oxydation mit CrO_3 u. Eg. liefert α-Naphtoxazol geringe Mengen mit o-Dicarbonsäure. — b) *β-Naphtoxazol*, $C_{11}H_7ON$, aus β-Amino-α-naphtol; Nadeln aus Lg., F. 79°, ll. in A. und Ä. Die Hydrolyse gelang hier nur mit verd. HCl (1—1½ %ig.) und schreitet gleich bis zur B. von Imidooxynaphtalin fort.

Methylierung von Lophin (*Triphenylimidazol*) durch 7-stdg. Erhitzen von Lophin mit Jodmethyl u. Methylalkohol auf 120—130° erhalten. — *Dimethyllophinjodid*, $C_{23}H_{21}N_2J$, weifse Kristalle aus verd. A., F. 266°; swl. in W., zl. in A. Die Aufspaltung gelingt durch Reduktion mit Na in absol. alkoh. Lsg.; dabei wird in

geringer Ausbeute eine in Ä. l. *Base*, $C_{16}H_{20}N_2$, erhalten, die sich nach genauer Unters. als symm. *Dimethylstilbendiamin* identifizieren liefs; wasserhelle Prismen aus Lg., F. 135—136°; Chlorhydrat, $C_{16}H_{20}N_2 \cdot 2HCl$. — Dinitrosoverb., $C_{16}H_{18}O_2N_4$, vierkantige, farblose Prismen, F. 266—267°. — Diacetylverb., $C_{20}H_{24}O_2N_2$, Kristalle aus W., F. 250—251°. — Die Identifizierung des Dimethylstilbendiamins erfolgt durch das von JAPP u. MOIR (C. **1900**. I. 134. 1224) bereits dargestellte i-Benzoylderivat, F. 144°, das durch 6-stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf 170—180° verseift wird. — *Dibenzoyldimethylstilbendiamin*, $C_{30}H_{28}O_2N_2$, durch Behandlung der Monobenzoylverb. mit Benzoylchlorid in Pyridinlsg.; Kristalle aus A., F. 248—250°. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 419—46. [7/5.] Erlangen. Chem. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

Georg Dedichen, *Affinitätsgröfsen einiger cyklischer Basen.* Gelegentlich der Unters. cyklischer Basen hat der Vf. die *Affinitätsgröfse* der basischen Funktion für einige Verbb. der *Glyoxalin-*, *Pyrazol-*, *Triazol-* und *Dihydrotetrazingruppe* bestimmt. Die isomeren Basen Glyoxalin (I.) u. Pyrazol (II.) zeigen einen bedeutenden

I. II. III. IV.



Unterschied in ihren Affinitätsgröfsen. Die Einführung von CH_3 übt meist einen

Affinitätsgröfsen der Glyoxalin- und Pyrazolbasen.

Glyoxalin	$1{\cdot}2 \times 10^{-7}$	Pyrazol	$3{\cdot}0 \times 10^{-12}$
μ-Methylglyoxalin	$1{\cdot}3 \times 10^{-6}$	3-Methylpyrazol	$3{\cdot}6 \times 10^{-11}$
μ-Äthylglyoxalin	$1{\cdot}0 \times 10^{-6}$	N-Methylpyrazol	$1{\cdot}1 \times 10^{-12}$
N-Methylglyoxalin	$2{\cdot}15 \times 10^{-7}$	N,3-Dimethylpyrazol	$1{\cdot}3 \times 10^{-11}$
N-Äthylglyoxalin	$2{\cdot}0 \times 10^{-7}$	3,5-Dimethylpyrazol	$2{\cdot}4 \times 10^{-10}$
α-Methylglyoxalin	$4{\cdot}1 \times 10^{-7}$		
Chlor-N-methylglyoxalin	$1{\cdot}7 \times 10^{-8}$		

verstärkenden Einflufs aus. — Bei den Glyoxalinen ist die Einführung der Alkylgruppe mit einer Erhöhung der Affinitätsgröfse verbunden, doch ist ihre Stellung von grofsem Einflufs. Substitution am N erhöht die Affinitätsgröfse nur wenig; die μ-Substitutionsprodd. sind viel stärkere Basen als das Glyoxalin selbst, das α-Methylglyoxalin ist stärker basisch als Glyoxalin u. die N-Substitutionsprodd., aber beträchtlich schwächer als das μ-Methylglyoxalin. Die Einführung von Cl in das N-Methylglyoxalin bewirkt eine starke Erniedrigung des basischen Charakters. Die Affinitätsgröfse der Glyoxalinbasen wurde durch direkte Messung der Leitfähigkeit bestimmt. — Aus den Wanderungsgeschwindigkeiten der Glyoxalinionen:

$C_3H_5N_2$: 42; μ-$C_3H_4(CH_3)\cdot N_2$: 39,8; α-$C_3H_4(CH_3)N_2$: 45,3;
N-$C_3H_4(CH_3)N_2$: 45,9; μ-$C_3H_4(C_2H_5)N_2$: 38,3; N-$C_3H_4(C_2H_5)N_2$: 37,6 (?)

ergibt sich, dafs die Einführung der C_2H_5-Gruppe an N und in α-Stellung die Wanderungsgeschwindigkeit des Ions um ein geringes, der Eintritt von CH_3 oder C_2H_5 in die μ-Stellung sie sehr stark erniedrigt.

Bei den beiden schwächsten Pyrazolen, dem *Pyrazol* selbst und dem N-Substitutionsprod., wurden die Affinitätsgröfsen durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylformiats in den salzsauren Lsgg. der Basen bestimmt. Für die anderen Pyrazolbasen wurde die Methode der Löslichkeitserhöhung von R. LÖWENHERZ angewandt. Pyrazol ist stärker basisch als N-Methylpyrazol. CH_3 am C-Atom erhöht die Affinitätsgröfse. Ein weiteres CH_3 am N erniedrigt, ein zweites CH_3 am C erhöht den basischen Charakter.

Affinitätsgröfsen der Triazole und Isodihydrotetrazine.

Triazol (I.)	$2{\cdot}0 \times 10^{-12}$	Isodihydrotetrazin . . .	$1{\cdot}77 \times 10^{-12}$
Dimethyltriazol	$6{\cdot}2 \times 10^{-11}$	Dimethylisodihydrotetrazin	$1{\cdot}4 \times 10^{-10}$
Diäthyltriazol	$5{\cdot}6 \times 10^{-11}$	Diäthylisodihydrotetrazin	$1{\cdot}68 \times 10^{-10}$

Die Triazole, deren Stärke nach der Verseifungsmethode gemessen wurde, sind sehr schwache Basen. Die Einführung von $2CH_3$ oder C_2H_5 erhöht die Affinitätsgröfse um ein Geringes.

Das *Isodihydrotetrazin* (II.) verhält sich wie eine sehr schwache, einsäurige Base (vergl. HANTZSCH, SILBERRAD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 58; C. **1900**. I. 456). Die Best. seiner Affinitätsgröfse erfolgt durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Äthyl- und Methylformiat. Die Dimethyl- und Diäthylbasen, deren Konstanten nach der LÖWENHERZschen Methode ermittelt wurden, sind erheblich stärkere Basen.

I. Glyoxaline. Das *Glyoxalin* (I.) wird zweckmäfsig nach MAQUENNE (C. r. d. l'Acad. des sciences **111**. 113) durch Erhitzen der aus Formaldehyd, überschüssigem NH_3 u. Dinitroweinsäure dargestellten Glyoxalindicarbonsäure gewonnen. Prismen aus Bzl.; F. 90°; Kp. 256°; wl. in Ä.; sll. in A. u. W. — $C_3H_4N_2 \cdot HNO_3$. Nadeln aus absol. A. durch Ä.; F. 118°; sll. in A. und W.; wurde zur Best. der Wanderungsgeschwindigkeit des Glyoxalinions benutzt. — *Glyoxalindicarbonsäure*, $C_3H_2N_2(COOH)_2$. Kristallpulver, wl. in h. W.; swl. in k. W., A. u. Ä. — Das aus der entsprechenden Dicarbonsäure (aus Acetaldehyd) erhaltene *μ-Methylglyoxalin*, $CH_3 \cdot C_3H_3N_2$, kristallisiert aus Bzl. in Nadeln vom F. 139°; Kp. 268°; seine wss. Lsg. reagiert alkal. — $C_4H_5N_2 \cdot HNO_3$. Nadeln aus absol. A.; F. 154°. — *μ-Äthylglyoxalin* (*Glyoxalpropylin*; RADZISZEWSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 489), $C_2H_5 \cdot C_3H_3N_2$, wurde aus der entsprechenden Dicarbonsäure (MAQUENNE) dargestellt; Nadeln aus einem Gemisch von Ä., Bzl. und Lg.; F. 89°; Kp. 262°. — $C_5H_8N_2 \cdot HNO_3$. Bei 91° schm. Kristalle, ll. in W. und A. — Das *Pikrat des* nach GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 1845) erhaltenen *N-Methylglyoxalins*, $C_4H_6N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, fällt aus A. in gelben Nadeln vom F. 159°; ist in W. ll.; in A. und Ä. wl. — Das nach WALLACH (Ber. Dtsch. chem Ges. **16**. 539) bereitete *N-Äthylglyoxalin* gibt ein bei 173° schm., in W. l. *Pikrat*, $C_5H_8N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. — *α-Methylglyoxalin* (GABRIEL, PINCUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2203; C. **93**. II. 798; JOWETT, POTTER, J. Chem. Soc. London **83**. 464), $C_4H_6N_2$, F. 56°; sll in W. — *Nitrat*, F. 110°. — *N-Methylchlorglyoxalin* (WALLACH, LIEBIGS Ann. **214**. 304), $C_4H_5N_2Cl$. Für die Best. der Ionenwanderungsgeschwindigkeit wurde das HJ-Salz benutzt.

II. Pyrazole. Das *Pyrazol* (II.) wurde aus der 3,5-Pyrazoldicarbonsäure dargestellt, die nach L. KNORR (LIEBIGS Ann. **279**. 217) durch Oxydation der 3-Methyl-5-pyrazolcarbonsäure erhalten wurde. Nadeln aus Bzl. — Das *Jodmethylat des N-Methylpyrazols*, $C_3H_3N_2(CH_3) \cdot CH_3J$, entsteht durch 6-stdg. Erhitzen von Pyrazol in Ä. oder Methylalkohol mit 2 Mol.-Geww. CH_3J auf 120—130°; F. 190°. — Durch Dest. des Jodmethylats u. Einleiten des Destillats in verd. HCl wird das *N-Methylpyrazol*, $C_4H_6N_2$, erhalten; das Öl hat einen pyridinartigen Geruch und scheint mit Ä.-Dämpfen flüchtig zu sein. — *3-Methylpyrazol*, $CH_3 \cdot C_3H_3N_2$ (KNORR, DRP. 74619; Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. Ref. 685). Kp. 202°. — *N,3-Dimethylpyrazol*, $C_3H_2N_2(CH_3)_2$ (E. KNORR, Dissertation, Jena 1897). — *3,5-Dimethylpyrazol*, $C_3H_2N_2(CH_3)_2$ (KNORR, DRP. 74619)

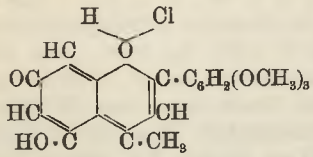
III. Triazole. *1,2,4-Triazol* (III.) (PELLIZZARI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **3**. II. 67). Sublimiert bei 0,1 mm Druck bei 100°. Besitzt schwachen Pyrazolgeruch. — Durch Sättigen einer Lsg. von s. Dimethyldihydrotetrazin in wenig verd. HNO_3 mit nitrösen Dämpfen entsteht das *Dimethyltriazol*, $(CH_3)_2C_2HN_3$.

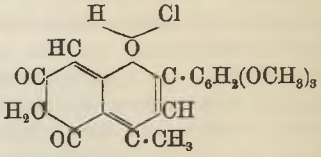
BIBLIOTEKA GŁ. w Lwowie

F. 142°, Kp. 256°; sehr hygroskopisch; bildet mit starken SS. kristallinische Salze. — HNO_3-Salz. Blättchen aus A., F. 125°. — HCl-Salz. Nadeln, F. 199°. — Das *Diäthyltriazol*, $(C_2H_5)_2 \cdot C_2HN_3$, wurde entsprechend der Methylverb. dargestellt. Sehr hygroskopische Kristallmasse, F. 66°; Kp. 267°; Kp_{30}. 190°. — $C_6H_{11}N_3 \cdot HCl$. F. 191°, sehr hygroskopisch.

IV. Isodihydrotetrazine. *Isodihydrotetrazin* (IV.). (HANTZSCH, SILBERRAD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 80; C. **1900**. I. 456.) — HCl-Salz. Naphtalinähnliche Blätter aus A. F. 151°. — Das *Dimethylisodihydrotetrazin*, $(CH_3)_2 \cdot C_2H_2N_4$, wird durch 48 stdg. Erhitzen von 20 g Hydrazinhydrat u. 15 g Acetonitril im Rohr auf 180° erhalten; Prismen aus Essigester, F. 199°. — Das *Diäthylisodihydrotetrazin*, $(C_2H_5)_2C_2H_2N_4$, entsteht aus Propionitril u. Hydrazinhydrat bei 180°; Prismen aus Essigester, F. 167°, ll. in W. und A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1831—56. 26/5. [30/5.] Kristiania. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

C. Bülow und **C. Schmid**, *Chinoide Benzopyranolderivate.* Im Unterschied zu den entsprechenden Derivaten aus Resorcin und Pyrogallol (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 214. 850; C. **1906**. I. 679. 1170) liefsen sich in dem aus Phloroglucin u. 2,3,4-Trimethoxybenzoylaceton erhältlichen Benzopyranol keine Hydroxylgruppen durch Acylierung nachweisen: Vff. glauben deshalb, dafs dem neuen Prod. eine der beiden chinoiden Formeln I. oder II. eigen sein wird, die überdies im Einklang

I. 

II. 

stehen mit der jetzt meist für das symm. Trioxybenzol angenommenen Konstitution. Auf das Vorhandensein von Ketogruppen deutet auch die Beobachtung hin, dafs mit Hydroxylamin ein Oxim und mit Phenylhydrazin ein Bisphenylhydrazon dargestellt werden konnten. In seiner Neigung, mit starken Mineralsäuren, aber auch mit Trinitrophenol, *Oxoniumsalze* zu bilden, gleicht das chinoide Benzopyranol den hydroxylhaltigen Isomeren und Homologen, nur scheint bei ihm die Basizität eine etwas gröfsere zu sein. — Das Prod. aus Phloroglucin gibt auf Chrombeize Ausfärbungen, die in der Echtheit nichts zu wünschen übrig lassen, im allgemeienn aber vor billigeren Farbstoffen des Handels keine Vorteile bieten.

Eine lauwarme Lsg. von 10 g *Phloroglucin* und 20 g *2,3,4-Trimethoxybenzoylaceton*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, in 60 ccm Eg. wurde mit trocknem HCl-Gas gesättigt; die anfangs gelbe Fl. färbte sich hierbei rot und erstarrte bald zu einem Brei dunkelgelber Kristalle; blieb die M. erst 6 Stdn. bei 0° und dann nach Zusatz von Ä. noch längere Zeit bei tiefer Temperatur stehen, so war die Ausbeute an *2-o,m,p-Trimethoxyphenyl-4-methyl-5-oxy-7-keto-1,4-benzopyranolchlorhydrat* (I. oder II.) fast quantitativ. Dunkelgelbe Nadeln der Zus. $C_{19}H_{18}O_6 \cdot HCl + H_2O$ aus A. + konz. HCl; färbt sich beim Erhitzen langsam dunkler u. schm. bei 218—219° unter Zers.; spaltet sich beim Lösen in W. zum Teil hydrolytisch; wl. in sehr verd. HCl, ll. in HCl-haltigem A., in Eg. und Pyridin, in letzterem nicht mit gelber, sondern infolge B. der freien Base mit braunroter Farbe; beim Eintragen in konz. H_2SO_4 entsteht unter HCl-Entw. eine reingelbe, nicht fluoreszierende Lsg. — Durch 2-maliges Umlösen des Hydrochlorids aus A. + 10% H_2SO_4 gewinnt man ein *Sulfat* der Formel $C_{19}H_{15}O_6 \cdot H_2SO_4 + C_2H_6O$; orangegelbe Nadeln; wird bei 100° langsam alkoholfrei und schm. bei 216—217°; in viel W. unter partieller Dissociation l., leichter in verd. SS., in A. u. Eg. — Kristallisiert man das Chlorhydrat aus 25%ig.,

alkoh. H_2SO_4 um, so scheidet sich das *Disulfat*, $C_{19}H_{18}O_6 \cdot 2H_2SO_4$, in orange Nädelchen ab, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen und bei 155—156° zu einer roten Fl. schm. — *Pikrat*, $C_{19}H_{18}O_6 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Zu Büscheln vereinigte Nadeln aus A. + 1% Pikrinsäure; färbt sich bei 100° rot, bei 195° fast schwarz und schm. bei 219—220° unter Zers. — Will man die *freie Base* in reiner Form erhalten, so mufs man 1 g des salzsauren Salzes unter Zusatz von etwas HCl in 2 l sd. W. lösen u. langsam h. Na-Acetatlsg. hinzufügen; es scheiden sich dann mkr. braunrote Nädelchen aus, die nach dem Trocknen im Vakuum noch 1 Mol. H_2O enthalten; kaum l. in W., wl. in Bzl., unl. in Ä., ll. in A., Eg., Pyridin. — *Oxim*, $C_{19}H_{19}O_6N$. Gelbliche, sechsseitige Blättchen aus A. + W.; F. 132—136°. — *Bisphenylhydrazon*, $C_{31}H_{30}O_4N_4$. Blättchen aus wenig A.; F. 113—114°. — Die Umwandlung des Trimethyläthers in *2-o,m,p-Trioxyphenyl-4-methyl-3-oxy-7-keto-1,4-benzopyranolchlorhydrat* gelang durch 12-stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf 150—180°. Fleischrote, blättrige Nadeln der Zus. $C_{16}H_{12}O_5 \cdot HCl + H_2O$; färbt sich beim Erhitzen langsam dunkler und schm. bei 288°; swl. in A., h. Eg., leichter in Pyridin, sonst in organischen Mitteln unl.; wird von verd. Ätzalkalien und NH_3 mit dunkelroter Farbe leicht aufgenommen. — Die Darst. der *freien Base* in reinem Zustande gelingt, wenn man das Salz in k. NH_3 l., 2 l sd. W. hinzugibt u. die kochende Fl. mit h. Essigsäure ansäuert; mkr. Nädelchen von dunkelbraunroter Farbe mit grünem Oberflächenschimmer; ist bei 300° noch nicht geschm.; wl. in W., Eg., leichter in A. u. Pyridin, unl. in Bzl., Ä., ll. in Alkalien. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2027—33. 16/6. [28/5.] Tübingen. Chem. Lab. d Univ.) STELZNER.

S. Ruhemann, *Die Dihydrotetrazine.* (Proc. of the Cambridge Philos. Soc. **13**. 316—17. 15/5. [26/2.*]. — C. **1906**. I. 1660.) POSNER.

Hugounenq und **A. Morel**, *Über die wahre Natur der von P. Schützenberger bei der Spaltung der Eiweifskörper erhaltenen Leuceïne und Glucoproteïne.* Die im Titel erwähnten Körper sind Gemische von Aminosäuren, und die Bezeichnungen „Leuceïne" und „Glucoproteïne" müssen aus der Literatur gestrichen werden. — Die Eiweifskörper lassen sich durch Alkalien ebenso gut wie durch Säuren hydrolysieren bis auf einige Besonderheiten, wie die Zers. des Arginins durch Ätzbaryt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1426—28. [18/6.*].) RONA.

