

Apparate.

B. Kempf, *Ein Schüttelgefäß mit Innenkühlung und Gasableitung.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3970; C. **1906**. I. 179.) Der etwa $\frac{1}{2}$ l fassende App. besteht aus einem cylindrischen Glasgefäß, welches senkrecht zur Längsachse ein besonders geformtes Gasableitungsrohr trägt, und durch welches ein gläsernes Schlangenrohr in der Richtung der Längsachse hindurchführt. Hierdurch wird es ermöglicht, während des Schüttelns etwa entweichende Gase aufzufangen und die Temperatur auf beliebiger Höhe zu halten. Das Gasableitungsrohr dient auch zur Füllung des App., während das Schlangenrohr zur feinen Verteilung der Fll. beiträgt. Zu beziehen von Gebr. MUENCKE, Berlin NW., Schumannstr. 2. (Chem.-Ztg. **30**. 475. 16/5. Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) HAHN.

H. Rebenstorff, *Stopfenpipette.* (Chem.-Ztg. **30**. 516. 26/5. Dresden. K. S. Kadettenkorps. — C. **1906**. I. 113.) HAHN.

H. Rebenstorff, *Eine Senkwage mit Centrigrammspindel.* (Chem.-Ztg. **30**. 569 bis 570. 9/6. Dresden. K. S. Kadettenkorps. — C. **1906**. I. 113 u. 699.) HAHN.

E. Bruce Warren, *Ein verbesserter Extraktionskolben.* Im Kolben (Fig. 15 u. 16) bleibt die Substanz, während das Lösungsmittel auf sie einwirkt, auf der Siedetemperatur des Lösungsmittels, wodurch besonders die Extraktion schwer l. Körper erleichtert wird. Bei Fig. 15 ist es ermöglicht, den Rückstand, wenn nötig, in einem Strom trocknen Gases zu trocknen. — Bei Fig. 16 steht das Substanzglas in einem äußeren Rohr so, daß die Höhe des Lösungsmittels in beiden kommuniziert. Man wägt die Substanz in das innere, auf Wolle u. dgl. stehende Rohr, gießt genügend Lösungsmittel ein und



Fig. 15.



Fig. 16.



Fig. 17.

bringt den Rückflußkühler derart an, daß das zurückfließende Lösungsmittel in X. 2.

die Substanz, von hier mit dem extrahierten Teil in das äußere Rohr und von da in den Kolben gelangt. Nach der Extraktion kann der Rückstand in einem Gasstrom getrocknet werden. Sogar bei den schwierigen Extraktionen in Gummifabriken und bei der *Extraktion von Carnaubawachs mit Aceton* arbeitet der App. wirksam und rasch. — Zu beziehen von MÜLLER, ORME & Co. (Chem. News 93. 228. 18/5.) BLOCH.

J. Beetham Wilson, *Ein modifizierter Soxhletapparat*. Um, besonders bei *Fettextraktionen mittels Äther*, die nach dem letzten Überlaufen im Soxhletrohr zurückbleibenden Mengen von Lösungsmittel und Fett nicht zu verlieren, ist das Rohr *A B* (Fig. 17) am Boden offen und mit einem Hahn *C* versehen. Bei dessen Öffnung fließt der Inhalt der Soxhletröhre direkt in die Flasche *F*, in welcher nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels der Rückstand direkt gewogen werden kann. Der Hahn ist auch von Nutzen, wenn das Abfließen im Soxhletrohr etwa stockt. — Der App. wird hergestellt von GALLENKAMP & Co., London. (Pharmaceutical Journal [4] 22. 587. 19/5.) BLOCH.

Richard Threlfall, *Über eine statische Methode zur Vergleichung von Gasdichten*. Es wird ein *Mikromanometer* angegeben, das die genaue Messung kleiner Druckdifferenzen gestattet. Die Beschreibung des App. ist im Original einzusehen. (Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 542—45. 21/6. [3/5.*]) SACKUR.

Josef Rosenthal, *Über eine neue Art von Röntgenröhren*. Von der Antikathode gehen neben den praktisch verwendbaren Röntgenstrahlen noch andere aus, die vom Glas absorbiert werden und durch Veränderung des Glases die Veränderung des Härtegrades der Röhre bedingen. Vf. läßt die schädlichen Strahlen durch eine dünne Metallschicht absorbieren („Innenfilter-Röntgenröhren“). Dadurch werden die praktisch verwendbaren Strahlen kaum geschwächt. Man erhält durch das Fortfallen schädlicher Strahlen schärfere Bilder. (Physikalische Ztschr. 7. 424 bis 425. 15/6. [2/4.*]) W. A. ROTH-Greifswald.

Allgemeine und physikalische Chemie.

P. Nordmeyer, *Physik und physikalische Chemie*. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. 30. 493—97. 23/5.) BLOCH.

B. Flürscheim, *Über den wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen*. Vf. verweist zu der Arbeit WERNERS über den gleichen Gegenstand (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1278; C. 1906. I. 1770) darauf, daß CLAUS die gleiche Anschauung vor 25 Jahren vertreten hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. 14. 432). WERNER hat die CLAUSschen Anschauungen, z. B. zur Erklärung der α -Substitution bei Fettsäuren, verwertet, u. Vf. die Betrachtungsweise auf Affinitätswirkungen über At.-Ketten ausgedehnt (vergl. z. B. J. f. pr. Chem. [2] 71. 497; C. 1905. II. 545). Bei der Labilität der Halogene in Triphenylmethanderivaten handelt es sich nicht nur um eine quantitative Schwächung der Bindung des Halogens (WERNER), sondern auch um eine qualitative Lockerung zufolge Negativität. Diese Leichtigkeit (Geschwindigkeit), mit der H in Benzol ersetzt wird, hängt auch vom qualitativen Faktor ab (Negativität der Substituenten), z. B. Labilität des F in m-Nitrofluorbenzol. Analog ist das Verhalten des dreiwertigen, negativ substituierten N, z. B. im Acetanilid, der mit SS. keine sogenannten Salze bilden kann. Die Labilität des Halogens in Triphenylmethanderivaten wird nicht nur durch die Affinitätsmenge bedingt, welche

die Phenylgruppen beanspruchen, sondern auch durch deren Negativität. Im Tribenzoylmethan ist nur die Negativität übrig geblieben, die quantitativen Beziehungen haben durch Einführung schwach haftender Carbonylgruppen eine direkte Umkehrung erfahren. Über den Einfluß der Substituenten in Phenylkernen verweist Vf. auf seine früheren Arbeiten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2015—17. 16/6. [11/5.] London. DAVY-FARADAY-Lab. d. Royal Inst.) MEUSSER.

H. v. Jüptner, *Zur Kenntnis der Dampftension*. Die VAN DER WAALSsche Dampfdruckformel $\log p_k/p = f(T_k/T - 1)$ läßt sich aus der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung ableiten, wenn man die Verdampfungswärme λ als unabhängig von der Temperatur annimmt. Unter der fernerer Annahme der Gültigkeit der TROUTONschen Regel berechnet sich f 3,04. Man erhält befriedigende Übereinstimmung der VAN DER WAALSschen Formel mit bisherigen Bestst., wenn man im Falle von *Fluorbenzol* f 2,93, für *Quecksilber* f 2,284 setzt. f ist also für verschiedene Körper verschieden, aber auch für einen Körper eine Funktion der reduzierten Temperatur T/T_k . f nimmt zunächst mit steigender Temperatur bis zu einem Minimum f_1 bei einer Temperatur T_1 ab und steigt dann wieder. Die Abnahme von f bis f_1 läßt sich durch eine gerade Linie darstellen, die Zunahme von f_1 an als ein Kreis, dessen Radius r , und dessen Lage für verschiedene Körper verschieden sind. Doch wird an der Hand von älteren Dampfdruckbestst. von Quecksilber, Argon, Xenon, CO₂, Fluorbenzol und W. gezeigt, daß für diesen Kreis folgende einfache Beziehungen zu bestehen scheinen, wenn man sich auf f und auf $1 - T/T_k = \vartheta$ als Koordinaten bezieht: Die Mittelpunkte der erwähnten Kreise liegen für alle Körper in einer horizontalen Linie. Mit wachsender Atomzahl im Molekül nimmt der Radius r und die Entfernung des Kreismittelpunktes ϑ_m von der Ordinatenachse ab. Der Wert von Δf bei der kritischen Temperatur dürfte für alle Körper gleich sein. Man kommt so für die Dampftension zu 2 verschiedenen empirischen Ausdrücken. Bis zur Grenztemperatur T_1 ist:

$$\log p/p_k = f_1 + \Delta f_0 (1 + T_k/T_1) - \Delta f_0 T/T_1 - f_1 T_k/T - \Delta f_0 T_k/T,$$

worin f_0 der Wert von f für $T = 0$ und $\Delta f_0 = f_0 - f_1$ ist. Von dieser Grenztemperatur nach oben ist: $\log p/p_k = \frac{\vartheta}{1 - \vartheta} \cdot \sqrt{r^2 - (\vartheta_m - \vartheta)^2} - F$, worin F für alle Stoffe denselben Wert 3,27 haben dürfte. (Z. f. physik. Ch. 55. 738—52. 26/6.) BRILL.

Robert Beckett Denison und Bertram Dillon Steele, *Eine neue Methode zur Messung der Hydrolyse in wässrigen Lösungen, die auf der Betrachtung der Ionenbeweglichkeit beruht*. Die Vff. haben früher eine Methode beschrieben (Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 556; C. 1906. I. 305), nach der man Überführungszahlen direkt mit Hilfe einer sogenannten Indikatorlg. bestimmen kann. Dieser Indikator darf nicht hydrolysiert sein, weil sonst die rasch wandernden Ionen des W. auftreten. Ist er hydrolysiert, so erhält man an Stelle der wahren Beweglichkeit eine scheinbare, aus deren Differenz gegen die wahre man den Betrag der Hydrolyse berechnen kann. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe einer theoretisch abgeleiteten Formel, die nur die experimentelle Ausführung von 3 Leitfähigkeitsmessungen erfordert. Auf diese Weise wurde die Hydrolyse der Chloride von *Anilin*, *o*- und *p*-*Toluidin* bei 18 und 25° gemessen. Für die Hydrolysenkonstante ergab sich:

	Anilinchlorid	o-Toluidinchlorid	p-Toluidinchlorid
18°	61,9 · 10 ³	46,0 · 10 ³	256 · 10 ³
25°	43,6 · 10 ³	29,6 · 10 ³	186 · 10 ³
			20*

Daraus können die Dissociationskonstanten k der 3 Basen und die Hydrolysenwärme q der 3 Salze berechnet werden, nämlich:

	$k \cdot 10^{-10}$	q
Anilin	5,2	8700
o-Toluidin	3,5	11000
p-Toluidin	2,2	7900

Die letzte Spalte stimmt gut mit den kalorimetrisch bestimmten Werten überein. (Proceedings Chem. Soc. 22. 162—63. [7/6.*]) SACKUR.

P. B. Pentschew, *Über den Spannungsabfall in der positiven Schicht in Wasserstoff*. Auf die anodische Schichtung an Wasserstoffröhren haben geringe Verunreinigungen großen Einfluß, vor allem Hg-Dampf. In ganz reinem Wasserstoff sind die Schichten einfach und längs ihrer Achse homogen gefärbt. In reinem Wasserstoff nimmt der Spannungsabfall in der positiven Schicht mit wachsender Stromstärke bei konstant gehaltenem Gasdruck etwas zu und sinkt bei konstanter Stromstärke mit abnehmendem Gasdruck, doch nicht unter 20 Volt. (Physikalische Ztschr. 7. 463. 1/7. [April.] Göttingen. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Arthur Marshall, *Die Dampfdrucke von binären Mischungen. I. Die möglichen Formen von Dampfdruckkurven*. Alle Kurven, die als Ordinaten den Partialdruck p , als Abszisse die molekulare Zus. x enthalten, können in 4 Typen eingeteilt werden, von denen sich 3 auf in allen Verhältnissen mischbare Fl. beziehen. Sie unterscheiden sich dadurch, daß $\frac{p}{x}$ kleiner, gleich oder größer als der Dampfdruck der reinen Substanz ist. Die entsprechenden Kurven für den Gesamtdampfdruck setzen sich additiv aus den Partialdruckkurven zusammen. Diese Gesamtdruckkurven kann man in 12 Klassen einteilen, wie sich durch Differentiation einer von DUHEM und MARGULES gegebenen Gleichung zeigen läßt.

Bei mischbaren Fl. besitzt diese Gesamtdruckkurve nur ein Maximum oder Minimum. Das REGNAULTSche Gesetz, daß nämlich bei nicht völlig mischbaren Fl. der Gesamtdruck der heterogenen Mischung gleich dem Dampfdruck der flüchtigen, reinen Komponente ist, wurde annähernd für Mischungen für Methylacetat und W. und für Ä. und W. bestätigt; es gilt jedoch nur in einzelnen Fällen.

Es wurden die Dampfdruckkurven der folgenden Stoffpaare experimentell untersucht: Nitroglycerin und Aceton, Dimethylamin und Aceton, Alkohol und Methyläthylketon, Wasser und Methyläthylketon, Wasser und Methylaceton, Wasser und Äther, Wasser und Amylalkohol. Aus den Gesamtdampfdruckkurven kann man die Partialdruckkurven durch eine einfache graphische Methode erhalten. (Proceedings Chem. Soc. 22. 154—55. [7/6.*]) SACKUR.

Charles G. Barkla, *Sekundäre Röntgenstrahlung*. Mit Hilfe der früher benutzten Methode (Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 247; C. 1906. I. 1137) wurde zunächst die Absorbierbarkeit der von verschiedenen Stoffen ausgehenden Sekundärstrahlen untersucht. Die von den Röntgenstrahlen getroffenen und daher Sekundärstrahlen aussendenden Stoffe lassen sich in 3 Klassen einteilen. Zur ersten gehören die Gase H_2 , H_2S , Luft, CO_2 und SO_2 ; die von ihnen ausgehenden Sekundärstrahlen ähneln den Primärstrahlen fast völlig; geringe Differenzen zeigen sich bei Anwendung von C, Papier, Holz, S und Al, während die Metalle Ca, Fe, Cu, Zn, Sn, Pt und Pb Sekundärstrahlen aussenden, die ein viel geringeres Durchdringungsvermögen besitzen als die Primärstrahlen. Von Verb. gehört NH_4HCO_3 zur zweiten, CaO , $CaCO_3$ und $CuSO_4$ zur dritten Klasse. Da Al eine größere D. hat wie Ca,

so ist die D. nicht allein für Aussendung der Sekundärstrahlen maßgebend, vielmehr scheint deren Charakter von den Eigenschaften der Atome abzuhängen. Besondere Verss. zeigten, daß die Sekundärstrahlung aus völlig umgewandelten Primärstrahlen besteht. Mit dem elektrischen Leitvermögen, der magnetischen Permeabilität und der Temperatur des sekundären Strahles scheint sein Strahlungsvermögen nicht verknüpft zu sein. Die von einigen Forschern ausgesprochene Vermutung, daß die Strahlen von solchen Metallen, die sie aussenden, auch leichter absorbiert würden als von anderen, konnte nicht bestätigt werden. Die Intensität der Primärstrahlen ist ohne Einfluß auf das Durchdringungsvermögen der sekundären, dagegen ist diese von der Absorbierbarkeit der primären abhängig, und zwar um so mehr, je kleiner das At.-Gew. des sekundären Strahles ist. Die Absorbierbarkeit der sekundären Strahlen ist eine deutliche periodische Funktion des At.-Gew. der Strahlungsquelle, die sich ebenso wie bei den von β - u. γ -Strahlen (nach MC CLELLAND) erzeugten Sekundärstrahlen dem periodischen System der Elemente einfügt.

Zur Erklärung der Tatsachen wird die Theorie aufgestellt, daß in den schwereren Atomen die Elektronen fester aneinander geknüpft sind und daher durch eine auffallende Strahlung nicht so leicht in Mitschwingungen geraten können wie in den leichteren. Der Zusammenhang mit dem periodischen System steht im Einklang mit den Anschauungen J. J. THOMSONS über die Verknüpfung der chemischen Eigenschaften mit der Verteilung der Elektronen im Atom. (Philos. Mag. [6] 11. 812—28. Juni. [23/2.*] GEORGE HOLTS Physic. Lab. Liverpool.) SACKUR.

Hans Rau, *Beobachtungen an Kanalstrahlen*. Treffen Kanalstrahlen auf Glas, so fluoresziert das Glas grün u. zeigt eine rotgelbe Lichthaut über der getroffenen Fläche, in deren Spektrum man die D-Linie erkennt. Vielleicht handelt es sich um einen Oxydationsvorgang, eine Chemilumineszenz. Doch zeigt sich der Vorgang auch in ganz O_2 -freiem Stickstoff u. schwach in fast reinem He. In Wasserstoff hat W. WIEN nach langem Durchgang der Entladung nur die grüne Fluoreszenz beobachtet. Bestrahlt man vorher mit Kathodenstrahlen, so zeigt sich unter der Einw. von Kanalstrahlen ebenfalls anfangs kein Na-Leuchten, weil die Kathodenstrahlen und die im Wasserstoff durch die Kanalstrahlen erzeugte Fluoreszenz die Glasoberfläche chemisch verändert haben. Vf. erklärt das Leuchten unter dem Einfluß der Kanalstrahlen durch lokale starke Erhitzung.

Vf. versucht $\frac{e}{m}$ für He zu bestimmen. Er befreit das He von Wasserstoff, indem er das Gas in ein glühendes Pt-Röhrchen, das außen von einem Vakuum umgeben ist, preßt. Doch ergeben die Messungen unwahrscheinliche Resultate. — Ein Vers. mit Kanalstrahlen in einem starken Magnetfeld bestätigt die Ansicht von J. STARK, daß die positiven Ionen die Träger des den DOPPLERSchen Effekt zeigenden Leuchtens sind. (Physikalische Ztschr. 7. 421—23. 15/6. [Mai.] Braunschweig-Würzburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

V. J. Laine, *Ein Versuch, die Absorption der β -Strahlen des Radiums in den Elementen als Funktion von deren Konstanten abzuleiten*. Die Absorption der β -Strahlen in den Elementen ist eine Funktion der D. (d) und des Atomgewichtes (A). Auf Grund einiger einfacher Annahmen leitet Vf. ab, daß der Absorptionskoeffizient α proportional $\sqrt[3]{A d^2}$ ist. Vf. mißt die Absorption von β -Strahlen in gleich dicken Platten von Al, Fe, Zn, Cu, Sn, Ag, Pb, Au und Pt photographisch und findet eine sehr gute Konstanz von $\frac{\alpha}{\sqrt[3]{A d^2}}$ (4,20—4,31). (Physikalische Ztschr.

7. 419—21. 15/6. [März.] Björneborg [Finnland.])

W. A. ROTH-Greifswald.

W. Nernst, *Über die Helligkeit glühender, schwarzer Körper und über ein einfaches Pyrometer*. Über die Lichtmenge (in Hefnerkerzen), die ein qmm eines schwarzen Körpers bei verschiedenen Temperaturen ausstrahlt, liegen bisher folgende Angaben vor: bei 1449° absol. 0,0042 Kerzen, bei 1597° absol. 0,012, bei 1707° absol. 0,064 Kerzen. Vf. benutzt ein optisch geeichtes WANNERSches Pyrometer (Ber. Dtsch. phys. Ges. 4. 146; C. 1906. I. 1726) zur Temperaturbest., und mißt die Strahlung eines mit Manganoxyd geschwärzten Cylinders, der sich in einem elektrischen Ofen befindet. Den F. des Au setzt Vf. = 1064 + 273°, die Strahlungskonstante = 14600. Die Strahlung des schwarzen Körpers wird durch Vergleich mit mehreren, für verschiedene Stromstärken sorgfältig photometrierten Glühstiften gemessen. Er findet bei tieferen Temperaturen Übereinstimmung mit obigen Werten, ferner 0,66 HK bei 2027° abs., 1,80 HK bei 2182°, 2,72 bei 2290°. Die WIEN-PLANCKSche Gleichung: $\log_{10} HK = -\frac{A}{T} + B$, wo A und B Konstanten sind,

gibt die Beobachtungen gut wieder ($A = 11230$, $B = 5,367$). Nach dieser Formel läßt sich die Temperatur aus der Best. der Lichtemission eines schwarzen Körpers (C, Os, Ta oder ein Glühstift) berechnen. Ein photometrierter Glühkörper ist ohne weiteres ein ziemlich genaues Pyrometer. Für höhere Temperaturen empfehlen sich besonders 1 Ampèrestifte aus NERNSTschen Lampen, die nach einiger Benutzung mit normaler Belastung bei Unterbelastung sehr konstant brennen. Bei Weißglut macht sich eine Temperaturschwankung von wenigen Graden bemerkbar. Beim F. des Pt emittiert 1 qmm eines schwarzen Körpers 0,634 HK, beim F. des Ir 12,1 (2348°). Die HEFNErsche Kerze wird praktisch wenig verwendet, sondern wird durch geeichte Lampen ersetzt. Ein schwarzer Körper von 1 qmm liefert bei 1819° eine Kerze und gibt ein weniger rotes Licht als die HEFNErsche Lampe. Ein Ersatz der HEFNErschen Lampe durch einen im elektrischen Ofen glühenden, schwarzen Körper (für Eichzwecke) u. Verwendung von kleinen elektrischen Lämpchen (Os-Lampen), die man mit einem Präzisionsvoltmeter einstellt, zu Meßzwecken würde praktisch sein und der HK als Lichteinheit noch mehr Geltung verschaffen. (Physikalische Ztschr. 7. 380—83. 1/6. [25/3.] Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Gilbert Newton Lewis, *Über die Anwendbarkeit der Raoult'schen Gesetze zur Molekulargewichtsbestimmung in Lösungsmittelgemischen und in einfachen Lösungsmitteln, deren Dampf dissociiert ist*. BECKMANN hat kürzlich Molekulargewichtsbest. in konz. H_2SO_4 nach der Siedepunktmethode ausgeführt. (Z. f. physik. Ch. 53. 129; C. 1905. II. 1076.) Es scheint fraglich, ob die einfachen RAOULTSchen Gesetze für konz. H_2SO_4 anwendbar sind, da H_2SO_4 -Dampf bekanntlich vollständig in Wasserdampf und SO_3 dissociiert ist. Ferner hat BECKMANN nicht reine H_2SO_4 benutzt, sondern bei konstanter Temperatur sd., die also einen Gehalt von 1,5% W. besitzt. Es muß daher erst der Nachweis geführt werden, ob die RAOULTSchen Gesetze für Lösungsmittelgemische beim Zusatz eines dritten Stoffes gelten. Mit Hilfe einfacher thermodynamischer Betrachtungen beweist der Vf., daß für alle Gemische, die einen konstanten Kp. besitzen, die Dampfdruckerniedrigung und die Siedepunktserhöhung proportional der Konzentration des zugesetzten Stoffes sind, vorausgesetzt, daß es sich um verdünnte Lsgg. handelt, und die Dämpfe den Gasgesetzen gehorchen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 766—70. Juni. [23/3.]

SACKUR.

Rud. Wegscheider, *Vorlesungsversuch über Kobaltnitrite*. Zu einer konz., h. Lsg. von $NaNO_2$ fügt man eine kleine Menge Co^{II} -Lsg., säuert mit Eg. an, schüttelt einige Zeit u. kocht kurze Zeit auf. Man erhält eine gelbe bis rotgelbe Lsg. von $Na-Co^{III}$ -Nitrit. Farbenwechsel deutet auf Verschwinden der Co^{II} -Ionen. 1. Bei Zusatz von K-Ionen tritt gelber Nd. auf. 2. NaOH gibt in der Kälte keine Fällung. Beim

Erhitzen fällt sofort braunes $\text{Co}(\text{OH})_2$. Enthält die Lsg. Ni oder wurde nicht alles Co-Salz oxydiert, so gibt die Lsg. mit NaOH einen störenden Nd. Die NaOH-Lauge soll stark verd. sein. Man kann in suspendiertem K-Co^{III}-Nitrit $\text{Co}(\text{OH})_2$ durch ein Stückchen Ätzkali erzeugen durch Erhitzen. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 441 bis 442. 16/6. [1/4.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

Anorganische Chemie.

Georges Claude, *Über die Verflüssigung der Luft durch Ausdehnung unter Arbeitsleistung*. (Cf. C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 762; C. **1906**. I. 174.) Die Arbeit, die ein komprimiertes Gas leisten kann, ist um so größer, je höher seine Temperatur ist. Es ist daher zweckmäßig, die Luft bei der Expansion nicht zu kalt zu halten. Das nunmehr verbesserte Verf. besteht in folgendem: Eine erste Ausdehnung kühlt die Luft bis auf -160° ab. Diese noch unter Druck stehende Luft verflüssigt ein zweites unter 40 Atm. Druck stehendes Vol. und erwärmt sich dadurch auf -140° . Dann wird sie vollständig expandiert u. zur Verflüssigung eines anderen Luftvol. benutzt etc. Dieses Verf. wird als „Compoundverflüssigung“ bezeichnet. Man kann auf diesem Wege 0,85 l fl. Luft pro Pferdekraftstunde gewinnen, während das gewöhnliche Verf., das unter Atmosphärendruck arbeitet, nur 0,2 l liefert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1333—35. [11/6.*]) SACKUR.

W. P. Jorissen und **W. E. Binger**, *Über die Leitfähigkeit von Luft, welche sich in Berührung mit sich oxydierenden Substanzen befindet*. (Cf. SCHENCK, MIHR u. BANTHIEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1506; C. **1906**. I. 1774.) Auf Anregung der Vf. haben ELSTER u. GEITEL schon früher untersucht, ob bei der langsamen Oxydation von Benzaldehyd, Triäthylphosphin u. Terpentinöl eine Ionisierung der Luft eintritt (Chemisch Weekblad **2**. 19; C. **1905**. I. 81). Sie fanden nur eine geringe Abnahme der Ionisierung, weil die Ionen der Luft durch die Fremdkörper unbeweglicher wurden, während Einbringen von Phosphor die Leitfähigkeit der Luft stark erhöht. — Es ist interessant, zu wissen, ob die Druckgrenze der Oxydation bei P und P_2O_5 die gleiche ist. Trocknet man den O_2 durch konz. H_2SO_4 , so liegt die Druckgrenze der Oxydation von P bei 15° bei 538—585 mm Hg; benutzt man 50%ige S., so ist die Grenze 545—564, bei 75%iger 336—437, während die Grenze bei feuchtem Sauerstoff genau 600 mm ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2090—93. 16/6. [Mai.] Helder [Holland.]) W. A. ROTH-Greifswald.

B. Walter, *Das Spektrum des von den Strahlen des Radiotellurs erzeugten Stickstofflichtes*. Die Luft, welche eine mit Radiotellur überzogene Metallplatte umgibt, sendet Licht aus, das zwar nicht, wie beim Ra, mit bloßem Auge beobachtet werden, aber bei langer Exposition photographisch nachgewiesen werden kann. Vf. exponiert 2 Monate lang in einem Quarzspektrographen. Die Radiotellurplatte befindet sich in trockenem Stickstoff. Dann wird bei wesentlich kürzerer Expositionsdauer derselbe Vers. mit ein wenig RaBr_2 gemacht. Die beobachteten Linien sind fast identisch und gehören, wie die Vergleichsphotogramme einer mit Stickstoff gefüllten GEISSLERSchen Röhre zeigen, dem Stickstoff an. Das Spektrum des vom Ra erzeugten Stickstofflichtes stimmt mehr mit dem Spektrum des negativen, das vom Radiotellur erregten mehr mit dem Spektrum des positiven Lichts einer mit verd. Luft gefüllten GEISSLERSchen Röhre überein. (Ann. der Physik [4] **20**. 327—32. 1/6. [Febr.] Hamburg. Staatslab.) W. A. ROTH-Greifswald.

M. de K. Thompson, *Die freie Energie einiger Halogen- und Sauerstoffver-*

bindungen, berechnet aus Potentialmessungen. Während die Bildungswärmen der meisten Verbb. gut bekannt sind, ist das für die freie Bildungsenergie nicht der Fall. Dies liegt daran, daß man erst neuerdings erkannt hat, daß die freie Bildungsenergie unmittelbar ein Maß für die Affinität der Elemente zueinander ist. Sie ist aus Potentialmessungen berechenbar; z. B. ist die freie Bildungsenergie des AgCl gegeben durch die EMK. der Kette Ag | Lsg. gesättigt mit AgCl | Pt bel. mit Cl₂. Der Vf. führt diese Berechnung aus, soweit die entsprechenden Messungen in der Literatur vorliegen, nämlich für die schwerlöslichen Halogensalze u. Oxyde der Metalle Hg, Ag, Cu, Tl, Pb und für einige gasförmigen Verbb. Bei der Berechnung wurden die Werte für die EMK. der Flüssigkeitsketten in Rechnung gezogen und die vorliegenden Beobachtungen kritisch gesichtet. Nach **BODLANDER** (Z. f. physik. Ch. 27. 55; C. 98. II. 848) kann man die freie Bildungsenergie auch angenähert aus der Löslichkeit berechnen. Die Resultate werden in folgender Tabelle wiedergegeben (in Kalorien):

Verb.	Freie Bildungswärme aus			Bildungswärme	
	Halogengas	Halogen fl. oder fest	Löslichkeit	Halogengas	Halogen fl. oder fest
AgCl	25 600	25 900	26 800	28 900	26 700
AgBr		23 000	23 900		23 400
AgJ		15 900	[26 300]		14 200
CuCl	27 800	28 100		33 800	31 600
CuBr		23 700			25 000
CuJ		16 600			16 600
TlCl	43 200	43 500	43 700	48 300	46 100
TlBr		39 600	39 700		41 300
TlJ			29 700		30 200
Hg ₂ Cl ₂	49 400	50 000	52 100	62 000	57 600
Hg ₂ Br ₂		42 800	42 900		49 000
Hg ₂ J ₂		26 800	[46 400]		28 800
HgCl ₂		43 200	42 600	52 600	48 200
HgBr ₂			37 300		40 500
HgJ ₂ (rot)			24 100		25 200
PbCl ₂	74 800	75 400	74 300	82 700	78 300
PbBr ₂		64 700	62 300		69 500
PbJ ₂		41 700	42 300		39 800

Ferner wurde gefunden:

Formel	Freie Bildungsenergie	Bildungswärme
Hg ₂ O	13 400	22 200
Ag ₂ O	3 310	59 00
H ₂ O, Gas	53 800	57 500
H ₂ O, fl.	55 500	67 600
HCl	22 300	22 200
HBr	11 950	8 400
NH ₃	5 100 (45 200)	11 400

Hierzu ist folgendes zu bemerken: Die gefundenen Werte der freien Bildungsenergie stimmen mit den aus den Löslichkeiten berechneten gut überein, mit Ausnahme des AgJ u. Hg₂J₂, wahrscheinlich weil in den Lsgg. dieser Salze komplexe Ionen bestehen. Bei den festen Halogensalzen nimmt die freie Bildungsenergie stets in der Reihe Cl—Br—J regelmäÙig ab. Bei den einander entsprechenden Halogen-

salzen des einwertigen Hg, Ag und Cu nimmt sie in dieser Reihenfolge langsam zu. Das wichtigste Ergebnis ist, daß bei den festen Salzen das Verhältnis der freien Bildungsenergie zur gesamten Energieänderung nahezu 1 ist, mit der einzigen Ausnahme des AgJ. Dasselbe gilt für gasförmiges W. und HCl, für die anderen Gase jedoch nicht. Der niedrige Wert für NH_3 ist aus den Gleichgewichtsbestimmungen von HABER u. v. OORDT (Z. f. anorg. Ch. 44. 341; C. 1905. II. 1311), der höhere, eingeklammerte aus der EMK. einer N_2 -Elektrode nach BAUR berechnet (Z. f. anorg. Ch. 29. 305; C. 1902. I. 693). Der erstere ist zuverlässiger, da eine N_2 -Elektrode offenbar nicht reversibel ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 731—66. Juni. [März.] Rogers Lab. of Phys. Mass. Inst. of Technology.) SACKUR.

W. Borodowski, *Synthese der Schwefelverbindungen des Arsens; Schmelz- und Umwandlungskurven dieser Verbindungen*. Die bekannten Schwefelverb. des As versuchte Vf. auf folgende Weise herzustellen: 1. durch Zusammenschmelzen der Komponenten, 2. durch Umkristallisieren der Schmelzen aus wss. Lsgg. der Alkalihydrate, resp. Alkalicarbonate und 3. durch doppelten Umsatz des As_2O_3 , resp. As_2O_5 mit H_2S , resp. CS_2 . Das erste dieser Verff. liefert keine reinen Individuen. Das zweite eignet sich besonders zur Reindarstellung des Realgars, As_2S_2 , und Dimorphins, As_4S_6 . Es werden gleiche Gewichtsmengen von As_2S_3 , resp. As_4S_6 und einer 10%ig. wss. Lsg. des K_2CO_3 in Glasröhrchen eingeschmolzen u. längere Zeit auf 150—300° erwärmt, bis sich eine homogene Lsg. gebildet hat. Beim Erkalten derselben setzen sich schwarze Kristalle des As_2S_2 , resp. As_4S_6 ab. Auripigment, As_2S_3 , läßt sich nur durch doppelten Umsatz darstellen. Es wird in langen, roten Kristallen erhalten, wenn man CS_2 -Dämpfe auf As_2O_3 bei 220—260° langsam einwirken läßt. Bei Temperaturen unterhalb 170° resultieren gelbe Kristalle des Auripigments. Die Verb. As_2S_5 konnte auf analoge Weise nicht erhalten werden.

Zur Best. der Schmelz- und Umwandlungstemperaturen der Gemische des As mit S hatte Vf. abgewogene Mengen des S mit As_2S_3 , resp. des As_4S_6 mit As in Glasröhrchen eingeschmolzen u. in einem Kupferklotz von THIELE erwärmt. Hierbei beobachtete er folgende Temperaturen:

Mol.-% As . . .	0,00	0,21	1,70	2,38	5,80	7,79	10,70		
Anfang	—	—	117,4°	116,6°	114,5°	113,5°	112,0°		
Schmelztemperatur	119,0°	118°							
Ende	—	—	117,7°	116,9°	115,5°	114,5°	113,0°		
Mol.-% As . . .	40,07	43,92	50,05	54,88	57,12	63,23	69,18	74,08	91,14
Anfang	—	279°	—	307°	305°	255,5°	261,5°	294°	466°
Schmelztemperatur	300°		308°						
Ende	—	293°	—	308,5°	308°	232°	268°	301°	476°
Umwandl.-Temp. .	170°	140°	267°	—	260°	—	—	—	—

Das auf Grund dieser Daten konstruierte Erstarrungsdiagramm zeigt, daß nur As_2S_3 u. As_4S_6 distektische Punkte (FF.) aufweisen, dagegen das Dimorphin keine chemische Verb. darstellt. Weiter folgt aus demselben, daß As_2S_3 in zwei Modifikationen auftritt, der bei niederen Temperaturen beständigen gelben (β), welche bei 170° in eine rote (α), F. 300° übergeht. Ebenso tritt auch As_4S_6 in zwei Modifikationen auf: der beständigeren roten (α), D_{18} . 3,506, welche bei 267° in eine schwarze (β), D_{18} . 3,254, F. 307°, $K_{p_{780}}$. 565°, übergeht. Das β - As_4S_6 bildet mit As eine diskontinuierliche Reihe von Mischkristallen. Ebenso scheint auch As_2S_3 mit S Mischkristalle zu bilden, was aber einwandfrei nicht festgestellt wurde. Die außerordentlich zähen Schmelzen der Gemische mit einem Gehalt von 20—60 Gew.-% As wollten garnicht kristallisieren. (Sitzungsber. d. Naturf.-Ges. Dorpat. 14. 159—80. 25/6. [15/4.] Dorpat. Univ.-Lab. Sep. v. Vf.) v. ZAWIDZKI.