W. E. Mathewson, *Die optische Drehung und die Dichte alkoholischer Gliadinlösungen.* Da SYNDER (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 263; C. **1904**. I. 1233.) die Anwendung des Polariskops für die Best. von *Gliadin* empfohlen hat, hat Vf. eine Reihe von Verss. ausgeführt, um den Einflufs zu ermitteln, den Änderungen der Temperatur, der Konzentration und der Art des Lösungsmittels auf die spezifische Drehung des Gliadins ausüben. Es wurde festgestellt, dafs die spezifische Drehung des Gliadins in 70—75%igem A. praktisch unabhängig von der Konzentration des Gliadins ist. Bei 70—80%igem A. fällt sie mit steigender Alkoholkonz. Ansteigen der Temperatur innerhalb 20—45° bewirkt ein geringes Ansteigen der spezifischen Drehung.

FLEURENT (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1421; C. **1901**. II. 254) hat eine Methode zur annähernden Best. des Gliadins in Mehlen angegeben, die auf der Ermittlung der D.D. alkoh. Extrakte beruht. Dichtebest. des Vfs. zeigen, dafs eine gegebene Änderung der Konz. des Gliadins die D. einer alkoh. Lsg. nicht wesentlich beeinflufst, so dafs eine auch nur annähernde Best. des Gliadingehaltes nur sehr schwierig durchführbar ist, zumal die durch die Verdunstung hervorgerufene Änderung der Konz., die Aufnahme von Feuchtigkeit aus dem Mehl u. Temperatur-

schwankungen die Resultate leicht fehlerhaft machen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 624—28. Mai. Manhattan, Kansas State. Agr. Coll.) ALEXANDER.

W. Ssadikow, *Untersuchungen über tierische Leimstoffe.* V. Mitteilung. *Das Verfahren zur Darstellung der Leimstoffe.* (Vergl. Patent Kl. 22i. Nr. 166904 und 168872; C. **1906**. I. 800. 1858.) Bei dem *Kollagen* wäre zu unterscheiden, 1. das *hyaline Kollagen der Knorpel und Knochen*; durchscheinende, elastische M. Keine Kohäsion u. Plastizität; gegen den hydrolytischen Einflufs des W. leistet Knochenkollagen einen gröfseren Widerstand als Knorpelkollagen; 2. *das faserige Kollagen der Haut und der Sehnen*, weifse, undurchsichtige, plastische M. mit grofser Kohäsion u. von grofsem Widerstand gegen sd. W. — *Fischkollagen* ist sehr leicht glutinierbar (schon bei 40°) und ist deshalb als „Glutogen" von den ersteren zu unterscheiden. — Das Kollagen in trockenem Zustande 130° längere Zeit ausgesetzt, verliert die Fähigkeit der Glutinbildung. In verd. SS. und Alkalilsgg. quillt es; Ätzalkalien zersetzen es bei 4—5%ig. Konz. in der Kälte unter NH_3-Entw. — In das gequollene, alkal. Kollagen CO_2 oder SO_2 eingeleitet, schrumpft es stark zusammen. Gegen Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ ist es sehr widerstandsfähig. Erwärmen in schwach alkal. oder sauren Lsgg. zerstört den leimgebenden Komplex vollständig. Konz. Salzlsgg. gegenüber ist es auch bei 40° indifferent; von Pepsin wird es in Gelatose verwandelt. Trypsin verhält sich verschiedenen Kollagenen gegenüber verschieden. — Das allgemeine Verf. zur Darst. von Leimstoffen aus den leimgebenden Substanzen ist wie folgt. Die Knochen werden zerkleinert, mit HCl (1 : 3) bis zur vollständigen Extraktion der Salze behandelt; die sich abscheidende Fettschicht wird abgehoben, die hyaline M. mit k. W. gewaschen und in eine 1—3%ige Lsg. von NaOH übergeführt. Die alkal. reagierende hyaline M. wird dann in eine sd. 1%ige Lsg. von Monochloressigsäure gebracht, wo eine schnelle Umwandlung der leimgebenden Substanz in Leimstoff statthat. Die h. konz. Lsg. wird filtriert, mit Magnesiumsulfat aus saurer Lsg. ausgesalzen, mit k. W. u. A. von Säuren u. Salzen befreit. — Zur Darst. des reinen n. Glutins wird das Glutin mit k. W., dann mit k. 20%ige Lsg. von $MgSO_4$ gewaschen, dann wird es in 20% Magnesiumlsg. unter Erwärmen auf dem Wasserbade gel., die h. Lsg. wird filtriert. Zu der abgekühlten Lsg. gibt man 0,5%ige Säure (HCl oder H_2SO_4), die in 20% $MgSO_4$-Lsg. bereitet ist, zu. — Die voluminöse Fällung wird mit k. W. gewaschen, in h. W. gel. mit HCl (bis zu 1%) versetzt. Dann gibt man 3—4 Volumina starken A. hinzu und schlägt das gesamte Glutin durch Neutralisation mit NH_3 nieder, läfst einige Zeit stehen, giefst den A. ab und wäscht mit W. oder A. nach. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 130—39. 12/6. [29/4.] St. Petersburg. Physiol. Lab. d. Univ.) RONA.

Franz Bardachzi, *Studie über die dem Tryptophan zugeschriebenen Eiweifsreaktionen.* Vf. stellte vergleichende spektrophotometrische Unterss. der bei der Tryptophanrk. erhaltenen Farblsgg., die teils aus gewogenen Mengen von Tryptophan mit reiner rauchender HCl dargestellt (unter Zusatz 1. von altem Ä., der die LIEBERMANNsche Rk. sehr schön hervorbrachte, 2. von Glyoxylsäure, 3. von Furfurol) teils mit Eiweifskörpern hergestellt wurden. Bestimmt wurde, nach der Methode von HÜFNER, die Lichtextinktion in dem gröfsten Teil des sichtbaren Spektrums. Bezüglich der gewonnenen Resultate und experimentellen Details sei auf das Original verwiesen. — Vf. schliefst aus den Verss., dafs die Bindungsform des Tryptophans einen Einflufs auf den Farbenton, bezw. die Lichtauslöschung der Probe hat, u. dafs bei den genuinen Eiweifskörpern, bezw. ihren höheren Spaltungsprodd. eine verschiedene Bindung des Tryptophankomplexes vorhanden ist. — Bei der spektrophotometrischen Unters. der PETTENKOFERschen Gallensäurerk. zeigte es sich, dafs die Spektralbilder wesentlich verschieden sind, wenn die Rk. mit Furfurol,

und wenn sie mit einer Spur Rohrzucker ausgeführt wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48.** 145—59. 12/6. [15/5.] Prag. Deutsches med.-chem. Univ.-Lab.) RONA.

Physiologische Chemie.

Berthelot, *Über die unlöslichen Alkaliverbindungen, welche in den lebenden Pflanzen und in ihren Zersetzungsprodukten, in natürlichen und künstlichen Humussubstanzen vorkommen, und über die Rolle dieser Verbindungen bei der Pflanzenphysiologie und beim Ackerbau.* (Ann. Chim. Phys. [8] **8.** 5—57. — C. **1905.** II. 1281 u. **1906.** I. 142. 476. 767 u. 859.) MACH.

A. Nestler, *Zur Kenntnis der Frucht von Capsicum annuum L.* Vf. untersuchte die weifsen Fleckchen auf den Scheidewänden älterer Früchte von Capsicum annuum und fand, dafs diese, wenn sie von dem anhaftenden Öle befreit sind, u. Mk. als reine Kristalle oder kristalline Stücke erscheinen und die charakteristische, scharf beifsende Wrkg. auf der Zunge auszuüben vermögen und daher offenbar aus *Capsaicin* und noch einer anderen Substanz bestehen. Ferner finden sich in den Epidermiszellen und dem Mesophyll farblose, kristallartige Verbb., welche unl. in A. sind und durch MILLONs Reagens rosenrot werden, also *Eiweifs*kristalle sind; ihr Vorkommen ist kein gleichmäfsiges. Ebenso finden sich hier u. da manchmal auch in erheblicher Menge in den Scheidewänden u. in der Fruchthaut *Oxalsäure*kristalle. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11.** 661—66. 1/6. Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Prag [Deutsche Univ.].) DITTRICH.

Georg Buchner, *Über das indische Gheddawachs.* Entgegen den Anschauungen von KÖNIG (Unters. landw. u. gewerblich wichtiger Stoffe. 3. Aufl. S. 939), welcher Gheddawachs nicht als echtes Bienenwachs betrachtet, rechnet Vf. es zu diesem. Es stammt zwar nicht von der eigentlichen Honigbiene (Apis mellifica), sondern von anderen echten Bienen (Apis dorsata, A. florea, A. indica), welche aber entwicklungsgeschichtlich Vorläufer der Honigbiene sind; es ist zwar physikalisch gleich, in der Zus. aber davon etwas verschieden. Die vom Vf. untersuchten Proben gaben im Mittel folgende Zahlen:

	Apis mellifica	A. dorsata	A. florea	A. indica
Schmelzpunkt	63,25°	63,1°	64,2°	63,25°
Säurezahl	20,0	7,0	7,5	6,8
Verseifungszahl . . .	95,0	96,2	103,2	96,2
Jodzahl	7,5	6,7	8,0	7,4

(Chem.-Ztg. **30.** 528—29. 30/5. München.) DITTRICH.

L. Marchlewski, *Bemerkung zu der Mitteilung von Winterstein und Hiestand: „Zur Kenntnis der pflanzlichen Lecithine."* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **47.** 496; C. **1906.** I. 1704.) Vf. bemerkt, dafs er an dem Problem der Reindarst. des Chlorophylls immer noch weiter arbeite, und dafs es ihm gelang, an reinsten, von Allochlorophyll und von anderen Farbstoffen freien Präparaten stets FEHLINGsche Lsg. reduzierende Substanzen nach der Hydrolyse mit SS. nachzuweisen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48.** 180. 12/6. [30/4.] Krakau.) RONA.

G. Fendler, *Zur Kenntnis des Sekretes von Butyrosperum Perkii (der sogenannten Karite-Gutta).* Vf. bespricht die früheren Veröffentlichungen über die *Karite-Gutta* und berichtet über eine Unters. des *Sekretes von Butyrosperum Parkii*, das in Form

sechs verschiedener Proben der Botanischen Centralstelle für die Kolonien aus Lama im Transkará-Gebiet übersandt worden war. Die sechs Proben enthielten Mineralbestandteile 0,6—7,8 % Harz 50,5—78,5 %, guttaähnliche Bestandteile 15 bis 25,61 %. Die aus der Chloroformlsg. durch Alkohol fällbaren (guttaähnlichen) Bestandteile zeigen in ihrem Verhalten wenig Analogie mit echter Gutta. Bei allmählichem Erwärmen unter W. gehen sie teils schnell aus dem bröckligen Zustand in den schmierigen über, teils verhalten sie sich ebenso wie Kautschuk. Dieses verschiedene Verhalten ist sehr auffällig u. mufs, falls es nicht durch verschiedene Abstammung der Proben bedingt ist, auf verschiedene Polymerisationszustände zurückgeführt werden. Nach den Ergebnissen der Elementaranalysen sind die durch A. fällbaren Bestandteile mehr oder weniger mit Sauerstoff verunreinigte KW-stoffe. Der O-Gehalt schwankte von 1,50—8,69 %. Bei den kautschukähnlichen Körpern ist er trotz zweimaliger Fällung gröfser, als bei der anderen. In den Harzen sämtlicher Proben konnte Zimtsäure nachgewiesen werden.

Nach den Ergebnissen der vorliegenden Unters. sind die Proben als Guttaperchaersatz so gut wie wertlos, doch dürfe dieses ungünstige Resultat nicht davon abschrecken, die wichtige Karite-Guttafrage sowohl chemisch als botanisch weiter zu verfolgen. Die in der Literatur vorhandenen, grundverschiedenen Angaben über den Wert der Karite-Gutta und über deren Gehalt an Gutta und Harz sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dafs es zwei Sorten Karite-Gutta, eine wertvolle u. eine wertlose gibt, eine Ansicht, die durch Angaben von ACKERMANN (Revue de Chimie industrielle, Nov. 1904) bestätigt wird. (Notizblatt des Kgl. botan. Gartens und Museums zu Berlin Nr. **37**. 213—31. [31/3.] Pharm. Inst. der Univ. Berlin. Sep. vom Vf.) ALEXANDER.

A. Bach, *Peroxydasen als spezifisch wirkende Enzyme.* Die von BERTRAND (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15**. 793. 1218) aufgefundene Tyrosinase oxydiert weder Phenole, noch aromatische Amine, verwandelt dagegen Tyrosin in ein schwarzes Oxydationsprod. Von gewöhnlicher Oxydase wird Tyrosin nicht angegriffen. Da sämtliche Oxydationsrkk. der gewöhnlichen Oxydase durch gewöhnliche Peroxydase (aus Meerrettichwurzeln) in Ggw. von H_2O_2 hervorgerufen werden können, hat der Vf. dieses System auf Tyrosin einwirken lassen, aber keine Einw. beobachtet. Das Ausbleiben der Oxydation ist entweder auf die Verschiedenheit der Peroxydase des Tyrosins von der gewöhnlichen oder auf eine verschiedene Wirkungsrichtung des H_2O_2 und des von der Oxygenase erzeugten Peroxyds auf Tyrosin zurückzuführen. Um diese Frage zu entscheiden, hat der Vf. die in der Tyrosinase enthaltene Peroxydase aus dem Safte junger Kartoffelknollen dargestellt. Während der frische Prefssaft Tyrosin verhältnismäfsig schnell oxydierte, trat diese Rk. mit einer Lsg. der aus dem Safte isolierten Fermente, die neben gewöhnlicher Peroxydase und wenig gewöhnlicher Oxygenase noch die Elemente der Tyrosinase enthielt, erst nach 36—48 Stdn. ein. Auf Zugabe von H_2O_2 als Ersatz für die Oxygenase färbten sich diese Fermentlsgg. in Ggw. von Tyrosin schon in kurzer Zeit schwarzbraun. Die Abschwächung der Tyrosinasewrkg. ist also auf eine teilweise Zerstörung ihrer Oxygenase zurückzuführen. — Ähnliche Resultate ergaben Gemenge von gewöhnlicher Oxydase und Tyrosinase aus Lactarius vellereus. Während H_2O_2 zusammen mit gewöhnlicher Peroxydase auf Tyrosin nicht einwirkt, greift es die Substanz kräftig an, sobald es durch die Peroxydase der Tyrosinase aktiviert wird. Die spezifische Wrkg. der Tyrosinase beruht auf der spezifischen Natur ihrer Peroxydase; nach den bisherigen Erfahrungen ist für die spezifische Wirkung der Oxydationsfermente die spezifische Natur der betreffenden Peroxydasen mafsgebend.

Für die Erklärung der vermittelnden Rolle, die den Oxydationsfermenten bei dem Atmungsprozesse zugeschrieben wird, mufs die oxydativ-synthetische Wrkg.

der bekannten Oxydationsfermente, die sich beim Experiment in der Überführung des Pyrogallols in Purpurogallin etc. zeigt u. in der Zelle zur B. von Farbstoffen, Riechstoffen etc. führt, von der Tätigkeit besonderer Atmungsenzyme getrennt werden, die die Verbrennung der Reservestoffe bewirken. Letztere sind bisher nicht isoliert, doch ist ihre Existenz nach Verss. von PALLADIN (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 407; C. **1906**. I. 1705) wahrscheinlich. Auch hier liegt die Tätigkeit einer spezifischen Peroxydase vor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2126—29. 6/6. [16/6.] Genf.) SCHMIDT.

T. Gromow, *Einfluſs einer starken Zuckerkonzentration auf die Arbeit der Endotryptase in den abgetöteten Hefezellen.* Im weiteren Verfolg früherer Verss. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 300; C. **1904**. II. 998), in welchen gezeigt wurde, daſs, je gröſser die Saccharosekonzentration ist, um so stärker auch die durch sie bedingte Hemmung der Selbstverdauung der Eiweiſsstoffe wird, untersuchte Vf., ob höhere (60—100 %ige) Zuckerkonzentration einen Einfluſs auf die Eiweiſsverdauung haben wird. In allen Verss. konnte entweder ein völliges Aufhören der Selbstverdauung der Eiweiſsstoffe oder sogar eine (ganz geringe) Eiweiſsbildung konstatiert werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 87—91. 12/6. [19/4.] St. Petersburg. Pflanzenphysiolog. Inst. von W. PALLADIN an der Univ.) RONA.

L. Maquenne und **Eugène Roux**, *Über einige neue Eigenschaften des Malzextrakts.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 124; C. **1906**. I. 550 u. S. 138.) Die Aktivität eines schnell in der Kälte präparierten Malzextrakts nimmt in der Ruhe infolge einer Autoexcitation, die mit seiner Proteolyse zusammenzuhängen scheint, zu. Der günstige Einfluſs der SS. auf das Malz kommt daher, daſs diese die Herst. des neuen Gleichgewichtszustandes begünstigen. Die optimale alkal. Rk. ist dieselbe für das frische, wie das bereits erregte oder abgeschwächte Malz. Bei der normalen Saccharifikation der Stärke ist der Verlauf ein derartiger, als wenn das Amylopektin allein von einer Diastase, die während der Autoexcitation des Malzes secerniert wird, angegriffen wäre. Da die Umwandlung reiner Stärke in Maltose sich ungemein schnell vollzieht, scheinen die restierenden Dextrine der gewöhnlichen Saccharifikation ausschlieſslich von dem Amylopektin herzurühren, das bereits verflüssigt, jedoch noch nicht verzuckert ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1387—92. [18/6.*].) RONA.

Josef Urban, *Eine in der groſsen Praxis beobachtete Substitution von Kaliumoxyd durch Natriumoxyd in der Rübe.* Die auſserordentliche Entw. des dunkelgrünen Blattwerkes bei *Rüben*, die auf einem sandig humosen, stark mit Chilesalpeter gedüngten Boden standen, veranlaſste Unterss. dieser Pflanzen, aus deren Ergebnissen Vf. folgert: 1. Die Zus. der Asche sowohl der Wurzel als des Krautes der *Zuckerrübe* ändert sich je nach dem Boden, der Wrkg. der Düngung u. anderen Einflüssen. — 2. Die Rübe ist imstande, eine bedeutende Menge Natriumsalze aufzunehmen, deren Menge gröſser sein kann als die der Kaliumsalze, welche aber in Bezug auf ihren Einfluſs bei der B. des Zuckers nicht durch Na-Salze ersetzt werden können. — 3. Ein hoher Zuckergehalt erfordert ein bestimmtes Verhältnis von K_2O : N in der Rübe, welches 1 : 1 nahe kommt. — 4. Ein groſses Übergewicht des N über das K_2O zeigt sich durch mächtige Entw. des Krautes, seine dunkelgrüne Färbung und sein gegenüber der Wurzel viel bedeutenderes Gewicht. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **30**. 397—402. Mai. Prag. Vers.-Stat. f. Zuck.-Ind.) MACH.

L. Hugounenq, *Untersuchungen über Vitellin.* (Ann. Chim. Phys. [8] **8**. 115—39. Mai. — C. **1906**. I. 572.) RONA.

Alfred Schittenhelm und **Ernst Bendix**, *Vergleichende Untersuchungen über die Purinkörper des Urins beim Schwein, Rind und Pferd. Bemerkungen über die Guaningicht der Schweine.* Aus den Unterss. der Vff. über das quantitative Verhältnis zwischen Harnsäure und Purinbasen geht hervor, dafs im Schweineurin die Menge der Purinbasen gröfser wie die der Harnsäure ist. Die Basenmenge steigt beim Hungertier erheblich an. Beim Rinde findet man wie beim Menschen viel Harnsäure und wenig Basen. Beim Pferd hingegen war die Menge der Purinbasen 7—8 mal so grofs wie die der Harnsäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 140—44. 12/6. [4/5.].) RONA.

Walter Jones und **C. R. Austrian**, *Über die Verteilung der Fermente des Nukleïnstoffwechsels.* Vff. haben Unterss. unternommen über die Verteilung der Fermente „*Guanase*", „*Adenase*" und „*Xanthooxydase*" (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 343 u. **44**. 1; C. **1904**. II. 998 u. **1905**. I. 1034) in den Organen von Schwein, Hund und Kaninchen und gefunden, dafs jede der untersuchten Säugetierarten alle drei Fermente enthält, dafs aber die Verteilung in den Organen verschieden und für jede Art charakteristisch ist. So enthält beim Schwein die Milz normalerweise nur Adenase, die Leber aufserdem noch Xanthooxydase, aber keine Guanase, das Pankreas hingegen Guanase und Adenase, aber keine Xanthooxydase. Beim Hunde enthält die Milz (wie beim Rinde) Guanase, Adenase und Xanthooxydase, das Pankreas wahrscheinlich nur Adenase, die Leber reichlich Guanase, jedoch nur eine Spur Adenase und keine Xanthooxydase. Kaninchenleber Guanase und reichlich Xanthooxydase, dagegen keine Adenase. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 110 bis 129. 12/6. [25/4.] JOHN HOPKINS-Univ. Physiol.-chem. Lab.) RONA.

Sigval Schmidt-Nielsen, *Über die vermeintliche Identität von Pepsin und Chymosin.* Vf. weist zunächst darauf hin, dafs HAMMARSTEN bereits im Jahre 1874 (vgl. MALYS Jahresberichte **2**) angenommen hat, dafs dem Pepsin in saurer Lsg. unabhängig vom Chymosin eine milchkoagulierende Wrkg. zukommt, und dafs bei der Richtigkeit dieser Annahme den PAWLOWschen Unterss. in Bezug auf die Identität von Pepsin und Chymosin (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 415; C. **1904**. II. 1329) keine Beweiskraft beigemessen werden kann. — Um zu entscheiden, ob Chymosin und Pepsin identische Enzyme sind oder nicht, hat Vf. mit HCl angesäuerte Infusionen aus Kalbsmagen bei ca. 40° so lange erhitzt, bis sie nach erfolgter Neutralisation mit $^1/_{10}$-n. Lauge Milch im Verhältnis 1 : 5 bei 38—40° erst in ca. 4—6 Stdn. zur Gerinnung brachten (Lsg. A). Ein anderer nicht erwärmter Teil der sauren Infusion (Lsg. B) wurde ebenfalls neutralisiert und bis zur selben schwach labenden Wrkg. wie A verdünnt. Brachte man beide Lsgg. auf denselben Säuregrad, so mufsten sie, falls sie einiges Enzym enthielten, Milch in ungefähr derselben Zeit koagulieren und das Fibrin mit etwa derselben Geschwindigkeit verdauen. Die Verss. zeigen, dafs die Lsg. A — trotz derselben oder schwächeren Labwrkg. als Lsg. B bei neutraler Rk. — bei saurer Rk. immer einer viel kräftigeren Milchkoagulation fähig war und auch eine viel kräftigere Pepsinverdauung ausübte. Ein Parallelismus zwischen der milchkoagulierenden Wrkg. bei neutraler Rk. und der Pepsinverdauung bei saurer besteht nicht, folglich kann das Chymosin mit dem Pepsin nicht identisch sein. Weitere Verss. zeigen, dafs das für Chymosin bei neutraler Rk. gültige „Zeitgesetz" für das die angesäuerte Milch koagulierende Agens, sei dies Pepsin, modifiziertes Chymosin oder ein neues Enzym, keine Gültigkeit hat. — Zum Schlufs weist Vf. darauf hin, dafs durch bereits sehr kleine Säuremengen (0,1—0,2 $^0/_{00}$ HCl) die Koagulation der Milch erheblich gesteigert werden kann und dies leicht zur Annahme von grofsen Enzymmengen Anlafs geben kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 92—109. 12/6. [24/4.] Upsala. Med.-chem. Inst.) RONA.

P. A. Levene und **W. A. Beatty**, *Über das Vorkommen von Prolinglycylanhydrid bei der tryptischen Verdauung der Gelatine.* Die Verb. $C_7H_{10}N_2O_2$, welche LEVENE (Journ. of Exper. Med. **8**. 180; LEVENE, WALLACE, Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 143; C. **1906**. I. 1363) bei der tryptischen Verdauung von Gelatine gewonnen hat, wird bei der Hydrolyse in α-Prolin und Glykokoll gespalten u. ist als *Prolinglycylanhydrid* aufzufassen. 1,5 g der Verb. wurden 5 Stdn. im Rohr auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde nach der Entfernung der überschüssigen HCl mit Methylalkohol oder absol. A. ausgezogen. Es blieb das *Glykokoll*, $C_2H_5O_2N$, ungelöst. Durch Eindampfen der alkoh. Lsg. wurde das *aktive α-Prolin* (F. 205°), $C_5H_9O_2N$, erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2060—61. 16/6. [7/5.] New-York.) SCHMIDT.

W. Sawjalow, *Muskelarbeit und Eiweifsumsatz.* Unterss. an isolierten Katzen- und Kaninchenherzen zeigten in Übereinstimmung mit den Angaben anderer Forscher, dafs die Muskelarbeit in keiner funktionellen Beziehung zum Eiweifsumsatz steht. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 85—86. 12/6. [15/4.] Odessa. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

Pierre Fauvel, *Über die Ausscheidung der endogenen Purine (Alloxurkörper) und der endogenen Harnsäure.* Unterss. an zwei Individuen ergaben, dafs die Menge der ausgeschiedenen endogenen Purine und der Harnsäure bei demselben Individuum bei purinfreier Kost (gleichgültig, ob Milchnahrung, milchvegetarische oder reinvegetarische Diät) konstant ist, u. von einem Individuum zum anderen nur sehr wenig zu variieren scheint. Im Durchschnitt ist sie in 24 Stdn. für die Purine 0,4—0,5 g, für die Harnsäure 0,28—0,35 g. Diese Zahlen sind von dem eingeführten Eiweifs u. dem ausgeschiedenen Harnstoff unabhängig. Es besteht also kein konstantes Verhältnis zwischen der Harnsäure oder den Purinen und dem Harnstoff, wie es auch keins zwischen Harnstoff-N und Gesamt-N gibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1292—94. [5/6.*].) RONA.

Pierre Fauvel, *Einflufs von Schokolade und von Kaffee auf die Harnsäure.* Die Methylxanthine der Schokolade u. des Kaffees (Theobromin und Kaffeïn) erhöhen merklich die Harnpurine, nicht im geringsten jedoch die Harnsäure und verhindern die Fällung dieses Körpers durch SS. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1428—30. [18/6.*].) RONA.

A. Desgrez und **Bl. Guende**, *Einflufs der Phosphorsäure, der Mono- und Trinatriumphosphate auf den Stoffwechsel.* Stoffwechselverss. an Meerschweinchen mit den genannten Körpern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1440—42. [18/6.*].) RONA.

Oliver E. Closson, *Die Ausscheidung des Kreatinins.* Kreatinin ist stets im Urin vorhanden und ist von der Zufuhr von Kreatin u. Kreatinin in der Nahrung unabhängig. Es ist als endogenes Stoffwechselprod. aufzufassen. Die tägliche Ausscheidung an endogenem Kreatinin ist für jedes Individuum ein in engen Grenzen schwankender Wert. Er bildet gewissermafsen einen Ausdruck für die Gröfse des am Stoffwechsel beteiligten Gewebes. (Amer. Journ. of Physiology **16**. 252—67. 1/6. Sheffield. Lab. of Physiol. Chem. Yale Univ.) ABDERHALDEN.

B. J. Dryfuss und **C. G. L. Wolf**, *Die physiologische Wirkung des Lanthans, Praseodyms und des Neodyms.* Äquimolekulare Lsgg. der Chloride des Lanthans, des Praseodyms und Neodyms zeigen zunehmende Giftwrkg. mit steigendem Mol.-Gew. (Amer. Journ. of Physiology **16**. 314—23. 1/6. New-York City. Chem. Lab. Cornell Univ. Med. College.) ABDERHALDEN.

Hermann Dold, *Über die Wirkung des Äthylalkohols und verwandter Alkohole auf das Froschherz.* Vf. stellt fest, dafs alle Alkohole, und vor allem die niederen, erst erregend u. dann lähmend auf das Herz wirken. Es ergab sich dieses Resultat aus Durchspülungsverss. des Herzens mit alkoh. Lsgg. Die erregende Wrkg. tritt, namentlich bei höheren Alkoholen, nur dann zutage, wenn sehr verd. Lsgg. verwendet werden. Diese Verss. sind am Froschherz ausgeführt. (PFLÜGERS Arch. **112**. 600—22. 20/6.) ABDERHALDEN.

E. Erdmann, *p-Phenylendiamin als Kosmetikum und Eugatol als sein Ersatz.* Vf. wendet sich gegen BLAU über das p-Phenylendiamin (Pharm. Post **38**. 752; C. **1906**. I. 381), worin die Anschauungen des Vfs. über die Giftigkeit dieser Base u. namentlich über ihre Schädlichkeit als Haarfärbemittel kritisiert u. angezweifelt worden waren. Vf. wiederholt hier seine früheren Behauptungen, unter Heranziehung neuer Beweisgründe aus Tierversuchen. — Demnach ist, nach Angabe des Vfs., die Base als Mittel zur Färbung lebenden Menschenhaares durchaus unzulässig. Dabei ist die Meinung BLAUs, dafs nur zersetzte p-Phenylendiaminlsgg. die Reizwirkungen ausüben, unzutreffend; denn es sei durch Verss. des Vfs. nachgewiesen, dafs im Gegenteil das Endprod. der Oxydation, die sog. BANDROWSKIsche Base, keine starken Wirkungen mehr auf den Tierorganismus ausübe. — Dafs man die Ansicht über die Giftigkeit des p-Phenylendiamins auch von seiten der deutschen Gesetzgebung anerkenne, hat seinen Ausdruck darin gefunden, dafs durch Bundesratsbeschlufs vom 1/2. 1906 das p-Phenylendiamin in das Verzeichnis der Gifte, Abteilung 3, aufgenommen worden sei, so dafs jetzt alle im Handverkauf abgegebenen, p-Phenylendiaminlsgg. enthaltenden Gefäfse mit der Aufschrift „Gift" versehen werden müssen. Zum sicheren Nachweis von p-Phenylendiamin schlägt Vf. an Stelle der ihm nicht charakteristisch genug erscheinenden BLAUschen *Ligninrk.* (loc. cit.) vor, die zur Unters. vorliegende alkal. gemachte u. filtrierte Fl. mit Ä. auszuschütteln und den nach Verdunstung des Ä. verbleibenden Rückstand entweder direkt auf seinen F. zu prüfen oder ihn vorher durch Sublimation zu reinigen. Dieser Rückstand kann dann noch den übrigen charakteristischen Rkk. des p-Phenylendiamins — B. von Chinondichlordiimin mit Chlorkalklsg., Grün- bezw. Violettfärbung durch Zusatz von $FeCl_3$ etc. — unterworfen werden.

Vf. hat schliefslich in Gemeinschaft mit **Tomasczewski** die Frage des Ersatzes von p-Phenylendiaminlsgg. als Haarfärbemittel zu beantworten gesucht. Nach Prüfung einer Reihe aromatischer Basen gelang es schliefslich, in der *p-Aminodiphenylaminosulfosäure* und *o-Aminophenolmonosulfosäure* zur Haarfärbung geeignete Substanzen ausfindig zu machen. Eine Mischung der in W. gelösten Na-Salze der beiden Sulfoss. wird von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin unter dem Namen *„Eugatol"* als Färbemittel für lebendes Menschenhaar in den Handel gebracht. Auf Grund ausgedehnter klinischer Verss. habe sich das Eugatol als hygienisch einwandfrei erwiesen. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1053—54. 3/5. [8/6.]; Z. Österr. Apoth.-V. **44**. 291—93. [2/6.] Halle a. S. Labor. f. angew. Chemie d. Univ.). HÖNIGSBERGER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Bordas u. **Touplain**, *Über die Schnelligkeit der Absorption von Gerüchen durch die Milch.* Milch, welche in formaldehydhaltiger Atmosphäre aufbewahrt wird, absorbiert ungemein rasch diesen Aldehyd. So liefs sich in einer Milch, welche in einem Raume stand, dessen Luft *Formaldehyd* im Verhältnis von 1 : 100000 enthielt, dieser Aldehyd bereits nach einigen Minuten deutlich nachweisen. Die

Absorption des Formaldehyds scheint um so rascher vor sich zu gehen, je frischer die Milch ist. Man könnte daran denken, die Milch zum Nachweis von Formaldehydspuren in der Luft heranzuziehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1204—5. [28/5.*].) DÜSTERBEHN.

Lindet u. L. Ammann, *Beitrag zur Kenntnis der löslichen Eiweifsstoffe der Milch.* Das Drehungsvermögen des Milchserums, verglichen mit demjenigen des Laktalbumins (— 30 bis — 37°) deutet darauf hin, dafs letzteres von einem zweiten l. Albuminoid von höherem Drehungsvermögen begleitet wird. Dieses zweite Albuminoid ist nichts anderes als Kaseïn, welches durch seine Verb. mit Calciumphosphat l. gemacht worden ist. HAMMARSTEN hat durch Auflösen von Kaseïn in Kalkw. und Neutralisieren des Alkalis durch Phosphorsäure eine ähnliche Verb. dargestellt, in der, wie Vff. gefunden haben, ein Kaseïnat vorliegt. Die durch Sättigen des Calciumkaseïnats mittels Phosphorsäure entstehende Fl. ist selbst nach dem Filtrieren durch Kaolin trüb, sie wird indessen klar, wenn man den kolloidalen Teil des Calciumphosphokaseïnats durch Lab zum Gerinnen bringt. Die gel. bleibende Eiweifssubstanz, welche durch Quecksilbersulfat gefällt werden kann, besitzt das $[\alpha]_D$ — 116° 2′, welches dem $[\alpha]_D$ der Lsgg. des Kaseïns in Alkalien, wie Soda, Natronlauge oder Kalkw., entspricht. Das Calciumphosphokaseïnat findet sich auch in dem Bodensatz der Rahmzentrifugen vor.

Behandelt man ein filtriertes Milchserum oder die Milch selbst mit Lab, so erniedrigt sich das $[\alpha]_D$ des Milchserums um dasjenige des geronnenen Calciumphosphokaseïnats. Man kann auf diesem Wege den Albumingehalt der Milch bestimmen, wobei man nur nötig hat, die Milch mit Lab zu versetzen, das Serum durch Kaolin zu filtrieren und das $[\alpha]_D$ der Eiweifsstoffe zu ermitteln, indem man letztere durch Quecksilbersulfat fällt, die Menge an Albumin und Kaseïn, welche diesem $[\alpha]_D$ entspricht, berechnet und den gefundenen Wert auf 920 ccm Serum = 1000 ccm Milch bezieht. Gefunden wurden auf diese Weise in Kuhmilch 2,3—4,3 g, in 3 Tage alter Kolostralmilch 6,8 g, in Ziegenmilch 4,2 g, in Schafmilch 8,2 g Albumin pro l.

Zur Erklärung der Milchgerinnung hat man demnach nur die allgemeinen physikalischen Theorien über die Koagulierung der Kolloide heranzuziehen, die chemische Theorie von HAMMARSTEN aber zu verlassen. Das Lab wirkt nur auf den kolloidalen Teil des Calciumphosphokaseïnats. — Zu erklären wäre noch, weshalb eine und dieselbe Verb. z. T. die kolloidale, z. T. die gel. Form annimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1282—85. [5/6.*].) DÜSTERBEHN.

E. Varenne, *Die französischen Liköre.* Es werden die Geschichte u. die Entw. der Likörindustrie in Frankreich sowie die Ursachen behandelt, welche die Überlegenheit der feinen französischen Liköre bedingen. Als die besten Liköre sind diejenigen anzusehen, welche bei einem gemäfsigten Gehalt an Aroma möglichst reich an Zucker und arm an Alkohol sind. Die Liköre, speziell die zuckerreichen, besitzen nicht nur als Genufsmittel, sondern auch als Nahrungsmittel, ihrer Zuträglichkeit wegen, Bedeutung. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1167 bis 1168. April. Vortrg., geh. auf d. intern. Kongr. f. angew. Chem. in Rom.) MACH.

A. Beythien, Paul Bohrisch und **Hans Hempel**, *Über die Zusammensetzung der 1905er Citronensäfte.* Vff. teilen zunächst die nach dem Additionsverf. FARNSTEINERS umgerechnete Tabelle ihrer Unterss. von Citronensäften aus dem Jahre 1904 (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **9**. 449; C. **1905**. I. 1671) mit, welche ergab: Gesamtcitronensäure, wasserfrei 6,430—7,710, Gesamtzucker als Invertzucker 0,011 bis 2,550, Mineralstoffe 0,402—0,598, Alkalität 4,990—7,470 ccm n. Lauge, N = 0,038 bis 0,073, P_2O_5 = 0,019—0,031, Extrakt, direkt 7,635—10,164, nach der Additions-

methode 7,839—10,888, totaler Extraktrest 0,614—1,000. — Zur Vervollständigung der Kenntnis der Zus. des Citronensaftes untersuchten sie weitere Säfte. Sie preſsten Citronen verschiedenster Provenienz gut aus und hielten die Säfte 8 Tage lang auf 30°. Nach Auffüllen zum ursprünglichen Gewicht mit W. und Kolieren wurden sie mit 10 Vol.-% A. versetzt u. nach einigen Tagen durch Filtrieren von den Pektinstoffen befreit. Auſser den gewöhnlichen Substanzen bestimmten sie auch die flüchtigen SS., das sogenannte Glycerin und die in Form von Estern vorhandene Citronensäure, letztere besonders deshalb, weil ein kleiner Teil der Citronensäure durch den A.-Zusatz sonst der Best. durch Titrieren verloren geht. Die erhaltenen Werte schwanken sehr, besonders geben saftreiche Citronen gehaltsärmere Säfte, auch scheinen die 1905er Säfte dünner aſs die 1904er zu sein; der totale Extraktrest betrug 1905 0,597, gegen 0,777 im Jahre 1904. Zum Vergleich stellen Vff. Analysen „garantiert reiner" Citronensäfte von 1905 gegenüber, von denen der gröſste Teil normale Zus. zeigt, nur einige haben einen auffallend hohen Gehalt an flüchtigen SS., welche offenbar durch Essiggärung entstanden sind. — Wenn LÜHRIG dagegen sehr niedrige Werte erhalten hat, so kann dies ebenfalls darauf beruhen, daſs er saftreiche Citronen gepreſst hat, welche gewöhnlich nicht zur Saftbereitung Verwendung finden. Einen Grenzwert für den N-Gehalt, wie LÜHRIG vorschlägt, halten Vff. noch nicht für zeitgemäſs, ebenso wie für Glycerin.

Bezüglich der Ammoniakprobe von KÜTTNER u. ULRICH prüften Vff. die Vermutung KÖPKEs (Pharm. Centr.-H. **47**. 974; C. **1906**. I. 385), daſs sie auf Eisengehalt beruhe, fanden aber keine Bestätigung und glauben, die Braunfärbung auf andere Ursachen, Bestandteile organischer Natur, zurückführen zu müssen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **11**. 651—61. 1/6. [Mai.] Dresden. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) DITTRICH.