P. Pfeiffer u. M. Tapuach, *Chlorostibanate von Dichlorosalzen*. Die Vf. beschreiben zwei Chlorostibanate, deren Konstitution sie ebenso ermitteln konnten, wie PFEIFFER (Z. f. anorg. Ch. 36. 349; C. 1903. II. 865) früher bei dem von WEINLAND und FEIGE beschriebenen $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2][\text{SbCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Es handelt sich um die folgenden Salze: *Transdichlordiäthylendiaminkobalthexachlorostibanat*, $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2][\text{SbCl}_6]$ (en = Äthylendiamin), aus SbCl_5 in 10%ig., konz. HCl, mit Cl_2 gesättigt und Transdichloro-di-en-kobaltchlorid, in 25 cem angesäuertem W. grünes, mikrokristallinisches Salz, swl. in W., gibt mit H_2S Sb_2S_5 u. eine grüne Lsg., aus der durch KJ $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{J}$, durch HNO_3 $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ in grünen Kristallen als Praseosalze (Transdichlor) entstehen. — *Cisdichlorodiäthylendiaminchromhexachlorostibanat*, $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2][\text{SbCl}_6]$, aus Cisdichlorodiäthylendiaminchromchlorid, konz. HCl u. SbCl_5 , gel. in HCl, mikrokristallines, violettes Pulver. Die wss. Aufschlammung gibt mit H_2S einen Nd. von Sb_2S_5 u. eine rotviolette Lsg., aus der durch KJ Cisdichlorojodid, $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{J}$, in violetten Kriställchen abgeschieden wird. (Z. f. anorg. Ch. 49. 437—40. 16/6. [8/5.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

W. Plato, *Erstarrungserscheinungen an anorganischen Salzen und Salzgemischen*. I. *Erstarrung reiner Salze und ihre thermischen Begleiterscheinungen*. Die Abkühlungskurven von Schmelzen reiner Salze haben je nach den äußeren Bedingungen verschiedene Form, und zwar kann man 2 grundsätzlich verschiedene Fälle entscheiden, je nachdem ob die Abkühlung, wie gewöhnlich, durch plötzliche Entziehung der ganzen Wärme, resp. eines großen Teiles derselben oder durch successive gleichmäßige Abnahme der Wärmezufuhr von dem Ofen her, in welchem das Salz vorher geschmolzen wurde, erfolgt. Bei der zweiten Methode, nach der Vf. verfährt, ist es möglich, die Geschwindigkeit der Temperaturabnahme so herabzusetzen, daß die Abkühlung von der Temperaturdifferenz zwischen Schmelze und Umgebung unabhängig wird. Die Salze werden in einem Platintiegel in einem elektrischen Ofen erhitzt und die Temperatur der Schmelze durch ein darin eingesenktes Thermoelement gemessen. Nachdem die Salze geschmolzen sind, wird die Stromzufuhr zum Ofen verringert, indem ein um eine Trommel gespannter Widerstand durch Drehen der Trommel successive eingeschaltet wird. Die Drehung erfolgt durch einen Gasmotor, und durch Vorgelege kann man die Geschwindigkeit der Drehung und somit die der Abkühlung variieren.

Der Vergleich der Abkühlungskurven zeigt, daß sich die für die Masseneinheit notwendige Erstarrungszeit berechnen läßt als $t_1 = \sqrt{t_2/m}$, worin m die Substanzmenge bedeutet. Aus den Abkühlungsgeschwindigkeiten vor der Erstarrung g und nach der Erstarrung v läßt sich das Verhältnis der spezifischen Wärmen c und danach das Verhältnis der Schmelzwärmen λ zweier Salze, deren Abkühlungskurven vorliegen, berechnen. Es verhalten sich: $\lambda_a : \lambda_b = c_a/t_a : c_b/t_b = v_a/m_a g_a : v_b/m_b g_b$. Ist also für ein Salz λ und c bekannt, so lassen sich durch Vergleich mit der Abkühlungskurve dieses Salzes aus den Abkühlungskurven anderer Salze deren Schmelzwärme und spezifischen Wärmen recht genau ermitteln.

Zur Kontrolle der Methode wurden diese Werte auch direkt kalorimetrisch gemessen. In ein mit Nitrobenzol gefülltes Kalorimeter werden die im elektrischen Ofen erhitzten Salze, nachdem sie konstante Temperatur erreicht haben, einfallen gelassen: KCl: F. 772,3°, c zwischen 807—935° 0,2671, für 20—726° 0,1840, λ 86,0. — NaCl: F. 804,3°, c zwischen 839—932° 0,2724, für 20—775° 0,2373, λ 123,5. — SrCl_2 : F. 872,3°, c zwischen 903—966° 0,2211, zwischen 20—775° 0,1500, λ 25,6. (Z. f. physik. Ch. 55. 721—37. 26/6. Danzig. Anorgan. u. elektrochem. Lab. der techn. Hochschule.) BRILL.

Albert Moye, *Einiges Neuere über den Gips*. Wurden je 10 g feinst ge-

pulverten reinen Alabasters in Schichthöhen von etwa 1 cm einer allseitig gleichen, genau gemessenen Temperatur ausgesetzt, so daß sie bis zu einem Maximum anstieg oder nach raschem Steigen sich längere Zeit zwischen engen Grenzen hielt, so zeigten sich mit Hilfe einer graphischen Darstellung Beziehungen zwischen Hydratwasser und D. Die D. stieg zunächst von 2,32 für Alabaster, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bis in die Nähe des Wertes 2,75, den VAN'T HOFF für das Halbhydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, angibt. Der Maximalwert in der Nähe dieses Punktes war 2,63; im weiteren fiel unerwarteterweise die D., sobald die Menge des Hydratwassers unter die des Halbhydrats (6,2) gesunken war, bis auf 2,44 bei 0,5% Hydratwasser und schnellte bei vollständiger Entwässerung sogleich auf 2,86 hinauf. Darüber hinaus war die Steigerung sehr langsam. — Aus diesem Verhalten geht zweifellos die B. eines Körpers hervor, dessen D. höchstens 2,44, vielleicht noch geringer ist. Nach seiner Bildungsweise kann dies nur der „lösliche Anhydrid“ sein, wofür auch sein Verhalten beim Anmachen mit W. spricht. Eine Probe mit 0,3% Hydratwasser erhärtete mit W. sehr schnell, während eine 0,4% Hydratwasser enthaltende Probe in feuchter Luft die für den l. Anhydrid charakteristische Umwandlung in Halbhydrat zeigte, indem sie, langsam anziehend, in ca. $\frac{1}{2}$ Stunde erhärtete, 6,25% Hydratwasser (gegen 6,21 im Halbhydrat) und die D. 2,70 (gegen 2,75 des Halbhydrats) erreichte und dann unverändert blieb. (Chem.-Ztg. 30. 544—45. 2/6. Berlin.)

BLOCH.

Edm. Taponier, *Einwirkung der Alkalibromide auf Bariumcarbonat*. Im Anschluß an die Arbeit von CANTONI u. GOGUÉLIA (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 13; C. 1905. I. 425) hat Vf. mit Hilfe des von CANTONI konstruierten App. (Ann. Chim. anal. appl. 9. 81; C. 1904. I. 1103) die Einw. von KBr u. NaBr auf BaCO_3 in Ggw. von W. unter dem Einfluß von Konzentration, Zeit u. Temperatur, sowie die Einw. von NH_4Br auf BaCO_3 in Ggw. von sd. W. studiert. Die Resultate, deren Wiedergabe hier nicht möglich ist, sind in zahlreichen Tabellen zusammengestellt und in einer Reihe von Kurven graphisch dargestellt worden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 280—93. 5/4.)

DÜSTERBEHN.

M. Scholtz und B. Abegg, *Über das Gleichgewicht bei den Reaktionen: $\text{BaSO}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{BaCrO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ und $\text{BaCO}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{BaCrO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3$* . Beide Rkk. führen zu einem Gleichgewicht, das allerdings nur langsam erreicht wird. Der Verlauf der Umsetzung kann durch jodometrische Titration der über dem Nd. stehenden Lsg. verfolgt werden, falls man von bekannten Lsgg. ausgeht. Gießt man zu einem K_2SO_4 - und K_2CrO_4 -Gemisch eine BaCl_2 -Lsg., so stellt der ausfallende Nd. keinen Gleichgewichtszustand dar, sondern das sich schneller bildende BaCrO_4 setzt sich nachträglich zum Teil in BaSO_4 um. Das Gleichgewicht wurde schließlichs unabhängig von der Reihenfolge, in der die Lsgg. gemischt wurden, nach stundenlangem Verweilen auf dem Wasserbade erreicht. Geht man von äquivalenten Lsgg. aus, so erhält man in der Gleichgewichtslsg. das Konzentrationsverhältnis $4,9\text{SO}_4 : 5,1\text{CrO}_4$. Geht man jedoch von stark voneinander abweichenden Lsgg. aus, so verschiebt sich das Gleichgewicht; daraus folgt, daß die beiden Bodenkörper nicht als 2 feste voneinander unabhängige Phasen, sondern als feste Lsgg. zu betrachten sind. Da das Verhältnis von $\text{CrO}_4 : \text{SO}_4$ in der Lsg. u. im Bodenkörper stets nahezu gleich ist, so scheint der NERNSTSCHE Verteilungssatz zwischen der festen und fl. Lsg. zu gelten. Ferner ergibt sich, daß die Löslichkeitsprodd. von BaSO_4 und BaCrO_4 nahezu gleich sind. Diese Ähnlichkeit ist für die Salze BaCO_3 und BaCrO_4 wegen ihrer verschiedenen Konstitution nicht zu erwarten. Zur Prüfung wurde die Rk.: $\text{BaCrO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{BaCO}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4$ untersucht. In diesem Falle fällt das Carbonat schneller aus als das Chromat und

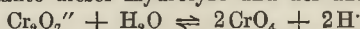
bildet sich langsam in das letztere um. Das Gleichgewicht wird nach 12-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad stets erreicht, und zwar ist in der Gleichgewichtslsg. das Verhältnis $\text{CrO}_4'' : \text{CO}_3'' = 0,099$. Auch hier treten feste Lsgg. auf, doch ist in der Lsg. stets verhältnismäßig weniger Chromat vorhanden als im Nd. Demnach ist BaCO_3 löslicher als BaCrO_4 . Wahrscheinlich bilden auch BaSO_4 u. BaCO_3 feste Lsgg. miteinander. (Z. f. Elektroch. 12. 425—28. 22/6. [Juni.] Greifswald u. Breslau.) SACKUR.

Carl Forch u. Paul Nordmeyer, *Die spezifische Wärme des Chroms, Schwefels und Siliciums, sowie einiger Salze zwischen -188° und Zimmertemperatur.* Die Vff. lassen die zu untersuchenden Körper in fl. Luft fallen und bestimmen deren Verdampfung durch Wägung unter Berücksichtigung des „Ganges“. Als Verdampfungswärme werden 50 gkal. eingesetzt; die Temperatur der fl. „Luft“ wird mit einem Pentanthermometer gemessen. Die Vff. finden für C_{-190} bis $+14^\circ$:

von Pb 0,0305 Sn 0,0530 Cr 0,0880 Si 0,0876 S 0,135.

Ferner werden CuSO_4 , FeSO_4 , K_2SO_4 , HgCl_2 , HgCl u. andere Salze untersucht. Je größer die spezifische Wärme der Salze ist, desto stärker ist die Abnahme mit sinkender Temperatur. Eine Konvergenz zum absoluten Nullpunkt findet nicht statt. Für alle Substanzen extrapolieren sich für -273° spezifische Wärmen von 0,03—0,08. Si zeigt bei tiefen u. mittleren Temperaturen den starken Abfall, den man bei B u. C in hohen Temperaturen gefunden hat. (Ann. der Physik [4] 20. 423—28. 1/6. [20/2.] Darmstadt. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Sand, *Hydrolyse der Dichromate und Polymolybdate.* Es sollte das Gleichgewicht zahlenmäßig bestimmt werden, das sich in angesäuerten Polymolybdatlsgg. zwischen Polymolybationen, Normalmolybationen (MoO_4'') und H^+ -Ionen einstellt. Die Gleichgewichtskonstante dieser Hydrolyse und der analogen Rk.:



läßt sich herleiten aus Messungen über die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der Dichromate (Polymolybdate) aus neutralen KJ -, KJO_3 -Lsgg. J frei machen. Vf. schildert die theoretische Grundlage der Methode, die mit Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten nach I.: $\frac{[\text{H}^+]^2[\text{CrO}_4']^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7'']} = K$ verknüpft ist und mit der Gleichung II.:

$$\frac{dx}{dt} = k [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{J}']^2 [\text{JO}_3'].$$

Die Differentialgleichung III.: $\frac{dx}{dt} = k' \frac{(A-x)^4}{x^2}$ liefert ($x =$ umgesetzte Menge $3\text{Cr}_2\text{O}_7$ nach Zeit t , $A =$ Anfangskonzentration von Cr_2O_7 , $k' = Kk$).

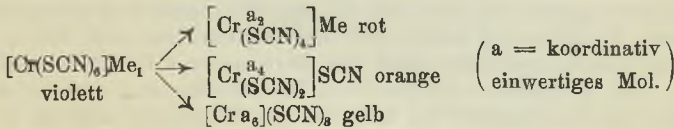
Durch Integration von III. erhält man IV.: $k' = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{3A} \cdot \frac{x^3}{(A-x)^3}$.

Die Richtigkeit des Ansatzes ergibt sich aus der Konstanz von k' über ein großes Zeitgebiet nach Verss. von Kaestle. Als Mittelwert zweier Versuchsreihen wurde erhalten 0,00627, resp. 0,00340, was noch aufgeklärt werden soll. Aus k' läßt sich die Gleichgewichtskonstante der Dichromathydrolyse berechnen, wenn k den Zahlen von DUSHMAN (The Journ. of Physical Chem. 8. 543; C. 1904. II. 1489) entnommen wird. Bei der komplizierteren Hydrolyse der Polymolybdate ist die Anfangsgeschwindigkeit, mit der aus Polymolybdat + Jodid + Jodat J gebildet wird, proportional $[\text{J}]^2$ u. $[\text{JO}_3']$, während eine Änderung der Polymolybdatausgangskonzentration die Anfangsgeschwindigkeit wenig verschiebt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2038—41. 16/6. [28/5.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

MEUSSER.

P. Pfeiffer und W. Osann, Tetrarhodanodipyridinchromsalze. Im Anschluss an frühere Arbeiten wird über die Rk. der Alkalichromrhodanide mit Pyridin (Py) berichtet (vgl. z. B. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1063; **C. 1903**. I. 1074; Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4255; **C. 1905**. I. 17). Als wesentliches Ergebnis dieser Arbeiten ist hervorzuheben, daß sämtliche Rhodanreste in direkter Bindung mit dem Cr-Atom stehen. Ferner ergab sich, daß wie die meisten Metalle auch die Alkalimetalle in bestimmten Salzen die Fähigkeit haben, sich koordinativ mit Aminen zu vereinigen. K- oder Na-Chromrhodanid gaben beim Erhitzen mit Py rote Lsgg., aus denen 2 rote Salze auskristallisieren, als Hauptprod. an der Luft verwitternde, fein kristallinische Salze. Ihre Konstitution entspricht nach ihrem Verhalten der Formel $[\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]\text{K}$ und $[\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]\text{Na}$. Sie sind also Tetrarhodanodipyridinchromiate. Mit FeCl_3 geben sie keine Rhodaurk. Durch Cl erhält man Tetraquodipyridinchromchlorid, $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_2]\text{Cl}_3$; dadurch sind Beziehungen zwischen beide Reihen gegeben. Die Salze stehen gemäß den Formeln in naher Beziehung zu den Tetrarhodanodiamminsalzen, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]\text{Me}$ (2NH_3 statt 2Py), beide sind rot, geben keine Rk. auf Rhodanionen, verhalten sich analog gegen Cl, beide geben auf gleichem Wege analoge Tetraquosalze. Der bei obiger Rk. als Nebenprod. entstehende Körper wird aus NH_4 -Cr-Rhodanid mit Py in größerer Menge gewonnen, ist in W. swl., läßt sich aus Py umkristallisieren und gibt dann tiefrote Prismen von $\text{Cr}(\text{SCN})_3 + \text{SCNHPy} + 3\text{Py}$, die bei 100° 1 Mol. Py verlieren u. ein Salz, an Zus. und Verhalten analog einem $[\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]\text{Me}$, zurücklassen, so daß diesem also die Formel $[\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]\text{HPy}$ zukommt. In dem Py-reicheren Prod. nimmt SAND Doppelmoleküle von Py an (S. 219), analog wie WERNER und RICHTER es für W.-Mol. annehmen. Da Alkalisalze, $[\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]\text{K}(\text{Na})$, beim Erwärmen mit Py 4 Mol. Py aufnehmen, erscheint es PFEIFFER, daß diese Annahme wenig für sich hat. Er formuliert nach dem Vorgang WERNERS bei den anomalen NH_4 -Salzen. Dort wird für das H-Atom in SS. die Fähigkeit angenommen, zwei und mehr Aminmol. nach dem Schema $\text{XH} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{smallmatrix} \right.$ anzulagern. Das Salz $[\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]\text{J} \cdot \text{HPy}$ ist also das normale, und die Tetrapyridinverbindung ein anormales Salz, $[\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]\text{H} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{Py} \\ \text{Py} \end{smallmatrix} \right.$. Analog ist auch die Formulierung für die komplexen K-Na-

Salze auszuführen (siehe nebenstehende Formel). In diesen Salzen liegen die ersten Metallstadien von K und Na vor. Für die Umwandlung des violetten Hexarhodanatosalzes kann auf Grund des vorliegenden Materials folgendes Schema aufgestellt werden:



Andere Konstitutionsformeln scheinen nach den Zusammenhängen ausgeschlossen.

Experimenteller Teil. *Pyridiniumtetrarhodanodipyridinchromiate*, $[\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]\text{HPy}_2$ und $[\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]\text{HPy}$, aus getrocknetem $[\text{Cr}(\text{SCN})_6](\text{NH}_4)_3$ oder $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]\text{K}_3$ und Py, beim Erwärmen glänzende, tiefrote, prismatische, in Aceton u. Py ll. Kristalle. Das Dipyridiniumsalz verliert bei 100° 1 Mol. Py. Eine Aufschlammung in W. gibt beim Einleiten von Cl_2 eine Lsg., in dieser entsteht durch NH_3 ein gelb- bis graugrüner Nd. von $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$ (als Hauptbestandteil). Durch Reinigung mit HCl und Py und konz. HCl erhält man daraus violettrot

Tetraquodipyridinchromchlorid. — *Kaliumtetraarhodanatodipyridinchromiat*, $[\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]\text{K}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. B. wie bei Dipyridiniumsalz. Nachdem das komplexe K-Salz verwittert ist, beseitigt man durch W. zunächst das KSCN u. zieht dann mit warmem W. aus. Die rote Lsg. gibt rote, wasserhaltige, in A. II. Kriställchen. — *Pyridinadditionsprodukt an das Kaliumsalz*, $[\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]\text{KPy}_4$. B. beim Umkristallisieren des vorigen aus Py, rote, durchsichtige, an der Luft verwitternde Kristalle. — *Natriumtetraarhodanatodipyridinchromiat*, $[\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]\text{Na}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. B. ähnlich wie beim K-Salz. Kleine, rote Kriställchen, die beim Erhitzen auf 130° wasserfrei werden. — *Pyridinadditionsprodukt an das Na-Salz*, $[\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]\text{NaPy}$, an der Luft verwitternde, in Py-Atmosphäre haltbare glänzende Kristalle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2115—25. 16/6. [30/5.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

F. Osmond u. G. Cartaud, *Kristallographie des Eisens*. Annales des Mines 17. 110—50; C. 1902. I. 848 konstatierten die Vff., daß alle drei Modifikationen des Eisens regulär sind, jetzt sind sie in der Lage, folgende Unterschiede in der kristallographischen Struktur angeben zu können. Parallel α^1 ist die Gleitung beim α -Eisen schwierig, bei β fehlend, bei γ leicht, daher verlaufen die Linien der Schlagfiguren bei γ gerade, bei β gekrümmt, bei α teils gekrümmt, teils gerade. Bei α ist a^1 Zwillings-ebene, a^2 Verwachsungs-ebene, β bildet keine Zwillinge, bei γ ist a^1 Zwillings- und Verwachsungs-ebene, und zwar auch bei den nur hier nach dem Glühen sich wieder bildenden Zwillingen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1530—32. [25/6.*]) HAZARD.

J. Elster u. H. Geitel, *Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität des Thoriums*. Aus den Baden-Badener Sedimenten läßt sich Ra-haltiges Ba u. ein Prod. isolieren, das hinsichtlich seiner Radioaktivität qualitativ mit Thorverbb. übereinstimmt, aber weit stärker wirkt. Nach dem Vorgange von O. HAHN nennen die Vff. diese Substanz *Radiothor*. Chemisch ist über den Körper noch kaum etwas bekannt. Die Vff. bearbeiten größere Mengen von Nauheimer und Kreuznacher Sedimenten. Die Radiothorpräparate werden elektroskopisch mit der stärksten bisher bekannten Th-Verb., dem Hydroxyd, verglichen und auf Potentialabnahme pro Volt u. Stunde umgerechnet, wobei darauf geachtet wird, daß wirklich Sättigungsstrom bestand.

Aus 75 kg Nauheimer Thermalschlamm wird bei BUEHLER ca. 1 g stark selbstleuchtendes RaBaBr₂ abgeschieden. Die Aktivität der NH₃-Fällungen ist so gering, daß eine weitere Bearbeitung nicht lohnt, doch kann Radiothoraktivität deutlich nachgewiesen werden. Aus 20 kg Kreuznacher Schlamm werden ca. 2 g eines stark phosphoreszierenden und auf den Cyanürschirm wirkenden BaRaBr₂ isoliert. Der mit KOH behandelte NH₃-Nd. zeigt die Aktivität von Ra + Aktinium + Radiothor. Durch Mitreißen mit BaSO₄ wird ein Präparat gewonnen, das doppelt so aktiv ist wie Thoriumhydroxyd. Nach dem Entfernen von Ba, Pb und Al, Füllen mit BaSO₄, NH₃ u. Oxalsäure werden 30 mg Ra-freies Oxalat gewonnen, das meist aus Aktinium besteht, während das Radiothor der Hauptsache nach am Fe in der Lsg. bleibt. Aus der Lsg. werden nach intensiver Reinigung 12 mg eines hochaktiven Ra-freien Oxydgemisches gewonnen, in dem U u. Th chemisch nicht nachweisbar sind. Die aktive Substanz muß auch in den Kreuznacher Sedimenten mit Spuren edler Erden vergesellschaftet sein. Ausgereift ist das Präparat 32-mal so stark wie die gleiche Gewichtsmenge Thoriumhydroxyd. Die Kurve des Abfalles der induzierten Aktivität stimmt mit der des Th überein. Auch der beim Th beobachtete schwache Anstieg der induzierten Aktivität findet sich wieder.

Die Vff. bestimmen die Abklingung von Th und Radiothor X. Sie finden für Radiothor X die Abklingungskonstante $\lambda = 0,1845$, während RUTHERFORD für ThX 0,1728 angibt (Halbierungszeit nach den Vff. 3,6 Tage, nach RUTHERFORD

(ThX) 4,01, nach HAHN 4,6 Tage). Die Identität der Präparate ist also höchst wahrscheinlich. Das Radiothorhydroxyd ist leicht in Alkalicarbonaten l., man kann das Radiothor auf diese Weise also nicht aus Th-Präparaten extrahieren. Man kann es vom Th trennen, indem man es von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mitreißsen läßt: CO_2 -haltiges W. lassen die Vff. über metallischem Fe stehen und fügen es zu einer stark verd., möglichst neutralen Th-Lsg. Der langsam entstehende Nd. ist sehr stark aktiv. Nach dem Entfernen des Fe mit Oxalsäure resultiert ein Präparat, das 12-mal so aktiv ist als das Ausgangsmaterial. Andere Methoden sind mehr oder weniger erfolglos.

Die Vff. stellen die bisherigen Beobachtungen über das V. von Radiothor zusammen. Das Rohpetroleum von Ölheim bei Peine setzt einen Schlamm ab, dessen Aktivität ausschließlich von Ggw. von Radiothor herrührt.

Die Vff. schließen, daß die Aktivität des Th nur von der Anwesenheit von Radiothor herrührt. Daß das Th die Muttersubstanz des Radiothors ist, ist bisher eine reine Hypothese. (Physikalische Ztschr. 7. 445—52. 1/7. [Mai.] Wolfenbüttel.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Paul L. Mercanton, *Über Explosionsgefahr beim Radium und die Undurchdringlichkeit des erhitzten Glases für die Radiumemanation*. In Anbetracht der bei alten Radiumröhren beobachteten Explosionen (PRECHT, Physikalische Ztschr. 7. 33; C. 1906. I. 644) öffnet Vf. ein altes Radiumrohr in einem eigens dazu konstruierten App., indem das Rohr an einer Stelle durch einen elektrisch geglühten Pt-Draht erweicht wird. Vf. beobachtet an der 3 Jahre verschlossen gewesenen Röhre absol. keinen Überdruck. Das austretende Gas zeigt keine He-Linie. — Durch weich erhitztes Glas diffundiert Ra-Emanation nicht hindurch. (Physikalische Ztschr. 7. 372 bis 373. 1/6. [29/3.] München. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. H. Bragg, *Über die α -Strahlen des Radiums*. Vf. greift auf einige Behauptungen von EWERS (Physikalische Ztschr. 7. 148; C. 1906. I. 1084) zurück u. stellt sie richtig. Ein Atom kann durch den heftigen Zusammenstoß mit einem anderen durch Verlust einer negativen Ladung positiv werden; das Umgekehrte ist nie beobachtet. Die α -Partikel können daher das radioaktive Präparat nur positiv geladen verlassen, und die Vers. von EWERS büßen daher ihre Beweiskraft ein. (Physikalische Ztschr. 7. 452—53. 1/7. [17/4.] Adelaide [Südastralien]. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

W. P. Jorissen und W. E. Ringer, *Einfluß von Radiumstrahlen auf Chlorknallgas (und auf gewöhnliches Knallgas)*. Die Vff. haben früher (Chemisch Weekblad 2. 41 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 899; C. 1905. I. 501 u. 1078) bei Chlorknallgas keinen deutlichen Einfluß von Ra-Strahlen beobachtet. Die Unsicherheit beruhte auf kleinen, durch ungenügende Rührung verursachten Temperaturdifferenzen. Das Gasgemisch kommt nur mit Glas und W. in Berührung. In dem neuen App. können zwei Ra-Präparate nebeneinander verwendet werden. Es zeigt sich eine deutliche u. momentane Wrkg. beim Einführen des Ra. (In 33 Stunden wurden durch zwei Präparate nebeneinander 1,13 ccm Chlorknallgas zur Verb. gebracht.) Im gewöhnlichen Knallgas zeigt sich nach 71 Stunden noch keine Einw. Wenn BERGEN-DAVIS und EDWARDS (J. Soc. Chem. Ind. I. 24. 266; C. 1905. I. 1489) bei direktem Zusammenbringen von Knallgas und RaBr_2 eine starke Einw. konstatieren können, so liegt es daran, daß dort die α -Strahlen wirksam sind, bei der Versuchsanordnung der Vff. aber nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2093 bis 2098. 16/6. [Mai.] Helder [Holland].)

W. A. ROTH-Greifswald.

Rudolf Ruer, *Über Bleioxychloride*. Vf. hat versucht, zu ermitteln, welche Verb. durch Zusammenschmelzen von PbO u. PbCl_2 erhalten werden können. Zu

diesem Zwecke wurde das Schmelzdiagramm auf Grund von Abkühlungskurven nach der Methode von TAMMANN entworfen: In der älteren Literatur sind fünf verschiedene wasserfreie Verbb. beschrieben. Vf. konnte nur die Existenz dreier feststellen, nämlich $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO}$, $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{PbO}$, $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{PbO}$. Dieses wurde neu aufgefunden. Für die Schmelzverss. bis 700° erwies sich Pt als geeignetes Gefäßmaterial, besonders, da es sich mit dem das PbO verunreinigenden Pb verband. Es konnte dann das Thermolement, nachdem die Spuren Pb durch das Pt aufgenommen waren, ohne Schutzrohr in die Schmelze gesteckt werden. Im Pt-Gefäß konnten die Verss. nur von 0—88% PbO ausgedehnt werden. Das Pt-Gefäß war ein Tiegel mit halbkugeligem Boden u. steckte in einer Glasröhre, diese in einem Sandbände aus Eisen. Das Ganze war von einem Asbestmantel umgeben. Eine Messingkapsel mit Öffnung für eine Pt-Röhre, das Thermolement u. ein Rohr zum Impfen deckte das Glasgefäß. Zu jedem Vers. wurden 150 g gewonnen. Die Best. des F. des Pb bei 835° geschah im glasierten Porzellengefäß. Die Abkühlungskurven wurden bis 300° verfolgt. Am Schmelzdiagramm fällt der unregelmäßige Verlauf der eutektischen Linien auf. Die Temperaturen des Beginnes der eutektischen Kristallisationen differieren in einigen Fällen um 20° , wahrscheinlich zum Teil zufolge der Neigung der Substanz zur Unterkühlung, zum Teil zufolge der mäßigen Wärmeleitfähigkeit. Auffallend ist ferner, dafs die Dauer der eutektischen Kristallisation keine lineare Abnahme bis 0 zeigt. Hierfür ist jedenfalls auch die Neigung zur Unterkühlung verantwortlich zu machen. Die Schmelzkurve besteht aus den Ästen *AB*, *BC*, *CDE*, *EF*, *FG*, *GH*. *CDE* und *EF* haben ein Maximum bei *D* u. *F*. *AB* und *BC* schneiden sich in *B*, durch das die eutektische Linie *IBK* geht. *BC* u. *CDE* schneiden sich in *C*, wohin die eutektische Linie *CS* einmündet. *CDE* u. *EF* schneiden sich in *E'*, das ebenfalls eutektischer Punkt ist, *EF* u. *FG* in dem eutektischen Punkt *G*.

$\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2$ entspricht dem Schnittpunkt *C*, zerfällt bei 524° in eine Schmelze von 36% PbO u. 64% PbCl_2 und eine neue Kristallart, $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{PbO}$, deren Zus. dem Punkte *D* entspricht. Dem Punkte *C* entspricht also ein nonvariantes Gleichgewicht. Bei einem Überschufs von PbCl_2 kann beim Sinken der Temperatur bei 438° eine Periode konstanter Temperatur entsprechend der eutektischen Linie *IBK* beobachtet werden. Ein Haltepunkt liefs sich gerade noch beobachten in einer Schmelze von 40% PbO u. 60% PbCl_2 . Aus den eutektischen Zeiten sind 43% PbO zu erwarten. Die Zus. des in der Natur vorkommenden *Matlockits*, $\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2$ entspricht 44,5% PbO. Das Vorhandensein von PbCl_2 bei Schmelzen mit 43% PbO liefs sich übrigens analytisch nachweisen. Die Verb. $\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2$ kristallisiert aus der Schmelze in dünnen Nadeln. Der eutektische Punkt *B* liegt bei ca. 19% PbO nahe der Stelle, an der VAUQUELIN die Verb. $3\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO}$ annimmt. Zwischen *A* u. *B* scheidet sich primär PbCl_2 aus. Die Farbe der erkalteten Schmelze bis 45% PbO ist gelblichbraun, als Pulver weifs mit einem graubraunen Stich.

$\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{PbO}$ entspricht dem Maximum *D* 62% PbO (61,6 berechnet) 693° , kommt in der Natur als *Mendipit* vor, bildet lange Nadeln. Die Farben sind ähnlich wie bei den vorigen.

$\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{PbO}$. Der thermischen Unters. des zwischen *D* u. *E* liegende Schmelzdiagrammes traten Schwierigkeiten entgegen, weil das Kristallisationsintervall sehr eng ist. Hier lieferte die Betrachtung der Dünnschliffe einen Einblick. Der Dünnschliff der Verb. $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{PbO}$ ist in der Durchsicht farblos. Die dem Maximum *F* entsprechende Verb. ist rein gelb u. ebenso die Mischkristalle zwischen ihr und der vorigen und zwischen ihr u. PbO. Dieses ist in den Schliffen tiefbraun. Das Maximum *F* liegt mit 76% (76,24 berechnet) bei 711° . Die entsprechende Verb. $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{PbO}$ bildet gelbe, blättrige Kristalle. Zwischen 68—78% PbO-Gehalt besteht ein Gebiet vollständiger Mischbarkeit der Verb. nach beiden Seiten hin. Über die

weiteren Beobachtungen an den Dünnschliffen vgl. das Original u. die dort wiedergegebenen Abbildungen. Weil die bestehenden Verb. nur je 1 Mol. PbCl_2 enthalten, sind sie vielleicht als reine Valenzverb. aufzufassen mit z. B. folgender Konstitution: $\text{Cl}\cdot\text{Pb}\cdot\text{O}\cdot\text{Pb}\cdot\text{Cl}$. (Z. f. anorg. Ch. 49. 365—83. 16/6. [2/4.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem.) MEUSSEB.

B. E. Moore, *Spektroskopische Studie an Lösungen von Kupfer und Kobalt*. Verschieden konz. Lsgg. von Kupfersalzen (Chlorid, Sulfat, Nitrat und Acetat), sowie von Kobaltsalzen (Chlorid, Sulfat u. Nitrat) werden für ausgedehnte Spektralgebiete spektrophotometrisch untersucht. (Vgl. die Kurven und Tabellen des Originals.) Bei den Kupfersalzen, die ein gemeinsames Absorptionsband im Rot haben, bleibt die Absorption in diesem Gebiet für alle untersuchten Salze bei der Verdünnung praktisch identisch. Würde das Band nur von den Ionen herrühren, so müßte die Lsg. beim Verdünnen dunkler werden. Es erfolgt keine Änderung oder die entgegengesetzte, was darauf hindeutet, daß in dem Gebiet der Ionenabsorption auch molekulare Absorption stattfindet. Eine rasche Änderung der Absorption von CuCl_2 im blauen Gebiet könnte auf die Ggw. von CuCl zurückzuführen sein. Die Kobaltlsgg. haben ein gemeinsames Absorptionsband mit dem Maximum bei $625 \mu\mu$. Das CoSO_4 zeigt ein weiteres Absorptionsband im Rot mit unausgeprägtem Maximum und wachsende Durchsichtigkeit nach Rot. Die Absorption von CoCl_2 im Rot läßt nur ein kleines Durchgangsband im Orange offen. Es scheint, daß in wss. und Säurelsgg. von CoCl_2 , vielleicht auch von CuCl_2 komplexe Anionen vorhanden sind. — Das OSTWALDSche Gesetz, wonach verd. Lsgg., die ein gemeinsames gefärbtes Ion haben, gleiche Farbe zeigen, konnte durchweg verifiziert werden. Die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für Ionen konnte bestätigt werden, indem die durch Zusatz von Salzen und Säuren erfolgende Verminderung der Dissociation beobachtet wurde. Eine genaue Best. der Dissociationsgrade bei verschiedenen Konzentrationen aus der Absorption wäre nur bei größerer Verfeinerung der optischen Methoden durchführbar. Für das Vorhandensein von Hydraten in den Lsgg. konnte kein Nachweis erbracht werden; zur endgültigen Entscheidung genügen aber die bisherigen spektrophotometrischen Resultate nicht. — Beim Wechsel des Lösungsmittels findet eine deutliche Verschiebung der Absorptionsbande statt. Das Verhalten von CoCl_2 und CoSO_4 beim Hinzufügen von konz. SS. läßt einen solchen Wechsel vermuten. (Z. f. physik. Ch. 55. 641—82. 26/6. [Jan.] Nebraska. Univ. BRACE-Lab. f. Physik.) BRILL.

J. Aloy und P. Frébault, *Beitrag zur Kenntnis des Wismuts*. Leitet man BiCl_3 -Dämpfe, wie sie durch Einw. von trockenem Cl auf 250° h. Bi erhalten werden, bei Dunkelrotglut über KCl, so bildet sich das Doppelsalz $\text{BiCl}_3\cdot 2\text{KCl}$ in Form einer bernsteingelben, zerfließlichen Kristallmasse, die durch viel W. unter B. von Oxychlorid zers. wird. Aus der salzsaurer Lsg. scheiden sich beim langsamen Verdunsten Oktaeder des kristallwasserhaltigen Doppelsalzes ab. In analoger Weise erhält man aus BiBr_3 und KBr das Doppelsalz $\text{BiBr}_3\cdot 2\text{KBr}$, gelbe Kristalle, färbt sich in der Hitze dunkelgelb bis rotbraun und schm. bei 600° ohne Entw. von Dämpfen. W. zers. das Salz in KBr und Wismutoxybromid. In gleicher Weise vereinigen sich BiCl_3 und BiBr_3 mit den Na- und Li-Chloriden und -Bromiden. — Löst man BiBr_3 bis zur Sättigung in konz. HBr auf und kühlt die Lsg. auf -10° ab, so kristallisieren gelbe, schillernde, äußerst zerfließliche u. zersetzliche Nadeln der Zus. $\text{BiBr}_3\cdot 2\text{HBr}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aus, die an der Luft sogleich HBr verlieren. — Leitet man in sd., konz. Kali- oder Natronlauge Chlor ein und läßt gleichzeitig eine salpetersaure Wismutnitratlsg. in die Fl. eintropfen, so wird das Wismutoxyd im Augenblick seiner B. weiter oxydiert. Es entsteht ein granatroter, amorpher, in

W. unl. Körper, der mit der Zeit durch W. zers., durch HCl unter Entw. von Cl gel. wird u. an verd. HNO₃ sein gesamtes K, bezw. Na abgibt unter Zurücklassung von roter Wismutsäure. Die Zus. dieser wismutsauren Salze entspricht der Formel BiO₂K, bezw. BiO₂Na, jedoch liefert die Analyse stets einen geringeren Alkali-gehalt. Ba gibt unter den gleichen Bedingungen eine gelbe, noch zersetzlichere Verb. von der Zus. (BiO₂)₂Ba. — Läßt man in sd. Kali- oder Natronlauge eine salpetersaure, überschüssiges H₂O₂ enthaltende Wismutnitratslg. eintropfen, so erhält man lange, prismatische Nadeln, deren Farbe mit der Konzentration der Alkali-lauge von Schokoladenbraun bis Dunkelgelb wechselt. Sämtliche Kristalle sind wasserfrei, unl. in W., l. in den Alkalien und werden durch HCl unter Entw. von Cl zers. Es dürfte sich um Abkömmlinge der Orthowismutsäure, H₂BiO₄, von der komplexen Zus. BiO₄(BiO)₂K, BiO₄(BiO)₃·BiO₄(BiO)₂K etc. handeln. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 396—400. 20/4) DÜSTERBEEN.

A. Gutbier und B. Bünz, *Über die Peroxyde des Wismuts*. III. Mitteilung. (Forts. vom Z. f. anorg. Ch. 48. 294; C. 1906. I. 904.) Die Oxydation von Wismutverbb. mittels Kaliumpersulfat in alkal. Suspension und das sogenannte wasserfreie Wismuttetroxyd. Nach DEICHLER (Z. f. anorg. Chem. 20. 119; C. 99. I. 1015) entsteht durch K₂S₂O₈ bei Ggw. von Alkali aus neutralen Bi-Salzen ein unhomogenes braunes Peroxyd, das bei Behandlung mit Eg. oder HNO₃ ein anscheinend homogenes Prod. von 3,31% O gibt, das wohl als Tetroxyd anzusprechen ist. Am günstigsten für dessen Darst. ist eine Lauge von D. 1,1—1,4 bei Siedehitze. Die Vff. prüften die Verss. nach und stellten fest, daß das erhaltene Prod. (D. der Lauge 1,35) sich in h. HNO₃ nicht auflöst und von Alkali nicht frei zu waschen ist. Bei Anwendung von Laugen mit D. 1,25—1,30 erhält man braune, in h. HNO₃ ll. Prodd., mit Laugen von 1,35 Prodd., die mit h. HNO₃ scharlachrote, in HNO₃ swl. Peroxyde geben. Es gelang sogar, metallisches Bi bis zu diesen Prodd. zu oxydieren. Am geeignetsten war aber frisch vorbereitetes basisches Bi-Hydroxyd. Die mit k. W. bis zur schwach alkal. Rk. gewaschenen Präparate erwiesen sich bei mkr. Prüfung als unhomogen u. als frei von S-Verbb., verunreinigt mit Alkali u. mit einem Gehalt von 5,01% O und lieferten mit HNO₃ Körper vom Typus der sogenannten „Bi-Säure“, aber nicht die eigentliche S. von 6,2% O. Die von DEICHLER beschriebene braune Mischung erhielten die Vff. mit Lauge von 1,15, konnten sie aber nicht von Alkali freiwaschen. Ein Bi-Tetroxyd mit 3,3% O liefs sich aber entgegen DEICHLERS Annahme nicht isolieren. (Z. f. anorg. Ch. 49. 432—36. 16/6. [4/5.] Erlangen. Chem. Lab. d. kgl. Univ.) MEUSSER.

Gregory Paul Baxter, Murray Arnold Hines und Harry Louis Frevert, *Revision des Atomgewichts von Kadmium*. (II. Mitteilung.) In dieser Unters. sollte eine Bestätigung oder eine Berichtigung der früher durch Analyse von CdCl₂ erhaltenen Zahl für das At.-Gew. des Cd durch eine Analyse des CdBr₂ gegeben werden. (Vgl. Z. f. anorg. Ch. 44. 158; C. 1905. I. 997.) Das Bromid wurde aus Cd hergestellt, das durch Elektrolyse des in der angezogenen Abhandlung beschriebenen CdSO₄ hergestellt war. Die verwendeten HBr und Br wurden durch einen umständlichen Reinigungsprozess für die Umwandlung des Metalls in Bromid vorbereitet. Das Bromid wurde in N₂- und HBr-Gas geschmolzen und zuerst gegen gewogene Ag-Mengen titriert. Dann wurde das gefällte AgBr gesammelt und gewogen. Da das CdBr₂ immer durch geringe Mengen fester Stoffe verunreinigt war, mußte es von diesen durch Filtrieren seiner Lsg. befreit, und diese mußten in Rechnung gezogen werden. Zum Sammeln des gefällten AgBr diente ein Gooch-tiegel, der zunächst mit dem Nd. bei 140° und dann 1 Stde. bei 200° getrocknet wurde. Da HCl und KBr mit P₂O₅ unter B. einer flüchtigen P-Halogenverb.

reagieren, die wieder bei Ggw. von W. auf CdBr_2 oder CdCl_2 unter B. einer wl. Phosphorverb. reagieren konnte, so wurden die Verss. mit CdCl_2 zunächst unter besonderen Vorsichtsmaßregeln wiederholt. Es wurde das Doppelsalz $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dazu benutzt. Der so erhaltene Mittelwert für das At.-Gew. Cd ist fast identisch mit dem früheren 112,469 und mit dem älteren vom Bromid erhaltenen 112,467. Die Vf. kommen zu dem Schlufs, daß das At.-Gew. des Cd dem Werte 112,47 sehr nahe kommt ($\text{Ag} = 107,930$). Zum Schlufs werden die bisher ermittelten Werte des At.-Gew. nebeneinander gestellt, die allerdings zum grofsen Teil niedriger sind. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 415—31. 16/6. [14/4.]; Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 770—86. Cambridge. Mass. Chem. Lab. of HARVARD College.) MEUSSER.

L. Vanino und F. Hartl, *Über die Bildung kolloidaler Goldlösungen mittels ätherischer Öle*. Mit Terpentinöl und auch mit Pinen lassen sich kolloidale Goldlsgg. grofser Beständigkeit herstellen, die je nach der Menge des Goldes verschieden gefärbt sind. 500 ccm W., 5 ccm Terpentinöl und 0,0181 Au geben in der Kälte schwache Blaufärbung, 0,00905 Au grünblaue, 0,00543 hellblaue Farbe. Bei 3 l W. erhält man rote, dunkelviolette, rotviolette Fl. Beim Kochen am Rückfluskühler tritt keine Abscheidung ein. PUKAL-Filter nimmt die Färbung weg. Mit Rosmarinöl erhält man ebenfalls kolloidale Lsgg., was bereits zur Herst. von „Aurum potabile“ bekannt war. Die Vf. beobachteten ferner, daß schon mit Pottasche allein, nach ZSIGMONDY aber ohne Formaldehyd, oder statt dessen Pinen oder Terpentinöl oder elementarem P kolloidale Au-Lsgg. zu erhalten sind. Durch Impfen, Zusatz einiger Tropfen einer fertigen Kolloidlsgg. wird die B. der kolloidalen Lsgg. sehr unterstützt; es wird jedoch die Farbe meist dadurch beeinträchtigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1696—1700. 12/5. [17/4.] München. Lab. d. kgl. Akad. d. Wissensch.) MEUSSER.

Elizabeth Mary Rich und Morris William Travers, *Die Konstitution des Ammoniumamalgams*. Die Vf. haben die Gefrierpunkte einer Reihe von Präparaten von Ammoniumamalgam bestimmt, in denen die Konzentration (g NH_4 pro 100 g Hg) zwischen 0,0094 u. 0,507 variierte. Der Wert der Molekulardepression stimmt mit dem von TAMMANN für Lsgg. anderer Metalle in Hg überein und führt zu dem Schlufs, daß Ammoniumamalgam eine wahre Lsg. von NH_4 in Hg ist. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 136. 14/5.; J. Chem. Soc. London **89**. 872—74. Mai. Bristol. Univ. College.) POSNER.

O. F. Hudson, *Die Mikrostruktur von Messing*. Vf. behandelt die Struktur der Kupfer-Zink-Legierungen mit mehr als 50% Cu in Anlehnung an eine Unters. SHEPHERDS (The Journ. of Physical Chem. **8**. 421; C. 1905. I. 428). Im Diagramm unterscheidet Vf. Legierungen I. von 71—100% Cu, bei allen Temperaturen aus α bestehend, II. 64—71%, unter 400° nur aus α bestehend, u. bei höheren Temperaturen aus $\alpha + \beta$, III. Legierungen von 63—64%, bei allen Temperaturen $\alpha + \beta$, IV. 53,5—63% Cu, $\alpha + \beta$ bei niedrigeren Temperaturen und nur β bei höheren, V. 51—53,5%, nur β , VI. 40—51%, $\beta + \gamma$ bei niedrigen, nur β bei höheren. — Vf. beschreibt nun an Hand von Abbildungen die Strukturen. Z. B. wird I. bei langsamer Abkühlung homogen und zeigt die gewöhnlichen polygonalen Formen neben den reinen Metallen. In VI. tritt γ zuerst auf. Es ist weifs, auferordentlich spröde, dementsprechend verhalten sich Legierungen mit mehr als 49% Zn; vgl. die Figuren des Originals. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 503—5. 15/6. [15/2.*] Birmingham.) MEUSSER.

Organische Chemie.

Latham Clarke und R. Norris Shreve, *Isohexan und ein neues Dodekan*. *Isohexan* kann nach der WÜRTZschen Methode aus Isobutyljodid, Äthyljodid und Na nur in unbefriedigender Weise gewonnen werden. Vf. beschreibt eine Methode, die sich zur Darst. größerer Mengen eignet. Aus Isopropylacetessigester wird durch 6-stdg. Kochen mit der dimolekularen Menge 10%ig. KOH *Methylisobutylketon*, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$ (vgl. FRANKLAND und DUPPA, LIEBIGS Ann. 145. 82, leicht mischbar mit A., Ä., Bzl., Aceton, Essigester, unl. in W.), dargestellt. Wird dieses mit Na in wasserhaltigem Ä. reduziert, so werden bei der Dest. des Rückstandes der äth. Lsg. zwei Fraktionen erhalten, von denen die eine bei 100–150°, die andere bei 240–245° übergeht. Die erstere ist Methylisobutylcarbinol, die andere Methylisobutylpinakon. *Methylisobutylcarbinol*, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHOHCH}_3$ (fuselölartig riechendes Öl, Kp. 138–140°, l. in A., Ä., Aceton, unl. in W.), ist zuerst von KUWSCHINOFF (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 19. 205) aus Isovaleraldehyd und Zinkmethyl dargestellt worden. In *Isohexan* (*Äthylisobutyl*) kann es folgendermaßen übergeführt werden: 50 g des Carbinols werden in frisch destilliertem Amylalkohol (Kp. 115–125°) gel. und in einem 500 ccm-Rundkolben bei 0° mit HJ aus 88 g Jod gesättigt. Dann werden 150 g Eg. und einige Stücke Zink zugesetzt und 4 Tage lang stehen gelassen, eventuell unter Zusatz weiterer Mengen Zn, damit dieses stets im Überschuss vorhanden ist. Nun wird über freier Flamme der bei 60–95° sd. Anteil abdestilliert, der Rückstand mit HJ aus 44 g Jod und mehr Zn behandelt und nach 4 Tagen von neuem destilliert. Dieser Prozeß wird fünfmal wiederholt. Die konstant bei 62–64° übergehenden Anteile des Destillatgemisches müssen durch Schütteln mit konz. H_2SO_4 von Jod befreit und wieder destilliert werden. Ausbeute 24 g Isohexan = 57% der Theorie.

Das bei der Reduktion des Methylisobutylketons mit Na und W. als Nebenprod. entstehende *Methylisobutylpinakon*, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHC}(\text{CH}_3)\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (eigentümlich riechendes, dickfl. Öl, Kp. 245°, l. in organischen Lösungsmitteln, unl. in W.), kann auf analoge Weise wie Methylisobutylcarbinol zum Isohexan zu *Dimethyldiisobutyläthan*, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, reduziert werden. In ein Gemisch aus 10 g Amylalkohol (Kp. 116–118°), 40 g Eg. und 7 g Methylisobutylpinakon wird bei 0° HJ aus 44 g Jod eingeleitet und nach Zusatz von 15 g Zn 5 Tage lang stehen gelassen. Dann werden die bis 170° übergehenden Anteile abdestilliert. Der Rückstand wird mit dem sechsfachen Volumen W. versetzt und das sich ausscheidende Öl mit Lg. extrahiert. Schwach riechendes Öl, Kp. 208–210°, l. in Lg., wl. in A. Dieses Dodekan ist mit Ausnahme des Diisooktyls der erste bekannte nicht normale Grenzkohlenwasserstoff oberhalb des Dekans. Werden die bis 170° abdestillierten Anteile des Reaktionsgemisches mit dem vierfachen Volumen W. versetzt, so scheidet sich ein rötlich gefärbtes Öl aus, das getrocknet und wieder destilliert 2 Fraktionen gibt. Die erste, Kp. 120–135°, ist hauptsächlich Amylacetat, die zweite, Kp. 150–170°, enthält *Methylisobutylcarbinoljodid*, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{J}$. Farbloses Öl vom charakteristischen Geruch der Alkyljodide, Kp. 158–160° unter geringer Zers., l. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unl. in W. (Amer. Chem. J. 35. 513–19. Juni. HARVARD-Coll. Chem. Lab.)

ALEXANDER.

Arthur Michael, *Über das Verteilungsprinzip*. Zur Erklärung der Tatsache, daß die Umsetzungen einer organischen Verb. manchmal unter B. eines einzigen, manchmal unter B. mehrerer Derivate verlaufen, hat Vf. (J. f. pr. Chem. [2] 60.

341; C. 99. II. 1097) das *Verteilungsprinzip* aus der anorganischen auf die organische Chemie übertragen. Die Anwendung dieses Prinzips führt z. B. für die Anlagerung von HJ an Propen, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, zu der Folgerung, daß dabei als Hauptreaktionsprod. Isopropyljodid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_3$, nebenbei jedoch etwas n-Propyljodid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$, entstehen müsse. Wie MICHAEL und LEIGHTON (J. f. pr. Chem. [2] 60. 446) gezeigt haben, steht diese theoretische Folgerung mit der experimentellen Beobachtung im Einklang. Eine Verschiebung im Bildungsverhältnis der Isomeren läßt sich auf dreierlei Weise erzielen: A) Durch Anwendung eines Addenden, dessen Teile polarisch von denen des HJ verschieden sind, z. B. ClJ; dieser Fall ist bereits früher (l. c.) experimentell untersucht worden. — B) Bei Anwendung desselben Addenden durch Erhöhung der Ungesättigtheit der in Frage kommenden C-Atome, z. B. durch Verwendung von Propin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH}$, anstatt Propen, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$. Ein derartiger Fall ist vom Vf. jetzt experimentell untersucht worden (vgl. das folgende Ref.). — C) Durch Anwendung desselben Addenden, aber anstatt Propen eines durch Ersatz von H durch Alkyl daraus entstehenden Derivats. Für die Anlagerung von HJ an die drei KW-stoffe: I. Propen, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, II. Propyläthylen, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, und III. Methyläthyläthylen, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2$, führen die theoretischen Anschauungen des Vfs. zu folgenden Folgerungen: Sowohl aus I. wie aus II. entsteht überwiegend Isojodid, die B. von normalem Jodid ist aber bei I. noch geringer als bei II. Aus III. muß sich etwas mehr 2-Jodpentan als 3-Jodpentan bilden; die gebildeten Mengen der Isomeren müssen aber viel näher zusammenliegen als bei I. u. II. Auch diese Folgerungen konnte Vf. experimentell bestätigen (vgl. die beiden folgenden Ref.).

Die Prozesse der Substitution und der Abspaltung können ebenfalls nach dem Verteilungsprinzip behandelt werden, wenn folgender Satz angewendet wird: D) Der Ersatz eines an C gebundenen H-Atoms durch ein Radikal veranlaßt eine relative Vermehrung der positiven oder negativen Energie in den übrig bleibenden Atomen im Molekül, je nachdem das eingeführte Radikal eine positive oder negative Wirkung im Vergleich zum ersetzten H-Atom besitzt; handelt es sich um eine positive Wirkung, so wird die Haftenergie der C-Atome zu solchen Atomen vermehrt, die zum C relativ negativ sind, dagegen wird sie zum relativ positiven H-Atom vermindert; die Einführung eines relativ negativen Radikals vermindert die Haftenergie des C zu sämtlichen Atomen im Molekül. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2138—43. 16/6. [2/6.] Tufts College. Mass. U. S. A.) PRAGER.

Arthur Michael, Über den Verlauf der Addition von Wasser an Hexin-(2).

(1. Mitteilung: Zur Kenntnis der Anwendung des Verteilungsprinzips.) Durch Behandlung von Hexin-(2), $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_3$, mit H_2SO_4 erhielt FAWORSKI (J. f. pr. Chem. [2] 37. 428) ein Hexanon, welches für Methylbutylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, gehalten wurde. In dieser Annahme mußte man dadurch noch bestärkt werden, daß das Keton bei der Behandlung mit Disulfit völlig und verhältnismäßig leicht in Lag. ging, eine Eigenschaft, die nur solche Ketone besitzen, welche eine direkt an CO gebundene CH_3 -Gruppe enthalten. Die auf das Verteilungsprinzip gegründeten theoretischen Vorstellungen des Vfs. führen nun aber zu der Forderung, daß die Addition von H_2SO_4 an Hexin-(2) sowohl zur B. von Hexanon (2), $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, wie von Hexanon-(3), $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, führen müsse, wenngleich von ersterem Keton eine größere Menge zu erwarten ist als von letzterem. Dem Vf. ist es nun gelungen, nachzuweisen, daß das aus Hexin-(2) erhaltene Keton in der Tat ein Gemisch von ca. 56% Hexanon-(2) und ca. 44% Hexanon-(3) ist. Zum Zweck dieses Nachweises wurde die Tatsache benutzt, daß Hexanon-(2) mit saurem Semicarbazidphosphat ein Semicarbazon bildet, Hexanon-(3) dagegen nicht. Die angewandte Semicarbazidlösung wurde durch Auf-

lösen von 5 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 2,5 g Phosphorsäure von 89% und 3,6 g Semicarbazidchlorhydrat und Verdünnen des Gemisches bis zum Gewicht von 30 g hergestellt. Mit dieser Lsg. läßt man das zu prüfende Gemisch der Ketone 2 Tage unter häufigem Umschütteln stehen.

Nachdem das aus Hexin-(2) erhaltene Keton als Gemisch erkannt war, konnte Vf. auch sein Verhalten gegenüber Disulfit klar stellen. Durch Untersuchung von reinem Hexanon-(3) ergab sich, daß dieses Keton in reinem Zustande allerdings beim Schütteln mit Disulfit nur schwierig und unvollkommen in Lsg. geht, jedoch im Gemisch mit Hexanon-(2) ziemlich leicht aufgelöst werden kann.

Zur Darst. von *Hexanon-(3)* empfiehlt Vf. folgendes Verf. Man erwärmt 48 g $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$, 22 g granuliertes Zn, 15 g trockenem Ä. und einige Tropfen Zinkäthyl in einer CO_2 -Atmosphäre, bis das Jodid in Zinkäthyljodid verwandelt ist. Zu der stark gekühlten Lsg. tropft man 25,6 g Propionylchlorid, gießt auf Eis und äthert aus. Die äth. Lsg. wird mit Sodalsg. extrahiert u. dann verdunstet. Das Hexanon-(3) hat den $K_{\text{P}765}$. 123—123,5° (korr.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2143—48. 16/6. [2/6.] Tufts Col.) PRAGER.

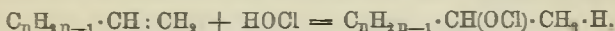
Arthur Michael u. Robert N. Hartman, *Zur Konstitution des aus Mannit-Hexen dargestellten Hexylalkohols*. (2. Mitteilung: *Zur Kenntnis der Anwendung des Verteilungsprinzips*.) Der aus Mannit-Hexen durch Addition von W. mittels H_2SO_4 gewonnene *Hexylalkohol* wurde von ERLÉNMEYER und WANKLYN (LIEBIGS Ann. **135**. 141) und von HECHT (LIEBIGS Ann. **162**. 151) untersucht und als *Hexanol-(2)*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, angesehen. Die theoretischen Anschauungen des Vfs. führen nun zu der Forderung, daß bei der genannten Rk. ein Gemisch von Hexanol-(2) und Hexanol-(3), $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, entstehen müsse, in welchem ersteres in größerer Menge vorhanden sein muß. Bei der Neubearbeitung der Rk. wurde das erhaltene Hexanol durch Oxydation mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ in das Keton verwandelt und dieses nach der Semicarbazidmethode (vgl. vorstehendes Ref.) untersucht. Dabei ergab sich, daß es aus ca. 77 Tln. Hexanon-(2) und 23 Tln. Hexanon-(3) bestand, daß also das Hexanol ein Gemisch von etwa 77 Tln. *Hexanol-(2)* und 23 Tln. *Hexanol-(3)* war. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2149—52. 16/6. [2/6.] TUFTS College. Mass. U. S. A.) PRAGER.

Arthur Michael und Harold J. Turner, *Über die Einwirkung von Chlor auf Hexan*. (3. Mitteilung: *Zur Kenntnis des Verteilungsprinzips*.) Nach den theoretischen Anschauungen von MICHAEL müssen bei der Halogenierung von Hexan 2-, 3- und 1-Monohalogenhexan entstehen, und zwar müssen die Bildungsmengen dieser Isomeren in der genannten Reihenfolge abnehmen, das prozentuale Entstehungsverhältnis zwischen 2- u. 3-Derivat muß aber bedeutend näher aneinander liegen, als dasjenige zwischen diesen u. dem 1-Derivat. SCHORLEMER (LIEBIGS Ann. **188**. 250) hat bei der Bromierung von Hexan nur die B. von 2-Bromhexan beobachtet, aber MICHAEL und GARNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4036; C. **1902**. I. 176) haben gezeigt, daß neben wenig 1-Bromhexan 2- und 3-Bromhexan, und zwar im Verhältnis 4 : 1 gebildet werden. Für die Chlorierung des Hexans ergibt sich theoretisch die Forderung, daß die Mengenverhältnisse der gebildeten Isomeren weniger divergieren müssen, als bei den Bromhexanen. Daß tatsächlich 1-Chlorhexan in bedeutend größerem Verhältnis als 1-Bromhexan entsteht, geht aus den Unterss. von SCHORLEMER (LIEBIGS Ann. **166**. 272; **199**. 141), sowie von MICHAEL und GARNER (l. c.) hervor; dem Verteilungsprinzip gemäß muß aber die von SCHORLEMER als *2-Chlorhexan* angesprochene Fl. aus einem Gemisch von 2- und *3-Chlorhexan* bestanden haben. In der vorliegenden Abhandlung zeigen die Vff., daß dies tatsächlich der Fall ist. Sie führten das Gemisch der Chlorhexane mittels

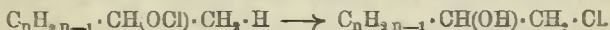
K-Acetat + Eg. in Hexylacetate über, gewannen durch Verseifung ein Gemisch der Hexylalkohole und daraus durch Oxydation ein Ketongemisch, in welchem nach der Semicarbazidmethode Hexanon-(2) und Hexanon-(3) nachgewiesen werden konnte.

In quantitativer Beziehung ergab die Unters. mit ziemlicher Sicherheit, daß mehr als 10%, des Chlorierungsprod. aus 1-Chlorhexan besteht u. daß etwas mehr 2- als 3-Chlorhexan gebildet wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2153—56, 16/6. [26.] TUFTS College. Mass. U. S. A.) PRAGER.

Arthur Michael u. Virgil L. Leighton. *Über die Addition von unterchloriger Säure an Isobuten.* (IV. Mitteilung: *Zur Kenntnis der Anwendung des Verteilungsprinzips.*) Während die Addition von unterchloriger Säure an Alkene der Formel $R \cdot CH : CH_2$ allgemein fast ausschließlicly zur B. von Chlorhydrinen der Konstitution $R \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ führt, soll das *Isobuten*, $(CH_3)_2C : CH_2$, nach den vorliegenden Literaturangaben (BUTLEBOW, LIEBIGS Ann. **144**, 25; HENRY, Bull. Soc. Chim. Paris **26**, 24) mit unterchloriger S. die Verb. $(CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot OH$ liefern. Eine Neubearbeitung des Gegenstandes seitens der Vff. hat aber ergeben, daß diese Literaturangaben auf Irrtum beruhen; die Addition von unterchloriger S. an Isobuten verläuft fast vollständig unter B. von $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2Cl$; die eingangs erwähnte Regelmäßigkeit erleidet also beim Isobutylen keine Ausnahme. Die Vff. erklären den Vorgang der B. von $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2Cl$ in folgender Weise. Da die unterchlorige S. in wss. Lsg. zur Rk. gelangt, so kann sie wegen der elektrolytischen Spaltung in H und OCl zunächst nur in Form dieser Spaltteile angelagert werden, und da diese Teile polarisch weit auseinander liegen, so muß die erste Phase der Rk. fast ausschließlicly auf folgende Weise verlaufen:



der so entstehende Ester der unterchlorigen S. lagert sich im Entstehungsmomente um:



Zur Feststellung der Struktur des *Isobutenchlorhydrins* reduzierten es die Vff. mit Natriumamalgam unter Zusatz von HCl. Sie beobachteten dabei die B. von Isobutylalkohol; allein dieses Resultat, welches BUTLEBOW dazu verleitete, dem Isobutenchlorhydrin die Formel $(CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot OH$ zuzuschreiben, ist deshalb nicht beweiskräftig, weil Isobutylalkohol auch durch Reduktion des intermediär leicht entstehenden Isobutenoxyds entstanden sein kann. Die Angabe von HENRY, daß Isobutenchlorhydrin mit Salpetersäure *α-Chlorbuttersäure* liefere, haben die Vff. nicht bestätigt gefunden. Den Beweis für die Konstitution $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2Cl$ erbringen die Vff. durch Dehydratation des Isobutenchlorhydrins: die Einw. von P_2O_5 führt zu Chlorisobuten, C_4H_7Cl ; ein Chlorisobuten kann aber aus $(CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot OH$ durch Dehydratation nicht entstehen. Das aus Isobutenchlorhydrin entstehende Chlorisobuten ist ein Gemisch von *1-Chlorisobuten*, $(CH_3)_2C : CHCl$, und (höchstens 25%) *3-Chlorisobuten*, $CH_2 : C(CH_3) \cdot CH_2Cl$. Seine Zus. wurde durch Erhitzen mit alkoh. Kali ermittelt; von diesem wird nur das 3-, nicht das 1-Chlorisobuten leicht angegriffen.

Isobutenchlorhydrin, $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2Cl$, bildet ein im W. etwas l. Öl, Kp. 128° (korr.), D^{20} 1,0663; von W. und von sd. 60%ig. Essigsäure wird es nur wenig angegriffen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2157—63, 16/6. [26.] TUFTS College. Mass. U. S. A.) PRAGER.

M. Konowalow, K. Miller u. Timtschenko, *Synthese von Alkoholen mittels magnesiumorganischer Verbindungen* (nach GRIGNARD). III. Mitteilung. (Vgl. Journ.

russ. phys.-chem. Ges. 36. 228; C. 1904. I. 1496.) Vff. hatten nach der GRIGNARD'schen Methode das *Methyläthylamylcarbinol*, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$, durch Einw. von tertiärem Amylbromid, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CBr}_2$, in äth. Mg-Lsg. auf Methyläthylketon dargestellt. Kp. 165–166°; D_0^{21} , 0,8323; $n_D^{21} = 1,43407$.

Außerdem weisen sie auf Anomalien in dem Verlaufe der GRIGNARD'schen Alkoholsynthese hin, welche darin bestehen, daß neben den normalen Prodd. auch Alkohole entstehen, die den angewandten Ketonen entsprechen. So wurde bei Einw. von MgJC_2H_5 auf Fenchon — *Fenchylalkohol* und bei Einw. des tertiären Butyl-, resp. Amylbromids auf Benzophenon — *Benzhydrol*, Ausbeute 38,5%, erhalten. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 447–48. 3/7. [10/2.] Kiew. Lab. d. Polytechnikums.)
V. ZAWIDZKI.

M. Konowalow, *Über die nitrierende Einwirkung der Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe gesättigten Charakters. XIV. Über die Nitrierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit zwei Isopropylgruppen (2. Mitteilung)*. (Forts. von Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 1119; C. 1906. I. 737.) Die Verss. wurden mit Salpetersäure von verschiedener Konzentration (D. 1,4; 1,38; 1,075) und unter verschiedenen Bedingungen hinsichtlich der Zeit und der Temperatur vorgenommen. Dabei änderte sich die Menge der einzelnen Reaktionsprodd. oft bedeutend. Der nicht in Rk. getretene Anteil des KW-stoffs kann im Wasserdampfstrom oder durch Dest. mittels eines Dephlegmators abgetrennt werden. Bei kürzerer Erhitzungsdauer entstehen Mononitro-, bei längerer Dinitroprodd. Die primären und sekundären Mononitroverb. scheidet man von den tertiären nach der gewöhnlichen Methode mittels wss.-alkoh. Kalis. Von den Reaktionsprodd. sind die folgenden näher untersucht worden:

Tertiäres Nitrodiisobutyl, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; farblose Fl. von angenehmem Geruch. Kp.₁₃, 113°; Kp.₇₆₀, 200–201° (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1853; C. 95. II. 760 u. a.). D_0^0 , 0,9396; D_0^{20} , 0,9205; $n_D^{15} = 1,43055$. Kristallisiert in einem Gemisch von fester $\text{CO}_2 + \text{Ä.}$; F. –18 bis –19°. Die Lsg. der Verb. in Bzl. reagiert mit Na unter B. eines charakteristischen, natriumhaltigen Prod. — Durch Sn + HCl wird das Nitrodiisobutyl zum entsprechenden Amin, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$, reduziert; Kp. 144° (?); D_0^0 , 0,7803; $n_D^{24,5} = 1,41655$; wl. in W. Das Chlorhydrat bildet Nadeln vom F. 157–160°; l. in Bzl. und Ä. — $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$; orangefarbene Täfelchen. — Das Sulfat hat den F. 235°.

Primäres Nitrodiisobutyl, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\text{NO}_2)\text{CH}_3$; läßt sich von Spuren der sekundären Verb. mittels konz. HNO_3 trennen; Kp.₂₀, 100–105°.