Küttner u. **Ulrich**, *Zusammensetzung von naturreinen Citronensäften.* Infolge Abweichungen von den Resultaten FARNSTEINERs (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **6**. 1—22; C. **1903**. I. 539 u. Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **8**. 603—5; C. **1905**. I. 114) untersuchten Vff. im Jahre 1905 notorisch reine, zum Teil selbst ausgepreſste Säfte. Da die Säfte von Citronen verschiedener Provenienz sowohl aus verschiedenen Lagen, wie aus verschiedenen Jahreszeiten waren, so sind naturgemäſs auch die daraus hergestellten Säfte verschieden, und die Gehaltszahlen bewegen sich in weiten Grenzen. Am gehaltreichsten sind jene der Winterschnittcitrone (Ernte im November), hierauf folgen die Säfte aus der Verdellicitrone (Haupternte im Juli u. und August), welchen gleichgestellt jene der Bastardcitrone (Ernte im September) sich anschlieſsen, worauf als am wenigsten gehaltreich die Säfte der Bianchetticitrone (Ernte im April und Mai) zu nennen sind. (Analysenzahlen siehe im Original.)

Der Säurerückgang der Säfte wird von FARNSTEINER auf Esterbildung zurückgeführt; da jedoch auch auch bei alkoholfreien Säften der Säuregehalt zurückging, müssen noch andere Körper entstehen, deren Isolierung aber bisher nicht gelang.

Zum Schutz gegen Essigsäurebildung setzt man entweder mindestens 5% A. oder, wenn man diesen vermeiden will, 0,1—0,4% 75%ig. Ameisensäure hinzu. Bei Ermittlung der flüchtigen S. geht die Ameisensäure mit über und muſs deshalb zur Vermeidung von Irrtümern besonders bestimmt werden. Als Maximum flüchtiger S. setzen Vff. bei sonst einwandsfreier Beschaffenheit des Saftes 1,5% fest.

Da die erhaltenen Zahlen (siehe Original) in allen Fällen weit auseinanderliegen, und Grenzzahlen bisher nicht aufzustellen sind, empfehlen Vff., ähnlich wie bei Wein, jährliche Statistiken von Citronensäften bekannter Provenienz zu machen. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 202—11. Leipzig. 15/6. [31/5.].) DITTRICH.

Eug. Collin, *Verfälschung von Nahrungsmitteln durch Reisspreu.* Vf. hat in jüngster Zeit Reisspreu häufig als Verfälschungsmittel von Viehpulvern, Pfeffer u. anderen pulverisierten Gewürzen aufgefunden. Der Nachweis erfolgt auf mkr. Wege, nachdem die betreffende Substanz zuvor mit sd. alkal. W. behandelt worden ist. Die Reisspreu widersteht dieser Behandlung sehr gut und ist dann leicht u. Mkr. zu erkennen. Die Abhandlung enthält eine Wiedergabe des mkr. Bildes von Reisspreu und Kleie. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 561—65. 16/6.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

W. Zielstorff, *Agrikulturchemie.* Bericht über die Fortschritte im zweiten Halbjahr 1905. (Chem. Ztschr. **5**. 73—75. 20/2. 99—101. 5/3. 123—24. 20/3. Insterburg.) HAHN.

E. Blanck, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Aufnahme und Verteilung der Kieselsäure und des Kalis in der Tabakpflanze.* In Topfverss. wurde die Wrkg. einer Kaligabe in Form von *Martellin*, *Humuskieselsäure* bezw. Kaliumsulfat studiert. Das Martellin enthielt 60,98% SiO_2, davon 46,25% in W. l., 16,25% K_2O und 4,95% H_2O. Die Humuskieselsäure 16,64% W., 31,745% Asche, 51,615% organische Substanz, davon 11,23% in W. l., 18,02% SiO_2, davon 4,19% in W. l., 2,72% K_2O, 7,26% Na_2O, 0,166% P_2O_5, und 0,685% N. Die mit K_2SO_4 gedüngte Pflanze blieb in der Erntemenge gegenüber den andern stark zurück, wohl eine Wrkg. der konz. Bodenlsg. (30 g K_2O auf 7 kg Boden). Der Gehalt an SiO_2 war in der mit Martellin gedüngten Pflanze am höchsten, in der mit K_2SO_4 gedüngten am niedrigsten. Die Blattfläche enthält am meisten SiO_2, die Rippen weniger und der Stamm am wenigsten. Der K_2O-Gehalt war bei der mit Martellin und K_2SO_4 gedüngten Pflanze nahezu gleich, bei der mit Humuskieselsäure gedüngten viel niedriger. Bei allen Pflanzen enthielten die Rippen den gröfsten, der Stamm den kleinsten Gehalt an K_2O. (Landw. Vers.-Stat. **64**. 243—48. 25/5. Kaiserslautern. Kreis-Feld-Vers.-Station.) MACH.

A. J. Swaving, *Untersuchungen über die Ursachen des Auftretens niedriger Reichert-Meifslscher Zahlen bei niederländischer Butter.* (1903, IV. Reihe.) Durch frühere Verss. war festgestellt worden, dafs Beifütterung von Futterrüben einen günstigen Einflufs auf die RMZ. ausübt, und es wurde jetzt untersucht, ob dies auf der Beigabe stärkeartiger Körper (Zucker) oder N-haltiger Nichteiweifskörper oder beiden Umständen beruhe. Aus den zahlreichen tabellarisch und graphisch dargestellten Verss. geht hervor, dafs Beifütterung von Grasensilage keinen oder nur geringen Einflufs auf die RMZ. hat, dafs dagegen Luzernensilage vorteilhaft wirkt, Heu und Leinkuchen eine Erniedrigung hervorrufen, dieselben, sowie Gerstenmehl und Leinkuchen oder Zucker und Leinkuchen nur dann von Einflufs sind, wenn gleichzeitig Luzerne- oder auch Grasensilage gegeben wird. Eine Aufklärung obiger Frage konnten die Verss. nur insoweit bringen, als Beifütterung von Kohlehydraten ohne Ensilagefütterung keine Bedeutung für die Erhöhung der RMZ. besitzt, doch stützen dieselben die 1902 ausgesprochene Ansicht, „dafs leicht zersetzbare Kohlehydrate nur dann einen günstigen Einflufs auf die B. der flüchtigen Fettsäuren ausübe, wenn dieselben zu gleicher Zeit mit Stoffen gefüttert werden, die sich schon in Gärung befinden, oder wenn sie dem Milchvieh in einer Form gegeben werden (Futter- und Zuckerrüben), in welcher sie leicht und schnell in Gärung übergehen". (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 505—20. 1/5. 1906. [Sept. 1904.] Goes (Holland). Landw. Vers.-Station.) DITTRICH.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, *Die Reaktionsgeschwindigkeit in Silikatschmelzen.* Vf. kommt zu dem Schlufs: Die Verhältnisse der Silikate werden durch die allgemeine Reaktionsgeschwindigkeit, Schmelz-, Kristallisations-, Lösungsgeschwindigkeit, Geschwindigkeit, mit welcher sich das Gleichgewicht in der dissociierten Schmelze einstellt, u. spezielle Reaktionsgeschwindigkeit zweier aufeinander wirkender Stoffe beherrscht. In den wenig viskosen Silikaten ist diese bedeutend gröfser als in den stark viskosen, daher ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Viskosität. (Z. f. Elektroch. **12**. 413—14. 15/6.) ETZOLD.

d'Arsonval u. Bordas, *Nachtrag zur Abhandlung über die tiefen Temperaturen und die chemische Analyse.* (Cf. S. 156.) Zur Vakuumdest. bei tiefen Temperaturen genügt die Evakuierung mittels einer gewöhnlichen Wasserstrahlpumpe. Nur in vereinzelten Fällen, z. B. bei der Dest. einiger sehr alkoholreicher, sirupöser Fll., ist es notwendig, die Quecksilberpumpe oder die DEWARsche Methode zu benutzen. Die Vff. wollen auf diese Fälle noch zurückkommen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1179. [28/5.*].) SACKUR.

P. Weifs, *Bemerkung zu der Mitteilung von Erich Kaiser über die ist Krallform des Magnetkieses.* Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 261; C. **1906**. I. 1758 folgerte KAISER aus vom Vf. angestellten Verss., dafs der Magnetkies rhombisch ist. Vf. zeigt, dafs er selbst bereits diesen Schlufs gezogen hat. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 338. 1/6. Zürich.) HAZARD.

Eugen Hussak, *Über die chemische Zusammensetzung des Chalmersits.* Reichlicheres Material der ST. JOHN del REY Gold Mining Cie., Ltd., gestattete die Ausführung einer neuen Analyse, bei welcher FLORENCE 43,13 Fe, 22,27 Cu, 35,11 S fand, woraus sich die Formel $CuFe_2S_3 = Cu_2Fe_4S_6 = Cu_2S + Fe_4S_5$ ergibt (vgl. Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1902**. 69—72; C. **1902**. I. 680). (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 332—33. 1/6. São Paulo.) HAZARD.

Joh. Königsberger u. Wolf. J. Müller, *Versuche über die Bildung von Quarz und Silikaten.* Vff. stellten sich die Aufgabe, die Entstehung von Mineralien unter Bedingungen zu studieren, welche in der Natur die B. von Kluftmineralien bewirken. Dieselben entstehen wahrscheinlich infolge von Abkühlung der Lsg., deshalb ist es notwendig, die meist labilen bei hohen Temperaturen unter Druck gebildeten Reaktionsprodd. von den bei der Abkühlung auskristallisierenden abzutrennen. Erforderlich bei den Verss. ist, dafs im Erhitzungsrohr filtriert werden kann, ohne dafs etwas von den eingeschlossenen Fll. u. Gasen entweicht, dafs der Rohrinhalt geschüttelt, in allen Teilen gleichmäfsig erwärmt u. vom Rohrmaterial chemisch nicht beeinflufst wird. Um das zu erreichen, wurde in eine 400 mm lange, mit 1 mm starker Platiniridiumfütterung ausgekleidete Stahlröhre von 36 mm äufserem und 25 mm innerem Durchmesser ein Platinrohr mit Siebboden eingesetzt, durch dessen Mitte ein kleines, gleichfalls mit Sieb versehenes Platinröhrchen von 5 mm Weite geschoben wurde. Das grofse Rohr wurde durch einen Schraubendruckverschlufs dicht geschlossen, mittels eines Heifsluftmotors geschüttelt, elektrisch auf 420° angewärmt und behufs Filtrierens mit dem ganzen Ofen umgedreht. In einer gröfseren Anzahl von Verss. wurde Thüringer Glas, Obsidian, Quarz, Muscovit, Diopsid, Adular verschieden lange u. bei verschiedenen Temperaturen mit W.,

Na_2CO_3 u. CO_2 in wechselnden Verhältnissen behandelt u. die Bodenkörper, die Lsgg. sowie die Ausscheidungen aus letzteren genau untersucht. Von den Resultaten sei folgendes wiedergegeben: Quarz ist von Zimmertemperatur bis 420° in Ggw. von Alkalicarbonaten, Chloriden u. freien Säuren die stabile sowohl im Filterrohr wie als Prod. von Bodenkörperrkk. auftretende Form der Kieselsäure. — In reinem W. ist Quarz auch bei hohen Temperaturen wl. — In gröfseren Mengen kristallisiert Quarz bei der Abkühlung aus infolge Verschiebung des chemischen Gleichgewichts (z. B. zwischen Kieselsäure, Alkalihydrat und CO_2) bewirkt durch starke Abnahme der Acidität der Kieselsäure bei sinkender Temperatur. — Infolge der Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Alkalihydrat u. Kieselsäure erhält man (auch bei Ggw. kleiner Mengen von Al-Verbb.) nur einen Teil der Kieselsäure als Quarz, den anderen amorph (Opal). Unter 200° scheint in reinem W. oder in Alkalisilikatlsg. eine wasserhaltige Kieselsäure stabil zu sein, nicht das Anhydrid. Gleichzeitig mit dem Quarz können Chalcedon stets, u. beim Fehlen von Carbonaten auch Tridymit durch Bodenkörperrkk. als labile Verbb. entstehen. Da alle diese labilen Verbb. bei 360° trotz starken Schüttelns 48 Stunden haltbar waren, bestätigen sie die Regel VAN'T HOFFS von der Haltbarkeit labiler Verbb. infolge hoher Valenz. — Werden die Bodenkörperrkk. nicht ausgeschaltet, so dürfen weder Diagramme für Silikatgleichgewichte aufgestellt, noch die Phasenregel in Anwendung gebracht werden. — Die Kieselsäure nimmt mit steigender Temperatur rascher an Acidität zu als die Kohlensäure, Borsäure etc. — Ca-Carbonat besitzt in W. von annähernd konstantem CO_2-Gehalt keine Löslichkeit, die mit der Temperatur bis 350° zunimmt. — Feldspäte kristallisieren nur in Ggw. von CO_2 bei über 320° als Prodd. von Bodenkörperrkk. aus. Bei welchen Temperaturen sie in wss. Lsgg. stabil sind, ist unbekannt. — Zeolithe wurden nicht erhalten, wo die Bodenkörperrkk. bei über 300° erfolgten. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 339—48; 1/6. 353—72; 15/6. Freiburg i. B. u. Mülhausen i. E.) HAZARD.

Eugen Hussak, *Über Gyrolith und andere Zeolithe aus dem Diabas von Mogyguassù, Staat São Paulo, Brasilien.* *Gyrolith* füllt in Gestalt kugeliger, von radial gestellten dünnen Blättchen gebildeter Aggregate, die bald weifs, bald hell- bis dunkelgrün gefärbt sind, die centralen Teile von Klüften im Diabas mehr oder weniger aus. Er enthält Einschlüsse von Laumontit, nicht aber von Apophyllit, hat Härte 4, D. 2,409, ist optisch-einachsig, negativ doppeltbrechend und hat nach FLORENCE in der weifsen Varietät die Zus. 1, während in der dunkelgrünen 7,36 $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ und 0,32 MnO nachgewiesen wurden. — Der *Laumontit* (D. 2,321) hat die Zus. 2:

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O (bezw. Glühverl.)	Summe
1.	52,77	0,73	33,04	0,35	0,41	12,58	99,88
2.	51,94	20,09	11,40	0,77	0,48	16,10	100,78.

(Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 330—32. 1/6. São Paulo.) HAZARD.

Eugen Hussak, *Über das Vorkommen von gediegen Kupfer in den Diabasen von São Paulo.* Die Diabase Brasiliens liefern bei der Verwitterung die „terra roxa", einen für den Kaffeebau geschätzten Laterit, und sind ziemlich weit verbreitet. In einem solchen unweit Botucatù füllt Chalcedon gröfsere flache Hohlräume aus. Zwischen diesem und der Wandung befindet sich ca. 1 mm dick eine schwarze, krümelige, kohleähnliche M., die nach verschiedenen Rkk. ein wasserreiches Eisensilikat ist, selbst kein Cu enthält, wohl aber viele dünne, unregelmäfsige, stark glänzende, 2—3 mm grofse Blättchen von gediegen Cu völlig umschliefst. Im Diabas ist kein Cu nachzuweisen, doch glaubt Vf., dafs man das-

selbe auf ursprünglich fein verteilten Kupferkies zurückführen dürfe. Ein anderes Vorkommnis von Diabas auf der Fazenda Serodio, nahe São Simão, war blasenfrei, führte aber das Eisensilikat mit gediegen Kupferblättchen auf schmalen Kluftflächen. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 333—35. 1/6. São Paulo.) HAZARD.

Francis Laur, *Gold und Silber in der Trias von Meurthe-et-Moselle.* Sowohl aus Sandstein des unteren Lias, wie aus Muschelkalk wurde durch Bohrungen Material zutage gefördert, welches Au und Ag enthielt. In einem Falle betrug der Gehalt 39 g Au und 245 g Ag auf die Tonne. Das Material macht den Eindruck, als sei es durch Eintrocknen eines Seebeckens entstanden. In gleicher Weise würden auch die heutigen Meere Goldlagerstätten bilden können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1409—12. [18/6.*].) HAZARD.

Habermann, *Einige Versuche über die Autoxydation der Steinkohle.* Die Erscheinungen der Lagerungsverluste und Selbsterhitzung der Steinkohle sind auf gewisse Verbb. der äufserst kompliziert zusammengesetzten Kohlensubstanz zurückzuführen, die O bei gewöhnlicher Temperatur aus trockener wie feuchter Luft absorbieren. Da dieser O weder durch Evakuation, noch durch Erhitzen als solcher ausgetrieben werden kann — beim schwachen Glühen oder Kochen O-gesättigter Kohle entweicht CO_2 —, und eine solche Kohle stark oxydierende Wrkg. äufsert z. B. auf H_2S, welcher nach CALVERT zu H_2SO_4 oxydiert wird, ist nicht eine blofs kapillare Verdichtung, sondern mit WEISBACH und ENGLER (kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation 1904) eine mindestens lose, zunächst superoxydartige, chemische Verb. des O mit der Kohle anzunehmen. Vf. konnte unter verschiedenen Modifikationen, unter Berücksichtigung von Grenztemperaturen etc., mittels Chromsäure u. Ä. oder Titansäure gleichwohl eine Peroxydrk. nicht erhalten. Nach dem übereinstimmenden Versuchsergebnis verschiedener Beobachter nimmt die Verwandtschaft der oxydabeln Kohlensubstanz unter dem Einflusse erhöhter Temperatur zu, wie auch in der Praxis beobachtet werden kann, dafs Kohlengrus, der zufällig in der etwas geöffneten Retorte eines aufser Betrieb stehenden Ofens lagert und durch Hitze des Nachbarofens mit erwärmt wird, nach einiger Zeit in glimmendem Zustande aus der dunklen Retorte gezogen werden kann. Die Temperatur des Kohlengruses ist durch Einw. des über die erwärmte Kohle hinstreichenden Luftsauerstoffs von den anfangs beobachteten 60—100° stellenweise auf 360° gestiegen. Falls bei auffallendem Tageslichte die beginnende Rotglut des knisternden gezogenen Gruses nicht erkennbar sein sollte, kann man sich durch ein auf den Haufen geworfenes Blatt Papier oder ein Stückchen Holz, die dann in Flammen aufgehen, davon überzeugen. Der natürliche Verlauf des langsamen Oxydationsprozesses der Kohle, der bei gewöhnlicher Temperatur seinen Anfang nimmt, kann experimentell nicht dargestellt werden, weil infolge seiner Langsamkeit die entwickelte Wärme Zeit findet, durch Strahlung der Wahrnehmung verloren zu gehen. Es mufs das langsame Tempo der Selbsterhitzung unter der aufmunternden, „dissociierenden" Wrkg. einer hinzugefügten Anfangstemperatur bei Verss. einfach beschleunigt werden. Vf. verwandte zu seinen Verss. zwei englische Kohlenmarken: 1. „Leversons Wallsend" (1,2 % W., 5 % Asche, lufttrocken.) 2. „Bighwine", anthrazitische Steinkohle (1,5 % W., 3,8 % Asche, lufttrocken), die von gröfseren, gerade entlöschten Anfuhrmengen schaufelweise entnommen, auf der Walze gebrochen, zu 6 mm Durchmesser Kohle sorgfältig ausgesiebt und während 36 Stunden öfter umgeschaufelt wurden. Als „Anstelltemperatur" liefsen sich in einer Retorte bei gleichmäfsigem Betriebe des Nachbarofens u. Schwankungen bis $\pm 2°$ während einer Beobachtungszeit von 8 Tagen 142° nahezu konstant einregulieren. Auf die Sohle dieser Retorte wurden 2 Luftzuführungsrohre (5/4″ Gasrohre) bis nahe an den Boden

reichend gelegt, zugleich 200 kg des Gruses eingefüllt, derart, dafs die durch die Rohre einströmende Luft durch ein Grusquantum von bestimmter abgeglichener Höhe und Abgrenzung — letzteres wurde durch ein horizontal verschiebbares Abschlufsblech erreicht — streichen u. durch das Steigrohr entweichen mufste. Durch das eingetragene Kohlenquantum wurde die Temperatur der Retorte, gemessen in der Kohle, in der Nähe der Berührungsstelle der Kohle mit Luft, auf 50, bezw. 40° erniedrigt. Die Temperatur der einströmenden Aufsenluft betrug 24—26°. Die erstere Kohle erreichte in 36—39 Stdn. regelmäfsig 250° u. in weiteren 10—12 Stdn. 300—350°, während die zweite unter gleichen Bedingungen und in gleichen Zeiten zunächst auf 175—180° kam und langsam weiter stieg. Um 300° waren regelmäfsig Stellen glimmender Kohle, zumeist in nächster Nähe der Luftberührung, während in den übrigen entfernter gelegenen Partien Erhöhung nur um wenige Grade über die Anfangstemperatur hinaus zu beobachten war. Bei Unters. der sich entwickelnden gasförmigen Prodd., die durch Absaugen in eine gekühlte Wasservorlage erhalten wurden, konnte neben CO_2 CH_3COOH und bei steigender Temperatur der Kohle in einigen stark gekühlten Destillaten auch Aldehyd nachgewiesen werden.