Sekundäres Nitrodiisobutyl, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, wird beim Erhitzen des KW-stoffs auf 120–125° (in zugeschmolzenen Röhren) mit Salpetersäure der D. 1,075 neben geringen Mengen des primären Nitroderivats erhalten. — Bei der Einw. von Brom erhält man das *Bromnitrodiisobutyl*, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCBr}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; D_0^0 , 1,3211; D_0^{20} , 1,3033; $n_D^{20} = 1,4785$; unl. in Alkalien.

Tertiäres Dinitrodiisobutyl, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{NO}_2)(\text{CH}_3)_2$, wird stets neben Mononitroprodd. bei längerer Einw. von verd. Salpetersäure (D. 1,075) auf Diisobutyl gewonnen. Kristalle vom F. 124–125° (aus Bzl.); wl. in PAe., Ä., ll. in Bzl., Ä., h. Eg. In wss. Alkalien unl. Kann durch Zinkstaub und Eg. zum *ditertiären Diisobutylamin*, $(\text{CH}_3)_2\text{CNH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CNH}_2\cdot(\text{CH}_3)_2$, reduziert werden; Kp.₇₆₀, 186°; D_0^0 , 0,8580; $n_D^{14,5} = 1,45062$. Erstarrt bei 0°. Riecht nach faulenden Blättern. Dargestellt wurden: das Chlorhydrat, F. 300°; das Bromhydrat, F. 300°; das Sulfat, F. >300°; das Nitrat, F. 226°; das Pikrat, F. 293°; das Oxalat, F. 269 bis 270°; sämtlich unter Zers. schm. — $\text{C}_8\text{H}_{16}(\text{NH}_2)_2\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4$, orangefarbene Prismen. — Die *Dibenzoylverb.* des *Diisobutylendiamins*, $\text{C}_8\text{H}_{16}(\text{NHCOC}_6\text{H}_5)_2$, nach

BAUMANN-SCHOTTEN dargestellt, bildet haarförmige Kriställchen vom F. 215°; ll. in A., l. in Bzl.

Nitrierung des *Isobutylisoamyls*. Der KW-stoff wurde nach WÜRTZ durch Einw. von Na auf ein Gemisch von Isobutylchlorid und Isoamylbromid dargestellt; Ausbeute: 46% der Theorie; $K_{p_{747}}$. 134—135°; D_0 . 0,7265; D_{10} . 0,7144; n_D^{16} = 1,40270. Man nitriert am besten mit Salpetersäure von der D. 1,075 bei 120°. Das Reaktionsgemisch enthält etwa 60% tertiäre Mono- und Dinitroverb. und 40% primäre u. sekundäre Nitroverb. — *Tertiäres Nitroisobutylisoamyl*, $(CH_3)_2C(NO_2)CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$; $K_{p_{25}}$. 113—115°; D_0 . 0,9281; D_{10} . 0,9150; n_D^{18} = 1,43256. — *Amin*, $(CH_3)_2CNH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CH_3)_2$; aus der Nitroverb. durch Reduktion mittels $Sn + HCl$ in theoretischer Ausbeute zu erhalten; $K_{p_{754}}$. 163,5—166,5°; D_0 . 0,7860; D_{20} . 0,7533; n_D^{20} = 1,42455. Dargestellt wurde das Chlorhydrat, Nitrat, Sulfat, Pikrat u. Chloroplatinat der Base. $(C_9H_{19}NH_2 \cdot HCl) \cdot PtCl_4$, grofse, goldgelbe Blättchen.

Tertiäres Dinitrobutylisoamyl, $(CH_3)_2C(NO_2) \cdot (CH_2)_3 \cdot C(NO_2)(CH_3)_2$. Um bessere Ausbeuten an diesem Prod. zu erzielen, nimmt man eine etwas stärkere Salpetersäure (D. 1,110), erhitzt etwa 10—11 Stdn. bei 120°, destilliert im Wasserdampfstrom die Mononitroverb. und den nicht in Rk. getretenen KW-stoff und unterwirft beide derselben Behandlung, wie vorhin gezeigt. Diese Operation wiederholt man etwa 7 mal und erhält hierbei 16 g des Dinitroprod. aus 176 g Isobutylisoamyl. Flache Nadeln vom F. 74—74,5°; wl. in Ä., ll. in A., Bzl. — Destilliert man die Verb. unter gewöhnlichem Druck, so tritt Zers. ein. — Durch Zinkstaub und Eg. ist das Dinitroprod. zu *Diamin*, $(CH_3)_2CNH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot CNH_2 \cdot (CH_3)_2$, reduzierbar; $K_{p_{746}}$. 204—206°; D_0 . 0,8554; $n_D^{24,5}$ = 1,44812; erstarrt bei -15°. — Das Chlorhydrat kristallisiert in Nadeln; ll. in A. und W., unl. in Ä. — Das *Dibenzoylderivat des Diamins*, $C_9H_9(NH \cdot COC_6H_5)_2$, nach SCHOTTEN-BAUMANN aus dem Diamin dargestellt, bildet lange Täfelchen vom F. 159—160°; wl. in Ä., Bzl., ll. in Äthyl- und Methylalkohol. — Die Prodd. der Dest. des Diaminchlorhydrats werden vom Vf. untersucht. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 109—23. 30/5. 1906. [10/11. 1905.] Kiew. Lab. d. Polytechn.)

LUTZ.

M. Konowalow, *Über die nitrierende Einwirkung der Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe gesättigten Charakters. XV. Über die Nitrierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit zwei Isopropylgruppen.* (3. Mitteilung.) (Vergl. vorst. Ref.) Zu den nachfolgend beschriebenen Verss. benutzte der Vf. das *Diisoamyl*, welches nach WÜRTZ durch Einw. von Na auf Isoamylbromid dargestellt wurde. Zahlreiche Verss. zeigten den Einfluss der Konzentration der S. u. den der Erhitzungsdauer auf die Art u. Gröfse der Ausbeute an Nitroprodd. Mit einer S. der D. 1,38 vollzieht sich die Rk. nur beim Erhitzen; Hg wirkt nicht beschleunigend; ein bedeutender Teil des reagierenden KW-stoffes geht nicht in Nitroprodd. über. Beim Kochen mit HNO_3 der D. 1,2 erfolgt die Rk. langsamer, aber erfolgreicher. Noch langsamer wirkt die S. der D. 1,1—1,075 ein. — Je stärker die S. ist, desto bemerkbarer werden die Oxydationsrk. (Aldehyd-, Säurebildung etc.), desto gröfser ist die Ausbeute an Di- u. Polynitroverb. — Ein KW-stoff, der bereits mit HNO_3 bearbeitet worden ist, reagiert, nach der Abtrennung der entstandenen Nitroprodd., mit neuer HNO_3 leichter als ein frisch bereiteter KW-stoff; und eine bereits zu Nitrierungszwecken gebrauchte HNO_3 reagiert mit neuen Mengen des KW-stoffes schneller, als eine frische HNO_3 .

Auch in offenen Gefäfsen unternahm der Vf. zahlreiche Nitrierungsverss. mit dem folgenden allgemeinen Resultat: Je stärker die S. ist, desto geringer ist die Menge der resultierenden tertiären Nitroverbindungen, und desto gröfser die M. der sekundären u. primären, besonders der letzteren. Auch Wismutnitrat konnte mit Erfolg zu Nitrierungszwecken verwendet werden.

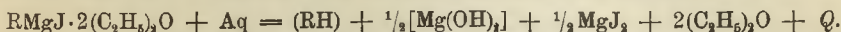
Ferner stellte der Vf. zahlreiche Nitrierungsverss. in zugeschmolzenen Röhren an. Die Temperatur betrug meistens 110—125°; die S. hatte eine D. 1,1 oder 1,075; die Erhitzungsdauer war recht verschieden. Als Beispiele führt der Vf. zwei in Tabellen geordnete Reihen von Verss. an. Die erste hatte den Zweck, die günstigsten Bedingungen für die B. einer größtmöglichen Menge von Mononitroverb., die zweite — diejenigen für die B. von Dinitroverb. zu finden. — Auch mit $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ wurden Nitrierungsverss. in zugeschmolzenen Röhren mit günstigem Resultat angestellt. — Erhalten u. isoliert wurden die folgenden Prodd.: *Primäres Nitrodiisoamyl*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NO}_2$, wird manchmal fast ohne Beimengung von sekundärem Nitroprod. erhalten bei Verwendung von konz. HNO_3 . Kp_{17} . 125—127°; Kp_{760} . 235—237° (Zers.); D^{20} . 0,9418; D^{21} . 0,9246; $n_D^{21} = 1,4426$. Bei der Reduktion mit $\text{Sn} + \text{HCl}$ erhält man ein noch nicht genauer untersuchtes Amin und einen Aldehyd. — Der *Aldehyd*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$, entsteht beim Nitrieren von Diisoamyl mit starker HNO_3 , bei der Reduktion der entsprechenden primären Nitroverb. mit $\text{Sn} + \text{HCl}$, aus dem Salz der primären Nitroverb. mittels einer Lsg. von SnCl_2 in konz. HCl . Der Aldehyd, welcher leicht durch die NaHSO_5 -Doppelverb. zu reinigen ist, hat Kp_{744} . 184,5—185°; D^{20} . 0,8356; D^{20} . = 0,8204.

Sekundäres Nitrodiisoamyl, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, entsteht vorzugsweise beim Nitrieren von Diisoamyl mit verd. HNO_3 (D. 1,075) bei 110°. Kp_{25} . 129—132°; D^{20} . 0,9115. — Mit $\text{Sn} + \text{HCl}$ entsteht aus der Nitroverb. das entsprechende *Amin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_2$, vom Kp. 190—192°, D^{20} . 0,7934, neben geringen Massen eines bislang nicht untersuchten Ketons. — *Tertiäres Mononitrodiisoamyl*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2) \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, entsteht in guter Ausbeute beim Nitrieren des KW-stoffes in Einschmelzröhren mit HNO_3 der D. 1,075 bei 110°. Das primäre u. sekundäre Nitroprod. wird, wie gewöhnlich, durch eine alkoh.-wss. Lsg. von KOH entfernt. Kp_{225} . 125°; Kp_{749} . 135 bis 137° (Zers.); D^{20} . 0,9092; $n_D^{20} = 1,4357$. Farblose Fl. von angenehmem Geruch. Sie gibt mit Na in Bzl. ein Natriumderivat. — Mittels $\text{Sn} + \text{HCl}$ erhält man aus der Nitroverb. das *1-Amino-1,1,6,6-tetramethylhexan*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, vom Kp_{758} . 190°; D^{20} . 0,7815; $n_D^{20} = 1,42793$. Das Chlorhydrat u. das Chloroplatinat kristallisieren gut. — *Tertiäres Dinitrodiisoamyl*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2) \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)(\text{CH}_3)_2$. — *1,6-Dinitro-1,1,6,6-Tetramethylhexan* gewinnt man am besten, durch Erhitzen des KW-stoffes in Einschmelzröhren mit HNO_3 der D. 1,075 auf 120—125° etwa 40 Stdn. lang. F. 101,5—102° (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2199; C. 96. II. 830). Bei vorsichtigem Erhitzen sublimierbar. Ll. in Bzl., wl. in Ä. u. PAe.; in W., wss. Alkalien und SS. unl. — Erhitzt man eine äth. Lsg. der Dinitroverb. mit Na in Einschmelzröhren auf 100—110°, so entsteht ein Gemisch von KW-stoffen; Kp. 165—170°; Zus. zwischen $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ u. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$; angenehmer Geruch nach Citronenöl; das Gemisch addiert Brom. — Mit Zinkstaub u. Eg wird die Dinitroverb. zum *s-Tetramethylhexamethyldiamin*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{CH}_3)_2$, reduziert; F. 31°; Kp. 226—229°; D^{28} . 0,8344; $n_D^{28} = 1,44859$ (unterkühlt); l. in W. — Das Chlorhydrat bildet dünne Nadeln vom F. 294—295°. Das Nitrat hat F. 168—170°, das Bromhydrat — F. 265°, das Sulfat — F. >300°, das in Prismen kristallisierende Oxalat — F. 292,5—293° (Zers.), das Pikrat — F. 255—256° (Zers.). — Das Chloroplatinat, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$, kristallisiert in orangegelben, rhombischen Täfelchen. — Das Bromaurat bildet stahlblaue Nadelchen vom F. 220 bis 222°. — Das *Benzoylderivat des s-Tetramethylhexamethyldiamins*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NH}(\text{COC}_6\text{H}_5)$, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt, hat den F. 206,5—207°; ll. in h. Bzl., in A.; wl. in Ä. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 124—41. 30/5. [10/1.] Kiew. Lab. d. Polyt.)

LUTZ.

W. Tschelinzew, *Thermochemische Untersuchung der Zersetzung von magnesium-*

organischen Ätherkomplexen durch Wasser. Um die Identität der aus individuellen, gemischten, magnesiumorganischen Verb. erhaltenen Ätherkomplexe mit den in äth. Lsg. nach GRIGNARD dargestellten genau festzustellen, untersucht Vf. thermochemisch die Zers. der auf beiden Wegen gewonnenen Ätherate durch W. Diese Zers. verläuft, wie Vf. gezeigt hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3664 u. 39. 773; C. 1905. II. 1719 u. 1906. I. 998), nach dem Schema:

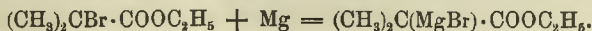


Zur Best. von Q wurden die Ätherkomplexe nach beiden Verff. in der kalorimetrischen Kammer selbst hergestellt. Für die Verflüchtigung von KW-stoffen wurde eine in jedem Fall experimentell ermittelte Korrektur angebracht. Die Zersetzungswärmen der nach GRIGNARD dargestellten Ätherate wurden (in großen Kalorien) erhalten: für $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 58,1, für $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgJ} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 61,0, für $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgJ} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 56,3 und für $i\text{-C}_3\text{H}_{11}\text{MgJ} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 58,3. Für die Zers. der nach dem Verf. des Vfs. dargestellten Ätherate ergeben sich für Q gut mit den obigen übereinstimmende Zahlen. Die Identität ist somit erwiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1674—81. 12/5. 1906. [1904—1905.] Moskau.) BRILL.

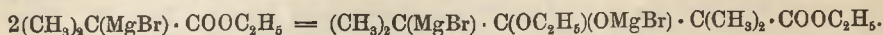
W. Tschelinzew, *Thermochemische Untersuchung der Zersetzung individueller, gemischter magnesiumorganischer Verbindungen durch Wasser*. Die Zersetzungswärmen Q_1 werden im Kalorimeter bestimmt; sie sind in großen Kalorien für: $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ 66,5, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgJ}$ 69,2, $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgJ}$ 64,6 u. $i\text{-C}_3\text{H}_{11}\text{MgJ}$ 67,8. Diese Größen lassen sich auch als Summe der Bildungswärmen der Ätherate aus ihren nächsten Bestandteilen und ihrer früher (s. vorst. Ref.) bestimmten Zersetzungswärmen berechnen. Die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten ist befriedigend. Die Unterschiede zwischen den Q_1 -Werten für Verb., die verschiedene Radikale enthalten, sind sehr gering, doch ergibt sich danach folgende Reihenfolge der Radikale: $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_3\text{H}_{11}$, C_2H_5 , $i\text{-C}_4\text{H}_9$. Genau dieselbe Reihenfolge zeigt die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit der entsprechenden Jodide mit Mg in Bzl. oder Bzn. unter der katalytischen Einw. der tertiären Amine. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1682—85. 12/5. 1906. [1904—1905.] Moskau.) BRILL.

W. Tschelinzew, *Bildungswärme der individuellen, halogenierten, magnesiumorganischen Verbindungen aus den Elementen und die Wärmetönung ihrer Darstellungsreaktion aus halogenierten, organischen Verbindungen und Magnesium*. Aus den thermochemischen Daten für die Zers. dieser Verb. und ihrer Ätherate mit W. (vgl. vorst. Ref.) lassen sich die Bildungswärmen der Verb. aus ihren Elementen berechnen. Sie sind in großen Kalorien für $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ 60,7, $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgJ}$ 63,7, $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgJ}$ 72,5, $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{MgJ}$ 72,6. Da für Äthyljodid die Bildungswärme aus den Elementen bekannt ist, so läßt sich für diese Verb. die Wärmetönung der Rk. mit Mg, also der GRIGNARDSchen Rk., ableiten. Dieser Wert ergibt sich aus den Zahlen von THOMSEN zu 50,8, aus denen von BERTHELOT zu 36,0 Kal. Dazu kommt noch die Umwandlungswärme in Ätherkomplexe von 12,7 Kal., so daß durch diese große Wärmetönung das heftige Sieden des Ä. bei der Darst. dieser Verb. erklärt wird. Diese Zahlen erklären auch, daß das Hinzufügen von Katalysatoren (von Äther nach GRIGNARD oder von tertiären Aminen nach dem Verf. des Vfs.) die intensive Rk. auslöst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1686—90. 12/5. [8/3.] Moskau.) BRILL.

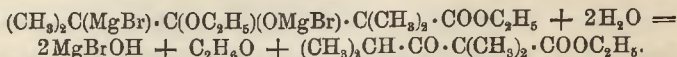
J. Salkind, *Über die Einwirkung von Magnesium auf Bromisobuttersäureester*. Zur Lsg. des Esters in Ä. fügt man die nach der Gleichung erforderliche Menge Magnesium und zur Beschleunigung der Rk. etwas Jod:



Da nach der Zers. des Reaktionsprod. durch W. nicht Isobuttersäureäthylester, sondern Tetramethylacetessigester der Hauptmenge nach entsteht, so ist in zweiter Phase folgende Rk. anzunehmen:



Nach der Zerlegung mit W. erhält man:



Der durch wiederholte Dest. gereinigte *Tetramethylacetessigester* hat einen Kp. 199—201°. Er ist nicht ganz bromfrei. Die Ausbeute beträgt 63% der Theorie. Zur Aufklärung der Konstitution des gewonnenen Esters nahm der Vf. die S- und Ketonspaltung vor. Mit alkoh. Alkali erhielt er *Isobuttersäure*, welche durch ihren Kp. und die Zus. des Silbersalzes leicht zu erkennen war. Wss. 8%ige Kalilsg. lieferte *Diisopropylketon* vom Kp. 123—124°. Mit einer Lsg. von Semicarbazid erhält man aus demselben ein *Produkt*, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON}_3$, vom F. 136—137°; Nadeln. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 97—103. 30/5. St. Petersburg. Lab. des Technol. Inst.)

LUTZ.

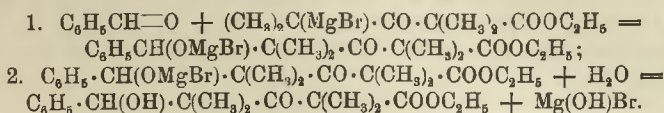
J. Zeltner u. S. Reformatski, *Über die Einwirkung von Magnesium auf die Ester bromsubstituierter Säuren und auf ein Gemisch dieser Ester mit Aldehyden.* (Vorläufige Mitteilung; vgl. vorst. Ref.) Da die Vf. bei der Einw. von Magnesium auf ein Gemisch von bromsubstituierten Estern und Aldehyden anomale Prodd. erhielten, so entschlossen sie sich zum Studium der einzelnen Phasen dieser Rk. Zunächst wurde die Einw. von Mg auf Brombuttersäureester untersucht. — Zu metallischem Magnesium gießt man ein Gemisch von dem Ester, Ä. u. Bzl. Das aus der h. Lsg. ausfallende kristallinische *Produkt*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Br}_2\text{Mg}_3$, ist in Bzl. l. Die verdoppelte Formel wird durch Molekulargewichtsbestst. nach BECKMANN bestätigt:

1. $(\text{CH}_3)_2\text{CBr} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{Mg} = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{MgBr}) - \text{COOC}_2\text{H}_5,$
2. $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{MgBr}) - \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{MgBr} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 =$
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OMgBr} + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{MgBr}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5,$
3. $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{MgBr}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} =$
 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Br} + (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5.$

Dasselbe Resultat erhält man, wenn man die Verb. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Br}_2\text{Mg}_3$ nicht als chemisches Individuum, sondern als Gemisch oder als Molekularverb. auffasst. Das Endprod. bildet der *Tetramethylacetessigester*. Semicarbazid liefert ein kristallinisches Prod. vom F. 228—230°.

Nachdem die Rk. zwischen Mg u. dem bromierten Ester aufgeklärt war, wurde das oben erwähnte anomale Prod. näher untersucht, welches bei der Einw. von Mg auf Gemische von bromierten Estern und Aldehyden resultiert. Es wurden Verss. mit Benzaldehyd, Cuminaldehyd, p-Toluyaldehyd und Anisaldehyd angestellt. Andererseits wurden verschiedene bromierte Ester, wie Bromessig-, Brompropionsäure-, Brombuttersäure-, Bromisobuttersäure- und Bromisovaleriansäureester verwandt. Nur die Prodd., welche man aus Bromisobuttersäureester erhält, konnten bislang näher untersucht werden. Zunächst wird dieser Ester, mit Bzl. u. Ä. verd., zur Rk. mit Mg gebracht; zu der Magnesiumverb. fügt man alsdann unter Kühlung den Aldehyd. Mit Benzaldehyd erhält man derart, nach der Zers. des ursprünglichen Körpers mit W., das Lakton der α -Dimethyl- γ -dimethyl- δ -phenyl- δ -oxypropionyllessigsäure, $\text{C}_8\text{H}_5 - \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}$ (?), vom F. 134—135°; in W.

unl., in Ä. ll. Kristalle. Der Verlauf der Rk. wird von den Vff. durch folgende Gleichungen veranschaulicht:



Das sogen. Lakton hat neutrale Rk.; H_2SO_4 ist in der Hitze und Kälte von keiner sichtbaren Wrkg., ebenso Acetylchlorid, PCl_5 und verschiedene Reduktionsmittel; dieses Verhalten stimmt wenig zur obigen Laktonformel. Hingegen erklärt diese wohl das Verhalten von Chromsäuregemisch u. von Alkali. Mit ihnen erhält man aus dem Lakton Benzoesäure u. ein Keton. — Ersetzt man den Benzaldehyd durch den p-Toluyaldehyd, so verläuft die Rk. in gleicher Weise. Man gewinnt ein kristallinisches Produkt, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, vom F. 138—139°, welches die Eigenschaften des beschriebenen Laktons in Bezug auf die verschiedenen Reagenzien zeigt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 103—9. 30/5. 1906. [3/12. 1905.] Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

A. Courtot, *Über die Dehydratation der β -Alkyloxypropionsäureester. III.* (Forts. von Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 217; C. 1906. I. 1603.) Dehydratation des Dimethyloxypropionsäureäthylesters. *Dimethyloxypropionsäureäthylester*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, durch Kondensation von 40 g Aceton mit 100 g Bromisobuttersäureäthylester in Ggw. von 40 g Zn u. 100 g Bzl., dickliche, fast geruchlose Fl., Kp₁₇. 91°. — *Dimethyloxypropionsäure*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$, weiße Kristalle aus Ä., F. 153° unter Zers. — *Dimethylacetoxypropionsäureäthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$, aus dem Ester und Acetylchlorid, dickliche Fl., Kp₂₃. 119°. — Bei der Einw. von 25 g P_2O_5 auf 50 g Dimethyloxypropionsäureäthylester in Ggw. von 50 g Bzl. entsteht ausschließlich *Dimethylisopropenylsäureäthylester*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, bewegliche Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 161°. — *Dimethylisopropenylsäure*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$, sehr hygroskopische Kristalle, F. 35°, Kp₂₈. 117°. ($\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2$)₂Ca·2H₂O, Kristalle aus W. ($\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2$)₂Ba·5H₂O, Kristalle aus W. ($\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2$)₂Pb·5H₂O, Nadeln aus verd. A., wl. in W. — *Dimethylisopropenylsäuremethylester*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$, durch Esterifizierung der S. mittels Holzgeist und H_2SO_4 , bewegliche Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 148°. — α,α,β -Trimethyl- β,γ -dibrombuttersäure, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COOH}$, aus Dimethylisopropenylsäure und Brom in CS_2 -Lsg. bei 0°, Kristalle aus Ä. + PAe., F. 125—126°. — α,α,β -Trimethyl- β,γ -dibrombuttersäuremethylester, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_2$, erhalten wie die vorhergehende freie S., Fl., Kp₁₀. 130°. — *Dimethylisopropenylacetylchlorid*, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{OCl}$, aus der S. u. PCl_5 , bewegliche Fl. von unangenehm, stechendem Geruch, Kp₃₀. 60°. — *Dimethylisopropenylacetamid*, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}$, aus dem Chlorid und NH_3 -Gas in Ggw. von Ä., weiße Blättchen aus Ä., F. 107—108°. — *Dimethylisopropenylacetanilid*, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$, aus dem Chlorid und Anilin in Ggw. von Ä., Nadeln aus Ä. + PAe. F. 61°, ll. in A., Ä., Bzl. — *Dimethylisopropenylacetphenylhydrazid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{ON}_2$, weiß Kristalle aus sd. A., F. 141°, unl. in Ä. — *Dimethylisopropenylacet- β -naphthylamid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ON}$, Nadeln aus sd. A., F. 94°, unl. in Ä.

Durch Reduktion des Dimethylisopropenylsäureäthylesters mittels Na und A. entsteht *Trimethyl-2,2,3-buten-3-ol-1*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O} = \text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, bewegliche Fl. von schwachem Geruch, Kp. 152°. — *Trimethylbutenylacetat*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$, aus dem vorhergehenden A. und Essigsäureanhydrid, Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 170—171°. — *Trimethylbutenolphenylurethan*, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$, Nadeln aus PAe., F. 73°. — Die Konstitution der Dimethylisopropenylsäure ergibt sich aus ihrer Oxydation mittels KMnO_4 bei 40—50°. Hierbei bilden sich *Methylisopropylketon*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, bewegliche Fl., Kp. 94—95° (*Semicarbazon*, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON}_2$,

F.114°), α, α, β -Trimethyl- β -oxybutyrolakton, $C_7H_{12}O_3 = CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O$, Kristalle aus Ä., F. 103°, ll. in A., und Trimethylapfelsäure, $C_7H_{12}O_5 = COOH \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$, Kristalle aus Ä. + PAe., F. entgegen den Angaben der Literatur 200—210° unter Zers. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 298—305. 5/4. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

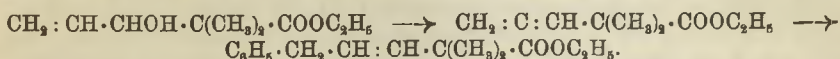
A. Courtot, Über die Dehydratation der β -Alkyloxy-pivalinsäureester. IV. (Forts. von voransteh. Ref.) Dehydratation des Methylphenyloxy-pivalinsäure-äthylesters. Zur Darst. des Methylphenyloxy-pivalinsäureäthylesters, $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3)(C_6H_5)C(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$, sirupöse Fl., Kp_{10} . 154°, versetzt man ein Gemisch von 65 g Acetophenon, 40 g Zn und 50 g Ä. allmählich mit 100 g Bromisobuttersäureäthylester, gel. in 150 g Ä., erhitzt 3 Stdn. auf dem Wasserbade u. verarbeitet das Reaktionsprod. in üblicher Weise, wobei man darauf achtet, daß jede Spur von Zn und H_2SO_4 durch Waschen entfernt und nie mehr als 25—30 g Ester auf einmal möglichst rasch destilliert werden; Ausbeute 50%. Als Nebenprod. entsteht hierbei neben Isobuttersäureester etwas *Dyppnon*, $C_{16}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot C_6H_5$, dickliche Fl., Kp_{10} . 202°; *Semicarbazon*, $C_{17}H_{17}ON_3$, Kristalle aus Bzl., F. 151°, l. in A., wl. in Ä. Beim Vers., den Methylphenyloxy-pivalinsäureäthylester durch verd. alkoh. Kalilauge bei 0° zu verseifen, zers. sich der Ester in Acetophenon und Isobuttersäure.

Der Methylphenyloxy-pivalinsäureäthylester geht unter dem Einfluß von P_2O_5 oder bei der Dest. unter einem ungenügenden Vakuum in Dimethylphenylvinyllessigsäureäthylester, $C_{14}H_{18}O_2 = CH_2 : C(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$, Fl. von schwachem Geruch, Kp_{10} . 132°, über. — Dimethylphenylvinyllessigsäure, $C_{12}H_{14}O_2$, durch Verseifung des Äthylesters mittels alkoh. Kalilauge, sirupöse Fl., Kp_8 . 167° ohne merkl. Zers., zerfällt, wenn mehr als 20—30 g auf einmal destilliert werden oder ein ungenügendes Vakuum angewandt wird, in CO_2 und Trimethylphenyläthylen. $C_{12}H_{18}O_2K$, Kristalle aus A., sl. in W. $(C_{12}H_{18}O_2)_2Ca \cdot 2H_2O$, Nadeln aus W. $(C_{12}H_{18}O_2)_2Pb \cdot 2H_2O$, Nadeln aus W. — Dimethylphenylvinyllessigsäuremethylester, $C_{18}H_{16}O_2$, durch Esterifizierung der freien S. mittels Holzgeist und H_2SO_4 , Fl. von schwachem Geruch, Kp_{10} . 133°. — α, α -Dimethyl- β -phenyl- β, γ -äthylisobuttersäure, $C_{12}H_{14}O_2Br_2 = CH_2Br \cdot CBr(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$, aus Dimethylphenylvinyllessigsäure und Brom in Ggw. von CS_2 bei 0°, Kristalle aus Bzl., F. 165° unter Zers. — Dimethylphenylvinylacetylchlorid, $C_{12}H_{18}OCl$, aus der S. u. PCl_5 , wenig bewegliche, schwach gelbliche Fl. von unangenehmem Geruch, Kp_{13} . 130°. — Dimethylphenylvinylacetamid, $C_{12}H_{18}ON$, aus dem Chlorid u. NH_3 -Gas in Ggw. von Ä., Blättchen aus Ä., F. 118°. — Dimethylphenylvinylacetanilid, $C_{18}H_{19}ON$, aus dem Chlorid und Anilin in Ggw. von Ä., Nadeln aus A., F. 85°, ll. in Ä. — Dimethylphenylvinylacetphenylhydrazid, $C_{18}H_{20}ON_2$, Blättchen aus A., F. 159°, unl. in Ä. — α, α -Dimethyl- β -phenylallylmethylketon, $C_{18}H_{18}O = CH_2 : C(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3$, durch Einw. von Dimethylphenylvinylacetylchlorid auf Zinkmethyl, Fl. von angenehmem, durchdringendem Geruch, Kp_{10} . 123°; *Semicarbazon*, $C_{14}H_{16}ON_3$, Kristalle aus A., F. 192°, wl. in Ä., unl. in Bzl.

Durch Reduktion des Dimethylphenylvinyllessigsäureäthylesters mittels Na und A. entsteht Dimethylphenylbutenol, $C_{12}H_{16}O_2 = CH_2 : C(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2OH$, sirupöse Fl. von süßlichem Geruch, Kp_{17} . 141°, nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — Dimethylphenylbutenylacetat, $C_{14}H_{18}O_2$, angenehm riechende Fl., Kp_{15} . 145°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 355—60. 20/4.) DÜSTERBEHN.

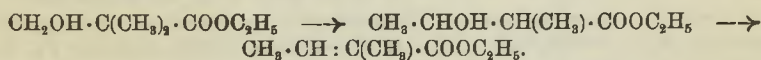
E. E. Blaise u. A. Courtot, Anormale Dehydratationen von Alkyloxy-pivalinsäureestern. I. Im Anschluß an die Arbeiten von A. COURTOT über die Dehydra-

tation der β -Alkyloxy-pivalinsäureester (s. vorsteh. Ref.) haben Vff. die Einw. von P_2O_5 auf Vinyloxy-pivalinsäureester, Oxypivalinsäureester, Phenyl- u. Diphenyloxy-pivalinsäureester, bei denen eine n. Dehydratation unmöglich ist, studiert. Vinyloxy-pivalinsäureäthylester, dessen γ -C-Atom bereits eine Doppelbindung aufweist, geht unter dem Einfluss von P_2O_5 in Ggw. von Bzl. zunächst in einen Allenester über, der jedoch augenblicklich an der γ,δ -Doppelbindung 1 Mol. Bzl. unter B. von Dimethylbenzylvinyllessigsäureäthylester fixiert:

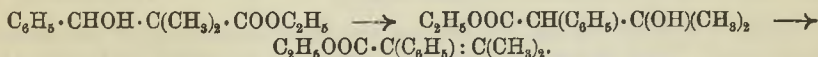


Wird bei dieser Rk. das Bzl. durch Toluol ersetzt, so lagert sich das Toluol unter B. der analogen Verb. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$ gleichzeitig in o- u. p-Stellung zur Methylgruppe an. Die Isolierung des intermediär gebildeten Allenesters gelang nicht; bei der Einw. von P_2O_5 auf Vinyloxy-pivalinsäureester in Ggw. von Chlf. trat vollständige Zers. des Allenesters ein.

Oxypivalinsäureäthylester (vgl. BLAISE u. MARCILLY, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 308; C. 1904. I. 1134) geht bei der Einw. von P_2O_5 unter Wanderung der einen α -Methylgruppe u. eines β -H-Atoms in α,β -Dimethylhydrakrylsäureäthylester über, der dann in α,β -Stellung W. verliert und ein Gemisch von *Tiglinensäureäthylester* mit etwas *Angelicasäureäthylester* liefert:



Bei dem *Phenylloxy-pivalinsäureäthylester* tritt unter dem Einfluss von P_2O_5 gleichzeitig eine Wanderung der $COOC_2H_5$ - u. OH-Gruppe unter B. von Dimethyltropasäureäthylester ein, der dann in *Dimethyltropasäureäthylester* übergeht:



Die Dehydratation des *Diphenyloxy-pivalinsäureäthylesters* gibt gleichfalls Veranlassung zu einer auffälligen Rk., jedoch gelang es bis jetzt nicht, eine zur näheren Unters. dieser Rk. ausreichende Menge des Esters darzustellen.