Kohle nimmt rasch Brom auf, anscheinend anfangs ohne, dann unter Austritt von Wasserstoff. O und Br scheinen in derselben Weise auf dieselben Gemengteile einzuwirken; Kohlen, welche rasch O aufnehmen, also zur Selbstentzündung neigen, werden auch rasch und viel Br aufnehmen. Für vergleichende Best. ist eine Halbnormal-Bromkaliumlsg. vorgeschlagen:

$$5KBr + KBrO_3 + 6HCl = 6KCl + 3H_2O + 3Br_2.$$

Die erste der beiden untersuchten Proben verbrauchte 20 ccm dieser Lsg. entsprechend 800 mg Br, die zweite 10—15 ccm, entsprechend 400—600 mg Br, auf 1 g pulverisierte Kohle bezogen. Zur Prüfung mehrfacher Angaben, wonach frisch geförderte Kohle eine gröfsere Absorptionsfähigkeit für O habe, untersuchte Vf. mehrere Proben Kohle, wenigstens bezüglich der Bromrk., bei welcher die Stärkemehlrk. durch Tüpfelung benutzt wurde, und fand verhältnismäfsig niedrige Werte. (J. f. Gasbel. **49**. 419—22. [12/5.*] Greifswald.) BLOCH.

A. Müntz und **E. Lainé**, *Die Nutzbarmachung der Torflager für die intensive Produktion von Nitraten.* (Vergl. C. r. de l'Acad. des Sciences **141**. 861 u. **142**. 430; C. **1906**. I. 153 u. 1042.) Noch besser als Tierkohle läfst sich *Torf* verschiedener Herkunft zur *Nitrifikation* verd. Lsgg. von $(NH_4)_2SO_4$ verwenden. Mittels 1 cbm zerkleinerten, mit $CaCO_3$ gemischten u. geimpften Torfes wurden in 24 Std. 6,55 kg Nitrate gewonnen; die Jahresproduktion von 1 ha berechnet sich danach auf 48000 Tonnen. Am wirksamsten waren die leichten, schwammigen, schwach zers. Torfsorten. Die Nitrifikation findet auch in stark nitrathaltigen Lsgg. statt; selbst in 22%ig. Lsg. Durch wiederholte Zugabe von $(NH_4)_2SO_4$ zu der anfangs verd. anzuwendenden Lsg. (7,5‰ig.) und erneute Nitrifikation lassen sich daher konz., das Verdampfen lohnende Nitratlsgg. gewinnen. Mit 41,7 g Nitrat, die nach der 5. Überrieselung in 1 l erhalten wurden, ist die Grenze noch nicht erreicht. Das Temperaturoptimum des *Salpeter*bildungsprozesses liegt nahe bei 30°.

Auch als *Stickstoff*quelle zur Herst. des Ammoniumsulfats läfst sich der Torf verwenden. Bei trockner Dest. wird nur $^1/_{10}$ des Torf-N als NH_3 gewonnen, bei Dest. mit überhitztem Wasserdampf dagegen fast die gesamte Menge. Die Dest. mit Wasserdampf, bei der KW-stoffe, Wassergas, Teer und sonstige pyrogene Prodd. entstehen, erfordert etwas mehr Wärme, die aber durch den Torf selbst, bezw. die Destillationsgase geliefert werden kann. Die Möglichkeit liegt jedenfalls vor, die Torflager zur Herst. von Nitraten heranzuziehen; die gewinnbare N-Menge ist bei

der aufserordentlichen Mächtigkeit, in der die Torflager in vielen Ländern vorkommen, nahezu unbegrenzt.

Ob die intensiven Oxydationserscheinungen, die bei Verwendung des Torfes als Unterlage stattfinden, sich auch zur Reinigung von *Abwässern* nutzbar machen lassen, soll durch weitere Unterss. ermittelt werden. (C. r. de l'Acad. des sciences **142**. 1239—44. [5/6.*].) MACH.

F. Dienert u. **Étrillard**, *Über den Grad des Kalkgehalts von Brunnenwässern.* Man nimmt gewöhnlich an, dafs die Brunnenwässer um so mehr mineralische Bestandteile enthalten, je länger sie mit dem Boden in Berührung stehen. Die Analysen der Vff. zeigen jedoch, dafs die Brunnenwässer verschiedenster Herkunft stets an $CaCO_3$ gesättigt sind und daher einen maximalen Kalkgehalt besitzen. Auch bei wochenlanger Berührung mit zugesetztem $CaCO_3$ ändert sich ihre Zus. u. ihre elektrische Leitfähigkeit nicht, allerdings nur, wenn die betr. Flaschen gut verschlossen sind, weil andernfalls CO_2 entweicht. Diese Konstanz des Kalkgehalts gilt nur für normale Verhältnisse. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1236—38. [28/5.*].) SACKUR.

R. Nasini, **F. Anderlini** u. **R. Salvadori**, *Untersuchungen über Emanationen des Bodens in Italien. II. Gas vom Vesuv und von den Phlegräischen Feldern, den Aque Albule von Tivoli, vom Bulicame in Viterbo, von Pergine und von Salsomaggiore.* (Cf. Atti. R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 368; C. **1904**. II. 60.) Die Unterss. gehen Jahre zurück. Die Zus. der vulkanischen Emanationen wechselt fortwährend. PALMIERI hat beim Einführen von frischer Lava in die Bunsenflamme 1881 die He-Linie D_3 gesehen. Die Vff. haben ähnliche Materialien häufig untersucht. In der Solfatara di Puzzuoli haben sie Gase aufgefangen, die unter erheblichem Druck mit einer Temperatur von 130—132° austraten. Die Analyse zweier Proben, die in einer Entfernung von ca. 75 m entwichen, gab 0,6 H_2S, 98,4 CO_2, 0,15 O_2 u. 0,9 H_2S, 28,4 CO_2, 13,3 O_2. Analysen anderer Autoren werden zusammengestellt. Die von DE LUCA (1871) stimmen mit denen der Vff. (1897) recht gut überein. Die Emanationen der Hundsgrotte sind stärker mit Luft vermischt als die der „Ammoniakgrotte", die zu 96—97 % aus CO_2 bestehen. Die aus der Vesuvlava aufgefangenen Gase stellten fast reine Luft dar. Das Gas der grofsen Fumarole des Vesuvkraters (1895) enthält Fluorwasserstoff. Der Rückstand nach der Absorption des CO_2 und O_2 enthielt auf 100 N_2 0,80 Argon. Das aus dem Vesuvkrater entweichende Gas war mit Wasserdampf u. Luft mit einigen Prozenten CO_2 u. Spuren von HCl gemischt. Die Inkrustationen und die zersetzten Mineralien von der grofsen Fumarole enthalten Fluoride, die mit H_2SO_4 entwickelten Gase bestehen neben wenig O_2 meist aus N_2. Das Gas von Salsomaggiore, das zu Beleuchtungszwecken gebraucht wird, enthält 67,9 % CH_4, 21,3 % C_2H_6, 0,85 % ungesättigte KW-stoffe, CO_2, O_2 u. 8,7 % Rückstand, kein H_2S und kein CO.

Alle Gasrückstände werden spektroskopisch untersucht, die Intensität der Linien wird geschützt (1—10), doch schwanken die Intensitäten stark mit den äufseren Bedingungen. Alle Beobachtungen werden tabelliert und die Photogramme der Spektren reproduziert.

Eine Linie, 531,5, wird im Gas der Solfatara von Puzzuoli und der Fumarole vom Vesuv beobachtet. Sie kommt in der Sonnenkorona vor, ist auf der Erde bisher nicht beobachtet und dürfte dem neuen Element Coronium zuzuschreiben sein. In manchen Spektren werden Ne- und He-Linien beobachtet. Das Argon aus den Inkrustationen der grofsen Fumarole scheint noch ein unbekanntes inaktives Element zu enthalten. Das Gas der Hundsgrotte gibt ein an unbekannten Linien reiches ultrarotes Spektrum. Bei Zwischenschaltung einer Leydener Flasche zeigte das Gas

der Solfatara von Puzzuoli die D_3-Linie, ebenso das aus den Aque Albule von Tivoli. Das Gas von Pergine muſs ziemlich viel He enthalten, ebenso das von Salsomaggiore. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 429—57. 14/6. 1906. [Febr. 1904.] Padua. Inst. f. allgem. Chem. d. Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

A. Lacroix, *Sylvinkristalle in den neuesten Auswurfsblöcken des Vesuvs.* Die zahlreichen Blasen eines rötlichen Leukotephrits waren zum gröſsten Teile von Chlorüren ausgefüllt. Unter letzteren herrschen schöne bläuliche oder farblose, durchsichtige Würfel von Sylvin vor, die denen von Staſsfurt an Vollkommenheit nichts nachgeben. Dieselben werden hier und da von Na-Chlorür in Würfeln mit Oktaederflächen überkrustet. In einer Druse fanden sich weiſse opake Rhomboeder oder monokline Prismen, die ganz aus zuckerartigen Kochsalzwürfelchen bestanden. Ob hier eine nur in hoher Temperatur auftretende Modifikation des NaCl oder eine Pseudomorphose vorliegt, kann nicht entschieden werden. Schlieſslich erwies sich ein citronengelbes, durchsichtiges, an der Luft rasch trüb werdendes, vor dem Sylvin entstandenes Mineral als K-Na-Mg-Chlorür, vielleicht identisch mit dem *Chloromanganokalit* Johnston Lavis'. Alle diese Chlorüre sind echte Sublimationsprodd. direkt aus der Lava, denn das verfestigte Gestein, selbst dessen Leucit, ist vollkommen frisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1249—52. [5/6.*].) Hazard.

Analytische Chemie.

L. C. Janssens, *Destillation des Glycerins für die Analyse.* In Amerika wird hierfür der nachstehend beschriebene *Apparat* (Fig. 11) verwendet: Von einem

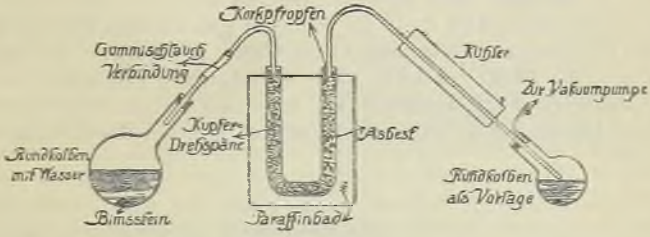


Fig. 11.

U-Rohr wird der eine Schenkel mit Kupferdrehspänen, der andere mit Asbest lose gefüllt. Auf die Asbestschicht wird dann so viel Glycerin gegossen, als sie bequem aufzusaugen vermag (keinesfalls mehr!), ein Pfropfen von frischem Asbest oben aufgelegt, und der App., wie die Abbildung zeigt, verbunden. Das Paraffinbad wird auf ca. 200° erhitzt, u. das W. in dem gröſseren Rundkolben so lange zum Sieden erwärmt, bis sich in dem als Vorlage dienenden kleineren Rundkolben so viel Glycerinwasser angesammelt hat, als der 10—20-fachen Menge des voraussichtlich vorhandenen Glycerins entspricht. Diese Lösung kann dann im Vakuum eingedampft u. gewogen, oder ihr spezifisches Gewicht bestimmt, oder ihr Glyceringehalt nach der Dichromatmethode festgestellt werden. Das zur Verwendung kommende Rohglycerin soll schwach alkalisch sein. (Seifensiederzeitung **33**. 286. 30/5. Antwerpen.) Bloch.

J. Marek, *Verwendung einer 5 cm langen, statt der üblich langen Kupferoxyd-,*

bezw. Kupferoxydasbestschicht bei der organischen Elementaranalyse. Zur Verbrennung im mäfsigen Sauerstoffstrome (etwa 30—35 ccm in der Minute) genügt eine nur 4—5 cm lange, oxydierte und bis zur Rotglut erhitzte Kupferdrahtnetzrolle, deren Durchmesser um etwa 2 mm geringer ist, als derjenige des Verbrennungsrohres, oder eine ebenso lange, den Querschnitt der Röhre voll ausfüllende Kupferoxydasbestschicht. Diese Kupferdrahtnetzrolle mufs mit so viel Asbestwolle umwickelt werden — besonders an ihren beiden Enden —, dafs sie in der Verbrennungsröhre genügend fest sitzt, um den Gasen den Weg durch den Asbest zu verlegen. Hierdurch wird das Anbacken des Kupferoxyds am Glase verhindert, und die Gase sind gezwungen, nicht neben, sondern durch die Kupferdrahtnetzrolle zu streichen. Zum Schutze der Verbrennungsröhre wird diese da, wo sich die oxydierte Cu-Drahtnetzrolle befindet, mehrfach mit Asbestpapier oder Asbestpappe umwickelt und darüber eine 6—7 cm lange, an der Längsseite fast geschlossene Röhre aus Eisenblech geschoben. Vorteilhafter ist es, statt dessen eine Asbestdrahtnetzhülse (vgl. v. WALTHER, Pharm. Centr.-H. **45**. 5; C. **1904**. II. 556) zu verwenden. Die Verbrennungsröhre von 20 mm Durchmesser wird an einem Ende zu einer etwas abwärts geneigten, nicht zu engen Spitze ausgezogen. Diese Spitze wird bis über die Verjüngung der Röhre mit *Tressensilber* vollgestopft. Durch dieses Tressensilber wird genügend Wärme bis an das Ende der Spitze, die durch einen dickwandigen Kautschukschlauch mit dem $CaCl_2$-Rohre verbunden, in der Ansatzröhre desselben steckt, fortgeleitet, womit das Anwärmen nach der Verbrennung fortfällt. Wenn die aus C, H, O bestehende Substanz, die als rein angesehen ist, dennoch durch S, Halogene, event. N verunreinigt ist, so wird bei der Verbrennung die zunächstliegende, glänzende Schicht des Tressensilbers matt. Etwa 3—4 cm hinter dem Tressensilber befindet sich die Cu-Drahtnetzrolle. Eine höchstens 30 cm lange Verbrennungsröhre genügt für Substanzen, die aufser C nur noch H u. O enthalten. Wenn aufserdem N, S, Halogene darin enthalten sind, so wird in einem ca. 45 cm langen Rohre der vordere Teil, etwa 8—10 cm weit, mit granuliertem PbO_2 gefüllt, dieser mittels eines Pfropfens aus Tressensilber auch hinten geschlossen. Auf einen leeren Raum von 4—6 cm Länge, welcher aber bei J-haltigen Substanzen mit Tressensilber oder Silberasbest fast ausgefüllt ist, folgt nachher die Kupferdrahtnetzrolle. Für N-, S- u. halogenhaltige Substanzen gestaltet sich die Beschickung der Röhre nach Fig. 12:

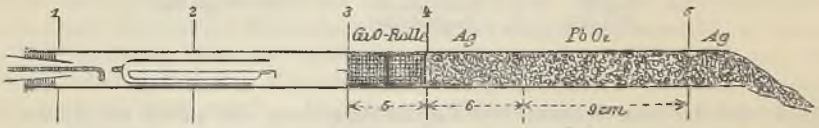


Fig. 12.

1, 2, 3, 4 und 5 sind durchlochte Schirme, welche gleichzeitig der Röhre als Stütze dienen. Der Teil der Verbrennungsröhre, wo sich das PbO_2 befindet, kommt in ein Luftbad von 180—200°. Da, wo die Substanz verbrannt wird, umgibt man das Verbrennungsrohr zu $^4/_5$ seines Umfanges mit einer lose anliegenden Rinne aus engmaschigem Eisendrahtnetz. Ein Verbrennungsofen ist nicht nötig, weil man durch Stativringe eine Befestigung u. Sicherung des Rohres gegen Durchbiegung erzielen kann. Einen vom Vf. konstruierten Ofen aus Winkeleisen und einer Klemme zuzusammengesetzt, zur Vermeidung von Stativen, zeigt Fig. 13.

Zum Zwecke gleichmäfsigen Erhitzens werden vom Vf. die FRITSCHschen, innen und aufsen mit Asbestpappe ausgekleideten Eisenblechdächer verwendet. — Bei festen und nicht gar zu leicht flüchtigen flüssigen Substanzen empfiehlt Vf. die

DENNSTEDTsche Einsatzröhre (Chem.-Ztg. **29**. 53) aus schwer schmelzbarem Glase, welche nur so lang ist, dafs das Verbrennungsschiffchen in dasselbe blofs bis zum Henkel eingeschoben werden kann. Dadurch, dafs man diese, mit dem offenen Ende nach vorn, bis auf eine Entfernung von 4—10 cm vom CuO einschiebt, erfolgt in diesem Zwischenraume eine reichliche Mischung der Zersetzungsgase mit dem zugeführten O, bevor sie noch das CuO treffen, ohne dafs dadurch eine Explosion zu befürchten wäre, vorausgesetzt, dafs das Erhitzen der Substanz nicht gar zu rapid vorgenommen wird. — Um die *Kohle*, welche sich beim Erhitzen

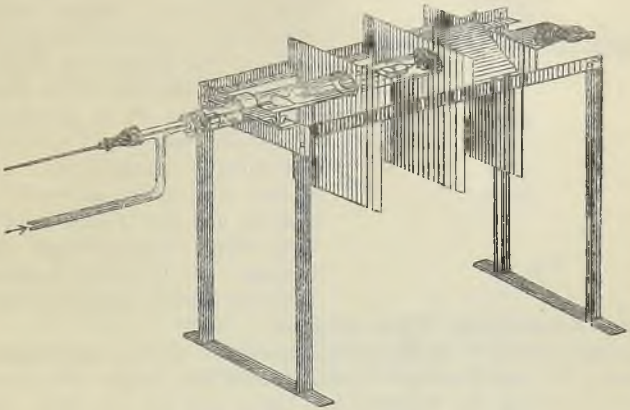


Fig. 13.

vieler Substanzen im Schiffchen, eventuell auch im Einsatzrohre ausscheidet, schnell und sicher verbrennen zu können, befestigt Vf. an den Henkel des Schiffchens einen kurzen Pt-Drahthaken und in der Mitte des hinteren Endes der Cu-Drahtnetzrolle eine kurze, breite Pt-Drahtschlinge, die im Rohre horizontal zu liegen kommt; mittels eines geeigneten Hakens aus dickem Eisendrahte, der sich im horizontalen Teile eines in das hintere Ende des Verbrennungsrohres einmündenden T-Rohres leicht und luftdicht hin und her verschieben läfst, wird die Einsatzröhre nach vorn geschoben, dabei der hintere Teil derselben nach unten gedrückt, bis der Pt-Haken des Schiffchens in die Pt-Schlinge zu stehen kommt; wird nun der Eisendrahthaken von unten in die Öse der Einsatzröhre gesteckt, so kann durch Drücken des hinteren Teiles desselben beim Zurückziehen fast das ganze Schiffchen blofsgelegt werden, wobei die im Schiffchen befindliche Kohle leicht und schnell verbrennt. Falls auch in der Einsatzröhre unverbrannte Kohle bemerkbar sein sollte, wird dieselbe, ohne dafs die Flamme unter dem Schiffchen entfernt wird, so nach vorn geschoben, dafs sich das Schiffchen wieder in derselben befindet. Auch diese Kohle verbrennt dann schnell. Mittels dieser Vorrichtung zum Verschieben der Einsatzröhre etc. wird erreicht, dafs man auch nach Einführung der Substanz in das Verbrennungsrohr durch dasselbe einen beliebig langandauernden Luftstrom (wenn dies die Natur der Substanz zuläfst) streichen lassen kann, wodurch auch jene Feuchtigkeit, welche während des Einbringens der Substanz in das Verbrennungsrohr gelangt, entfernt werden kann.

Statt des Einsatzrohres gebraucht Vf. bei der Analyse schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht flüchtiger Fll. (CS_2, Ä.), die mit O ein explosives Gemisch liefern, den von O. DIMROTH u. W. WISLICENUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1575; C. **1905**. I. 1588) empfohlenen App., der von ihm für CS_2-Verbrennungen etwas modifiziert

wurde (Fig. 14). *A* hat einen Inhalt von 80 ccm. *B* ist ein dicker Eisendraht mit angenieteter, runder Eisenplatte *d*. *f* ist eine etwa 1 cm lange Rolle aus dickem Eisendrahtnetz. *C* ist ein Dreiweghahn. Das Rohr *T*, welches in das Verbrennungsrohr mündet, ist mit Tressensilber gefüllt, um Entzündung des explosiblen Gemisches möglichst zu verhindern. Das die Substanz enthaltende Kügelchen *S* wird nach Anfeilen seiner beiden Kapillaren in das Rohr *A* gebracht, der Hahn *C* so gestellt, dafs der Luft- u. zuletzt O-Strom von *a* nach *c*, *A*, *T* gelangt. Sofort, event. nach 1-stünd. Durchleiten von Luft, bezw. O, wird der Hahn wie in der Figur gestellt, das Kügelchen durch Herabdrücken der Eisenplatte zerschlagen u. O (etwa 30 ccm pro Minute) durchgeleitet. Nach $^1/_2$—1 Stunde wird der Hahn um 90° nach links gedreht und der O noch etwa $^1/_2$ Stunde lang weiter durchgeleitet. Beim Verdrängen des O durch Luftdurchsaugen wird der hintere leere Teil der Verbrennungsröhre auf entsprechende Weise erwärmt.

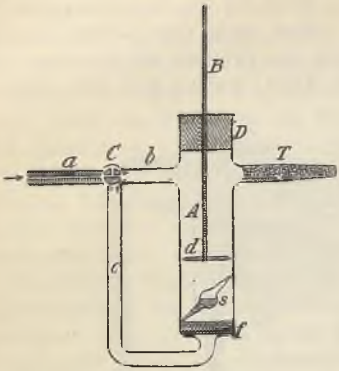


Fig. 14.

Nach Angabe mehrerer Beleganalysen macht Vf. darauf aufmerksam, dafs es bei Verbrennung N- und S-haltiger Verbb. einerlei ist, ob das PbO_2 während der eigentlichen Verbrennung der Substanz kalt bleibt oder auf 180—200° erhitzt wird, nur mufs man darauf sehen, dafs das PbO_2 während oder nach der Verbrennung nicht viel höher, höchstens 5°, bezw. in letzterem Falle nicht niedriger erhitzt wird als vor der Verbrennung, da man sonst 0,1—0,2% zuviel, bezw. zuwenig H erhält. — Infolge Verwendung der kurzen CuO-Schicht ist bei diesem Verf. eine kürzere Verbrennungsröhre erforderlich als bei irgend einem anderen. Ein Verbrennungsofen kann eventuell ganz entbehrt werden. Der Verbrauch an Brennstoff ist noch etwas geringer als beim DENNSTEDTschen Verf. — Nach Vf. scheint es sicher, dafs unter Verwendung der 5 cm langen CuO-Drahtnetzrolle auch N-Best. gelingen würde, wenn man in den vorderen Teil der Verbrennungsröhre die übliche reduzierte Cu-Drahtnetzrolle, welche event. auf dieselbe Weise wie die CuO-Rolle mit Asbest umwickelt wird, einführt und die Substanz, wie gewöhnlich, mit feinem oder mit gepudertem CuO nach R. v. WALTHER (Pharm. Centr.-H. **45**. 12 [1904] Sonderabhandlung; „Vorschriften" 4) mischt und in das Verbrennungsrohr einführt. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 359—73. 14/4. [4/3.] Agram.) BLOCH.

F. Mollwo Perkin, *Eine einfache Form einer rotierenden Elektrode für elektrochemische Analysen.* Vf beschreibt eine rotierende Kathode, die man sich jederzeit selbst anfertigen kann. Ein Spiraldraht aus Pt oder besser Pt-Ir von 1 mm Durchmesser ist in einem Metallknopf befestigt, der an einer Achse mit Schnurlauf hängt. Für manche Metalle ist es gut, den Draht durch ein Sandgebläse zu mattieren. Die Anode besteht aus weiten Spiralen, die sich an das Elektrolysiergefäfs anlehnen. Am besten elektrolysiert man in einem cylindrischen Hahntrichter. Für die Analyse von Cu, Zn, Ni und Fe sind auch Ni-Drähte als Kathoden angängig, doch mufs man sie vor jeder Elektrolyse wägen. Bei hohen Stromdichten ist Pt in vielen Fll., wie KCN-Lsgg., merklich l. (Chem. News **93**. 283. 22/6. [12/6.*] London.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. J. H. Fenton, *Ein Indikator für starke Säuren und Basen.* Das früher

beschriebene *Kondensationsprodukt* $C_{11}H_8O_4$ mit Brommethylfurfurol von der Konstitution $CH_3 \cdot C_4H_2O \cdot CO \cdot C_4H_2O \cdot CHO$ oder $C_4H_3O \cdot CO \cdot CO \cdot C_4H_2O \cdot CH_3$ hat sich als guter Indikator zur Herst. von Reagenspapier oder in Lsg. erwiesen. Das mit einer wss. alkoh. Lsg. bereitete Papier gibt mit primären Aminen in essigsaurer Lsg. intensive Grünfärbung, die durch Mineralsäuren zerstört wird, mit Harnstoff bei Ggw. von starker HCl Blaufärbung, mit Alkalien Violettblaufärbung, die durch Säuren zerstört wird und bei starker Verdünnung verschwindet.

Schmilzt man die erwähnte Substanz bei 120° mit Harnstoff zusammen, so entsteht eine farblose Base, die mit Säuren blau wird (J. Chem. Soc. London **83**. 187; C. **1903**. I. 670) und als Indikator für Säuren dienen kann. Einen anderen Säureindikator erhält man durch Kochen der ersterwähnten Verb. mit β-Naphtylamin in alkoh. Lsg. Diese Verb. gibt mit schwachen Säuren eine intensive Grünfärbung. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **13**. 298—99. 15/5. [26/2.*].) POSNER.

G. Bruhns, *Über die Titerstellung von Jod-, bezw. Thiosulfatlösungen.* In einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit hat METZL eine Bemerkung ZULKOWSKYS dahin wiedergegeben, dafs Chromsäure und HJ nur in konz. Lsg. vollständig reagieren u. dann erst nach geraumer Zeit, aufserdem sei das Ende der Rk. wegen der blaugrünen Färbung der Lsg. sehr schwer zu erkennen (Z. f. anorg. Ch. **48**. 156; C. **1906**. I. 594). ZULKOWSKY fand aber, dafs die Rk. in $^1/_{10}$-n. Lsg. schnell zu Ende geht, und dafs sie in verd. Lsgg. in einer Viertel- bis halben Stunde ebenfalls vollständig ist. Mit diesen Angaben ZULKOWSKYS sind die Beobachtungen des Vfs. in Übereinstimmung. Vf. empfiehlt, folgendermafsen zur Einstellung des Titers zu verfahren. In einer Stöpselflasche von 250—300 ccm Inhalt bringt man zur Einstellung von $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. 1 g KJ, 20 ccm $^1/_{10}$-n. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. und 5 ccm konz. HCl, vermischt und überschichtet mit 100 ccm W. Man läfst $^1/_2$ Stunde im Dunkeln stehen und titriert nun mit Thiosulfat, indem man erst den Stopfen damit abspült und dann die Lsg. am Gefäfsrand unter Umschwenken herabfliefsen läfst. Dann wird unter Zusatz von Stärke zu Ende titriert, bis die Farbe in reines Grün umschlägt. Zuletzt spült man die Wandungen ab, schüttelt um und setzt Thiosulfatlsg. zu, bis die Nachbläuung beseitigt ist. Die Resultate sind scharf und übereinstimmend. Will man die Wartezeit umgehen, so kann man Permanganatlsg. benutzen, die entgegen der allgemeinen Ansicht „titerfest" ist, wenn die Lsg. einige Tage alt geworden ist. Bei beiden Titerstellungen darf aber die Titrierung des J nicht eher beginnen, als bis alle Chromsäure reduziert, oder der Permanganatlsg. so viel S. u. KJ hinzugefügt ist, dafs eine klare, dunkelbraune Fl. ohne MnO_2-Flocken oder J-Kristallen entstanden ist. Pipetten, in denen Permanganatlsg. abgemessen werden soll, sind stets unmittelbar vor der Abmessung zweimal mit der $KMnO_4$-Lsg. auszuspülen. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 277—83. 31/5. [14/3.] Charlottenburg.) MEUSSER.

Fernand Telle, *Bemerkung zu einer neueren Arbeit von Scholtz über die volumetrische Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure.* (Vgl. M. SCHOLTZ, Arch. der Pharm. **243**. 667; C. **1906**. I. 498.) Vf. weist darauf hin, dafs er bereits vor SCHOLTZ eine Modifikation des WILDENSTEINschen Verf. zur Best. der gebundenen H_2SO_4 vorgeschlagen habe (J. Pharm. Chim. [6] **7**. 165; C. **98**. I. 793), bei der das überschüssige K_2CrO_4 ebenfalls auf jodometrischem Wege gemessen wird. — Die Ggw. einer geringen Menge von P_2O_5 beeinflufst, wie Vf. in letzter Zeit feststellen konnte, die Best. nicht. Das Verf. ist stets anwendbar, wenn keine Substanzen zugegen sind, welche in saurer Lsg. Jod frei machen. Zur *Best. der Sulfate in Kalidünger* fällt man 50 ccm der 1%ig. Sulfatlsg. mit 100 ccm $^1/_{10}$-n.-$BaCl_2$-Lsg. in schwach saurer Fl., macht mit carbonatfreiem NH_3 alkal., setzt 100 ccm Dichromatlsg. hinzu,

füllt nach dem Erkalten auf 500 ccm auf, filtriert 100 ccm ab und bestimmt in denselben den Chromsäureüberschuſs in der angegebenen Weise. Zur *Best. der H_2SO_4 in der Abfallsäure der Nitrozellulosefabrikation* erhitzt man 10 ccm des Säuregemisches im Ölbade auf 130° bis zum Aufhören der Entw. roter Dämpfe, zerstört die vorhandenen Nitrite durch allmählichen Zusatz von 2 ccm einer gesättigten NH_4Cl-Lsg., verd. auf 1 l und benutzt 25 ccm dieser Fl. zur Best. der H_2SO_4. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 573—75. 16/6. Reims.) DÜSTERBEHN.

Mauricheau-Beaupré, *Über eine qualitative Reaktion des Phosphors.* Die leicht erkennbare Ätzung des schm. Glases durch Phosphorsäuredämpfe haben den Vf. zu Verss. in der Richtung veranlaſst, ob diese Rk. sich zum Nachweis von Phosphor in Gasen, Metallen und organischen Verbb. eignen würde. In der Tat gelingt es sehr leicht, P bei Abwesenheit von konzentriertem HF nach folgendem Verfahren nachzuweisen. Gut geeignet hierfür ist eine Acetylen- oder H-Flamme, vorausgesetzt daſs das Acetylen, bezw. der H zuvor durch eine konz. schwefelsaure Chromsäurelsg. phosphorfrei gemacht worden sind. Ein Stückchen Glasrohr von 5—10 mm Durchmesser, welches auf einem Platindraht aufgesteckt worden ist, wird in die Spitze der Flamme, in die obere Oxydationszone gebracht; bei Ggw. von P wird das Glas nicht nur angeätzt, sondern nimmt auch an Gewicht zu, während bei Abwesenheit von P eine Gewichtsabnahme des Glases eintritt, u. eine Ätzung desselben nicht erfolgt. In dem angeätzten Teil des Glasrohres ist der P nachher analytisch bestimmbar. — Im Acetylengas ist auf diese Weise H_3P noch im Verhältnis von 1 : 10000 deutlich zu erkennen.

In den Metallen, welche wie das Fe ihren P unter der Einw. von SS. abgeben, läſst sich der P in der Weise nachweisen, daſs man den entw. unreinen H in die Luftzuführung des Bunsenbrenners leitet oder ihn direkt in einem Matallbrenner verbrennt. — Die organischen Verbb. bringt man auf einem Platindraht in den blauen Flammenkegel, während man in die Spitze der Flamme das Stück Glasrohr hineinhält. Nachdem der Kohlenstoff verbrannt, der Platindraht also rotglühend geworden ist, tritt die Einw. des P auf das Glas ein. Eigelb, Fischeier u. Ammoniumphosphat reagierten auf diese Weise deutlich. Die Rk. erfordert niemals mehr als 2 Minuten zu ihrem Eintritt. Stark verd. HF, die Verbb. des As u. Sb, Borsäuredämpfe und H_4Si ätzen das Glas nicht, bezw. rufen auf demselben nur Ndd. hervor, die mit der Phosphorrk. nicht verwechselt werden können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1206—7. [28/5.*].) DÜSTERBEHN.

A. Bement, *Die Probenahme bei Kohlen und Klassifikation der analytischen Daten.* Vf. weist auf die Wichtigkeit der Probenahme bei der Wertbest. von Kohlen hin u. bespricht die bei der Analyse von Kohlen maſsgebenden Gesichtspunkte. Die analytischen Daten empfiehlt Vf. auf eine feuchte Kohle, trockene Kohle, reine Kohle und brennbare Substanz zu beziehen. Die gegenseitigen Beziehungen sind aus den folgenden Gleichungen ersichtlich:

1. [Fixer Kohlenstoff, KW-stoffe, S] + [gebundenes W., N] = reine Kohle.
2. Reine Kohle + Asche = trockene Kohle.
3. Trockene Kohle + Feuchtigkeit = feuchte Kohle.

Die analytischen Daten werden wie folgt erhalten: Gesamt-C nach PARR (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 294; C. **1904**. I. 1290), fixer C durch die übliche direkte Best., verwertbarer H = $H - \frac{O}{8}$, gebundenes W. aus der Differenz, S u. N durch gesonderte Beststs., Asche u. Feuchtigkeit durch direkte Analyse, Heizwert kalorimetrisch. Betreffs weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 632—39. Mai. Chicago, Ill., 215 Dearborn St.) ALEXANDER.

H. Yockey, *Eine schnelle Methode zur Analyse von Babbittmetall.* In einem kleinen mit Uhrglas bedeckten Becher wird 1 g Babbittmetall in Form von Feil- oder Drehspänen mit 20 ccm HNO_3 (1 HNO_3, D. 1,42, + 2 W.) auf dem Wasserbade behandelt. Wenn das Spritzen aufgehört hat, wird das Uhrglas abgespült u. das Gemisch zur Trockne verdampft. Dann wird eine Stunde lang im Luftbade auf 120° erhitzt (ohne dies werden zu niedrige Resultate für das Oxydgemisch erhalten), mit konz. HNO_3 gut angefeuchtet u. nach Zusatz von 30—40 ccm h. W. 5 Minuten lang stark gekocht. Das Gemisch von Zinn- u. Antimonoxyd wird dann abfiltriert, mit h. W. gewaschen, getrocknet, im Porzellantiegel verascht und mit einigen Tropfen HNO_3 abgeraucht. Das Oxydgemisch wird als Sb_2O_4 + SnO_2 gewogen. Das Filtrat wird auf 250 ccm verd. 50 ccm werden mit einer Pipette entnommen, mit 10 ccm NH_3 (1 NH_3, D. 0,9, + 1 W.) u. 6 ccm Eg. versetzt, zum beginnenden Sieden erhitzt u. Pb mit Ammoniummolybdatlsg. (1 ccm = 0,01 g Pb), die gegen reines, in HNO_3 gelöstes Pb eingestellt worden ist, unter Anwendung von Gerbsäure (1 : 300) als Indikator titriert. Die zurückbleibenden 200 ccm der Lsg. werden, bis sich ein Nd. zu bilden beginnt, mit Natriumcarbonat und dann mit 1—2 ccm NH_3 versetzt. Nach gutem Rühren wird absetzen gelassen, u. falls die bekannte dunkelblaue Färbung die Ggw. von Cu zu erkennen gibt, wird dieses mit eingestellter KCN-Lsg. (1 ccm = 0,0025 g Cu) titriert. Die Ggw. von Bleicarbonat u. -hydroxyd stören nicht. Antimon wird in einer besonderen Portion des Metalles nach der von ANDREWS (Journ. Americ. Chem. Soc. **17**. 872; C. **96**. I. 69) angegebenen Methode bestimmt, auf Sb_2O_4 umgerechnet u. die gefundene Menge von dem Gemisch von Sb_2O_4 + SnO_2 abgezogen. Aus der so ermittelten Menge SnO_2 wird Sn berechnet. Cu ist in Babbitt- u. Lagermetallen gewöhnlich nur in kleinen Mengen, selten mehr als 1 % enthalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 646—48. Mai. Cincinnati, Ohio, National Lead Company.) ALEXANDER.

F. Bordas und **Touplain**, *Die Bestimmung der albuminoiden und gelatinösen Substanzen mit Hilfe von Aceton.* Die hauptsächlichsten Eiweifsstoffe, wie Eiereiweifs, Fibrin, Kaseïn, ebenso die gelatinösen Substanzen, Diastasen und Peptone sind in reinem oder in geeigneter Weise mit W. verdünntem Aceton unlöslich. Dieses Verhalten des Acetons in Verb. mit seiner Löslichkeit in W. und seinem Lösungsvermögen für die Mehrzahl der Fette und Harze ermöglicht es in vielen Fällen, in wss. Fett- und Harzemulsionen die albuminoiden und gelatinösen Substanzen zu bestimmen. Die mit Aceton zu behandelnde M. mufs neutral sein oder darf wenigstens nur sehr schwach sauer oder alkal. reagieren. — Man behandelt z. B. 10 g *Butter* mit reinem Aceton, den Rückstand mit wss. Aceton und zieht von dem zurückbleibenden Kaseïn dessen Aschengehalt ab. — Man verteilt ca. 2 g *Käse* in 5—10 ccm W., setzt unter Rühren nach u. nach 30—35 ccm reines Aceton hinzu, wäscht den ungel. gebliebenen Rückstand mit wss., später mit reinem Aceton, trocknet und wägt, wobei der Aschengehalt in Abzug zu bringen ist. — Man giefst 10 ccm *Milch* in 20 ccm reines Aceton, schüttelt, zentrifugiert, wäscht das Kaseïn nacheinander mit wss. u. reinem Aceton, trocknet u. wägt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1345—46. [11/6.*].) DÜSTERBEHN.