Dehydratation des Vinyloxy-pivalinsäureäthylesters. Zur Darst. des *Vinyloxy-pivalinsäureäthylesters*, $C_9H_{16}O_3 = CH_2 : CH \cdot CHO \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$, dickliche Fl., $K_{p_{10}}$, 106°, trägt man in ein sd. Gemisch von 50 g Bzl., 100 g Zinkspänen, 25–30 g Bromisobuttersäureäthylester u. einer gewissen Menge von Kupferzink oder von Zink, welches aus einer früheren Operation stammt, 10 g Akrolein ein, fährt nach Aufhören der Rk. mit dem Zusatz von Bzl., Bromisobuttersäureester und Akrolein — der Bromester muſs im Verhältnis zum Akrolein stets im Überschufs sein — so lange fort, bis 200 g Bzl., 70 g Akrolein und 200 g Bromester verbraucht sind, u. beendet die Operation durch 15 Minuten langes Erhitzen auf dem Wasserbade; Ausbeute 40%. — *Vinyloxy-pivalinsäure*, $C_7H_{12}O_3$, durch Verseifung des Äthylesters, dickliche Fl., $K_{p_{23}}$, 159°, bildet ein gummiartiges Dibromid, $(C_7H_{11}O_3)_2Ca \cdot 3H_2O$, Nadeln aus A., wl. in W. $(C_7H_{11}O_3)_2Ba \cdot 5H_2O$, kleine Kristalle aus A. — *Vinyloxy-pivalinsäurephenylurethan*, $C_{14}H_{17}O_4N$, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 90–95°, l. in den üblichen Lösungsmitteln. — *Phenylurethan des Vinyloxy-pivalinsäureäthylesters*, $C_{16}H_{21}O_4N$, kleine, harte Kristalle aus PAe., F. 66°.

Bei der Einw. von 30 g P_2O_5 auf 50 g Vinyloxy-pivalinsäureäthylester in Ggw. von 50 g Bzl. bildete sich unter Entw. von CO_2 , CO und Äthylen ein Gemisch von KW-stoffen und Estern, aus dem nach der Verseifung mittels alkoh. Kalilauge *Dimethylbenzylvinyllessigsäure*, $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$, sirupöse Fl., $K_{p_{20}}$, 195°, bildet bei der Einw. von Brom in CS_2 -Lsg. ein öliges Brom-

laktone, in einer Ausbeute von 10–15% isoliert werden konnte. $(C_{13}H_{15}O_2)_2Ca \cdot 2H_2O$, stark lichtbrechende Nadeln aus verd. A., wl. in W. — *Dimethylbenzylvinylacetylchlorid*, $C_{13}H_{15}OCl$, aus der S. und PCl_3 , Fl. von stechendem, unangenehmem Geruch, Kp_{20} . 158–159°. — *Dimethylbenzylvinyllessigsäuremethylester*, $C_{14}H_{18}O_2$, aus dem Chlorid und CH_3OH , Fl. von schwachem Geruch, Kp_{17} . 154°. — *Dimethylbenzylvinyllessigsäureäthylester*, $C_{16}H_{20}O_2$, aus dem Chlorid u. A., Fl. von schwachem Geruch, Kp_{12} . 154°. — *Dimethylbenzylvinylacetamid*, $C_{13}H_{17}ON$, Blättchen aus Ä., F. 104–105°. — *Dimethylbenzylvinylacetamid*, $C_{16}H_{21}ON$, Prismen aus Ä. + PAe., F. 90°, l. in A. und Bzl. — *Dimethylbenzylvinylacetphenylhydrazid*, $C_{19}H_{22}ON_2$, Kristalle aus Ä. + PAe., F. 99°, l. in Ä., A. und Bzl. — Die Konstitution der Dimethylbenzylvinyllessigsäure ergibt sich aus ihrem Verhalten gegen $KMnO_4$; als Oxydationsprod. traten auf: Dimethylmalonsäure, α, α -Dimethyl- β -oxy- γ -benzylbutyrolaktone, $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \overline{CH} \cdot \overline{CHOH} \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O$, Kristalle aus Bzl. und PAe., F. 100°, u. Benzoesäure, letztere als Oxydationsprod. der zuerst entstandenen Phenyllessigsäure.

Die Einw. von P_2O_5 auf Vinyloxy-pivalinsäureäthylester in Ggw. von Toluol führt zu einem Gemisch von o- u. p-Xylylvinyl-dimethyllessigsäure, welches bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ bei 50° o- u. p-Toluylaldehyd, o- u. p-Toluylsäure, Terephtalsäure und Dimethylmalonsäure liefert. Entgegen den Angaben der Literatur löst sich p-Toluylsäure in W. von 88° zu noch nicht 1%, in Wasserdampf von 100° zu etwa 2%; die S. ist also in W. keineswegs ll. — α, α -Dimethyl- δ -xylylvinyllessigsäure, $C_{14}H_{18}O_2 = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$, dickliche Fl., Kp_{18} . 199°, ist ein Gemisch der o- und p-Säure. — *Semicarbazone des p-Toluylaldehyds*, $C_9H_{11}ON_3$, Nadeln aus A., F. 234°, wl. in Ä. u. Bzl. — *Semicarbazone des o-Toluylaldehyds*, Nadeln, F. 212°, gleicht im übrigen dem p-Isomeren. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 360–73. 20/4. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEEN.

Richard Sydney Curtiss, *Die Reaktion von Salpetrigsäureanhydrid mit Malonsäureäthylester*. Wird Salpetrigsäureanhydrid (aus As_2O_3 und HNO_3 der D. 1,42) bis zur Sättigung in durch eine Kältemischung gekühlten Malonsäureester geleitet und das Gemisch ca. 2 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen, so werden aus 50 g Malonester 94 g eines grünen Öles erhalten, das hauptsächlich aus anhydrischem und hydratisiertem Mesoxalsäureester besteht und außerdem noch geringe Mengen Oxalsäure, Essigsäure, deren Ester und Isonitrosomalonsäureester enthält. Je nachdem als Hauptprod. Oxomalonsäureäthylester, Dioxymalonsäureäthylester oder freie Mesoxalsäure gewonnen werden soll, ist die Aufarbeitung des rohen Öles verschieden. Wird das rohe Öl unter vermindertem Druck fraktioniert, so gehen etwas W., Essigsäure, Dioxymalonsäureester und schliesslich als Hauptprod. (Kp_{42-50} . 126 bis 133°) Oxomalonsäureäthylester, $OC(CO_2C_2H_5)_2$, über. Ausbeute 55–60 g. Soll kristallisierter Dioxymalonsäureäthylester, $(HO)_2C(CO_2C_2H_5)_2$ (Platten, F. 57°), erhalten werden, so wird entweder Oxomalonsäureester mit der berechneten Menge W. versetzt, oder das rohe Öl wird in einer grossen Kristallisierschale an der Luft stehen gelassen, bis es in eine kristallinische M. übergegangen ist, die mit CS_2 gewaschen und aus Ä. umkristallisiert wird. Ausbeute über 90% des angewandten Malonesters. Dioxymalonester ist entgegen den Angaben in der Literatur in W. sl., 1 g W. löst bei 22° 1,3 g des Esters. 1 g Malonester löst 0,6 g Dioxymalonester, 1 ccm Bzl. bei 22° 0,2 g, Dioxymalonester ist ll. in Ä., Aceton, Chlf., absol. A., wl. in Lg., unl. in CS_2 .

Werden 25 ccm des rohen Öles mit 10 ccm k. W. extrahiert, so nimmt das W. sein eigenes Gewicht an l. Prodd. auf. Wird das wss. Extrakt im Vakuumexsikator über H_2SO_4 zur Trockne verdampft, so hinterbleibt freie Mesoxalsäure, $(HO)_2C(CO_2H)_2$ (F. 115–116°).

Die Prodd. der Einw. von Salpetrigsäureanhydrid auf Malonester variieren innerhalb weiter Grenzen, je nach der Temperatur, der Menge der vorhandenen Feuchtigkeit, dem Grade der Sättigung mit dem Gase und der Reaktionsdauer. Wird der Malonester mit etwas W. versetzt, bei 0° mit dem Gase gesättigt und einige Tage stehen gelassen, so werden beträchtliche Mengen Essigsäure, Essigester und Oxalsäure gebildet. Malonester wird demnach verseift und CO₂ abgespalten, und Mesoxalsäureester wird unter B. von Oxalsäure zers. Wird Malonester nur unvollkommen mit Salpetrigsäureanhydrid gesättigt, so wird, wie bei Ggw. von Na und A. (vgl. CONRAD u. BISCHOFF, LIEBIGS Ann. 209, 211) in beträchtlicher Menge Isonitrosomalonsäureäthylester gebildet. Leitet man in 50 g Malonester bei 0° Salpetrigsäureanhydrid ein, bis 25 g Gas aufgenommen worden sind, so wird nach halbstündigem Stehen ein grünes Öl erhalten, von dem 11,35 g, wenn sie bei -10° allmählich mit einer Lsg. der äquimolekularen Menge KOH in 12,5 ccm 96%ig. A. versetzt werden, 3,85 g des K-Salzes KON: C(CO₂C₂H₅)₂ geben. Lange, grünlichgelbe Nadeln (aus 95%ig. A.), die sich bei 195—200° unter Aufschäumen zers., ll. in k. W., l. in h. A., wl. in Essigester, unl. in Chlf., CS₂, Lg. Die wss. Lsg. gibt mit AgNO₃ ein gelbes, sich schnell schwärzendes Ag-Salz. (Amer. Chem. J. 35. 477 bis 485. Juni. [28/2.] Urbana. Chem. Lab. of the Lab. of the Univ. of Illinois.)

ALEXANDER.

B. Lino Vanzetti, *Elektrolytische Zersetzung von organischen, dicarboxylierten Säuren*. (Vergl. Vf., Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 13. II. 112; C. 1904. II. 823.) Die Zers. der Adipinsäure in Lsg. ihres K-Salzes durch den elektrischen Strom ist weit tiefgehender, als man bisher angenommen, da große Mengen CO₂ an der Anode auftreten. Bei dieser Zers. wurden ungesättigte KW-stoffe (Butylene) der Formeln CH₃CH₂CH:CH₂ u. CH₃CH:CHCH₃ unter H-Wanderung, allerdings in sehr geringer Ausbeute, erhalten und als Bromadditionsprodd. — gefunden 72,58%, berechnet für (CH₃)₂Br₂ 74,07% — analysiert. Das nach der Bromierung verbleibende Gas enthielt nur H, O und Spuren von CO. Der charakteristische ätherartige Geruch, der in der elektrolysierten Fl. auftritt, ist auf sekundäre Rkk. — B. von AA. und Ä., die die elektrolytische Zers. begleiten — zurückzuführen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 574—78. 20/5.* Mailand. Organ.-chem. Lab. Höhere Agrikulturschule.)

ROTH-CÖHEN.

Arthur George Green und Arthur George Perkin, *Notiz über die Konstitution der Zellulose*. Man hat bisher angenommen, daß das höchste Acetylderivat der Zellulose ein Tetraacetat, C₆H₆(OAc)₄O, sei, was in Widerspruch stand mit der sonst allen Rkk. gut Rechnung tragenden Formel (I) von GREEN (Ztschr. f. Farbenindustrie 3. 97; C. 1904. I. 1069), die nur drei Hydroxylgruppen besitzt. Die Vf. untersuchen daher das Acetat von neuem, indem sie namentlich nach drei verschiedenen Methoden Acetylbestst. ausführen. Tatsächlich stimmen die Resultate gut mit dem Triacetat, C₆H₇(OAc)₃O₂, überein.

Man muß annehmen, daß obige Formel die einfachste Form der Zellulose darstellt, daß aber die gewöhnliche Zellulose ein kolloidales Aggregat einer großen Menge solcher einfacher Moleküle repräsentiert. (Proceedings Chem. Soc. 22. 136—137. 14/5.; J. Chem. Soc. London 89. 811—13. Mai. Leeds. Univ. Department of Tinctorial Chem.)

POSNER.

Moritz Kohn, *Bemerkung über die Reduktion der blauen Eisencyanverbindungen*. Berliner Blau und Turnbulls Blau lassen sich dadurch leicht reduzieren, daß man Sulfittlauge oder eine konz. Lsg. von NaHSO₃ mit wenig verd. H₂SO₄ mit etwas angesäuertem SnCl₂-Lsg. versetzt. Das Gemisch wird in kurzer Zeit gelb, verliert

aber die Farbe bei längerem Stehen. In das frische Gemisch trägt man die blauen Eisencyanverbb. ein und erhält in der Kälte oder auch beim Anwärmen einen Nd. von weißer Farbe als Reduktionsprod. Vf. nimmt an, daß hydroschweflige S. das reduzierende Agens sei. (Z. f. anorg. Ch. 49. 443—44. 16/6. [28/5.] Wien. Univ.-Lab.) MEUSSER.

Brissemoret, Über einige neue Derivate des Kaffeeins und die Reaktionen seines Glyoxalinkernes. Trägt man ein Gemisch von 10,50 g Kaffein u. 7 g Salicylsäure in 1000 ccm sd. W. ein, so tritt augenblicklich Lsg. ein. Wird diese Lsg. rasch abgekühlt, so scheidet sie weiße Nadeln der Verb. $C_8H_{10}O_2N_4 \cdot C_7H_5O_3$, wl. in k., leichter in h. W. und wss. Natriumacetatlsgg., ab. Die wss. Lsg. dieser Verb. reagiert Lakmus gegenüber sauer; durch Zusatz der theoretischen Menge Alkali u. Eindampfen der Lsg. zur Trockne erhält man das TANRETSche Doppelsalz $C_7H_5O_3Na \cdot C_8H_{10}O_2N_4 \cdot H_2O$, dem durch Chlf. das gesamte Kaffein entzogen werden kann. — In analoger Weise erhält man aus 10,50 g Kaffein u. 7,60 g Protokatechusäure in Ggw. von sd. W. die Verb. $C_8H_{10}O_2N_4 \cdot C_7H_5O_4$, weiße Nadeln, zwl. in k., leichter in sd. W., verhält sich gegen Alkalien wie die vorhergehende Verb., desgl. aus 10,50 g Kaffein und 9 g Gallussäure die Verb. $C_8H_{10}O_2N_4 \cdot C_7H_5O_5$, graue, mkr. Nadeln, wl. in k., leichter in h. W. Diese drei Verbb. unterscheiden sich von den Kaffeinsalzen dadurch, daß sie luftbeständig sind u. durch W. nicht zers. werden.

Analoge Verbb. entstehen aus 3,7-Dimethylxanthin u. Salicylsäure, $C_7H_5O_2N_4 \cdot C_7H_5O_3$, weiße Kristalle, swl. in k., leichter in h. W., aus 3,7-Dimethylxanthin und Gallussäure, $C_7H_5O_2N_4 \cdot C_7H_5O_5$, graue, etwas hygroskopische Nadeln, wl. in k., leichter in h. W., aus 1,3-Dimethylxanthin u. Gallussäure, $C_7H_5O_2N_4 \cdot C_7H_5O_5$, graue Kristalle. Die wss. Lsgg. dieser drei Verbb. reagieren gegen Lakmus ebenfalls sauer, werden indessen beim Neutralisieren durch $NaHCO_3$ unter Abscheidung von Dimethylxanthin zers.

Wie diese Xanthinbasen reagieren auch die Glyoxaline mit den Phenolsäuren unter B. analoger Verbb., jedoch muß hier wegen der großen Löslichkeit dieser Verbb. in W. die Rk. in äth. Lsg. ausgeführt werden. So entsteht aus 1 g Glyoxalin und 2 g Salicylsäure in äth. Lsg. die Verb. $C_3H_4N_2 \cdot C_7H_5O_3$, weiße Kristalle, unl. in Ä., aus 2-Methylglyoxalin und Salicylsäure die Verb. $C_4H_6N_2 \cdot C_7H_5O_3$, aus 2-Methylglyoxalin und Gallussäure die Verb. $C_4H_6O_2 \cdot C_7H_5O_5$. — Benzoesäure gibt in keinem Falle eine analoge Verb. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 316—21. 5/4.)

DÜSTERREHN.

Hugo Kauffmann, Die magneto-optische Messung des Zustandes von Benzolderivaten. Violett fluoreszierende Verbb. zeigen starke magneto-optische Anomalie, die Benzolradikale derselben sind im *D*-Zustand (cf. Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 789; C. 1905. I. 865; Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 3668; C. 1902. II. 1446, ferner Chem. Ztschr. 4. 289. 313; C. 1905. II. 965.) Diese Regel wird an eine Reihe von Verbb. verifiziert, für die mit einem neuen magnetischen Polarisationsapp. die spezifische magnetische Rotation r bestimmt wird. Die Differenz zwischen dem daraus berechneten Werte für die magnetische Molekularrotation R und dem aus den PERKINSchen Atomäquivalenten berechneten Wert für diese Größe ergibt die magneto-optische Anomalie A .

o-Nitroanisol, $C_6H_4(OCH_3)NO_2$. D^{25} . 1,2524, r 1,824, R 12,381. — Chinacetophenondimethyläther, $(CH_3O)_2 > C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$, hergestellt durch Einw. von Acetylchlorid auf Hydrochinondimethyläther in CS_2 -Lsg. bei Ggw. von $AlCl_3$. D^{24} . 1,1335, r 2,143, R 18,899; die Verb. fluoresziert schwach bläulich; A 3,31. — 2,5-Dimethoxy-1-methoxytol, $(CH_3O)_3 > C_6H_3 \cdot C(CH_3) : CH_3$. B. durch Einw. von Magnesiummethyljodid auf Chinacetophenondimethyläther und W.-Abspaltung mit HCl. D^{25} . 1,0343, r 2,225, R 21,564, A 3,66, schwache Fluoreszenz. — 2,5-Dimethoxy-7-methylstilben,

$(\text{CH}_3\text{O})_2 > \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus derselben Verb. mit Magnesiumbenzylchlorid u. Einw. von HCl in äth. Lsg. Dickeres, gelbliches Öl. D¹⁸. 1,0916, r 2,812, R 36,349, A 7,67, schwache, bläuliche Fluoreszenz. — 2,5-Dimethoxy-1-phenylpropenylbenzol, $(\text{CH}_3\text{O})_2 > \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, erhalten aus 2,5-Dimethoxybenzophenon mit Magnesiumbromäthyl und Einw. von HCl. D²¹. 1,0952, r 2,691, R 34,669. — 2,5-Dimethoxy-1-phenylstyrol, $(\text{CH}_3\text{O})_2 > \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH}_2$, hergestellt analog wie die vorhergehende Verb. mit Magnesiumbrommethyl. D²². 1,1034, r 2,785, R 33,644. — Dimethylgentisinsäureäthylester, $(\text{CH}_3\text{O})_2 > \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, hergestellt durch Einw. von Harnstoffchlorid auf Hydrochinondimethyläther bei Ggw. von CS_2 und AlCl_3 , Zersetzen des Amids mit KOH und Veresterung der S. mit alkoh. HCl. D²⁰. 1,1443, r 2,004, R 20,429, A 3,76, starke violette Fluoreszenz. — Anthranilsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2)\text{COOC}_2\text{H}_5$, D^{17,5}. 1,219, r 2,765, R 22,594, A 7,38, schöne violette Fluoreszenz in alkoh. Lsg. — Diphenyläthylen, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 > \text{C}=\text{CH}_2$, entsteht sehr leicht bei der Einw. von Magnesiumbrombenzol auf Acetophenon u. W.-Abspaltung mit HCl. D¹⁶. 1,0278, r 2,951, R 28,710.

Aus diesen Bestat. lassen sich folgende Beziehungen ableiten: Der Benzoesäureester ist nicht im *D*-Zustand, durch Eintritt von Methoxygruppen oder der NH_2 -Gruppe erfolgt starke Annäherung an den *D*-Zustand, *A* wird größer. Die Carboxylgruppe vergrößert die Anomalie, wenn sie in Verb. eintritt, die stark im *D*-Zustand sind, und verringert sie im andern Fall. Ähnlich wirkt die Acetylgruppe und die Äthylverb. Durch den Eintritt von Auxochromen erfahren die Styrole, die weit vom *D*-Zustand entfernt sind, Erhöhung der Anomalie, dagegen die stark im *D*-Zustand befindlichen Stilbene Verringerung von *A*. Farbe und *D*-Zustand wirken einander entgegen; gefärbte Verbb. zeigen kleine Anomalie. (Z. f. physik. Ch. 55. 547—62. 8/6. [Januar.] Stuttgart. Techn. Hochschule.) BRILL.

G. Körner, *Neue Untersuchungen über die sogenannten aromatischen Substanzen mit 6 Atomen Kohlenstoff*. Trotz zahlreicher Unterss. enthält die Reihe der Halogen- und Nitroderivate des Benzols noch mancherlei Lücken u. Unrichtigkeiten, die Vf. auszufüllen, bezw. zu berichtigen sucht (vgl. das folg. Ref.). Vf. bezweckt mit dieser systematischen Arbeit, den Einfluss und den Anteil, den jedes Atom, bezw. jede Atomgruppe an dem chemischen und physikalischen Verhalten einer Verbindung hat, aufzuklären. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 525—26. 20/5.*) ROTH-Cöthen.

G. Körner und A. Contardi, *Über das sechste Nitrodibrombenzol*. 50 g o-Dibrombenzol, Kp. 225—225,2°, bereitet nach früheren Angaben von KÖRNER (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 3. I. 157; C. 94. I. 823), werden allmählich in 100 g HNO_3 , D. 1,54, eingetragen, mit 25 ccm HNO_3 gewaschen u. nach etwa 10 Min. in k. W. gegossen. Man nimmt das Reaktionsprod. mit 95%ig. A. auf u. erhält so über 60% des Dibrombenzols als Nitro-o-dibrombenzol-1,3,4, F. 57—58°, während aus den Mutterlaugen der Fraktion, F. 42°, sich durch Lösen in Eg. das isomere Nitrodibrombenzol-1,2,3 abscheiden liess. Dicke, monokline (REPOSSI) Prismen, F. 85,2°, ll. in 3 Tln. sd. Essigsäure, sl. in Aceton und Chlf., weniger l. in Ä. und Essigester. $a : b : c = 1,031 : 1 : 0,282$; $\beta = 80^\circ 8' 30''$. Löst sich, ein Beweis für seine Konstitution, in das Tribrombenzol-1,2,3, F. 87,4°, umwandeln. Liefert bei 2tägigem Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 180° ein neues Nitrobromanilin, hellgelbe Nadeln, F. 73,4°, leicht flüchtig mit Wasserdampf, zl. in A., das sich in das *m*-Nitrobrombenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{HBr}$, F. 56,4°, verwandeln lässt. Bei Behandlung mit einer w. Mischung konz. H_2SO_4 und HNO_3 , D. 1,54, bildet das Nitrodibrombenzol ein Gemisch von 3 Din Nitroderivaten.

o-Dibromanilin-1,2,3, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)^1\text{Br}_2^{2,3}$. B. Beim Erhitzen des obigen Nitrodibrombenzols mit einer salzsauren SnCl_2 -Lsg. (3 Mol.). Aus verd. A. transparente, 22*

farblose Tafeln, F. 43°, wl. in W., sl. in A., Ä. und Essigsäureäthylester. — *o*-Dibromacetanilid-1,2,3, aus der Lsg. des Dibromanilins in Acetanhydrid erhältlich, kristallisiert aus Ä. in nadelförmigen Kristallen, F. 164°. Das Nitrodibrombenzol-1,2,3 läßt sich auch in der Weise erhalten, dafs man Acetanilid in H_2SO_4 -Lsg. k. mit HNO_3 , D. 1,54, behandelt und das Ba-Salz der dabei entstehenden Nitrosulfanilsäure-1,2,5, $C_6H_3(NO_2)(NH_2)(SO_3H)^5$, in verd., wss. Lsg. mit Br in KBr versetzt, wobei neben Dibrom-*o*-nitranilin Nitrobromaminobariumsulfonat-1,2,3,5 (Brom in 3-Stellung) entsteht. Die entsprechende freie S. gibt dann beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 (60° B.) auf 160°, bezw. mit verd. H_2SO_4 im Einschmelzrohr auf 185° das oben erwähnte Nitrobromanilin, F. 73,4°, das sich über die Diazoverb. in das 1,2,3-Nitrodibrombenzol verwandeln liefs. — Nitroiodbrombenzol-1,2,3. Aus dem Nitrobromanilin durch Jod. Schwach grünliche, monokline (REPOSSI), durchscheinende Prismen, F. 119—120°. $a : b : c = 0,634 : 1 : 0,568$; $\beta = 74^\circ 56'$. Nitrochlorbrombenzol-1,2,3. B. Aus der Lsg. der Diazoverb. des Nitrobromanilins, F. 73,4°, durch Fallenlassen auf sd. Cu_2Cl_2 u. Dest. im H_2O -Dampfstrom. Aus A. u. Ä. grünliche Nadeln, F. 65°. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 526—28. 20/5.*)
ROTH-Cöthen.

A. Hantzsch, *Über Herrn Eulers Arbeit: „Zur Kenntnis der Pseudosäuren“*. (Vgl. S. 28.) Vf. weist die an seiner Theorie der Pseudosäuren von EULER geübte Kritik zurück. Besonders hervorgehoben seien die auf den experimentellen Teil der EULERSCHEN Arbeit bezüglichen Ausführungen. EULER hatte gezeigt, dafs Phenylnitramin in wss.-alkoh. Lsg. keine abnorme Leitfähigkeit erkennen läfst. Vf. erinnert daran, dafs er selbst (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 1008; C. 1902. I. 867) beim Nitroacetophenon einen ähnlichen Fall aufgefunden u. deshalb ausdrücklich bemerkt habe, dafs der Satz: „Wasserstoffverb. mit abnormer Leitfähigkeit in wss. A. sind Pseudosäuren“, nicht umgekehrt verallgemeinert werden darf: „alle Pseudosäuren müssen abnorme Leitfähigkeit in wss. A. zeigen.“ Gegenüber der Angabe von HANTZSCH u. DOLLFUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 259; C. 1902. I. 522), dafs Phenylnitramin langsam mit NH_3 reagiere unter solchen Bedingungen, unter denen eine mittelstarke, echte S., wie Benzoesäure, momentan als Ammoniumsalz gefällt wird, hatte EULER als Ergebnis seiner Verss. die Behauptung aufgestellt: Einer vollkommen trocknen, benzolischen NH_3 -Lsg. gegenüber verhält sich Phenylnitramin genau wie Benzoesäure. Diese Behauptung ist nach dem Vf. ganz unrichtig und auf unrichtige Versuchsanordnung zurückzuführen. EULER hat Benzollsgg. von Phenylnitramin mit relativ grofsen Mengen Benzollsgg. von NH_3 auf einmal zusammengebracht. Fügt man aber zu einer trocknen Benzollsg. von Phenylnitramin einerseits u. zu einer gleichkonz. Lsg. von Benzoesäure andererseits eine gleiche (geringe) Zahl von Tropfen von sehr verd., benzolischem NH_3 , so ist der Unterschied evident: Die Lsg. der Benzoesäure wird momentan getrübt u. scheidet in Bruchteilen einer Sekunde deutlich sichtbare Partikeln von Ammoniumsalz aus, die Lsg. des Phenylnitramins bleibt längere Zeit klar und scheidet dann erst ganz langsam diazobenzolsaures Ammonium aus, natürlich je nach der Konzentration der Lsgg. und besonders derjenigen des NH_3 in wechselnder Zeit. Im Gegensatz zur Benzoesäure ist also Phenylnitramin als Pseudosäure nachgewiesen. Dafs ein lokaler Überschufs von NH_3 auslösend wirkt auf die B. und Fällung des NH_4 -Salzes aus Phenylnitramin, dürfte darauf beruhen, dafs NH_3 ebenso wie W. die Umlagerungsgeschwindigkeit katalytisch beschleunigt.

Durch Verss. und Rechnungen bezüglich der *Violursäure* war EULER zu dem Resultat gekommen, dafs man auf Grund von HANTZSCH' Vorstellungen dazu gelangen würde, die echte Violursäure für beinahe doppelt so stark halten zu müssen als Chloressigsäure. Dazu bemerkt Vf., dafs er die echte Violursäure sogar noch

für viel stärker halte und sie mit der Chloranilsäure vergleiche, der sie in Farbe und in gewissem Sinne auch in der Konstitution ähnelt, und welche nach den Messungen des Vfs. den stärksten Mineralsäuren an die Seite zu stellen ist. Was die Begründung der HANTZSCH'schen Auffassung, daß der Übergang von der farblosen Violursäure in das farbige Ion mit einer Umlagerung im Molekül verbunden ist, angeht, so verweist Vf. auf seine Abhandlung über die aci-Nitrophenoläther (HANTZSCH, GORKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1073; C. 1906. I. 1545), in welcher die Existenz isomerer farbiger und farbloser Formen bewiesen worden ist.

Vf. gibt dann noch eine eingehende Charakteristik der für die Pseudosäuren in Betracht kommenden Merkmale, bezüglich deren auf das Original verwiesen werden muß. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2098—2112. 16/6. [26/5.]) PRAGER.

F. M. Jaeger, *Beiträge zur kristallographischen Charakteristik einiger organischer Verbindungen. o-Nitrobenzylderivat des o-Toluidins*. F. 96°. Rhombische (bipyramidale) dicke Prismen, 0,8552 : 1 : 0,6138. Vollkommene Spaltbarkeit nach {021}, deutliche nach {211}. D¹⁵. 1,278. — *Diphenylhydrazin*, (C₆H₅)₂N·NH₂. Isomer dem Hydrazobenzol. F. 44°. Aus Lg. triklin (pinakoidal), 0,7698 : 1 : 0,5986, $\alpha = 89^\circ 24'$, $\beta = 137^\circ 28' 30''$, $\gamma = 90^\circ 4' 30''$. Isometrisch oder nach *b* abgeplattet. D¹³. 1,190. — *2,4,6-Trinitro-m-xylo*. F. 182°. Aus Bzl. + A. rhombische (bipyramidale) kurze Prismen oder Blättchen, 0,6587 : 1 : 0,5045. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach {010}, gute nach {100}. D¹⁹. 1,604. — *4,5,6-Trinitro-m-xylo*. F. 125°. Aus A. monokline, lange Prismen, 0,5950 : 1 : 0,2706, $\beta = 88^\circ 11'$. Gut spaltbar nach *r*, unvollkommen nach *a*. D¹⁹. 1,494. — *2,5,6-Trinitro-m-xylo*. F. 90°. Aus A. triklin (pinakoidal) nach *a* gestreckt, 2,8359 : 1 : 0,8510, $\alpha = 100^\circ 54' 15''$, $\beta = 106^\circ 59' 20''$, $\gamma = 117^\circ 51' 30''$. D¹⁴. 1,553. — *2,3,5-Trinitro-p-xylo*. F. 140°. Aus A. + Bzl. monokline (prismatische), rosetten- oder dendritenartig gruppierte Blättchen, 0,946 : 1 : 2,497, $\beta = 75^\circ 57'$. Vollkommen spaltbar nach {100}, gut nach {010}. D¹⁹. 1,59. — *1,2-Dichlor-3-nitrobenzol*, C₆H₃·Cl¹·Cl²·(NO₂)³. F. 62°. Aus Eg. oder Äthylacetat + A. rhombische (bipyramidale) Nadeln, 0,6472 : 1 : 0,2780. Gut spaltbar nach *o*. D¹⁴. 1,721. — *1,3-Dichlor-2-nitrobenzol*, C₆H₃·Cl¹·Cl³·(NO₂)². F. 71°. Aus CS₂ monokline (prismatische) parallelogrammatische Platten oder kleine, dicke Kristalle, 0,6696 : 1 : 0,4149, $\beta = 87^\circ 51' 40''$. D¹⁷. 1,603. — *1,3-Dichlor-5-nitrobenzol*, C₆H₃·Cl¹·Cl³·(NO₂)⁵. F. 65°. Aus A. oder Eg. monokline (prismatische) lange Säulen oder dünne Blättchen, 0,594 : 1, $\beta = 58^\circ 43'$. Vollkommen spaltbar nach {010}, gut nach {001}. D¹⁴. 1,692. — *1,4-Dichlor-2-nitrobenzol*, C₆H₃·Cl¹·Cl¹·(NO₂)². F. 54,5°. Aus Äthylacetat + wenig Tetrachlorkohlenstoff, triklin-pinakoidal, 0,8072 : 1 : 0,8239, $\alpha = 92^\circ 48'$, $\beta = 112^\circ 51'$, $\gamma = 60^\circ 5'$. Nach *a* abgeplattet, nach *c* gestreckt. Sehr vollkommen spaltbar nach {100}. D¹². 1,696. (Z. f. Kristall. 42. 158—69. 22/6. Zaandam.)

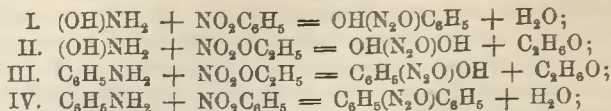
ETZOLD.

N. Menshutkin, *Über den Einfluss von Katalysatoren auf die Bildung von Aniliden*. Zweite Mitteilung. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 285—92. — C. 1906. I. 551.)

V. ZAWIDZKI.

A. Angeli und G. Marchetti, *Über die Azoxyverbindungen*. Anilin u. Nitrobenzol geben bei Behandlung mit metallischem Na ein an der Luft sich spontan entzündendes Salz, wahrscheinlich der Formel C₆H₅N(OONa)N(Na)C₆H₅, das mit W. leicht hydrolysiert wird, wobei sich unter den Zers.-Prod. bemerkenswerte Mengen Azoxybenzol finden. Analog liefert α -Naphthylamin mit α -Nitronaphthalin α -Azoxy-naphthalin. Bei Einw. von Anilin auf α -Nitronaphthalin, bezw. Nitrobenzol auf α -Naphthylamin entstehen zwei voneinander verschiedene Verbb., wahrscheinlich der Formeln C₆H₅N : N : (O)C₁₀H₇ und C₆H₅N : (O) : NC₁₀H₇. Die Kondensation von

Aminen mit Nitroderivaten bei Ggw. von Na ist demnach eine Rk. allgemeinerer Anwendbarkeit. Vf. haben bisher die folgenden Fälle in Betracht gezogen:



von denen I. und III. isomere Verb. ergaben. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 480—82. 6/5.*) ROTH-Cöthen.

George Stallard, *Einige neue o-Xylolderivate*. Wenn man die Bromxylo-sulfosäure von KELBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 2137) hydrolysiert, entsteht ein neues Brom-o-xylol und aus diesem durch Sulfonierung eine neue Bromxylo-sulfosäure neben der von KELBE beschriebenen. Durch Bromierung der o-Xylolsulfosäure von JACOBSEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 10. 1011; 11. 22) oder besser deren Bariumsalzes entsteht die KELBESCHE *Bromxylo-sulfosäure* ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Br} \cdot \text{SO}_3\text{H} = 1,2,3,4$ oder $1,2,3,5$). — Ba-Salz. Feine Nadeln mit $3\text{H}_2\text{O}$. — Na-Salz. Nadeln + H_2O . — K-Salz. Wasserfreie Nadeln. — *Sulfochlorid*. Sechseckige Platten aus Ä. F. $85,5^\circ$. — *Sulfamid*. Nadeln aus W. F. $191,5^\circ$. Löst man das Na-Salz in H_2SO_4 und destilliert mit Dampf, so erhält man *3-Brom-o-xylol*. Farblose, stark lichtbrechende Fl. Kp. $213,8^\circ$. D_{15}^{15} 1,382. Sulfoniert man dieses mit rauchender H_2SO_4 und trennt das Gemisch der entstehenden SS. durch Kristallisation der Ba-Salze aus W., so erhält man aus dem leichter l. Salz die KELBESCHE S. Das weniger l. Salz liefert die neue *Bromxylo-sulfosäure* ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Br} \cdot \text{SO}_3\text{H} = 1,2,3,6$). — Ba-Salz. Wasserfreie Platten. — Na-Salz. Platten + H_2O . — K-Salz. Wasserfreie Nadeln. — *Sulfochlorid*. Sechseckige Platten aus Ä. F. $63,5^\circ$. — *Sulfamid*. Baumartige Kristalle aus W. F. 195° . Bei der Reduktion mit Na-Amalgam liefert die S. die schon bekannte o-Xylol-3-sulfosäure. (Proceedings Chem. Soc. 22. 104. 12/4.; J. Chem. Soc. London 89. 808—11. Mai. Rugby School. Chem. Lab.) POSNER.

Guido Bargellini, *Einwirkung von Chloroform und Natriumhydrat auf Phenole in Acetonlösung*. Durch 5—6-stdg. Erhitzen einer Lsg. von Phenol in Aceton mit Chlf. und NaOH erhielt LINK (DRP. 80986) eine Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$, die er als *Oxyisopropoxyphenylketon* (*Oxyisobutrylphenol*), $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, ansprach. Diese Verb. — und ebenso die zwei analogen, aus den Naphthen erhältlichen Körper — zeigt aber weder Phenol-, noch Ketonrk., besitzt dagegen — aus Alkalicarbonatlagg. wird sie durch HCl gefällt — eine Carboxylgruppe u. ist demgemäß als α -*Oxyisobuttersäurephenoläther* der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{COOH}$ anzusehen. Sie entsprach auch völlig den Angaben von BISCHOFF über diese Verb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 933; C. 1900. I. 1017), u. auch die entsprechenden Naphtolderivate LINKS erwiesen sich als die von BISCHOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1386; C. 1900. I. 1285) beschriebenen α - und β -*Naphto- α -oxyisobuttersäuren*. Schliesslich erhielt Vf. bei Einw. von Chlf., NaOH und Aceton auf *o*- und *p*-Kresol, sowie *Thymol* Verb., die völlig identisch den von BISCHOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1252; C. 1900. I. 1281) aus α -Bromisobuttersäure und den Na-Salzen der Kresole, bezw. des Thymols dargestellten Körpern waren. Die Angaben LINKS über die Natur derartiger Verb. (vergl. BELSTEIN, Ergänzungsbande III., S. 120 und 143) sind daher zu streichen. Die Rk. selbst verläuft wahrscheinlich derart, dass zunächst Acetonchloroform entsteht, das durch Einw. von NaOH bei Ggw. von Aceton sich in α -Oxyisobuttersäure spaltet, die dann mit Phenol α -Phenoxyisobuttersäure ergibt. Analog wie Chlf. verhält sich auch *Bromoform*, *Chloral*, *Bromal*, *Aceton-*

chloroform, CCl_4 und CBr_4 . Die B. von Aldehyden oder ungesättigten Verbb. war in keinem Falle zu beobachten.

Experimenteller Teil. α -Phenoxyisobuttersäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$. B. a) Beim 5—6-stdg. Erhitzen von 30 g Phenol in 300 ccm Aceton mit 70 g NaOH und 50 g Chlf. (Ausbeute 20 g.) Bei Anwendung von CCl_4 statt CHCl_3 verläuft die Rk. weniger glatt. b) Beim 5—6-stdg. Erhitzen von 20 g Phenol mit 22 g α -Oxyisobuttersäure, 20 g NaOH und 300 ccm Aceton. Weiße Nadeln (aus W.), F. 98—99°, zll. in A., Ä., Essigsäure, Bzl., Chlf., zll. in w., wl. in k. W., etwas flüchtig in H_2O -Dampf, l. in Alkalien, aus diesen Lsgg. durch HCl ausfällbar, ll. in Alkalicarbonaten. Die wss. Lsg. gibt mit FeCl_3 einen gelblichen, flockigen Nd. Ba-Salz, $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3)_2\text{Ba}, \text{H}_2\text{O}$, Kristalle. Ag-Salz, weißer Nd. Äthyläther, aus der alkoh. Lsg. der S. durch HCl-Gasstrom, Kp., 160—165°, entsprach den Angaben von BISCHOFF. — α -Naphthol- α -oxyisobuttersäure. B. Beim 5—6-stdg. Erhitzen von 50 g α -Naphthol, 500 ccm Aceton, 80—90 g NaOH unter allmählichem Zusatz von 50 g Chlf. Aus verd. A. Kristalle, F. 130—131° (LINK 127—128°, BISCHOFF 130—131°), swl. in k., l. in w. W., ll. in den üblichen organischen Solvenzien. Ba-Salz, $(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3)_2\text{Ba}, \text{H}_2\text{O}$, weiße Kristalle. Ag-Salz, weiße, am Licht sich schwärzende M. — Die analog erhaltliche isomere β -Naphthol- α -oxyisobuttersäure bildet weiße Blätter, F. 123°, swl. in sd. W., löslicher in A., Ä., Bzl. und Chlf. Ba-Salz, $(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3)_2\text{Ba}, \text{H}_2\text{O}$, weiße Nadelchen. Ag-Salz, weißer, am Licht sich schwärzender Nd. — *p*-Kresol- α -oxyisobuttersäure. B. Aus 20 g *p*-Kresol, 200 ccm Aceton, 45 g NaOH und 30 g Chlf. Aus Bzl. und Lg. Kristalle, F. 71—72°. Ba-Salz, $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3)_2\text{Ba}, \text{H}_2\text{O}$, aus W. weiße Nadeln. Die analog erhaltlichen *o*-Kresol- und Thymol- α -oxyisobuttersäuren zeigten die von BISCHOFF angegebenen FF., 75—76°, bzw. 69—70°. — Beim Eintragen von 40 g Chlf. in ein Gemisch von 60 g NaOH u. 30 ccm Aceton und darauffolgendes 4—5-stdg. Erhitzen erhielt Vf. α -Oxyisobuttersäure, F. 78—79°, Kp. 212°, identifiziert durch ihr Ca-Salz, die auch aus CCl_4 in Acetonlsg. durch Einw. von NaOH entstand. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 579—87. 20/5.* Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

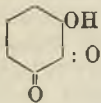
C. Loring Jackson und M. C. Boswell, *Über die Einwirkung von Jodchlorid auf Brenzkatechin*. In der Erwartung, zum Tetrajodbrenzkatechin und von diesem zum Tetrajod-*o*-benzochinon zu gelangen, haben Vff. die Einw. von Jodchlorid auf Brenzkatechin untersucht. Die Rk. verläuft nicht in dem gewünschten Sinne. JCl wurde dargestellt durch Einleiten der berechneten Menge von gewaschenem und getrocknetem Chlor in eine Flasche, die eine gewogene Menge Jod enthielt. Werden 30 g Brenzkatechin in 900 ccm Eg. gel. und 270 g Jodchlorid (mittels eines Luftstromes, der eine das JCl enthaltende, auf dem Wasserbade auf 50—60° erwärmte Flasche durchstreicht) eingeführt, so wird die Fl. dunkel gefärbt, und Jod scheidet sich aus. Vom ausgeschiedenen Jod wird abfiltriert und die Fl. 1 Stunde lang unter zeitweisem, heftigem Schütteln auf dem Dampfbade erwärmt, wobei große Mengen HCl entweichen. Auf Zusatz von 3—4 l W. scheidet sich dann eine dunkle, viel Jod enthaltende M. aus. Diese wird durch Verreiben mit konz. KJ-Lsg. und Waschen mit W. von Jod befreit, in Eg. gel. und mit SO_2 behandelt, bis eine Probe auf Zusatz von W. einen weißen Nd. gibt. Die ganze M. wird dann mit W. ausgefällt und aus A. kristallisiert. Die so erhaltene Verbindung, F. 124°, gibt Analysenzahlen, die nicht einwandfrei zwischen den Formeln $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_10\text{Cl}_5\text{J}_5$ und $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_9\text{Cl}_4\text{J}_4$ entscheiden lassen. Beim Erhitzen mit überschüssigem Acetylchlorid entsteht ein *Acetylderivat*, dessen Analysenzahlen auch nicht unzweideutig auf die eine der beiden Formeln gedeutet werden kann. Vff. halten aber die erstere Formel für die wahrscheinlichere und bezeichnen die Verb. als *Oktochlortrijodpentabrenzkatechin*. Seidenglänzende Nadeln (aus mäßig verd. A.),

l. in Ä., Bzl., Eg. Durch HNO_3 wird sie in eine in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wl. Verb. übergeführt, die aus Toluol in roten Nadeln, F. 272° , kristallisiert und wahrscheinlich ein o-Chinon ist. — Wird die in der beschriebenen Weise nach der Fällung mit W. erhaltene dunkle M. vor der Behandlung mit SO_2 nicht von Jod befreit, so wird an Stelle der Verb. F. 224° *Trichlorbrenzkatechin* (vgl. COUSIN, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 13. 719; Ann. Chim. Phys. [7] 13. 483) erhalten. Nach den Angaben COUSINs schmilzt Trichlorbrenzkatechin wasserhaltig bei $104\text{--}105^\circ$, wasserfrei bei $134\text{--}135^\circ$. Vf. fanden F. 115° , wasserhaltig, u. F. $134\text{--}135^\circ$ nach dem Trocknen bei 70° . Das Trichlorbrenzkatechin verdankt seine Entstehung wahrscheinlich der Einw. von HJ auf das Oktochlortrijodpentabrenzkatechin. Bei langandauernder Reduktion mit SO_2 und HJ wird durch W. nichts aus der Eg.-Lsg. gefällt.

Wenn in genau analoger Weise wie bei der B. der Oktochlorverb. statt 135 g 180 g JCl auf 15 g Brenzkatechin einwirken, so erhält man eine Verb., F. 252° , deren Analysenzahlen einem *Heptachlorjodtribrenzkatechin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Cl}_7\text{J}$, entsprechen. Seidenglänzende Nadeln (aus mälsig verd. A.), in A. u. Eg. schwerer l., als die Oktochlorverb. Beim Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid gibt sie ein *Diacetyl-derivat*, $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{Cl}_7\text{J}$. Analog wie bei der Oktochlorverb. Trichlorbrenzkatechin wird, wenn die zuerst ausgefällte M. vor der Behandlung mit SO_2 nicht von Jod befreit wird, an Stelle der Heptachlorverb., *Tetrachlorbrenzkatechin*, $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, erhalten.

Die Einw. von JCl auf Brenzkatechin wurde noch unter den verschiedensten Versuchsbedingungen untersucht. Nur die Mengenverhältnisse der beiden Reagenzien und die Art des Lösungsmittels scheinen das Prod. zu beeinflussen. (Amer. Chem. J. 35. 519—31. Juni. [20/3.] Cambridge, Mass. HARVARD-Coll.) ALEXANDER.

Arthur George Perkin und Alec Bowring Steven, *Ein Produkt der Einwirkung von Isoamylnitrit auf Pyrogallol*. Bei den erfolglosen Verss. zur Darst. von Purpurogallin durch Einw. von Isoamylnitrit auf Pyrogallol wurden folgende Beobachtungen gemacht. Löst man 20 g Pyrogallol in 200 ccm A. und versetzt in einer Kältemischung mit 5 ccm Eg. und 20 ccm Isoamylnitrit so fällt eine kleine Menge von lachsfarbigem Blättchen aus, die beim Behandeln mit Pyridin farblos werden. Nach der Analyse liegt eine Verb. $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_8$ vor. Prismatische Nadeln aus Eg. F. $206\text{--}208^\circ$ unter Schäumen; swl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; l. in Alkali mit orangebrauner Farbe. Die ursprünglich beigemengte, rote Verb. hat wahrscheinlich dieselbe Zus. Beide Verbb. färben gebeizte Stoffe. Die farblose Verb. liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. Pyrogallol, mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid Triacetylpyrogallol. Beim Behandeln mit sd. W. entsteht *Purpurogallin*. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und wenig H_2SO_4 gibt die



Verb. $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_8$ eine *Acetylverb.*, $\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$. Farblose Blättchen aus Essigsäureanhydrid. Schwärzt sich bei 273° . Zers. sich bei $283\text{--}285^\circ$; unl. in Alkali und den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Nach diesen Verss. halten es die Vf. für wahrscheinlich, daß die Verb. *Hydroxy-o-benzochinon* von nebenstehender Formel ist. (Proceedings Chem. Soc. 22. 113—14. 12/4.; J. Chem. Soc. London 89. 802—8. Mai. Leeds. Univ. Clothworkers Research Lab.) POSNER.

Giacomo Ponzio, *Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Benzaldoxim*. (Vergl. Vf., Estr. aus Atti della R. Accad. delle scienze die Torino 41; C. 1906. I. 1700 und S. 232.) Nach R. SCHOLL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 3496) geht Benzaldoxim bei Einw. von Stickstofftetroxyd in äth. Lsg. in *Diphenylglyoximhyperoxyd*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} : \text{NO} \cdot \text{ON} : \text{CC}_6\text{H}_5$, über. Dasselbe ist jedoch nach Vf. nur ein Nebenprod.,

das bei Anwendung von 2 Mol. N_2O_4 überhaupt nicht entsteht. Hauptprod. ist *Phenyldinitromethan*, $C_6H_5CHN_2O_4$, das im letzteren Falle zu 75% des angewandten Benzaldoxims, bei Anwendung von nur 1 Mol. N_2O_4 zu 50% entsteht. — Andere Aldoxime verhalten sich analog z. B. *Anisaldoxim*, so daß dies die einfachste Darstellungsmethode der sogenannten primären Dinitrokohlenwasserstoffe, $RCHN_2O_4$, ist. — 12,1 g Benzaldoxim (1 Mol.) werden in absol. äth. Lsg. mit 9,2 g (1 Mol.) N_2O_4 behandelt. Es scheiden sich weiße Kristalle von *Benzaldoximhyperoxyd*, $C_6H_5CH : NOON : CHC_6H_5$, F. 105° unter Zers., ab, während die äth. Lsg., mit NaOH-Lsg. geschüttelt, nach Dest. des Ä.-Rückstandes mit H_2O -Dampf *Benzaldioximhyperoxyd*, $C_{14}H_{10}O_4N_2$, — 2 g Ausbeute —, aus A. weiße Nadeln, F. 115° , bezw. nach dem Ansäuern der alkal. Fl. mit H_2SO_4 *Phenyldinitromethan*, $C_7H_5O_4N_2$, aus Lg. weiße Nadeln, F. 79° (Ausbeute 6 g), ergab. Bei Anwendung von 18,6 g N_2O_4 (2 Mol.) auf 12,1 g Benzaldoxim wurde ausschließlich die letztere Verb. (9 g Ausbeute) erhalten, so daß die neue Methode der vom Vf. früher (Gaz. chim. ital. 31. II. 133; C. 1901. II. 1007) angegebenen zur Darst. von Phenyldinitromethan vorzuziehen ist. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 494—96. 19/5. Turin. Univ.-Lab.)
ROTH-Cöthen.

Philip H. Cobb, *Weitere Untersuchungen über die beiden Chloride der o-Sulfobenzoessäure*. (Vergl. REMSEN u. Mitarbeiter, Amer. Chem. J. 30. 147; C. 1903. II. 1118.) Wirken Alkohole auf das niedrig schmelzende Chlorid der o-Sulfobenzoessäure in der Kälte ein, so entstehen symm. Esterchloride. Dieses Verhalten ist an sich ein starkes Argument für symm. Struktur des Chlorids und widerspricht dem sonstigen Verhalten desselben, aus dem auf die unsymm. Struktur $C_6H_4 < \begin{matrix} CCl_2 \\ SO_2 \end{matrix} > O$ geschlossen werden muß. Um die Annahme REMSENS zu prüfen, daß die Cl-Atome bei der Einw. von A. zunächst durch die Oxäthylgruppe ersetzt werde, u. die dabei entstehende HCl das zuerst gebildete Anhydrid in das Esterchlorid umwandle, hat Vf. die Einw. von trockenem HCl auf die Anhydride zweibasischer SS. untersucht. Es zeigte sich, daß bei diesen im Gegensatz zu den Anhydriden der einbasigen SS. keine Rk. erfolgt. Die B. des Esterchlorids kann deshalb auch im vorliegenden Falle nicht auf die Ggw. von HCl zurückgeführt werden.

BIRD (l. c.) hat bei der Einw. von Methylalkohol auf das niedrig schm. Chlorid in der Kälte *Benzoessäuremethylester-o-sulfochlorid*, $C_6H_4(CO_2CH_3)(SO_2Cl)$, vom F. $57-58^\circ$ erhalten. Bei Wiederholung dieser Verss. erhielt Vf. ein wahrscheinlich reineres Prod., das auf das Esterchlorid gut stimmende Analysenzahlen gab. F. 63 bis 64° (unkorr.), l. in A., Ä., unl. in W. Sowohl konz., wie verd. Alkalilsgg. wirken in der Kälte nicht ein, lösen aber beim Kochen unter Abspaltung von Cl. — Beim Kochen des niedrig schmelzenden Chlorids mit Methylalkohol wurde die Estersäure, aber entgegen den Angaben BIRDS keine Spur eines Cl-haltigen Öles erhalten. Auf das hoch schmelzende Chlorid wirken Alkohole im allgemeinen schwerer ein, als auf das niedrig schmelzende. Beim Kochen entstehen die Estersäuren. Bei mehrstündigem Kochen jedes der beiden Chloride mit 95%ig. A. erhielt BIRD eine S., deren Ba-Salz 28—29,5% Ba enthält. Die gleiche S. wurde von HUMPHREYS (Dissertation J.H.U. 1900) beim Kochen von Benzoessäurephenylester-o-sulfochlorid mit absol. A. erhalten. Verss. des Vfs. machen es wahrscheinlich, daß diese S. ein Gemisch von o-Sulfobenzoessäure und der Estersäure ist.

Bei Einw. von Natriumäthylat auf beide Chloride entsteht o-Sulfobenzoessäurediäthylester, $C_6H_4(CO_2C_2H_5)(SO_2C_2H_5)$, Öl, Kp_{21} . $212-213^\circ$ unter sehr geringer Zers. Bei der Dest. unter stärkerem Drucke tritt stärkere Zers. ein, wobei unter anderen Prodd. Sulfobenzoessäureanhydrid u. Benzoessäurediäthylester gebildet werden. Bei Anwendung alkoh. Natriumäthylatlgg. ist die Ausbeute an Diäthylester gering, bei der Einw. von trockenem Natriumäthylat auf die äth. Lsg. des Chlorids fast

theoretisch. Wird der Diäthylester mit konz. NH_3 gekocht, bis er in Lsg. geht, so scheidet sich beim Abkühlen der genügend eingedampften Lsg. auffallenderweise das saure NH_4 -Salz der *o*-Sulfobenzoesäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})(\text{SO}_3\text{NH}_4)$ aus.

Bei der Einw. von Benzol und Aluminiumchlorid auf die Chloride der *o*-Sulfobenzoesäure haben REMSEN u. SAUNDERS (Amer Chem. J. 17. 347; C. 95. II. 45) sowohl aus dem hoch schmelzenden Chlorid, als auch aus dem Gemische beider Chloride *o*-Benzoyldiphenylsulfon erhalten. Gelegentlich wurde aus dem Chloridgemisch eine kleine Menge einer anderen Verb. (F. 162—163°) erhalten, der die Formel des Laktone, $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_2\rangle\text{O}$, zuerteilt worden ist. Dieselbe Verb. haben LIST und STEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1648; C. 98. II. 331) aus dem Chloridgemisch gewonnen. Dem Vf. gelang es nicht, bei der Einw. von Bzl. und AlCl_3 auf reines niedrig schmelzendes Chlorid dieses Laktone zu erhalten, dagegen konnte es auf anderem Wege (siehe später) dargestellt werden. Es scheint demnach, daß seine B. nur unter besonderen Bedingungen erfolgen kann.

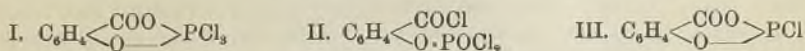
Vf. hat sodann die Einw. von Thionylchlorid auf saure und neutrale Salze der *o*-Sulfobenzoesäure untersucht, um event. Methoden zur Darst. der Chloride zu ermitteln, die befriedigendere Ausbeuten geben, als die bekannten. SOCl_2 wirkt leicht sowohl auf saure, wie auf neutrale Salze der *o*-Sulfobenzoesäure ein. In beiden Fällen wird aber nur die Carboxylgruppe chloriert, und es entsteht zunächst eine Verb., $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{COCl}\text{SO}_2\text{K}\rangle$, die unter Abspaltung von KCl in *o*-Sulfobenzoesäure-

anhydrid, $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{CO}\text{SO}_2\rangle\text{O}$, übergeht. Aus dem sauren K-Salz konnte durch Erhitzen mit überschüssigem Thionylchlorid das Anhydrid in einer Ausbeute von 80% erhalten werden. Aus den bei den Verss. mit Thionylchlorid erhaltenen Resultaten schließt Vf., daß die normale Rk. bei der Einw. chlorierender Agenzien auf saure u. neutrale Salze der *o*-Sulfobenzoesäure in der B. eines monochlorierten Derivates besteht, das Cl in Verb. mit der Carbonylgruppe enthält und unter Abspaltung von KCl in das Anhydrid übergeht. Das Anhydrid wird von schwach chlorierenden Agenzien (SOCl_2) gar nicht angegriffen, bei der Einw. von POCl_3 verläuft, wie besondere Verss. des Vfs. mit dem Anhydrid ergaben, die Rk. sehr langsam u. führt nur zur B. des niedrig schmelzenden Chlorids, d. h. es wird nur das Carbonyl-O-Atom chloriert. Nur stark chlorierende Agenzien (PCl_5) vermögen neben dem Carbonyl-O- auch das Anhydrid-O-Atom zu chlorieren, so daß neben dem niedrig schmelzenden unsymm. auch in geringerer Ausbeute das hoch schmelzende symmetrische Chlorid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COCl})(\text{SO}_2\text{Cl})$, entsteht.

Versuche mit Phenylmagnesiumbromid. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ wirkt auf das hoch schmelzende Chlorid nur beim Kochen der äth. Lsg. ein, während beim niedrig schmelzenden Chlorid die Rk. auch bei 0° sehr energisch verläuft. Die Reaktionsprod. sind sehr schwer zu reinigen u. konnten nur beim hoch schmelzenden Chlorid identifiziert werden. Aus dem beim hoch schmelzenden Chlorid nach der Zers. mit HCl -haltigem W. erhaltenen Öl wurde die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}](\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ isoliert. Kristalle (aus A.), F. 183—184°, wl. in A., Ä., wird von alkoh. KOH nicht angegriffen, konz. HNO_3 und H_2SO_4 bewirken Rotfärbung, was für den Carbinolcharakter spricht. Die angegebene Struktur der Verb. ergibt sich daraus, daß bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf *o*-Benzoyldiphenylsulfon ein mit dem vorstehenden identisches Prod. entsteht. — Aus den Prodd. der Einwirkung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ auf Sulfobenzoesäureanhydrid wurde in einer Ausbeute von ca. 10% das Laktone, $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_2\rangle\text{O}$, F. 163°, isoliert, das vom Vf. durch Einw. von C_6H_6 und AlCl_3 auf das niedrig schmelzende Chlorid nicht erhalten werden

konnte. Gibt mit alkoh. KOH ein in W. l. K-Salz, das beim Ansäuern wieder in die ursprüngliche Substanz übergeht. Das Lakton wird weder von kochendem W., noch von kochender wässriger KOH gelöst. (Amer. Chem. J. 35. 486—507. Juni. JOHNS HOPKINS-Univ.) ALEXANDER.

Richard Anschütz, *Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid auf substituierte o-Phenolcarbonsäuren*. Einleitung. Aus PCl_5 u. Salicylsäure haben ANSCHÜTZ und DUNNING-MOORE (LIEBIGS Ann. 228. 308) das o-Chlorcarbonylphenyl-o-phosphorsäuredichlorid (II.) dargestellt; bei dieser Rk. entsteht wahrscheinlich zunächst das Säurechlorid, das sich dann sofort mit dem als Nebenprod. auftretenden POCl_3 umsetzt. Das Dichlorid gab mit wasserfreier Oxalsäure den o-Chlorcarbonylphenyl-m-phosphorsäureester, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}\cdot\text{PO}_2)\cdot\text{COCl}$, u. mit Wasser die o-Carboxylphenyl-o-phosphorsäure, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{O}\cdot\text{PO}(\text{OH})_2]\cdot\text{COOH}$. — Durch Einw. von PCl_5 auf Salicylsäure haben ANSCHÜTZ und EMERY (LIEBIGS Ann. 239. 304) das Salicylphosphorigsäurechlorid (III.) erhalten. Aus diesem Chlorid entsteht

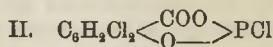
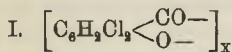


durch PCl_5 oder in geschm. Zustande durch Cl eine Verb. I. Ein Vergleich der Verb. I. und II. machte ihre Identität sehr wahrscheinlich; der Beweis für diese, sowie die endgültige Konstitutionsbest. der Verbb. standen noch aus. — Neuerdings hat der Vf. durch Einw. wasserfreier Oxalsäure einerseits auf das in der oben angegebenen Weise dargestellte Dichlorid und andererseits auf das Prod., das aus PCl_5 und dem obigen Phosphorigsäurechlorid gewonnen wird, denselben o-Carbonylphenyl-m-phosphorsäureester erhalten; Kristalle aus Bzl. + PAe., F. 95°; Kp. 170 bis 171°. Demnach sind die Verbb. I. und II. identisch. — Für die offene Formel (II.) des Dichlorids spricht der Verlauf der Einw. von PCl_5 auf m- u. p-Oxybenzoesäure, wobei die entsprechenden Umwandlungsprodd. wie aus Salicylsäure entstehen, und die Annahme eines P-haltigen Ringes unwahrscheinlich ist. Ferner kommt für die Annahme der offenen Formel die B. von freien Säurechloriden aus in o-Stellung zum Phenolhydroxyl substituierten o-Phenolcarbonsäuren in Betracht. Diese Rk. läßt insofern einen Schlufs auf PCl_5 -Rk. der in o-Stellung zum Phenolhydroxyl nicht substituierten SS. zu, als auch bei diesen zunächst COOH in COCl übergeführt und durch das entstandene POCl_3 der H des OH durch POCl_2 ersetzt wird.

Bei der Einw. von wasserfreier Oxalsäure auf das Bromadditionsprod. des Salicylphosphorigsäurechlorids, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COBr})\cdot\text{O}\cdot\text{POCl}_2\text{Br}$, zwischen 85 und 100° entsteht ein Reaktionsprod., das nach dem Kristallisieren aus Bzl. + PAe. bei 96 bis 98° schm. und den konstanten Kp_{11} . 178—182° zeigt, nach der Analyse aber ein Gemenge der Verbb. $\text{C}_7\text{H}_4\text{PO}_4\text{Cl}$ und $\text{C}_7\text{H}_4\text{PO}_2\text{Br}$ zu sein scheint. — Durch Einw. von POCl_3 auf Salicylsäure haben ANSCHÜTZ u. LORENTZ die Salicylide, aus den Kresotinsäuren die Methylsalicylide (Kresotide) dargestellt (vergl. ANSCHÜTZ und SCHROETER). — Nach den neueren Verss. des Vfs. (siehe die beiden nachfolgenden Referate) verlief die Einw. von PCl_5 und PCl_3 auf die 3-Kresotinsäure normal, bis auf die von PCl_5 auf 3-Methylsalicylsäure (o-Kresotinsäure). Hierbei entstand nur o-Kresotid; die Rk. wurde offenbar durch das zum Phenolhydroxyl in o-Stellung befindliche Methyl beeinflusst. Diese Beobachtung veranlafte den Vf., weitere in o-Stellung zum Phenolhydroxyl substituierte Salicylsäuren zu untersuchen. Als primäre Reaktionsprodd. wurden aus diesen SS. u. PCl_5 die entsprechenden Säurechloride erhalten. (LIEBIGS Ann. 346. 286—300. 12/5. [25/1.] Bonn. Chem. Inst. der Univ.) SCHMIDT.

Richard Anschütz, *Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphor-*

trichlorid auf substituierte Salicylsäuren. I. 3,5-Dichlorsalicylsäure und die Chloride des Phosphors. (Mit Heinrich Mehring.) Die nach dem Verf. von ZINCKE (LIEBIGS Ann. 261. 252) dargestellte 3,5-Dichlorsalicylsäure, $C_6H_2Cl_2(OH) \cdot COOH$, wurde aus Ä. in rhombischen Kristallen erhalten. Das durch Erwärmen der Säure mit PCl_5 auf 60° gewonnene Chlorid, $C_6H_3OCl_2 \cdot COCl$, kristallisierte in Nadeln; F. 79° ; geht an feuchter Luft allmählich, beim Erwärmen mit W. rasch in die S. über. — Aus dem Chlorid und Methylalkohol entstand der *Methylester*, $C_6H_4OCl_2 \cdot CO_2CH_3$ (SMITH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 1226; ZINCKE, l. c.); Nadeln aus A. oder Ä.; F. 147° . — *Äthylester*, $C_6H_5OCl_2 \cdot CO_2C_2H_5$. Rhombische, tafelförmige Kristalle, F. 57° ; $Kp_{11.5}$. 159° . — *Phenylester*, $C_6H_5OCl_2 \cdot CO_2C_6H_5$, aus dem Chlorid und Phenolnatrium in A. erhalten; rhombische, tafelförmige Kristalle aus Ä., F. $118,5^\circ$; spaltete bei 139° und 14 mm Druck Phenol unter Salicylidbildung ab. — *Anilid*, $C_6H_5OCl_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus dem Chlorid und Anilin in Ä. gewonnen; Kristallbüschel aus A., F. $134,5^\circ$; die Kristalle färben sich infolge Verwitterung an der Luft weifs. — *Piperidid*, $C_6H_5OCl_2 \cdot CO \cdot C_6H_{10}N$. Asymmetrische Kristalle aus Ä., F. 108° . — Das *Anhydrid*, $(C_6H_5OCl_2 \cdot CO)_2O$, entstand beim Kochen des Ag-Salzes der S. mit der äth. Lsg. des Chlorids und wurde aus Chlf. umkristallisiert; F. $186-187^\circ$; swl. in W.; sehr beständig gegen W. — $C_7H_3Cl_2O_3 \cdot Ag$. — $C_7H_3Cl_2O_3 \cdot NH_4$. In h. W. ll. Nadeln. — Bei 12-stünd. Erhitzen des Chlorids mit PCl_5 im Rohr auf $50-60^\circ$ wurde das *Trichlormethyl-3,5-dichlorphenyl-o-phosphorsäuredichlorid*, $C_6H_4Cl_2(O \cdot POCl_2) \cdot CCl_2$, erhalten; wasserklare Kristalle aus Aceton, F. $102-104^\circ$; die Kristalle wurden an der Luft schnell matt; bildete beim Kochen mit W. die S. zurück. Beim Erhitzen des Trichlorids mit PCl_5 im Rohr auf 200° entstand ein Gemisch, dessen Hauptbestandteil wahrscheinlich 2,3,5-Trichlorbenzotrithlorid war. — Durch Erhitzen des Phenylesters oder des Chlorids unter vermindertem Druck wurde das *3,5-Dichlorpolysalicylid* (I.) gewonnen; weisse Kristallkrusten aus Chlf., färbte sich bei 250° schwarzbraun, schm. nicht bis 300° ; l. nur in Chlf. und Xylol; wurde durch sd. W. nicht verändert. — Beim Kochen der S. mit PCl_5 in Xylollsg. wurde das *3,5-Dichlorsalicylophosphorigsäuremonochlorid* (II.)



erhalten; F. ca. 55° ; Kp_{11} . 159° ; riecht nach HCl, wird durch W. in die S. zurückverwandelt, addiert Cl.

II. Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid auf 3-Chlorsalicylsäure. (Mit Richard Anspach.) Das *o-Chlorsalicylsäurechlorid*, $C_6H_4ClO \cdot COCl$, entstand beim Erwärmen der in niedrigsd. PAe. suspendierten S. mit PCl_5 ; lange Nadeln aus PAe., F. $62-63^\circ$; sl. in Ä., Egl., Bzl., Chlf. und CCl_4 , wl. in k. PAe. Es diente als Ausgangsmaterial für die weiteren Derivate. — *Methylester*, $C_7H_4O_3Cl \cdot CH_3$. Nadeln aus Methylalkohol, F. 38° . Die Angabe VARNHOLTS (J. f. pr. Chem. [2] 36. 24): F. 83° , beruht vermutlich auf einem Druckfehler. — *Äthylester*, $C_7H_4O_3Cl \cdot C_2H_5$. Flache Nadeln aus A., F. 21° ; Kp . $269-270^\circ$; Kp_{12} . 147° . — *Anilid*, $C_7H_4O_3Cl \cdot NH \cdot C_6H_5$. Silberglänzende Nadeln aus A.; F. $158,5-159^\circ$. — Durch Dest. des Chlorids unter stark vermindertem Druck oberhalb 100° wurde unter HCl-Entw. eine glasartige M. erhalten, die sich in Chlf. teilweise löste. Der l. Anteil bestand aus dem *3-Chlorsalicylid*, $(C_7H_3ClO_2)_4$ (?) (LIEBIGS Ann. 273. 73); weisses, voluminöses Pulver, aus Chlf. durch absol. A. gefällt, F. 206° . Den unl. Teil bildete das *3-Chlorpolysalicylid*, $(C_7H_3ClO_2)_4$, das auch allmählich aus dem Salicylid zu entstehen scheint; harte Krusten aus Xylol, F. 330° , l. in viel sd. Xylol. — Das durch Kochen der S. mit PCl_5 erhaltene *3-Chlorsalicylophosphorigsäurechlorid*, $C_7H_3O_3Cl_2P$, schm. bei ca. 65° u. sd. bei 150° unter 12,5 mm Druck. — Aus dem Phosphorigsäurechlorid und PCl_5 wurde das *3-Chlor-o-chlorcar-*

bonylphenyl-o-phosphorigsäuredichlorid, $C_6H_5Cl(O \cdot POCl_2) \cdot COCl$, gewonnen; Kp_{13} . 195 bis 196°; ist sehr empfindlich gegen W.

III. Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid auf 5-Chlorsalicylsäure. (Mit **Richard Anspach**.) Die *5-Chlorsalicylsäure* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 724) wurde nach dem Verf. von HÜBNER u. BRENNEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 6. 174) in 65% Ausbeute erhalten. — *5-Chlorsalicylophosphorigsäurechlorid*, $C_7H_5O_3Cl_2P$; F. ca. 55–57°; Kp_{14} . 155–156°; sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. — Aus der S. und PCl_5 in Lg. oder aus dem geschmolzenen Phosphorigsäurechlorid und PCl_5 entstand das *5-Chlorchlorcarbonylphenyl-o-phosphorsäuredichlorid*, $C_7H_5O_3Cl_2P$; stark lichtbrechendes Öl, Kp_{13} . 183–184°; sehr empfindlich gegen W. — Die *5-Chlorcarboxylphenyl-o-phosphorsäure*, $C_6H_5Cl[O \cdot PO(OH)_2] \cdot COOH$, welche durch Einw. von W. auf das in A. gel. Chlorid dargestellt wurde, bildete ein bei 161–162° schm., weißes Pulver und gab beim Kochen mit W. 5-Chlorsalicylsäure. — Aus dem obigen Phosphorsäuredichlorid u. PCl_5 wurde bei 185–190° im Rohr das *5-Chlortrichlormethylphenylorthophosphorsäuredichlorid*, $C_6H_5Cl(O \cdot POCl_2) \cdot CCl_2$, erhalten, F. 59–60°, Kp_{15} . 197°. — Bei 60-stdg. Erhitzen des Trichlorids mit PCl_5 im Rohr auf 210–220° entstand das *2,5-Dichlorbenzotrichlorid*, $C_6H_3Cl_2 \cdot CCl_2$; Kp_{18} . 150–160°; gab bei tagelangem Kochen mit W. die bei 149–150° schm. 2,5-Dichlorbenzoesäure.

IV. Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid auf 3,5-Dibromsalicylsäure. (Mit **Alfred Robitsek**.) Bei der Darst. der *3,5-Dibromsalicylsäure* (F. 223°) nach dem Verf. von LELLMANN und GROTHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 10. 1707) aus Salicylsäure u. Br in Eg. bildeten sich reichliche Mengen von Tribromphenol. — *Chlorid*, $C_6H_3OBr_2 \cdot COCl$. Gelbliche Kristallaggregate aus PAe.; F. 86,5°; ging beim Erwärmen mit W. in die S. über. — Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Dibromsäure und PCl_5 im Rohr auf 100° entstand gleichfalls das Chlorid, ein Umsetzungsprod. mit $POCl_3$ wurde hierbei nicht erhalten. — *Methylester*, $C_7H_3O_3Br_2 \cdot CH_3$ (PERATONER, Gaz. chim. ital. 16. 416); F. 149°; Kp_{12} . 181°. — *Äthylester*, $C_7H_5O_3Br_2 \cdot C_2H_5$ (FREER, J. f. pr. Chem. [2] 47. 241), aus dem Chlorid und A. gewonnen; rhombische Tafeln aus Ä., F. 101°, Kp_{16} . 184°. — *Anilid*, $C_7H_3O_3Br_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$; Nadeln aus A., F. 139 bis 140°. — Bei 1-tägigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Dibromsäure mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 im Rohr auf 100° entstand das *Trichlormethyl-3,5-dibromphenyl-o-phosphorsäuredichlorid*, $C_6H_3Br_2(O \cdot POCl_2) \cdot CCl_2$; Tafeln aus hochsd. PAe., F. 129–130°, werden an der Luft schnell matt. — Als Zwischenprod. ist bei dieser Rk. das 2-Oxy-3,5-dibrombenzotrichlorid anzunehmen. — Die *3,5-Dibromsalicylide*, $[C_6H_3Br_2(O-)]_x$, wurden durch Erhitzen des Dibromsalicylsäurechlorids über seinen F. bei 12 mm Druck erhalten. Das glasige, hellbraune, in Chlf. u. sd. Xylol l. Reaktionsprod. gab bei der Fällung seiner Chlf.-Lsg. mit A. ein Pulver von obiger Zus., das bei 220° glasig wurde und bei 230° schm., aber vermutlich nicht einheitlich war. Es wurde beim Liegen zum Teil unl. in A.; der unl. Anteil schm. oberhalb 230°. — Bei langsamem Erhitzen schm. das in Chlf. l. Prod. zunächst bei 230° und erstarrte dann zwischen 245–260° zu einer harten M., die nach dem Zerkleinern u. Waschen mit Chlf. ein weißes, nur in sd. Xylol swl. Pulver von obiger Zus. bildete und oberhalb 285° unter Zers. schm. — *3,5-Dibromsalicylophosphorigsäurechlorid*, $C_7H_3Br_2ClPO_3$, F. 75–76°; Kp_{12} . 210°; sehr empfindlich gegen W.; raucht an der Luft; zers. sich unter B. von Dibromsalicylsäure und addiert Cl.

V. Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid auf 3,5-Dijodsalicylsäure. (Mit **Alfred Robitsek** und **Fritz Schmitz**.) Die aus dem Methylester (Sanoform) dargestellte Dijodsalicylsäure schm. nach dem Umkristallisieren aus sehr verd. A. bei 220–230° unter Jodabscheidung. — Das aus der S. und PCl_5 in Bzl. bei 60° gewonnene *Chlorid* $C_7H_3J_2ClO_2$ kristal-

lierte aus Lg. in gelben Kristallwarzen; F. 97—98°; war gegen W. ziemlich beständig; regenerierte beim Erwärmen mit W. die S. — Da auch beim Erhitzen äquimolekularer Mengen S. und PCl_5 auf 100° das Chlorid erhalten wurde, fand eine Einw. des POCl_3 auf das Chlorid nicht statt. — *Methylester*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{J}_2$, F. 110°; sd. bei 221° und 17 mm Druck unter teilweiser Zers. — *Äthylester*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{J}_2$. Glänzende, rhombische Blättchen aus A., F. 133°; zers. sich oberhalb 200° auch bei stark vermindertem Druck. — *Anilid*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{NJ}$, F. 173,5°. — Die *3,5-Dijodsalicylide*, $[\text{C}_6\text{H}_2\text{J}_2(\text{O})-\text{CO}-]_x$, wurden durch Erhitzen des Chlorids über den F. bei 15 mm Druck erhalten und durch Chlf. getrennt. Aus der Chlf.-Lsg. wurden durch A. Flocken gefällt, die bei 100° Chlf. abgaben und in das α -*Dijodsalicylid* übergingen; wird bei 120° glasig, schm. gegen 145°; ll. in Chlf. u. Xylol; scheidet am Licht Jod ab. — Der in Chlf. unl. Anteil, das β -*3,5-Dijodsalicylid*, das sich reichlicher bei schnellem Erhitzen des Chlorids auf 150° bildete, wurde aus Xylol in weißen Kristallkrusten erhalten, F. 101°; swl. in Chlf. — 20 g S. und 21,2 g PCl_5 gaben bei 100° im Rohr das *Trichlormethyl-3,5-dijodphenyl-o-phosphorsäurechlorid*, $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_3\text{Cl}_3\text{J}_2\text{P}$; sternförmige Kristalle aus hochsd. PAe., F. 126°; regenerierte beim Kochen mit W. die S. — Beim Erwärmen der S. mit PCl_5 entstand das *3,5-Dijodsalicylophosphorsäurechlorid*, $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_3\text{ClJ}_2\text{P}$; grüngelbe, kristallinische M., F. 126°; auch unter vermindertem Druck nicht unzers. destillierbar; bildet mit W. leicht die S. zurück und addiert Cl.

VI. Nitro- und Nitrohalogensalicylsäurechloride. (Mit **Everhard Weber**, **Julius Sieben** u. **Richard Anspach**.) Die nach HÜBNER (LIEBIGS ANN. 195. 46) dargestellte *3,5-Dinitrosalicylsäure*, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH})\cdot\text{COOH}$, gab beim Erwärmen mit PCl_5 und PAe. vom Kp. 40° das *Chlorid* $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$; Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 69—70°. Das Chlorid gab mit Methylalkohol oder A. die entsprechenden, bereits von CAHOUBS (LIEBIGS ANN. 69. 230. 235) dargestellten Ester, die sich auch beim Behandeln der aus Na-Malonsäuremethyl-, bezw. -äthylester und 3,5-Dinitrosalicylsäurechlorid gewonnenen Reaktionsprodd. mit Methylalkohol, bezw. A. bildeten. — Beim Erhitzen des Chlorids über seinen F. entstand ein grangelbes Pulver von der annähernden Zus. eines *3,5-Dinitrosalicylids*. — *3-Nitrosalicylsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{OH})\cdot\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ (HÜBNER, l. c.), F. 125°; wasserfrei F. 144°. — *Chlorid*, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{NCl}$, in PAe.-Lsg. dargestellt; büschelförmig angeordnete Platten aus Bzl. + PAe.; F. 59—61°; gab beim Erwärmen mit W. die bei 125° schm. S. — Die bei 163° schm. *3-Nitro-5-chlorsalicylsäure*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)\cdot\text{COOH}$, wurde aus einer Lsg. von 5-Chlorsalicylsäure in 6 Tln. Eg. und 5 Tln. rauchender HNO_3 in dem gleichen Volumen Eg. dargestellt. Das *Chlorid* wurde als gelbes, nicht vollkommen reines Öl erhalten und gab in rohem Zustande mit A. den von SMITH u. PEIRCE beschriebenen *Äthylester*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_5\text{ClN}$, F. 90—91°. — *3-Nitro-5-bromsalicylsäurechlorid*, $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4\text{NClBr}$. Gelbe Kristalle aus PAe. + etwas Bzl., F. 56,5°. — *5-Nitro-3-bromsalicylsäurechlorid*, $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4\text{NClBr}$. Kristalle, F. 95—96°. (LIEBIGS ANN. 346. 300—40. 12/5. [25/1.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Richard Anschütz, *Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid auf Methylsalicylsäuren, 2-Oxyvitinsäure und α -Oxy- β -naphthoesäure*. I. *o*-Kresotinsäure oder 3-Methylsalicylsäure und die Chloride des Phosphors. (Mit Ernst Schroeder, Everhard Weber u. R. Anspach.) *o*-Kresotinsäurechlorid, *3-Methylsalicylsäurechlorid*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\cdot\text{COCl}$, in niedrigsd. PAe. dargestellt; F. 27—28°; sehr zersetzlich. — Beim Erhitzen des Chlorids mit dem 3-methylsalicylsauren Ag und Ä. auf 100° entstand *o*-Kresotid (vgl. Einleitung). — *o*-Kresotinsaures Ag, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{Ag}$. Weißes, körniges Pulver, schwärzt sich am Licht. — *Methylester*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ (PINNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 2939; HÜBNER, Monatshefte f. Chemie 15. 757), aus dem Chlorid u. Methylalkohol dargestellt; angenehm

riechende Fl., $K_{P_{760}}$. 232°; $K_{P_{15}}$. 111°. — *Äthylester* (PINNER, HÜBNER), $K_{P_{760}}$. 242°. — *Amid*, $C_9H_9O_2N$. aus dem Chlorid und NH_3 in Ä. erhalten; schwach gelbe Nadelbüschel aus Äther, mattglänzende Nadeln aus verd. A.; F. 112°. — *Anilid*, $C_{14}H_{13}O_4N$. Nadelbüschel aus Ä., F. 123°. — *Piperidid*, $C_{15}H_{17}O_2N$. Monosymm. Kristalle aus verd. A., F. 53°. — Das aus dem Chlorid u. PCl_5 in sd. Xylol dargestellte *3-Methylsalicylophosphorigsäurechlorid*, $C_9H_9O_3ClP$, schm. bei 36–37° u. sd. bei 143,6–144° unter 14 mm Druck. — Bei gelindem Erwärmen des Phosphorigsäurechlorids mit PCl_5 oder aus dem geschm. Chlorid u. trockenem Cl entsteht das *3-Methyl-1-chlorcarbonylphenyl-2-o-phosphorsäuredichlorid*, $C_9H_9(O \cdot POCl_2) \cdot COCl$; Fl., $K_{P_{15}}$. 185,6–186,2, zers. sich an feuchter Luft. Beim Erhitzen des Trichlorids mit PCl_5 auf 165–170° spaltet sich HCl ab; wahrscheinlich tritt hierbei Cl substituierend in die Seitenkette ein. — Das aus dem Phosphorigsäurechlorid und Br erhaltene *3-Methylsalicylophosphorigsäurechloridbromid* war ein sehr zers. Öl vom $K_{P_{15}}$. 200 bis 202°, gab mit NaOH die 3-Methylsalicylsäure und stellte wahrscheinlich ein Gemisch der Verb. $C_7H_9(OPOClBr) \cdot COBr$ und $C_7H_9(O \cdot POBr_2) \cdot COCl$ vor. — Aus 3-Methylsalicylsäure (1 Mol.-Gew.) und PCl_5 (2 Mol.-Gew.) in CCl_4 wurde bei gelindem Erwärmen das *3-Methyl-1-trichlormethylphenyl-2-o-phosphorsäuredichlorid*, $C_9H_9Cl_3PO_2$, dargestellt; prismatische Tafeln aus Ä.; F. 80°, $K_{P_{15}}$. 199,4–199,8°; sehr zers. — Aus dem Trichlorid in äth. Lsg. und W. bildet sich die *3-Methyl-1-carboxylphenyl-2-o-phosphorsäure*, $C_9H_9O_6P$; kristallinisch; F. 143–149°.

II. m-Kresotinsäure oder 4-Methylsalicylsäure und die Chloride des Phosphors. (Mit Ernst Schroeder.) *4-Methyl-1-chlorcarbonylphenyl-2-o-phosphorsäuredichlorid*, $C_9H_9O_3Cl_2P$. Stark lichtbrechende, schwer bewegliche Fl.; $K_{P_{15}}$. 184,6–185,4°, zers. sich an feuchter Luft. — Bei der Dest. des Dichlorids mit wasserfreier Oxalsäure unter vermindertem Druck wurde der *4-Methyl-1-chlorcarbonylphenyl-2-m-phosphorsäureester*, $C_9H_9(O \cdot PO_2) \cdot COCl$; tafelförmige Kristalle aus Ä., F. ca. 77°; $K_{P_{14}}$. 195,4–196,2° gebildet. — *4-Methyl-1-carboxylphenyl-2-o-phosphorsäure*, $C_9H_9O_6P$; F. 150°. — Das aus 4-Methylsalicylsäure und $POCl_2$ in sd. Xylol dargestellte *4-Methylsalicylophosphorigsäurechlorid*, $C_9H_9O_3ClP$, bildete eine weiße Kristallmasse; F. 45°; $K_{P_{15}}$. 150–151°. — Beim Erwärmen dieses Chlorids mit PCl_5 oder bei der Einw. von Cl auf das geschmolzene Chlorid entstand das oben beschriebene *Dichlorid*, $C_9H_9O_3Cl_2P$. — *4-Methylsalicylophosphorigsäurechloriddibromid*, $C_9H_9O_3ClBr_2O_3$. Schwer bewegliche Fl., $K_{P_{15}}$. 202–203°; färbt sich bald gelblich und ist gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich.

III. p-Kresotinsäure oder 5-Methylsalicylsäure und die Chloride des Phosphors. (Mit Ernst Schroeder.) Das nach den 3 für die entsprechende Verb. der 4-Methylsalicylsäure angegebenen Verf. bereitete *5-Methyl-1-chlorcarbonylphenyl-2-o-phosphorsäuredichlorid*, $C_9H_9O_3Cl_2P$, war eine stark lichtbrechende Fl. vom $K_{P_{15}}$. 185° und regenerierte beim Kochen mit W. in die S. — *5-Methyl-1-chlorcarbonylphenyl-2-m-phosphorsäureester*, $C_9H_9O_4P$, aus dem Dichlorid und Oxalsäure erhalten; Tafeln aus Ä., F. 88°; $K_{P_{14}}$. 185–186°. — *5-Methyl-1-carboxylphenyl-2-o-phosphorsäure*, $C_9H_9O_6P$, weiße Kristallmasse, F. 139,5–140,4°. — *5-Methylsalicylophosphorigsäurechlorid*, $C_9H_9O_3ClP$. F. ca. 61°, $K_{P_{15}}$. 145,6–146,4°; sehr zers. — *5-Methylsalicylophosphorigsäurechloriddibromid*, $C_9H_9O_3ClBr_2P$. Schweres, in einer Kältemischung erstarrendes Öl; $K_{P_{15}}$. 205–207°; sehr zers.; regenerierte beim Kochen W. in die S.

IV. Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid auf 2-Oxyvitinsäure. (Mit Alfred Robitsek.) *2-Oxyvitinsäuredichlorid*, $C_6H_9 \cdot (CH_2)_2(OH)(COCl)_2$.^{1,5} Nadeln aus hochsd. P.Ae., Nadelbüschel aus Bzl., F. 67–68°; zers. sich beim Erwärmen auch unter stark vermindertem Druck; ist an der Luft ziemlich beständig; bildet beim Erwärmen mit W. die S. zurück. — *Methylester*, $C_{11}H_{12}O_6$ (JACOBSEN, LIEBIGS Ann. 206. 192). Nadeln aus Methylalkohol, F. 132°.

— *Äthylester*, $C_{13}H_{16}O_6$. Nadeln aus Lg.; F. 62°. — *Anilid*, $C_{21}H_{18}N_2O_3$. An der Luft rasch verwitternde Prismen aus Aceton, F. 238°. — Beim Kochen der Oxyvitinsäure mit $POCl_3$ wurde ein farbloses, dickflüssiges, sehr hygroskopisches Öl erhalten, das sich unter vermindertem Druck nicht unzes. destillieren liefs. Aus seiner Lsg. in Chlf. wurde es durch PAe. als Harz gefällt und regenerierte mit W. die S.

V. Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α -Oxy- β -naphtoesäure. (Mit Everhard Weber u. Karl Runkel.) (Vgl. WOLFFENSTEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 1966; 21. 1186.) Die α -Oxy- β -naphtoesäure, $C_{10}H_8(OH)COOH$, welche durch Reinigen des Handelsprod. über das NH_4 -Salz gewonnen wurde, schm. bei 191–192° (F. 187° nach SCHMITT, BURKARD, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 2699). — Das aus molekularen Mengen S. u. PCl_5 in PAe. + Chlf. dargestellte Chlorid, $C_{10}H_7O_2Cl$, kristallisierte aus PAe. in gelben, bei 85–86° schm. Nadeln. — *Amid*, $C_{11}H_9O_2N$. Gelbe, körnige, bei 202° schm. Kristalle aus Amylalkohol. — *Anilid*, $C_{17}H_{15}O_2N$. Seidenglänzende Kristalle aus A.; F. 154°. — Über die Einw. von PCl_5 auf β -Oxy- α -naphtoesäure vgl. RABE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 392). — In den Schlufsbetrachtungen stellt der Vf. die bei der Einw. der Chloride des P auf Phenolcarbonsäuren gewonnenen Resultate systematisch zusammen. — Die B. freier Phenolcarbonsäurechloride aus in o-Stellung zum Phenolhydroxyl substituierten o-Phenolcarbonsäuren ist durch die Annahme einer schützenden Wirkung zu erklären, die der o-Substituent dem Phenolhydroxyl vor dem Angriff des $POCl_3$ gewährt. Die Beständigkeit der Säurechloride gegen $POCl_3$ führt der Vf. nicht auf eine sterische Hinderung, sondern auf den Einfluss zurück, den das H-Atom des Phenolhydroxyls auf das Cl-Atom der $COCl$ -Gruppe ausübt; zwischen diesen beiden Atomen ist vielleicht eine Bindung zweiter Ordnung anzunehmen (vergl. ANSCHÜTZ, Z. f. Elektroch. 10. 580). (LIEBIGS ANN. 346. 341–81. 12/5. [25/1.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Richard Anschütz, *Über die Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf freie Phenolcarbonsäurechloride*. Phenolcarbonsäurechloride, bei denen die zweite o-Stellung neben dem Phenolhydroxyl substituiert ist, reagieren nicht mit $POCl_3$, spalten aber leicht HCl unter Salicylidbildung ab. Der Vf. hat geprüft, ob die letztere Rk. unter dem Einfluss von $AlCl_3$ so leicht eintrat, dass die Ketonbildung aus den Chloriden und Bzl. in Ggw. von $AlCl_3$ ausbleibt. Er erhielt bei seinen Vers. mit 3,5-dihalogen-substituierten Salicylsäuren die entsprechenden o-Oxybenzophenone; die $AlCl_3$ -Rk. wird also durch das Phenolhydroxyl nicht gestört.

(Mit Jeff Henry Shores.) Bei 3–4-stdg. Erwärmen von 3,5-Dichlor-salicylsäurechlorid und Bzl. in Ggw. von $AlCl_3$ wurde das 3,5-Dichlor-2-oxybenzophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot OH$, erhalten; gelbe Nadeln aus h. A., F. 116°; ll. in Bzl. u. h. A.; swl. in h. W. mit schwach gelber Farbe. Aus der roten Lsg. in NaOH wird das Oxyketon durch CO_2 gefällt. — Aus dem Oxyketon in sd. A. und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin wurde das 3,5-Dichlor-2-oxybenzophenonphenylhydrazon, $C_{13}H_9OCl_2(:N \cdot NH \cdot C_6H_5)$, dargestellt; gelbe, sternförmig verwaschene Nadelchen aus A.; F. 186°; unl. in W. — Beim Eindampfen der Mutterlaugen des Phenylhydrazons unter vermindertem Druck schied sich das 3,5-Dichlor-2-oxybenzophenonphenylhydrazonphenylhydrazonium, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot ONH_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus; lange, wollige Nadeln aus Bzl., schm. zwischen 80 u. 100°; ll. in Bzl., Ä., Aceton u. Chlf., weniger in k. A., wl. in PAe. — *Oxim*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4OCl$, aus dem Oxyketon und Hydroxylaminchlorhydrat in h. A.; hellgelbe Nadelchen aus h. W., F. 196°; ll. in h. W. — Durch 3%ig Na-Amalgam wurde das Oxyketon in alkoh. Lsg. zum 3,5-Dichlor-2-oxybenzohydrol, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4OCl_2$, reduziert; Nadeln aus PAe., F. 94°.

(Mit Emanuel Löwenberg.) Aus 3,5-Dibromsalicylsäurechlorid, Bzl. u. AlCl_3 bei 80° entstand das 3,5-Dibrom-2-oxybenzophenon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br} \cdot \text{OH}$; gelbe Nadeln aus A., F. 129—130°; ll. in Lg., Ä., A. u. Eg., unl. in W. Aus der gelbgrünen Lsg. in NaOH wird das Oxyketon durch CO_2 gefällt. — Aus dem Oxyketon und Phenylhydrazin in sd. A. wurde zunächst das stabile Hydrazon u. durch Einengen der Mutterlaugen das labile Hydrazon erhalten. — *Stabiles Hydrazon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{Br}_2$. Gelbe, rhombenförmige Kristalle aus verd. A., F. 176—177°. — *Labiles Hydrazon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{Br}_2$. Weiße Kristalle, schm. bei 143° , erstarrt dann wieder, um bei 176° (F. der stabilen Verb.) von neuem zu schm.; sl. in A., Aceton, Chlf. und Eg. — Mit Hydroxylaminchlorhydrat u. Na_2CO_3 in konz., wss. Lsg. gab das Keton in absol. A. das labile Oxim, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NBr}_2$; Nadeln aus Bzl. oder Chlf., F. 175° , ll. in A., Aceton u. Eg., etwas schwerer l. in Bzl. und Chlf., swl. in PAe. und W.; wird aus seiner Lsg. in NaOH durch CO_2 gefällt. — Beim Erhitzen über seinen F. ging die labile Modifikation in das stabile Oxim, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NBr}_2$, über; F. 199—201°.

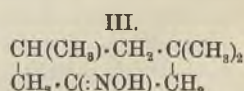
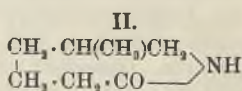
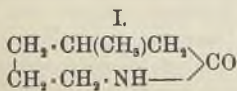
(Mit Fritz Schmitz.) Aus 3,5-Dijodsalicylsäurechlorid, Bzl., CS_2 und AlCl_3 wurde bei 50° das 3,5-Dijod-2-oxgbenzophenon, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{J}_2$, dargestellt; goldglänzende Nadeln aus A.; F. 116° . — Oxim, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{NJ}_2$, aus dem Keton und Hydroxylaminchlorhydrat in sd., 90%ig. A., schwach gelbe Nadeln aus Eg.; F. 127° , ll. in A., wl. in W. (LIEBIGS Ann. 346. 381—91. 12/5. [25/1.] Bonn. Chem. Inst.)
SCHMIDT.

Gilbert Thomas Morgan und Frances Mary Gore Micklethwait, *Die Residualaffinität des Cumarins bei der Bildung der Oxoniumsalze*. Cumarin löst sich viel leichter in konz. HCl als in W., und die stark saure Lsg. liefert ein kristallinisches Chloroplatinat, $4\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2, \text{H}_2\text{PtCl}_6, 4\text{H}_2\text{O}$, das mit W. dissociiert. 6-Aminocumarin, Äthyl-6-aminocumarin, Dimethyl-6-aminocumarin und die entsprechenden quaternären Basen liefern, wie andere aromatische Amine Chloroplatinate, Bromoplatinate und Chloroaurate vom normalen Typus, während die Acylderivate des 6-Aminocumarins, in denen die salzbildende Kraft des Stickstoffatoms aufgehoben ist, ebenso wie das Cumarin selbst Chloroplatinate liefern, die mehr an organischem Bestandteil enthalten. — Acetyl-6-aminocumarin liefert z. B. ein Chloroplatinat, $4(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3), \text{H}_2\text{PtCl}_6, 4\text{H}_2\text{O}$. Cumarin löst sich leicht in jodhaltiger rauchender HJ -Säure und liefert bronzegrüne Nadeln eines Jodhydratperjodids, $4\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2, \text{HJ}, \text{J}_3$. Bezüglich der hypothetischen Betrachtungen über die mögliche Konstitution der Additionsverb. mußt auf das Original verwiesen werden. — Cumarinchloroplatinat, $4\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2, \text{H}_2\text{PtCl}_6, 4\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Nadeln aus stark salzsaurer Lsg. — Cumarinchloraurat, $4\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2, \text{HAuCl}_4, 4\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Kristalle. F. ca. 48—51°. Zers. sich bei 100—120° unter Abgabe von H_2O u. HCl . — Cumarinbromoplatinat konnte nicht analysenrein erhalten werden. — 6-Aminocumarinchloroplatinat, $(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Gelber, kristallinischer Nd. — 6-Cumaryltrimethylammoniumbromoplatinat, $[\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{PtBr}_6, 2\text{H}_2\text{O}$. Orangerote Prismen. Gibt bei ca. 110° W. ab. F. ca. 218—220°. — Acetyl-6-aminocumarinchloroplatinat, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6, 4\text{H}_2\text{O}$. Hellgelber, kristallinischer Nd. Gibt bei 115° W. ab u. zers. sich bei höherer Temperatur. Dissociiert mit W. — Acetyl-6-aminocumarinchloraurat, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2)_2, \text{HAuCl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$. Gelber, pulveriger Nd. — Propionyl-6-aminocumarin, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Aus 4 g Aminocumarin in Propionsäure beim Kochen mit Propionsäureanhydrid. Farblose Nadeln aus W. F. 186—188°. — Das Chloroplatinat ist sl. in HCl . — Cumarinjodhydratperjodid, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2, \text{HJ}, \text{J}_3$. Dunkelgrüne Nadeln. Dissociiert mit W. — Acetyl-6-aminocumarinjodhydratperjodid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2, \text{HJ}, \text{J}_3$. Dunkelbraune Kristalle. — Cumarinkobaltcyanid, $3\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2, \text{H}_3\text{CO}(\text{CN})_6, 3\text{H}_2\text{O}$. Weißer, kristallinischer Nd. aus Cumarin und Kaliumkobaltcyanid in stark salzsaurer Lsg. Gibt bei 110° W. und HCN ab.

Dissociiert mit W. (Proceedings Chem. Soc. 22. 131—32. 14/5.; J. Chem. Soc. London 89. 863—72. Mai. London. Royal College of Science.) POSNER.

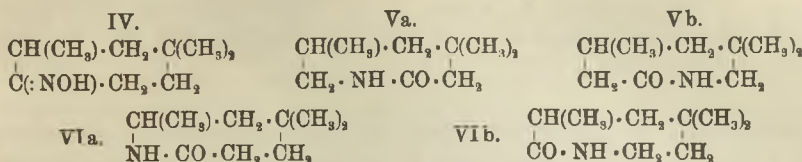
O. Wallach, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. 79. Abhandlung. *Über Verbindungen der Cyklohexanonreihe.* I. Vergleichende Beobachtungen über das Verhalten von 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyklomethylhexanon. Die drei Ketone haben, wenn auch nicht ganz gleichen, so doch ähnlichen Geruch, ihre KpKp. steigen proportional mit der Entfernung von CH_3 :CO ein wenig an, während ihre DD., welche bei 1,3- u. 1,4-Methylhexanon ziemlich zusammenfallen, bei 1,2-Methylhexanon aber höher liegt, als bei den Isomeren, merkliche Differenzen zeigen. 1,2-Methylhexanon erstarrt bei niederer Temperatur (CO_2 + Ä.) leicht kristallinisch, während die Isomeren bei derselben Temperatur flüssig bleiben. Alle drei Ketone lösen sich leicht und klar in konz. HCl; bleiben diese Lsgg. etwa 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so ist die des 1,2-Methylhexanons wenig verändert, die des 1,3-Methylhexanons ist kristallinisch erstarrt (HCl-Verb. des bicyklischen Ketons) und die des 1,4-Methylhexanons hat ein öliges Kondensationsprod. abgeschieden, das aber nicht freiwillig erstarrt. Mit Benzaldehyd kondensiert sich, in alkal. Lsg., 1,2-Methylhexanon zu einem hellgelb gefärbten Öl (Monobenzylidenverb.), 1,3- u. 1,4-Methylhexanon geben damit schnell tiefgelb gefärbte Dibenzylidenverb. — *1,2-Methylhexanon.* Nach SABATIER dargestellt; Kp. 164—165°, D^{20} 0,926, n_D^{20} = 1,4493. Gibt außer dem kristallisierten Oxim, F. 43—44°, auch ein flüssiges, wahrscheinlich stereoisomeres. Das durch Einw. von H_2SO_4 entstehende *Isoxim*, Nadeln oder Prismen (aus Ä. + Lg.), F. 90 bis 91°, ist sl. in Chlf. und W.; seine Konfiguration bleibt noch zu ermitteln. — *1,4-Methylhexanon.* Nach SABATIER dargestellt; Kp. 169—171°, D^{20} 0,914, n_D^{20} = 1,44345. Die sehr charakteristische, in alkal. Lsg. entstehende *Dibenzylidenverb.* $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}:(\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bildet lebhaft gelb gefärbte Kristalle (aus A.), F. 98—99°. Das nur langsam erstarrende Oxim, Kp₁₄, etwa 114°, F. 37—39°, ist selbst in Lg. sl.; bei der Umlagerung mit konz. H_2SO_4 liefert es neben einem in Ä. unl. Prod. ein sl. *Isoxim*, das bisher nicht kristallisiert erhalten wurde, dessen Chlorhydrat aber aus äth. Lsg. durch HCl-Gas fest ausfällt.

II. Konstitutionsbest. der Isoxime des 1,3-Cyklomethylhexanons. Nachdem die Erfahrung gemacht worden war, daß die bei der hydrolytischen Ringsprengung der Isoxime entstehenden Aminosäuren sich unter geeigneten Bedingungen meist glatt zu Dicarbonsäuren mit gleichem C-Gehalt oxydieren lassen, lag es nahe, diese Rk. auch auf die isomeren Isoxime des 1,3-Cyklomethylhexanons anzuwenden. Es hat sich dabei ergeben, daß dem bei 104—105° schm. α -Isoxim Formel I. zukommt, denn das aus ihm durch Aufspaltung mit HCl entstehende Aminosäurechlorhydrat läßt sich in alkal. Lsg. durch KMnO_4 zu β -Methyladipinsäure oxydieren. Die Konstitution des schwer in einwandfrei reinem Zustande darstellbaren β -Isoxims wurde in der Weise ermittelt, daß das durch Aufspaltung mittels HCl erhaltliche Chlorhydrat der Aminosäure mit Hilfe von NaNO_2 in die Oxyssäure umgewandelt und diese, nach Trennung von ungesättigten SS., mit CrO_3 oxydiert wurde; dabei ergab sich neben Dicarbonsäuren eine Ketosäure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$, Semicarbazon, F. 177°, die sich als γ -Acetylbuttersäure charakterisieren liefs. Dem β -Isoxim ist also Formel II. zuzuerteilen.



III. Isoxime aus Trimethylcyklohexanon. Wenn man die Oxime des *Methyl-(1-dimethyl-(3,3)-cyklohexanons-(5) (Dihydroisophoron)* III. und des *Methyl-*

(1)-dimethyl-(3,3)-cyklohexanon-(6) IV. isomerisiert, so lassen sich aus jedem zwei isomere Isoxime mit heterocyklischem Siebenring, Va. u. b. aus III., VIa. u. b. aus



IV., erwarten. Alle vier Verbb. haben isoliert werden können; die höher schm. und zugleich schwerer l. Modifikation ist auch hier als α -, die andere als β -Verb. bezeichnet worden. Die Umlagerung des bei 84° schm. Dihydroisophoronoxims geschah durch vorsichtiges Erwärmen mit H_2SO_4 ; das rohe Isoxim wurde durch Kristallisation aus W. unter Zusatz von etwas Methylalkohol in einen wl. Anteil, Kristalle (aus $\text{Ä.} + \text{Lg.}$), F. 111—112° (α -Verb.), und einen ll. (β -Verb.), Kristalle (aus $\text{Lg.} + \text{Ä.}$), F. 82—84° zerlegt; die Trennung läßt sich auch durch Digestion des rohen Isoxims mit 2 Tln. kaltem Lg. bewirken.

Das bei 108—109° schm. Oxim des isomeren Trimethyl-(1,3,3)-hexanon-(6) liefert außer dem schon bekannten (α -)Isoxim, F. 115—116° (LIEBIGS Ann. 324. 107; C. 1902. II. 1201) gleichzeitig eine leichter l., bei 106—108° schm. β -Verb.