H. Pellet und **Ch. Fribourg**, *Direkte Analyse von Rohrzuckermelassen. Versuche zur Entfärbung von Rohrzuckermelassen.* Calciumhypochlorit verursachte bei reinen *Zucker*lsgg. eine schwache, fast zu vernachlässigende Polarisationserniedrigung, zeigte dagegen, in Verb. mit neutralem Bleiacetat verwendet, keine Einw. Das gleiche wurde bei einer an reduzierenden Verbb. reichen Rohrzuckerraffineriemelasse gefunden. Das Hypochlorit ermöglichte hier die Benutzung von 200 mm-Röhren. Natriumhydrosulfit erwies sich als ungeeignet, da es selbst in der Wärme

nicht stärker entfärbt wie Bleiacetat allein und zudem die Drehung etwas vermindert. Bei Inversionsverss. mit reinen Zuckerlsgg. vermehrte das Hypochlorit, allein angewendet, die Drehung nach der Inversion stark; doch wurde diese Wrkg. durch Zugabe von Bleiacetat fast vollständig aufgehoben. Es empfiehlt sich daher die gleichzeitige Anwendung beider Salze in gleichen Mengen, auch bei *Melassen*, obwohl hier die Drehungsverstärkung in geringerem Grade zutage tritt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1128—39. April.) MACH.

H. Pellet, *Bestimmung der Saccharose und Raffinose in Gegenwart von Invertzucker und Dextrose.* Gegenüber dem Verf. von GRZYBOWSKI und FOGELBERG (Zerstörung des Invertzuckers und der Dextrose durch Kochen mit Barythydrat) u. der Modifikation von GRZYBOWSKI (Ausfällen des Baryts mit $HgSO_4$ und Beseitigung des überschüssigen Hg-Salzes mit einem Sn-Salz) weist Vf. auf sein Verf. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **1897/98**. 608) hin, bei welchem zur Zerstörung der reduzierenden Verbb., auch wenn sie in grofsen Mengen vorhanden sind, Kali benutzt wird. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1140 bis 1141. April.) MACH.

G. Gastine, *Über ein neues Verfahren zur mikroskopischen Analyse der Mehle und über den Nachweis von Reis in den Getreidemehlen.* Das Verf., mit dessen Hilfe Beimengungen von 1—2% Reismehl mit Sicherheit nachgewiesen werden können, besteht darin, das verdächtige Mehl mit einer Farbstofflsg. zu befeuchten, die M. darauf vorsichtig zu trocknen, nachher einige Minuten auf 110—130° zu erhitzen und sodann u. Mk. in einem Tropfen Zedernöl oder Canadabalsam zu untersuchen. Durch diese Behandlung erscheint die Narbe der Stärkekörner sehr deutlich, bei gewissen Stärkearten wenigstens, in Form von roten Punktierungen. Die polyedrischen Stärkekörner des Reises lassen eine deutliche, relativ grofse rötliche Narbe erkennen, während die Weizenstärke nur selten eine Narbe zeigt. Die Reis- und Weizenstärke färbt sich nicht selbst, sondern nur die N-haltige Hülle dieser Stärkekörner. Als Farbstoff können dienen: Anilinblau, Lichtblau, gewisse Baumwollenblaue, C4B-Blau, Meldolablau, Benzoazurin, Anilingrün, Methylgrün, Anilinbraun und Anilingelb, Chrysanilin, Chrysoidin, Safranin, Phenosafranin, Vesuvin, Auramin, Dinitronaphtol, Magdalarot und die Violette, letztere in stark verd. Lsg. Die geeignetste Konzentration der Farbstofflsg. ist 0,05 g auf 100 g 33%ig. A. Auch ohne Farbstoff erhält man nach dem angegebenen Verf. Präparate, bei denen die rosafarbenen Punktierungen oder Narben der Stärkekörner deutlich wahrnehmbar sind. Die Färbung verstärkt lediglich das Bild. Versetzt man ein farbstofffreies Präparat mit Osmiumsäure, $AgNO_3$ oder $AuCl_3$, so erhält man ebenfalls sehr gute Bilder.

Diese verschiedenen Methoden geben auch beim Mais- und Buchweizenmehl, deren Stärkekörner sich wie Reisstärke verhalten, brauchbare Resultate. Die wenig deutliche Narbe der Kartoffelstärke, des Arrow-Root u. der Batatenstärke läfst sich auf die gleiche Weise nachweisen. Im Gegensatz zu den meisten Stärkearten, wie Weizen-, Hafer-, Gerste-, Reis-, Leguminosenstärke, färben sich diese Stärkearten in Berührung mit Farbstoffen selbst. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1207—10. [28/5.*].) DÜSTERBEHN.

R. Križan, *Beiträge zur Talkbestimmung.* Infolge der wichtig gewordenen Best. des Talks, bezw. Specksteins, welche zum „Talken" von *Reis und Graupen* Verwendung finden, untersuchte Vf. eine Reihe steirischer Talke. In reinem Zustande, d. h. der RAMMELSBERGschen Formel $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ entsprechend, läfst sich Talk durch S. nicht aufschliefsen, dagegen zum Teil wenigstens, wenn er mit

anderen Mineralien vermengt ist. Er mufs daher mit Na_2CO_3, bezw. HF aufgeschlossen werden; in einigen Fällen bei tonerdereichen Talken gelang auch ein Aufschlufs durch $KHSO_4$, besonders nach vorherigem Glühen vor dem Gebläse. Schon bei schwachem Glühen verloren diese fast vollständig ihr W., nach dem Glühen liefs sich daraus Al_2O_3 und Fe_2O_3 durch 10 %ig. HCl entziehen, was vorher nicht möglich war. Die zahlreichen Analysen schwanken innerhalb ziemlicher Grenzen: Glühverlust von 3,98—11,89; SiO_2: 31,72—62,45; MgO: 31,11—34,43; Fe_2O_3: 0,62—2,18; Al_2O_3: 0,44—21,02. Eine Rückberechnung des Talks aus der gefundenen Menge MgO kann daher keine richtigen Werte liefern, zumal man auch Talke kennt, z. B. von Prefsnitz, welche einen noch niedrigeren MgO-Gehalt (26,27 %) haben. Zieht man noch den „Topfstein" hinzu, einen chlorithaltigen Talk, welcher auch zum Talken verwendet wird, so erhält man noch gröfsere Schwankungen: SiO_2 = 29,60—47,12; Al_2O_3 = 1,75—19,75; Fe_2O_3 = 0—5,85; FeO = 0—14,49; MgO = 25,95—35,39; CaO = 0—1,44; CO_2 = 0—14,03; H_2O = 4,97—11,30.

Zur *Abscheidung des Talks* empfiehlt es sich, nicht die *Asche der Graupen* mit HCl auszuziehen, da durch Glühen Talk etwas löslicher wird, sondern es ist vorteilhafter, das mit abgeschwemmte Mehl auf nassem Wege zu oxydieren: 5 g Graupen werden in einem Erlenmeyerkölbchen von 100 ccm mit 5 ccm 3 %ig. H_2O_2 (zur Erleichterung des Ablösens des Mineralüberzuges durch die O-Entw.), 2 ccm 10 %ig. NH_3 und 3 ccm W. einige Sekunden in ein kochendes Wasserbad getaucht. Unter mehrfachem Schütteln giefst man nach 10 Minuten die Fl. in ein gröfseres Becherglas ab und spült noch 10 mal mit je 10 ccm W. nach. Zur Oxydation fügt man 12 ccm 18 %ig. HCl und einige Kristallchen CrO_3 hinzu; wenn die erste Einw. vorüber ist, gibt man noch 2 mal CrO_3 hinzu, erhitzt schliefslich zum beginnenden Sieden und kocht so lange (etwa 10 Minuten), bis die Fl. klar ist. Nach dem Absetzen filtriert man ab, wäscht aus und verascht das Filter bei möglichst niedriger Temperatur. Die Oxydation läfst sich an Stelle von CrO_3, u. zwar mit energischerer Wrkg. auch durch Zugeben von $KClO_3$ in mehreren Portionen zu 0,2 g erzielen. Es ist dabei nicht nötig, dafs dieselbe vollständig verläuft, es genügt, wenn nur der gröfste Teil der organischen Substanz zerstört wird, der geringe Rest verbrennt dann über der Flamme. — Die vorgeschlagene Methode ist nach den mitgeteilten Zahlen ebenso genau und dabei rascher ausführbar als wie das Ausschütteln mit W. nach MATTHES und MÜLLER. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11.** 641—50. 1/6. Prag. K. K. Unters.-Anstalt f. Lebensmittel [Deutsche Univ.].) DITTRICH.

Eduard Jalowetz, *Die Extrakttabelle der K. K. Normaleichungskommission.* Da die BALLINGsche Tabelle sich weder zur Extraktbest. der *Bierwürze*, noch für *Rohrzucker* als genau erwies, wurde in den österreichischen Brauereien auf Veranlassung der K. K. Normaleichungskommission das *Normalsaccharometer* eingeführt u. eine darauf beruhende Zuckertabelle von B. HAES berechnet, welche im Original nachzusehen ist. Diese „österreichische Tabelle" ist ebenso wie die von BALLING eine Zuckertabelle u. stimmt fast genau mit der von der Deutschen Normaleichungskommission herausgegebenen überein, gibt aber gegenüber der BALLINGschen höhere Zahlen. Für die Erhebung des Saccharometergrades der Bierwürze für Zwecke der Steuererhebung ist das Saccharometer nach den Unterss. des Vfs. aber nicht verwendbar, weil der Unterschied zwischen den korrigierten Angaben des Saccharometers u. dem wirklichen „Extraktgehalt" der Würze nicht in der für die Steuerbemessung zulässigen Fehlergrenze liegt. In dieser Hinsicht sind also noch weitere Unterss. notwendig. (Allgemeine Zeitschrift für Bierbrauerei u. Malzfabrikation **1906.** April. Separatabdruck.) DITTRICH.

J. Hockauf, *Über den Nachweis geringer Mengen von Mehl oder Stärke im*

Paprikapulver. Beim Nachweise geringer Mengen von Mais- oder Cerealienmehl im Paprikapulver müfste das ebenfalls als Verfälschung zugesetzte Fett mittels Ä., PAe., CS_2 oder eines anderen Entfettungsmittels vollständig entfernt werden, da die zahlreichen rotgefärbten Öltröpfchen die wenigen Mehlpartikelchen und Stärkekörner verdecken. Um die zeitraubende, vollständige Entfettung umgehen zu können, fügt Vf. zu der im Uhrschälchen oder direkt auf dem Objektträger mit alkoh. Jodlösung, 1 : 15, verriebenen Paprikaprobe Chloralhydratlösung, 5 : 2, und verreibt. Unter dem Mikroskop ist dann zu bemerken, dafs viele Öltröpfchen dunkelblau oder fast schwarzblau werden u. oft über eine halbe Stunde so bleiben. Die Aufhellung der verfärbten Öltropfen tritt vom Rande aus ein, im Innern derselben bleiben dunklere Partien längere Zeit sichtbar; es sind rundliche oder gerundeteckige Kögelchen, welche nur allmählich verschwinden. Nach neuerlichem Zusatz von Chloralhydrat, 5 : 2, zu dem bereits vollständig aufgehellten Paprikapulver macht die dunkelblaue Farbe der Mehlpartikelchen oder der Stärkekörner einer blafsblauen Platz, aufserdem sind diese etwas mehr aufgequollen. Sie heben sich in auffälliger Weise von den übrigen Gewebsfragmenten ab, so dafs man annäherungsweise die Menge des beigemengten Mehles oder der Stärke angeben kann. Auf diese Art lassen sich sehr gute Vergleichspräparate von verschiedenen Paprikaproben herstellen. Die nur in vereinzelten Zellen des Fruchtparenchyms vorhandene, dem Paprika eigene Stärke tritt gleichfalls aufserordentlich scharf hervor. Sie ist klein, rundlich u. findet sich gehäuft in den genannten Zellen. Man erhält auch sehr schöne und übersichtliche Resultate, wenn man alkoh. Jodlösung und Chloralhydratlsg, 5 : 2, zugleich dem zu untersuchenden Paprikapulver hinzufügt oder ein Gemisch aus gleichen Teilen alkoh. Jodlösung und Chloralhydratlösung, 5 : 2, anwendet. Vf. zieht die erst angeführte Methode vor. (Z. Österr. Apoth.-V. **44**. 303—4. 9/6.) BLOCH.

Mansier, *Kalorimetrische Wertbestimmung des Senfmehles.* Die vom Vf. ausgearbeitete kalorimetrische Wertbest., welche er wegen ihrer Einfachheit der DIETERICHschen Destillationsmethode vorzieht, besteht in der Ermittlung der Wärmemenge, welche sich bei der Einw. des W. auf das Senfmehl entwickelt. Er fand unter Einhaltung der bei kalorimetrischen Beststt. üblichen Vorsichtsmafsregeln bei Verwendung von 50 g Senfmehl und 100 g W. eine Temperatursteigerung, die selten weniger als 1° betrug. Das Maximum der Temperatursteigerung ist in 10 bis 40 Minuten erreicht. Der tags zuvor pulverisierte und gesiebte Senf, das W., das Thermometer und die notwendigen Glasgefäfse müssen mindestens 5 Stunden vor der Best. in den Arbeitsraum gebracht worden sein. Als Kalorimeter dient ein weithalsiges 250-ccm-Glas, welches mit einer dicken Schicht Flanell umwickelt und in eine Papphülse gesteckt worden ist. — Die beobachtete Wärmeentw. rührt nicht allein von der Enzymwrkg., sondern auch von dem Aufquellen der Zellen u. möglicherweise von einer molekularen Reibung während des Umschüttelns her. Zur Ermittlung der rein enzymatischen Wärmeentw. schaltet man diese in einem zweiten Vers. mit 50 g Senfmehl und einem Gemisch von 95 g W. u. 5 ccm einer mit Hilfe von Kochsalz hergestellten 20%ig. $HgCl_2$-Lsg. aus u. zieht den bei der zweiten Best. gefundenen Wert von dem ersteren ab.

Bei höherer Temperatur fallen die kalorimetrischen Werte etwas kleiner aus, als bei niedrigerer Temperatur, doch beträgt der Unterschied nicht mehr als 0,05 bis 0,1°. Bei entölten Senfmehlen tritt das Maximum der Wärmeentw. rascher ein, als bei naturellen Mehlen. — Vf. fordert für ein offizinelles Senfmehl eine Wärmeentw. von mindestens 1°. (J. Pharm. Chem. [6] **23**. 565—73. 16/6. [6/6.*]. Paris.) DÜSTERBEHN.

A. Binz, *Zur Kenntnis der Schwefelfarben der Methylenviolettgruppe.* Vf.

empfiehlt folgende Rk. zur diagnostischen Charakterisierung von *Schwefelfarben*. Man reduziert 3 g Farbstoff mit 3—5 g pulverförmigem Natriumhydrosulfit in 10 ccm k., 9%ig. Natronlauge u. schüttelt dann unter Kühlung mit überschüssigem Dimethylsulfat (ca. 8 ccm); es tritt Alkylierung des Leukofarbstoffs ein, und die aus verschiedenen Schwefelfarben so erhaltenen alkylierten Leukokörper, wie auch deren Oxydationsprodd. lassen sich leicht unterscheiden. Vf. beschreibt die Rkk. für den Schwefelfarbstoff aus Methylenviolett u. Chlorschwefel, für denjenigen aus Methylenviolett und Natriumtetrasulfid und für Immedialreinblau.

Der *Schwefelfarbstoff aus Methylenviolett und Natriumtetrasulfid* (Pat.-Anmeldung B. 28701 der Bad. Anilin- und Sodafabrik) besteht nach den Unterss. des Vfs. aus ca. 20% wasserlöslicher Substanz, aus ca. 64% wasserunlöslicher, aber in Phenol bei 60—70° l. Substanz, u. aus ca. 16% nur in sd. Phenol l. Substanz. Der 64% ausmachende Hauptbestandteil scheint die Zus. $C_{40}H_{21}O_6N_4S_6$ zu haben. (Die Chem. Ind. **29**. 295—97. 15/6. Berlin. Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochsch.) PRAGER.

S. Avery und **R. Corr**, *Untersuchung gewisser Methoden zur Bestimmung des gesamten löslichen Bitumens in Pflastermaterial.* Vff. besprechen verschiedene Methoden zur *Best. des Bitumens in Asphalten* durch Extraktion mit CS_2. Betreffs der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 648—54. Mai. The Univ. of Nebraska.) ALEXANDER.

Technische Chemie.

P. Rohland, *Das Faulen der Tone und die Ursachen ihrer Plastizität.* Es werden in dieser Abhandlung die Ansichten über das Faulen der Tone u. die Ursache ihrer Plastizität historisch-kritisch besprochen. Die Ursache der letzteren findet Vf. nicht in einer bestimmten chemischen Verb., sondern in durch Hydrolyse entstandenen, kolloidalen, anorganischen Stoffen und organischen, schleimigen Bestandteilen. Eine Vermehrung der Plastizität beim Faulen kommt dadurch zu Stande, daſs Hydroxylionen durch die beim Faulen der organischen Stoffe auftretenden H-Ionen kompensiert werden. Daneben wirken die entweichenden Gase mechanisch, indem sie eine gröſsere Verteilung der Teilchen herbeiführen. (Die Chem. Ind. **29**. 297—300. 15/6.) MEUSSER.

H. Mennicke, *Zur Wiedergewinnung des Zinns nach dem alkalischen und dem Bergsoe-Verfahren.* Polemik gegen PUSCH (Elektrochem. Ztschr. **12**. 244; C. **1906**. I. 1467). — Wie Vf. wiederholt gezeigt hat (Elektrochem. Ztschr. **12**. 245; C. **1906**. I. 1580 und Elektrochem. Ztschr. **12**. 112. 136. 161. 180; C. **1906**. I. 296), ist das alkal. dem BERGSOE-Verf. vorzuziehen; die anderweitigen Angaben PUSCHS sind unrichtig. (Elektrochem. Ztschr. **13**. 49—52. Juni. Papenburg a. E.) BRILL.

F. Herkenrath, *Über das Bleilöten mittels elektrischer Widerstandserhitzung.* Mit einem Kohlestift, der an den negativen Pol einer Batterie von 2—3 Akkumulatoren angeschlossen ist, streicht man über die zu lötende Bleioberfläche, die mit dem positiven Pol der Batterie verbunden ist. Diese Art der Lötung, die in Frankreich üblich ist, ist einfacher, billiger und ungefährlicher als die mit dem Knallgasgebläse. (Elektrochem. Ztschr. **13**. 47—49. Juni. Paris.) BRILL.

H. Pellet, *Zusammensetzung der Rohrzuckermelassen von der Insel Java.* Anläſslich einer den genannten Gegenstand behandelnden Arbeit von PRINSEN-GEERLIGS erörtert Vf. die Unterschiede, die sich bezüglich der Zus. der *Melassen* von

Java und Ägypten ergeben haben. Die Befunde von PRINSEN-GEERLIGS haben die Resultate der früheren Arbeiten des Vfs. über den Einflufs des Bodens, des Klimas und der Kultur des *Zuckerrohrs* auf die Zus. der Melassen vollkommen bestätigt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1141—42. April.) MACH.

K. **Andrlík**, *Über die Benutzung des sogen. Schleudersalzes zum Ausdecken des Strontiumdisaccharats.* Das bei der Zerlegung des Disaccharats ausgeschiedene Strontiumhydrat, das sogen. Schleudersalz, läfst sich zur Fällung des *Zuckers* aus der *Melasse* nur schwierig wieder verwenden, da, wenn davon gröfsere Mengen verwendet werden, das Disaccharat sich schlecht absaugen läfst. Bei Unters. eines derartigen Prod. fand Vf., dafs der ziemlich grofse und in w. W. unl. Rückstand vorwiegend aus Disaccharat, $SrCO_3$ und $CaCO_3$ bestand. Dieser feine, schmierige Rückstand ist die Ursache des schlechten Filtrierens u. läfst sich durch Sedimentieren des aufgel. Prod. beseitigen. In dem Rückstand wie in der dekantierten klaren Lsg. des Hydrats wurde neben Saccharose reichlich Raffinose gefunden. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **30**. 402—5. Mai. Prag. Vers.-Stat. für Zuck.-Ind.) MACH.

G. **Gahrtz**, *Über die Verwendbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds als Bleichmittel für dunkle Zuckerlösungen.* Nach den Verss. des Vfs. ist H_2O_2 zum Bleichen von Zuckersäften deshalb nicht brauchbar, weil die echten Karamelstoffe, auf deren Entfernung es in der Praxis in erster Linie anzukommen pflegt, davon nicht genügend entfärbt werden. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906**. 521—23. Juni. Inst. für Zuck.-Ind.) MACH.

Adolph Ernest, *Beitrag zur Kenntnis einiger Zellulosen.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1947—51. 16/6. [14/5.] Prag. Chem. Lab. d. böhm. Techn. Hochschule. — C. **1906**. I. 1581.) HAHN.

Gaston Dejonghe, *Homogenität der Maischen in Gärung.* Es werden die Ursachen, welche die gleichmäfsige Beschaffenheit der in Gärung befindlichen Maischen zu stören vermögen, u. die Mafsnahmen erörtert, welche zur Verhinderung dieser die Gärung beeinträchtigenden Vorgänge getroffen werden können. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1147. April.) MACH.

A. **Boidin**, *Bakteriologische Kontrolle, Asepsis und Kurven der Mikrobenarbeit in der Brennerei.* Vf. berichtet über eine Vervollkommnung des *Amyloverfahrens*, das durchaus auf den von DE LA COUX (Revue générale de Chimie pure et appl. **9**. 37; C. **1906**. I. 864) entwickelten Grundsätzen aufgebaut ist. Die früher nötige Anwendung von 2 kg Malz auf 100 kg Getreide (an sich ein wesentlicher Fortschritt der *Spirituserzeugung*) hat sich dadurch ganz vermeiden lassen, dafs die Maische durch eine geringe Menge S. verflüssigt wird. Die im Getreide vorhandenen mehrbasischen Phosphate müssen in einbasische übergeführt werden (vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **22**. 112 u. 321; **23**. 133; C. **1904**. II. 1192 u. 1751; **1905**. II. 1201). Die notwendige Menge an S. wechselt nach dem Gehalt des Getreides an Alkaliphosphaten und MgO, nach der Kochdauer und dem verwendeten Druck. Im allgemeinen genügen 150—200 g HCl (als Gas gerechnet) für 100 kg Getreide, das 50—60 Min. unter Druck zu halten und vorher zur Umsetzung der Phosphate zerkleinert in dem angesäuerten W. 1—2 Stdn. einzuweichen ist. Die S. ist dann vor Einführung des Getreides in den Kocher verschwunden. Der Säurezusatz hat nur eine Verflüssigung der Maische zur Folge; die Verzuckerung wird allein durch den beim Amyloverf. verwendeten stärkeverzuckernden Pilz bewirkt, dessen diastatische Kraft in der mit S. behandelten Maische viel stärker ist, als in der Malz-

maische. Den mannigfachen Vorteilen, die das Säureverf. bietet, stehen keine Nachteile gegenüber. Das Verf. ist wesentlich einfacher und billiger und läfst sich auch in sehr heifsen Klimaten durchführen. (Revue générale de Chimie pure et appl. **9**. 194—97. 27/5.) MACH.

Joh. Ernst Brauer, *Zur Sterilisierung des Malzes.* Da Malz zur Sterilisation keiner hohen Temperatur ausgesetzt werden darf u. zur Entfernung der Bakterienkeime ein blofses Waschen mit W. nicht genügt, empfiehlt Vf. für diesen Zweck das *Bacillol*, welches durch Auflösen von Teerölen in Seife hergestellt wird u. bis zu 52% Kresole enthält. Es tötet in starker Verdünnung absolut sicher alle Bakterienkeime, und zwar ohne die Keimlinge des Malzgetreides zu schädigen. Auch empfiehlt sich eine Verstäubung desselben in den Aufbewahrungsräumen des Malzes. Durch Ausrottung der Mikroorganismen aus den Betriebsräumen erhält man eine viel reinere Gärung u. infolgedessen eine bessere Ausbeute u. gröfsere Rentabilität. Die Verwendung geschieht folgendermafsen: Nach 3-stdg. Wässern und darauffolgendem Waschen des Malzes mit Quellwasser wird dasselbe mit $^1/_2$—1%iger Bacillollsg. 3 Stdn. oder auch länger in Berührung gelassen; sodann wird es nach Ablassen des W. auf der Tenne getrocknet. Später werden die getrockneten Malzhaufen noch mit starker Bacillollsg. angebraust. Bei grünem Malz ist vor der Verwendung event. noch zur Vermeidung von Geschmackschädigungen eine 12-stdg. Lüftung nötig, bei Darrmalz verschwindet der Bacillolgeruch beim Darren sofort. Für die Zwecke der Fabrikation von Malzzucker u. -kaffee ist dies Verf. ungeeignet u. auch wohl überflüssig. (Chem.-Ztg. **30**. 529—30. 30/5. Tuchorze.) DITTRICH.

G. Bornemann, *Fette und fette Öle.* Bericht über die Fortschritte im zweiten Halbjahr 1905. (Chem. Ztschr. **5**. 222—24. 20/5. 244—46. 5/6. Chemnitz.) HAHN.

A. Sandberg, *Bereitung geruchloser Fettsäuren mit Fischöl.* Fischöl verdankt bekanntlich seinen spezifischen, unangenehmen Geruch den in ihm sich findenden Zers.-Prodd. von Albuminen. Vf. empfiehlt die durch Spaltung von Fischöl erhaltenen, vom Glycerin getrennten Fettsäuren bei 25—40° unter stetem Umrühren mit 20% konz. H_2SO_4 zu behandeln, nach einigen Stunden Ruhe mit reinem W. zu waschen und dann zu destillieren. Die Fettsäuren zeigen dann E. 25—36° und lassen sich zu allen technischen Zwecken, von denen sie man bisher ihres Geruches wegen ausgeschlossen hat, verwenden. (Les Corps Gras industriels **32**. 355 bis 356. 15/6.) ROTH-Cöthen.

E. Grandmougin, *Zur Erzeugung zweifarbiger Effekte auf Wolle durch Aufdruck von Schwefelsäure.* In dem DRP. 168113 beschreiben BECKE u. BEIL ein Verf., um die Aufnahmefähigkeit von Gespinsten aus *Wolle* für Farbstoffe teilweise zu verändern, indem sie auf örtlich begrenzte Stellen (also durch Druckverf.) starke Schwefelsäure einwirken lassen. Vf. macht darauf aufmerksam, dafs dieser Effekt auch durch Einw. vieler anderer Substanzen bewirkt werden kann, und dafs gegenüber diesen gerade die Schwefelsäure gröfsere Schwierigkeit in der technischen Durchführung des Verf. verursachen dürfte. (Z. f. Farbenindustrie **5**. 223—24. 15/6. Zürich. Chem.-techn. Lab. des Polytechnikums.) PRAGER.

L. Baumann und **G. Thesmar**, *Ätzen von α-Naphtylaminbordeaux mit Hydrosulfit-Formaldehyd bei Abwesenheit von Eisensalzen.* Bei Herst. gewisser Buntätzen auf α-Naphtylaminbordeaux gibt die Ätzung mittels Hydrosulfit-Formaldehyd bei Ggw. von Nitrit und Eisen mitunter keine guten Resultate. Auf Grund ihrer Beobachtung, dafs die Reduktionswirkung des *Hydrosulfit-Formaldehyds* in saurem

Medium eine weit stärkere ist, suchten die Vff. nach einem Mittel, den sauren Charakter der Ätzfarbe im Momente des Dämpfens zu erhöhen. Sie fanden ein solches in den Salzen organischer Basen. Als Base wird z. B. o-Anisidin verwendet, als Säure z. B. Lävulinsäure, Oxalsäure oder auch statt freier Säure ein Säureester, z. B. Methyltartrat. Das Verf. eignet sich nicht zum Weifsätzen, gibt aber bei Buntätzen gute Resultate. (Ztschr. f. Farbenindustrie **5**. 221—23. 15/6. [5/6.] Moskau. Manufaktur Zündel.) PRAGER.

F. Martin, *Thioindigorot B.* Vf. bespricht Darstellung und Anwendung dieses von der Firma KALLE & Co. fabrizierten Farbstoffes von der Konstitution $C_6H_4<^{S}_{CO}>C : C<^{S}_{OC}>C_6H_4$. (Ztschr. f. Farbenindustrie **5**. 185—88. 15/5.) PRAGER.

Hermann Alt, *Thioindigorot.* Vf. unterzieht die Darst., Eigenschaften und Anwendungsformen des *Thioindigorot* (s. nebenstehende Formel) einer eingehenderen Besprechung. Hervorzuheben ist, dafs für Indigofärbungen, welche mit Thioindigorot nuanciert sind, der übliche *Indigonachweis* eine Modifikation erfährt. Eine solche Färbung wird beim Betupfen mit Salpetersäure nicht gelb, sondern scharlachrot; schneidet man die mit Salpetersäure behandelte Stelle aus u. legt sie in konz. H_2SO_4, so wird der Stoff ziegelrot und schliefslich orange. Legt man eine mit Indigo + Thioindigorot gefärbte Probe direkt in konz. H_2SO_4, so wird die H_2SO_4 leuchtend bläulichgrün, beim Verdünnen mit W. violett. Zum Nachweis von Thioindigorot auf der Faser kann noch folgende Probe dienen. Schüttelt man den zu untersuchenden Stoff mit Benzol, Toluol oder CS_2, so färbt sich die Fl. rot und zeigt gelbe Fluoreszenz. (Färberzeitung **17**. 169—71. 1/6. 185—89. 15/6.) PRAGER.

$C_6H_4<^{S}_{CO}>C : C<^{S}_{OC}>C_6H_4$

E. Grandmougin, *Kondensation von Gallocyaninfarbstoffen mit Aminosulfosäuren.* Aminosulfosäuren, z. B. Sulfanilsäure, kondensieren sich mit *Gallocyaninen* leicht zu Farbstoffen, die viel blauer sind als die Ausgangsmaterialien. Man erhitzt z. B. auf dem Wasserbade 14 g *Prune*, in 25 ccm h. W. zum Teig angerührt, mit 16 g sulfanilsaurem Na in 20 ccm W. gel., bis eine Probe sich in konz. H_2SO_4 nicht mehr blau, sondern rotviolett löst; dann verd. man mit W. und filtriert den Farbstoff ab. Ähnlich wie Sulfanilsäure verhalten sich Naphtionsäure, o-Toluidinsulfosäure, p-Toluidinsulfosäure, β,β-Naphtylaminosulfosäure. Dimethylmetanilsäure kondensiert sich nicht; es mufs also anscheinend eine freie Aminogruppe vorhanden sein; jedoch findet auch bei freier Aminogruppe nicht immer Kondensation statt. Statt Prune können auch andere Gallocyanine Verwendung finden. Die Farbstoffe besitzen nur mäfsige Lichtechtheit. (Z. f. Farbenindustrie **5**. 201. 1/6. Zürich. Chem.-techn. Lab. des Polytechnikums.) PRAGER.

Wilhelm Massot, *Faser- und Spinnstoffe.* Bericht über Fortschritte und Neuerungen im Jahre 1905. (Z. f. angew. Ch. **19**. 737—48. 27/4. [20/3.].) BLOCH.

Léo Vignon u. J. Mollard, *Über die Chlorierung der Wolle.* Vf. hat weifse, gesponnene, entfettete Wolle unter verschiedenen Bedingungen mit gasförmigem Chlor, mit Chlorwasser und Chlorkalk behandelt und folgendes festgestellt. Das Chlor verändert die Wolle u. kann sie völlig lösen. Unter bestimmten Bedingungen erteilt das Chlor der Wolle neue Eigenschaften; insbesondere verliert die Wolle 10% an Gewicht, färbt sich leichter und erzeugt dunklere und glänzendere Töne. Sie verliert merklich die Eigenschaft des Eingehens. Bei den technischen Opera-

tionen scheint das Chlor nicht fixiert zu werden. Es wirkt als Reagens u. scheint die hervortretenden Teile der Schuppen zerstört zu haben und infolgedessen die Fähigkeit zum Verfilzen und Eingehen zu vermindern. Gleichzeitig kann die Sprengung gewisser Bindungen von Aminosäuren dazu führen, die Färbeeigenschaften durch eine Vermehrung der sauren und basischen Gruppen zu verstärken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1343—45. [11/6.*].) DÜSTERBEHN.

W. Bertelsmann, *Heizungs- und Beleuchtungswesen.* Bericht über die Fortschritte von Mitte 1904 bis Ende 1905. (Chem. Ztschr. **5**. 196—98. 5/5. 219—22. 20/5. 246—48. 5/6. 269—71. 20/6. Tegel bei Berlin.) HAHN.

H. Warth, *Über die Verwendung von Gips zur Gewinnung von Ammoniak als Nebenprodukt bei der Koksherstellung.* Gips kann die Schwefelsäure bei der Gewinnung des Ammoniaks aus dem Gaswasser ersetzen. Aus einem Gaswasser, das insgesamt 26% NH_3 enthält (darunter 5,2% Ammoniumcarbonat) gewinnt Vf. durch Schütteln mit gebranntem Gips 80% des Ammoniaks als Sulfat, 17% können durch Kochen in H_2SO_4 aufgefangen werden, so dafs durch den Gips $^5/_6$ der sonst nötigen H_2SO_4 gespart werden. Auch kann man nach dem Behandeln mit Gips die geklärte Lsg. mit Eisenvitriol behandeln und so das $(NH_4)_2SO_4$ ohne Verwendung von freier H_2SO_4 gewinnen. (Ausbeute 95,4% des Nd.) Behandeln mit Gips, Ocker u. Kohlensäure ist weniger praktisch. (Chem. News **93**. 259—60. 8/6. [24/5.] Birmingham.) W. A. ROTH-Greifswald.

Bibliographie.

Babu, L., Traité théorique et pratique de Métallurgie générale. Volume II: Combustibles; appareils métallurgiques. Paris 1906. gr. in-8. av. 539 figures. toile. Mark 20,50.

L'ouvrage complet, 2 volumes, 1904—1906, av. 687 fig. toile. Mark 41.

Baumert, G., Lehrbuch der gerichtlichen Chemie. 2., gänzlich umgearbeitete Auflage, bearbeitet von **G. Baumert, M. Dennstedt** und **F. Voigtländer**. (2 Bände.) Band II: Der Nachweis von Schriftfälschungen, Blut, Sperma etc. unter besonderer Berücksichtigung der Photographie, von M. DENNSTEDT u. F. VOIGTLÄNDER. Braunschweig 1906. gr. 8. X u. 248 SS. mit 1 farbigen Spektraltafel und 96 Abbildungen. Mark 9.

Band I in Vorbereitung.

Beck, W., Die Elektrizität und ihre Technik. Gemeinverständliche Darstellung der physikalischen Grundbegriffe u. der praktischen Anwendung der Elektrizität. 7., umgearbeitete Auflage. 3 Bände. Leipzig 1906. 8. 1600 SS. mit zahlreichen Tafeln und Figuren. Leinenband. Mark 45.

Biltz, H., Qualitative Analyse unorganischer Substanzen. 2. Auflage. Leipzig 1906. gr. 8. 64 SS. mit 8 Figuren. Leinenband. Mark 2,20.

The **Bio-Chemical Journal.** Edited by **B. Moore** and **E. Whitley**. Liverpool. roy. 8. with figures. — Volume I: Year 1906 (12 nrs.). Mark 17.

Boucherie, L., et **Coudray, E.**, Guide pratique de Chimie. Partie II: Chimie organique. Paris 1906. 8. 1454 pg. Mark 12,50.

Calmette, A., Recherches sur l'épuration biologique et chimique des Eaux d'égout. Paris 1905. gr. in-8. V et 194 pg. av. 2 planches et 39 figures. Mark 5.

Gattermann, L., Tabelle zur Berechnung der volumetrischen Stickstoffbestimmungen. Leipzig 1905. 8. 40 SS. Leinenband. Mark 1,20.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von **G. Bodländer** und **W. Kerp**. Für 1904. Heft 4. Braunschweig 1906. gr. 8. SS. 721—912 u. (Inhaltsverzeichnis zu Teil I) XLVI SS. Mark 10.

Koenig, G. A., Chemistry simplified. Course of lectures on the Non-Metals, based upon the natural evolution of Chemistry. Philadelphia 1905. 8. 270 pg. cloth. Mark 7,50.

Kraeger, J., Untersuchung u. Beurteilung des Bieres u. der bei der Bierbrauerei verwendeten Rohstoffe. Wien 1906. 8. VII und 134 SS. mit 30 Figuren. Mark 3.

Lambert, T., Glue, Gelatine and their allied Products. Practical handbook. London 1905. 8. 166 pg. cloth. Mark 5,20.

Leffmann, H., Analysis of Milk and Milk Products. 3., revised and enlarged edition. Philadelphia 1905. 8. VI and 78 pg. with figures. cloth. Mark 6,50.

Long, J. H., Physiological Chemistry. Philadelphia 1905. 8. 424 pg. cloth. Mark 7,50.

Longmuir, P., Elementary Metallurgy: Iron and Steel. London 1905. 8. 284 pg. with figures. cloth. Mark 5,20.

Montessus de Ballore, R. de, Le Radium. Paris 1905. 12. 64 pg.

Noble, A., Researches on Explosives. Part III. Reprint. London (Philos. Trans.) 1905. 4. 36 pg. with 13 plates. Mark 5,20.

Parts I and II by Noble and Abel, 1875—1880, 107 and 47 pg. with 12 plates.

Puerta, G. de la, Analisis quimico-bacteriologica de las Aguas potables. Madrid 1905. 4. 39 pg. Mark 2,50.

Reformatski, Unorganische Chemie. 3. Auflage. (Russisch.) St. Petersburg 1905. 8. mit Figuren. Mark 6.

Saintignon, F. de, Le Radium et l'attraction différentielle à petite distance dans les fluides. Nancy 1905. 4. 41 pg.

Schmidt, O., Der Portlandzement, auf Grund chemischer und petrographischer Forschung nebst einigen neuen Versuchen. Stuttgart 1906. 8. V u. 163 pg. mit 8 Figuren. Mark 4.

Strzyzowski, C., La Chimie biologique autrefois et aujourd'hui. Avec préface par L. Bourget. Lausanne 1906. 8. av. 5 portraits et 3 figures. Mark 2.

Simonsen, E., Vejledning i Varekundskab med tilhörende mekanisk og chemisk Teknologi. Christiania 1905. 8. XIX und 542 pg. mit 231 Figuren. Gebunden. Mark 15.

Thomälen, A., Kurzes Lehrbuch der Elektrotechnik. 2., verbesserte Auflage. Berlin 1906. 8. mit 287 Figuren. Leinenband. Mark 12.

Vanino, L., Die künstlichen Leuchtsteine. Nach den bis jetzt bekannten Quellen bearbeitet. Heidelberg 1906. 8. Mark 1.

Vinson, A. E., Beiträge zur Methodik der Analyse ganzer Tierkörper. Göttingen 1904. 8. 76 SS. Mark 2.

Zwick, H., Kalk und Luftmörtel. Auftreten und Natur des Kalksteins, Brennen desselben und seine Anwendung zu Luftmörtel. 2. Auflage. Wien 1906. 8. VIII und 208 SS. mit 39 Figuren. Mark 3.

Schluſs der Redaktion: den 2. Juli 1906.