IV. Isomerieerscheinungen bei den vom 1,3-Methylcyklohexanon ableitbaren Basen, mitbearbeitet von **Karl Hüttner** u. **Johannes Altenburg**. 1,3-Methylhexanon weist eine analoge Stellung des Carbonyls zu dem die CH_3 -Gruppe tragenden asymmetrischen C-Atom wie Menthon auf; die durch dieses beim Menthon bedingten Isomerieverhältnisse müssen sich auch beim 1,3-Methylhexanon wiederfinden, wenn dessen CO in CHNH_2 umgewandelt wird. Das durch Reduktion des β -Methylcyklohexanonoxims darstellbare β -Methylcyklohexylamin darf als eine im wesentlichen einheitliche Verb. betrachtet werden; dagegen war anzunehmen, daß die NH_4 -Formiat-Methode auch in diesem Falle die Gewinnung isomerer Basen erlauben würde. Hier traten aber Komplikationen ein insofern als bei der Umsetzung mit NH_4 -Formiat neben primärer auch viel sekundäre Base gebildet wird; diese sekundäre Base, die recht glatt bei der Umsetzung von NH_4 -Formiat mit Cyklomethylhexanon nach dem kürzlich veröffentlichten Verf. (LIEBIGS Ann. 343. 65; C. 1906. I. 357) bildet, besteht, wie sich jetzt herausgestellt hat, aus einem Gemisch physikalisch isomerer Basen, von denen die eine leicht, die andere schwer in reiner Form abcheidbar ist. Beide Basen, die denselben Kp. 273° haben, lassen sich dadurch trennen, daß man die über Na destillierte Base in trockenem Ä. löst und mit unzureichender Menge wasserfreier Ameisensäure unter guter Kühlung fällt; das ausfallende Salz ist dasjenige des α -Cyklodimethylhexylamins. Die α - und β -Verb. unterscheiden sich weiterhin dadurch, daß α -Dimethylhexylamin sich mit W. zu einem Hydrat, Kristalle (aus verd. A.), F. 46—48° (Wasserabspaltung) vereinigt, während die β -Base diese Eigenschaft nicht zeigt. Im übrigen besitzen die bisher gewonnenen Verbb. der α -Reihe, die verhältnismäßig leicht rein darstellbar sind, stärkeres Drehungsvermögen als die der β -Reihe, die schwieriger rein zu erhalten sind, so daß die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß in dem ursprünglichen Basengemisch mehr als zwei Modifikationen enthalten sind. — *Benzoylverb. der α -Base*, ($\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$). B. aus 2 Mol. Base in trockenem Ä. und 1 Mol. Benzoylchlorid; Tafeln (aus A.), F. 141°, $[\alpha]_{\text{D}} = -34,646^\circ$ (in Ä. ; $p = 6,9$, $t = 20^\circ$). — *Benzoylverb. der β -Base*. Kristalle (aus Essigester + Lg.), F. 151°, $[\alpha]_{\text{D}} = -11,877^\circ$ (in A.; $p = 7,854$, $t = 23^\circ$). — *Nitrosoverb. der α -Base*, ($\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2\text{NO}$). B. aus dem Chlorhydrat der Base und NaNO_2 in wss. Lsg.; Kristalle (aus Methylalkohol), F. 83—84°, $[\alpha]_{\text{D}} = -34^\circ$ (in Ä. ; $p = 11,114$, $t = 20^\circ$). — *Nitrosoverb.*

der β -Base. Kristallisiert schlecht; F. zwischen 62 u. 70°. Drehungsvermögen geringer als das der α -Verb. — *Phenylcarbamid der α -Base*, $(C_7H_{13})_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. F. 174 bis 176°. — *Phenylcarbamid der β -Base*. F. 137—138°. Auch diese Verb. besitzt geringeres Drehungsvermögen als die α -Verb. (LIEBIGS Ann. **346**. 249—65. [14/2.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 80. Abhandlung. *Über Isocarvoxim und die Konstitution des Carvolins, nebst Bemerkungen über den Isomerisationsverlauf bei Oximen*. (Im experimentellen Teil mitbearbeitet von Hermann Lautsch.) Behandelt man Carvoximhydrochlorid oder -hydrobromid mit alkoh. Alkali, so gelangt man, wie H. GOLDSCHMIDT u. KISSER zuerst beobachtet haben (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2073; **22**. 3104; **26**. 2085), zum sog. *Isocarvoxim*, von dem man hinsichtlich der Konstitution nur weiß, daß es als Oxim eines bindungsisomeren Carvons betrachtet werden muß. Berücksichtigt man den Umstand, daß Isocarvoxim stets optisch inaktiv auftritt, so hat man nur noch die Wahl zwischen den Formeln I. und II.; die Bildungsweise des Isocarvoxims aus Hydrochlorcarvoxim u. die schon von v. BAEYER beobachtete Tatsache, daß Isocarvoxim in äth. Lsg. mit HCl behandelt wieder in Hydrochlorcarvoxim übergeht, machen Formel I. für das Isoxim bei weitem am wahrscheinlichsten, jedoch ergibt sich aus den weiterhin geschilderten Verhältnissen, daß die semicyklische Bindung sehr leicht durch Addition von H_2O gel. werden u. dann H_2O -Abspaltung in dem Sinne erfolgen kann, daß jedenfalls intermediär eine Verb. der Formel II. auftritt.

Erwärmt man Isocarvoxim mit verd. H_2SO_4 , so bilden sich unter geeigneten Bedingungen 40% einer Base, die GOLDSCHMIDT *Carvolin* genannt hat, und diese Base entsteht auch dann, wenn man das Oxim mit Oxalsäurelsg. kocht. Das Carvolin ist, wie sich jetzt herausgestellt hat, eine aromatische Base, und zwar in der Isopropylgruppe hydroxyliertes Oxycarvakrylamin III. Diese Umwandlung des Isocarvoxims gewinnt an Interesse, wenn man sie mit der vom Vf. früher bewirkten Isomerisation von Carvoxim zu Aminothymol vergleicht, das sich vom Oxycarvakrylamin nur durch die relative Stellung der OH-Gruppe unterscheidet. In dieser Tatsache sieht Vf. einen wichtigen Fingerzeig hinsichtlich des Mechanismus, nach dem die Isomerisation erfolgt. Beim Isocarvoxim verläuft sie in der Weise, daß die Verb. I. unter H_2O -Aufnahme und -Abspaltung nach der Ringseite hin in das Isomere von der Formel II. übergeht, gleichzeitig findet durch Austritt von Hydroxyl des Oxims mit dem tertiären H-Atom des Isopropyls Ringschluss zu einem unbeständigen Stickstoff-Kohlenstoffring statt, der unter Wasseraufnahme sich schon im Entstehungszustande aufspaltet; dabei entsteht die Pseudof orm der aromatischen Base, die sich sofort zu Oxycarvakrylamin umlagert. Beim Carvoxim kann die Umlagerung nicht analog verlaufen, weil ein tertiäres Isopropyl-H-Atom nicht vorhanden ist; aber zur intermediären B. eines labilen Stickstoff-Kohlenstoffringes wird es auch hier kommen, wenn das OH des Oxims mit p-ständigem Wasserstoff des Ringes austritt.

Man kann diese Art der Betrachtung aber auch auf die eigentlichen BECKMANNschen Umlagerungen anwenden; man gelangt zu einer ganz einheitlichen Auffassung aller dieser Umlagerungen, wenn man als erste Phase der Rk. die intermediäre B. eines N-haltigen Ringes annimmt, der in zweiter Phase in anderer Richtung, als er entstanden ist, und zwar unter B. eines unter den gegebenen Bedingungen stabileren Systems wieder gelöst wird. Bei der Umlagerung unter Anwendung von PCl_5 würde natürlich nicht H_2O , sondern HCl die Ringsprengung übernehmen.

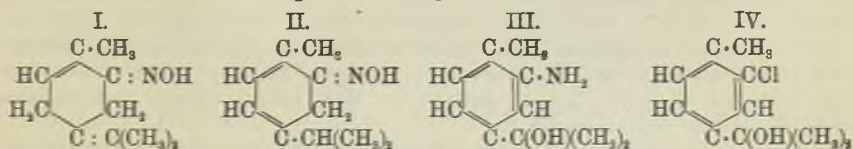
Die intermediäre Ringbildung und damit die Art der Isomerisation wird unter

Umständen aber auch etwas abweichend verlaufen können; das zeigt sich gerade bei den hydrierten Benzolringen.

Sind ferner von einem Oxim die Syn- u. Antiform existenzfähig, und die Bedingungen zur H_2O -Abspaltung nach beiden Seiten des Moleküls — von der :NOH-Gruppe aus betrachtet — annähernd gleich günstige, so wird man auch 2 Isoxime erhalten; das erklärt z. B. die B. mehrerer Isoxime aus 1,3-Methylhexanonoxim, während aus dem analog gebauten Menthonoxim bisher nur ein Isoxim gewonnen worden ist.

Als Ausgangsmaterial für die Darst. von *Isocarvoxim* diene das bei 116° schm. Hydrobromcarvoxim, das aus d-Carvoxim in Eisessigslg. mittels Eisessig-HBr erhalten u. durch Erwärmen mit Na-Methylat entbromt wurde; nach entsprechender Reinigung schm. das Isocarvoxim bei $143-144^\circ$, hat Kp_{12} . $157-159^\circ$ u. ist optisch inaktiv. In trockenem Lösungsmittel geht es durch HCl in i-Hydrochlorcarvoxim, F. $125,5^\circ$, über; mit Brom gibt es in Eisessigslg. ein unendlich kristallinisches *Dibromadditionsprod.*, $C_{10}H_{15}ONBr_2$, F. $126-127^\circ$ (Zers.), in Chloroformslg. dagegen ein gut kristallisierendes *Tetrabromid*, $C_{10}H_{15}ONBr_4$, F. $134-135^\circ$.

Carvolin bildet sich immer neben Carvakrol, wenn Isocarvoxim mit verd. SS., selbst Essig- und Oxal säure, gekocht wird; in bester Ausbeute erhält man es, wenn man nur kleine Substanzmengen auf einmal verarbeitet und die Umlagerung durch sehr verd. H_2SO_4 (3-4%ig.) bewirkt. Farblose Nadeln oder Prismen (aus Ä. + Lg.) die sich beim Liegen an der Luft nicht verändern, F. 94° , Kp . $289-290^\circ$ (unkorr.), Kp_{12} , $158-163^\circ$; nicht flüchtig mit Wasserdampf. Chlorhydrat, F. $189-190^\circ$. Liefert beim Kochen mit rauchender HJ Carvakrylamin; läßt sich glatt diazotieren, u. die Diazoverb. läßt sich mit Phenolen zu schön getönten Farbstoffen kuppeln, beim Kochen mit W. geht sie in das dem Carvolin entsprechende Oxyphenol über. Setzt man das Chlorid des Diazocarvolins mit Cuprochlorid und konz. HCl um, so erhält man das dem Carvolin entsprechende *Oxychlorid*, $C_{10}H_{13}(OH)Cl$ (IV.), F. $50-51^\circ$,



Kp . $245-249^\circ$, Kp_{12} . $120-124^\circ$; in Chloroformslg. reagiert es lebhaft mit PCl_5 unter HCl-Entw. u. B. eines öligen Dichlorids, Kp . $230-234^\circ$. Erwärmt man das Oxychlorid vorsichtig mit einer mit verd. H_2SO_4 versetzten Lsg. von CrO_3 in Eg., so wird es zum *p-Acetyl-o-chlortoluol*, C_9H_9OCl , oxydiert, F. $45-46^\circ$, Kp . $250-254^\circ$; Semicarbazon, F. $237-238^\circ$; Oxim, F. $96-97^\circ$; das acetophenonähnlich riecht und durch Hypobromitlsg. in *o-Chlor-p-toluylsäure*, Nadeln (aus verd. A.), F. $200-201^\circ$, übergeführt wird. (LIEBIGS Ann. 346. 266-85. [14/2.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

HELLE.

William Henry Perkin jun., *Versuche über die Synthese der Terpene. VII. Teil. Eine Synthese des tertiären Menthols (p-Menthanols-4) und des inaktiven Menthens (Δ^2 -p-Menthens)*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. 1906. I. 237.) α -Bromhexahydro-p-toluylsäure, $C_9H_{15}O_2Br$. Aus Hexahydro-p-toluylsäure, PCl_5 und Brom bei 100° . Sternförmige Kristallaggregate aus PAe. F. 109° ; ll. in Ä., Bzl. A. u. Chlf.; zwl. in PAe. Löst man diese S. in alkal. Lsg. drei Tage stehen, so geht sie über in ein Gemisch von α -Hydroxyhexahydro-p-toluylsäure und Δ^1 -Tetrahydro-p-toluylsäure. Letztere S. $C_9H_{13}O_2$ scheidet sich aus und wird durch Umkristallisieren aus PAe. in farblosen Prismen vom F. 134° erhalten. Die α -Hydroxyhexahydro-p-toluylsäure, $C_9H_{14}O_3$, wird durch Ausäthern der wss. Lsg. gewonnen

und kristallisiert aus W. in Platten vom F. 130—132°; ll. in Ä. und A.; zwl. in k. W. — $C_8H_{13}O_2Ag$. Kristallinischer Nd. — Ba-Salz. Farblose Nadeln aus W. — Ca-Salz. Kristalle aus W.; zll. — Cu-Salz. Blauer Nd. — Pb- u. Zn-Salz. Weiße Ndd. — Trägt man die Hydroxysäure bei -10° in konz. H_2SO_4 ein, so entsteht neben Tetrahydro-p-toluylsäure *p*-Methylcyklohexanon, $C_7H_{13}O$. Öl von pfefferminz-ähnlichem Geruch, Kp_{773} . 170°. — *Semicarbazon*, $C_8H_{15}ON_2$. Kristallinisches Pulver aus A. F. 198° unter Zers.; swl. in A.

Gibt man 17 g *p*-Methylcyklohexanon zu einer äth. Lsg. von Magnesiumisopropyljodid (10 g Mg) unter Kühlung so entsteht *tertiäres Menthol*, $C_{10}H_{20}O$, Kp_{215} . 97°. Sirup von pfefferminzartigem Geruch. Erwärmt man dasselbe mit $KHSO_4$, so entsteht *inaktives Menthen*, $C_{10}H_{18}$. Öl. Kp . 167—168°. — *Nitroschlorid*, $C_{10}H_{18}ONCl$. Kristalle aus A. F. 128°. (J. Chem. Soc. London 89. 832—39. Mai. Manchester. Victoria Univ.) POSNER.

Francis William Kay und William Henry Perkin jun., *Versuche über die Synthese der Terpene. VIII. Teil. Synthese der optisch-aktiven Modifikationen des Δ^3 -*p*-Menthenols (8) und des $\Delta^{3,8(9)}$ -*p*-Menthadiäns.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. 1906. I. 1614.) Δ^1 -Tetrahydro-*p*-toluylsäure (PERKIN, PICKLES, J. Chem. Soc. London 87. 643; C. 1905. II. 239) läßt sich durch fraktionierte Kristallisation der Brucin-, Chinin- oder Strychninsalze in die optisch-aktiven Komponenten zerlegen. In den beiden ersten Fällen sind die schwerer l. Salze die Salze der l-Säure, während von den Strychninsalzen dasjenige der d-Säure schwerer l. ist. Zur Gewinnung der l-S. wird das Brucinsalz unter Anwendung der Methode von POPE u. PEACHEY (J. Chem. Soc. London 75. 1066; C. 1900. I. 202) umkristallisiert, bis es $[\alpha]_D^{17} = -100,8^{\circ}$ (0,3951 in 20 ccm Essigester) zeigt. — *l*- Δ^1 -Tetrahydro-*p*-toluylsäure, $C_8H_{13}O_2$. F. 133—134°. Prismen aus Essigester oder verd. Eg.; ll. in Eg., Essigester u. PAe.; zwl. in k. A., $[\alpha]_D = -100,1^{\circ}$. — *Äthylester* in der Kälte mit A. und ca. 10% konz. H_2SO_4 dargestellt. Kp_{100} . 154°. $[\alpha]_D^{18} = -83,5^{\circ}$. — *d*- Δ^1 -Tetrahydro-*p*-toluylsäure durch Umkristallisieren des Strychninsalzes gewonnen. Das Salz kristallisiert aus Essigester in hexagonalen Platten. Die S. kristallisiert aus verd. Eg. F. 133°. $[\alpha]_D = +101,1^{\circ}$. — *Äthylester*. Kp_{100} . 154°. $[\alpha]_D = +86,5^{\circ}$.

Löst man 7,5 g Mg mit CH_2J u. 250 ccm Ä. und versetzt mit 16 g *l*- Δ^1 -Tetrahydro-*p*-toluylsäureester u. 100 ccm Ä., so erhält man *l*- Δ^3 -*p*-Menthenol (8), $C_{10}H_{18}O$. Farbloser Sirup. Kp_{14} . 101—102°. Riecht terpineolartig. $[\alpha]_D^{18}$ in Bzl. = $-67,3^{\circ}$. Durch Erhitzen mit $KHSO_4$ erhält man daraus, allerdings unter partieller Racemisierung, *l*- $\Delta^{3,8(9)}$ -*p*-Menthadiän, $C_{10}H_{16}$. Öl. Kp_{748} . 182—183°. Diese Racemisierung liefs sich vermeiden, als *d*- Δ^1 -Tetrahydro-*p*-toluylsäureester (21 g) direkt mit Magnesiummethyljodid (9 g Mg) in *d*- $\Delta^{3,8(9)}$ -Menthadiän verwandelt wurde. Öl. Kp_{758} . 184°. $[\alpha]_D^{18}$ in Bzl. = $+98,2^{\circ}$.

Im Anhang werden physikalische Daten gegeben, die von W. H. Perkin sen. bestimmt wurden. *d*- $\Delta^{3,8(9)}$ -*p*-Menthadiän. D_{15}^{15} . 0,8634. Magnet. Drehung: ($t = 13,6^{\circ}$). Mol. Drehung: 13,061. Brechungsvermögen: ($t = 12,7^{\circ}$). $M = 1,494\ 34$ (α), 1,509 13 (β), 1,518 49 (γ). — *r*- $\Delta^{3,8(9)}$ -*p*-Menthadiän. D_{15}^{15} . 0,8390. Magnet. Drehung: ($t = 16,2^{\circ}$). Mol. Drehung: 12,939. Brechungsvermögen: ($t = 17,2^{\circ}$). $\mu = 1,469\ 45$ (α), 1,481 13 (β), 1,488 24 (γ). — *Dipenten*. D_{15}^{15} . 0,8548. Magnet. Drehung: ($t = 15,7^{\circ}$). Mol. Drehung: 11,315. Brechungsvermögen: ($t = 14,4^{\circ}$). $\mu = 1,475\ 06$ (α), 1,482 69 (β), 1,493 67 (γ). — *Terpineol* D_{15}^{15} . 0,9415. Magnet. Drehung: ($t = 16^{\circ}$). Mol. Drehung: 10,841. Brechungsvermögen: ($t = 18,4^{\circ}$). $\mu = 1,480\ 64$ (α), 1,490 28 (β), 1,496 27 (γ). — *r*- Δ^3 -*p*-Menthenol (8). D_{15}^{15} . 0,9217. Magnet. Drehung: ($t = 16,4^{\circ}$). Mol. Drehung: 11,150. Brechungsvermögen: ($t = 16,3^{\circ}$). $\mu = 1,475\ 45$ (α), 1,485 22 (β), 1,491 05 (γ). — *r*- Δ^1 -Tetrahydro-*p*-toluylsäureester. D_{15}^{15} . 0,9792. Magnet. Drehung:

($t = 16,3^\circ$). Mol. Drehung: 11,043. Brechungsvermögen: ($t = 15,3^\circ$). $\mu = 1,465\ 39$ (α), 1,476 04 (β), 1,482 59 (γ). Bezüglich der Diskussion über den Einfluß der Konstitution auf die physikalischen Daten muß auf das Original verwiesen werden. (J. Chem. Soc. London 89. 839—56. Mai. Manchester. Victoria Univ. SCHUNCK-Lab.) POSNER.

J. Kondakow, *Zur Chemie der Bornyl- und Fenchylalkohole*. Die Ansichten über die Konstitution der hydroaromatischen Alkohole *Borneol* und *Isoborneol*, *Fenchylalkohol* u. *Isofenchylalkohol* sind, ungeachtet des vorliegenden beträchtlichen experimentellen Materials durchaus noch nicht geklärt, und so nimmt es nicht wunder, daß die Frage nach der Konstitution dieser Verbb. von Zeit zu Zeit wieder erörtert wird. Vf. gibt die von verschiedenen Forschern geäußerten Ansichten über das Verhältnis des Isoborneols zum Borneol wieder und bespricht schließlic die kürzlich von BREDT in seiner Studie über die räumliche Konfiguration des Kampfers (WÜLLNER-Festschrift) ausgesprochene Auffassung. Nimmt man sie als richtig an, so ist nach Meinung des Vfs. schlecht verständlich, warum aus dem (Exo-) Borneol nur Bornylen entsteht, und warum nicht auch aus dem Iso-(Endo-) Borneol, und warum letzteres nicht ausschließlich Cyklen liefert, sondern ein Gemisch dreier KW-stoffe, deren Beziehung zueinander und Konstitution noch nicht genau bekannt ist. Um die BREDTsche Auffassung zu stützen, wäre es deshalb sehr wesentlich, den Umwandlungsvorgang des Isoborneols in Cyklen und die mit diesem gleichzeitig entstehenden KW-stoffe, deren Gemisch bisher als Kampfen gegolten hat, aufzuklären. Vf. sieht das im Rohkampfen enthaltene Cyklen als das bei der H_2O -Abspaltung aus Isoborneol primär entstehende Prod. an, die beiden anderen KW-stoffe aber als Isomerisationsprodd. des Cyklens; überdies zweifelt er an der Einheitlichkeit des Bornylens. Wenn das sogen. Kampfen nur teilweise aus einem semicyklischen KW-stoffe besteht, so kann nicht erwartet werden, daß das bei seiner Hydratation entstehende Isoborneol einheitlich ist; die Frage nach der Identität oder Nichtidentität der unbeständigen Borneole aus Kampfen u. Kampfer läßt sich erst dann entscheiden, wenn durchaus einheitliche Präparate gründlich miteinander verglichen sein werden.

Bei Erörterung des Verhältnisses Fenchylalkohol—Isofenchylalkohol bespricht Vf. zunächst die vor kurzem von SEMMLER aufgestellte Formel für das Fenchon (Chem.-Ztg. 29. 1313; C. 1906. I. 358) und dann unter Berücksichtigung der alten wie der neuen Formel die B. der Haloidanhydride etc. aus dem Reduktionsprod. des Fenchons, dem Fenchylalkohol. Die Entstehung sekundärer, resp. tertiärer Haloidanhydride aus diesem A. ist nach ihm in der Weise zu erklären, daß sich mit den Halogenwasserstoffsäuren oder den Phosphorhaloiden zunächst Anlagerungsprodd. nach Art der Oxoniumverbb. bilden, die dann je nach den Bedingungen durch Abspaltung von W. etc. in beständige oder unbeständige, sekundäre oder tertiäre Haloidanhydride übergehen. Es kann aber auch bei der Einw. der Phosphorhaloide sofort H_2O -Entziehung stattfinden, und der entstehende KW-stoff kann dann Halogenwasserstoff addieren und so tertiäre Verbb. liefern. Jedenfalls ist der durch Hydratation des Fenchons entstehende Fenchylalkohol ein Gemenge, in dem ein tertiärer, dem semicyklischen KW-stoff entsprechender A. enthalten sein muß.

Die einzige Tatsache, die mit der tertiären Natur des Isoborneols u. Isofenchylalkohols nicht vereinbar erscheint, ist die, daß beide Alkohole sich zu Ketonen oxydieren lassen; vielleicht aber hat man es hier mit einer Abweichung von der Gesetzmäßigkeit bei der Oxydation tertiärer Alkohole zu tun, die nur Verwirrung schafft. (Chem.-Ztg. 30. 497—99. 2/6. Dorpat.) HELLE.

M. Konowalow, *Über Stickstoffverbindungen aus der Menthanreihe*. III. Mit-

teilung. (Vgl. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 237; **C. 1904**. I. 1516.) Das tertiäre Menthylidiamin. Das Menthan wurde aus Terpinhydrat durch Erwärmung desselben mit HJ u. roten P erhalten. Es hatte einen K_{p734} . 167—168°; D_0 . 0,8145; $D_{15,0}^{15,0}$. 0,8022; $n_D^{15,0} = 1,44361$. Beim Nitrieren von 49 g Menthan wurden 18 g eines Nitroprod. erhalten, das nach Abdestillieren der flüchtigeren Bestandteile 8 g einer kristallinischen Dinitroverb. $C_{10}H_{16}(NO_2)_2$ zurückliefs. Durch Umkristallisieren aus PAe. wurde dieses Prod. in 3 Fraktionen getrennt, von denen nur die höchstschmelzende, F. 107,5—108,5°, eingehender untersucht wurde. Sie stellt ein *ditertiäres Dinitromenthan*, $(CH_3)_2C(NO_2)CH \left\langle \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{array} \right\rangle C(NO_2)CH_3$, dar, das sll. in Bzl., schwieriger in Ä. und swl. in k. PAe. ist und sich bei 247° zers. Mit Zn-Staub in Eg. wird es sehr leicht zu einem *Diamin* reduziert, das mit BaO getrocknet u. fraktioniert destilliert eine farblose Fl. mit F. 231—233°; D_0 . 0,9263; $D_{17,5}^{17,5}$. 0,9108; $n_D^{17,5} = 1,47955$ darstellt. Seine Salze mit HCl und H_2SO_4 sind in W. ll.; das nach BAUMANN-SCHOTTEN bereitete Dibenzoylderivat stellt kleine Nadeln, F. 232,5—233,5°, dar, die wl. in Ä. und Bzl. sind. Da dieses Diamin aus einer ditertiären Dinitroverb. erhalten wurde, so können in ihm die NH_2 -Gruppen nur die Stellungen 1,7, resp. 4,7 einnehmen. Die letzte Konfiguration erscheint dem Vf. als wahrscheinlicher, demnach ist das *ditertiäre Menthandiamin* $(CH_3)_2C(NH_2) \cdot CH \left\langle \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{array} \right\rangle C(NH_2)CH_3$. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 449—53. 3/7. [10/2.] Kiew. Lab. d. Polytechnikums.)

v. ZAWIDZKI.

Léo Vignon, *Benzidin-Anilin-Kuppelung, Diphenylbisdiazaminobenzol und Diphenyldisazoaminobenzol*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 313—15. 5/4. — **C. 1906**. I. 1254.)

DÜSTERBEHN.

Arthur Michael, *Zur Konstitution des Tribenzoylenbenzols*. Die Beweisführung für die Konstitution des Truxens und verwandter Körper (LIEBERMANN, BERGAMI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 786; **23**. 317; **C. 89**. I. 674; **90**. I. 588; LANSER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2478; **C. 99**. II. 768; MANTHEY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3083; **C. 1900**. II. 1237; LANSER, HALVORSEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1407; **C. 1902**. I. 1155) stützte sich völlig auf die Annahme, daß die Diphenyltrentendicarbonsäure mit der Phenyltribenzoesäure identisch wäre. Das Anhydrid der Diphenyltrentendicarbonsäure ist aber nach dem Vf. identisch mit dem Anhydrid der 1-Phenyl-2,3-naphthalindicarbonsäure. Diese S. selbst ist durchaus verschieden von der Phenyltribenzoesäure, in welche das Tribenzoylenbenzol in der Kalischmelze übergeht, und so ist die alte Konstitution des Tribenzoylenbenzols (GABRIEL, MICHAEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1557; **11**. 1007) wieder zu ihrem Rechte gekommen; auch das *Truxen (Tribenzoylenbenzol)* und verwandte Verbb. sind nicht Tretren-, sondern Benzolderivate.

Experimenteller Teil. *Tribenzoylenbenzol*; zu seiner Darst. erhitzt man am vorteilhaftesten 5 g Natrium-1,3-diketohydrindencarbonsäureester u. 25 g HCl (1,18) im Rohr einige Stunden über 100°, läßt die gebildete CO_2 nach gutem Abkühlen des Rohres entweichen, erhitzt nochmals 6 Stunden auf 150—155°, extrahiert mit NaOH, kristallisiert den Rückstand aus Nitrobenzol und kocht mit Benzol aus; den alkalilöslichen Teil fällt man und erhitzt den Nd. mit HCl, um weiteres Tribenzoylenbenzol zu gewinnen. Die Überführung des Tribenzoylenbenzols in *Phenyltribenzoesäure* ist im Original ausführlich beschrieben; letztere bildet Kristalle (aus Weingeist), F. 259—261°, ist gegen Wärme beständig, l. in 10 Tln. A. bei 18°, mäflig l. in Eg. und Ä. und gibt bei der Schmelze mit Resorcin kein Fluorescein. Im Vergleich zu ihr zeigt die *1-Phenyl-2,3-naphthalindicarbonsäure*, $C_{15}H_{12}O_4$, welche

beim Ansäuern der Alkalisalze entsteht (vgl. LANSER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32** 2492; C. **99**. II. 768), nach der gewöhnlichen Methode bestimmt, den F. ihres Anhydrids, nach der Methode des Vfa. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1629; C. **95**. II. 473) bestimmt, einen eigenen F., resp. Zersetzungspunkt von 223—234°; sie ist im trocknen Zustand ziemlich beständig, ist in A., Eg. und Ä. bedeutend löslicher als Phenyltricarbonsäure u. scheidet sich beim Stehen der Eg.-Lsg. zum Teil unverändert aus; sie wird beim Umkristallisieren zum Teil bei 155—165° ziemlich rasch in das Anhydrid verwandelt. — Ein Vergleich der Salze ergibt folgendes:

Phenylnaphtalindicarbonsäure. Na-Salz; weisse, schräg abgestumpfte Tafeln, mäsig l. in W., zwl. in Ggw. von überschüssiger NaOH. — Mg-Salz; rundliche, aus kleinen Nadeln bestehende Gruppen, zwl. in k. und h. W. — Ca-Salz; schräg abgestumpfte Prismen, mäsig l. in k. und h. W. — Sr-Salz; weisser, voluminöser Nd., geht beim Stehen in kleine Nadeln über; mäsig l. in W. — Ba-Salz; dem Sr-Salz ähnlich. — Cu-Salz; grünlichblauer, amorpher, in W. wl. Nd. — Pb-Salz; weisser, amorpher, in h. W. wl. Nd. — Cd-Salz; amorphe Fällung, geht beim Stehen in mkr. Rhomben über; wl. in W. — Hg-Salz; amorphe Fällung, verwandelt sich beim Stehen in kleine Prismen, mäsig l. in W.

Phenyltribenzoesäure. Na-Salz; flache, hexagonartige Prismen, zll. in W., Zusatz von NaOH bewirkt keinen Nd. — Mg-Salz; amorphe, beim Erwärmen schneller entstehende Fällung, mäsig l. in h. W. — Ca-Salz; weisser, in W. zll. Nd., geht beim Erhitzen der Lsg. in kleine, in h. W. nur mäsig l. Platten über. Sr-Salz; weisse, beim Stehen in prismatische Nadeln übergehende Fällung, weniger l. in k. W. als das Ca-Salz, wl. in h. W. — Ba-Salz; leichter l. in k. W. als das Sr-Salz; scheidet sich beim Erhitzen der Lsg. aus. — Cu-Salz; grünlichblaue, amorphe Fällung. — Pb-Salz; weisser, amorpher Nd. — Hg-Salz; es entstand keine Fällung. — Cd-Salz; weisser, amorpher, in k. W. zll. Nd.

Anhydrid der 1-Phenyl-2,3-naphthalindicarbonsäure, $C_{18}H_{10}O_3$; zu seiner Darst. erhitzt man 10 g Phenylpropionsäure und 20 ccm OPCI₃ im sd. Wasserbad 13 Min. lang. — Kristalle (aus Cumol).

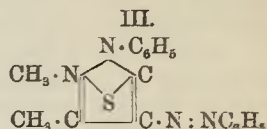
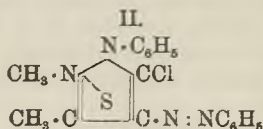
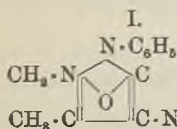
Von Interesse ist noch, daß Vf. die Frage nach der Konstitution der Truxillsäuren als nicht sicher gelöst betrachtet, ferner eine kleine technische Abänderung der üblichen Schmelzpunktsbest. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1908—15. 26/5. [11/5.]*) TUFTS Coll. Mass.) BLOCH.

James Colquhoun Irvine u. Robert Evstafieff Rose, Die Konstitution des Salicins. Synthese des Pentamethylsalicins. Durch Alkylierung von Salicin entsteht Pentamethylsalicin. Dasselbe wird von Emulsin nicht verändert, wird aber von verd. Mineralsäuren leicht in eine harzige M., wahrscheinlich Saliretin, verwandelt. Durch Hydrolyse mit 0,25% iger methylalkoh. HCl erhält man dagegen bei 100° Tetramethylglucose, die in ein Gemisch von α - und β -Tetramethylmethylglucosiden übergeführt wurde. Die alkylierten Glucoside wurden isoliert und geben bei der Hydrolyse Tetramethylglucose. Die Rk. zeigt, daß Salicin (und demnach auch Helicin und Populin) dieselbe γ -oxydische Bindung enthalten, wie die Methylglucoside. Dies wird auch durch folgende Rk. bestätigt. Saligenin und Tetramethylglucose geben ein Gemisch von Saligenintetramethylglucosid u. Oktomethylglucosid. Ersteres gibt bei der Methylierung ebenfalls Pentamethylsalicin.

2 g Salicin werden in 40 ccm Methylalkohol gel. und mit 30 g CH₃J und 10 g Ag₂O erwärmt, dann werden noch 2 g Salicin, 10 g Ag₂O u. 20 g CH₃J zugegeben. Das Prod. wird noch mehrmals mit Aceton und dann mit CH₃J als Lösungsmittel methyliert. So entsteht Pentamethylsalicin, $C_{13}H_{13}O_2(OCH_3)_5$. Nadeln aus PAe., F. 62—64°. Löst sich auch im Vakuum nicht dest. H₂SO₄ gibt Purpurfärbung. $[\alpha]_D^{20} = -52,15^\circ$ in Methylalkohol (c = 4,698). Erhitzt man äquimolekulare

Mengen Saligenin und Tetramethylglucose mit Bzl., das 0,25% HCl enthält, auf 150°, so erhält man ein öliges Gemisch, dessen in h. W. unl. Anteil (s. Einleitung) bei der Methylierung dasselbe Pentamethylsalicin liefert. (Proceedings Chem. Soc. 22. 113. 12/4.; J. Chem. Soc. London 89. 814—22. Mai. St. Andrews Univ. St. Salvator u. St. Leonard College. Chemical Research Lab.) POSNER.

A. Michaelis u. H. Schlecht, Über die Azobenzolderivate des Antipyrins und Thiopyrins. Man kann nicht direkt Benzoldiazoniumchlorid in Antipyrin u. Thiopyrin einführen, gelangt aber zum Azoantipyrin durch Methylierung des *Phenylmethylazobenzolpyrazolons*, was die Azonatur der letzteren Verb. deutlich beweist. — *4-Azobenzolantipyrin*, $C_{17}H_{16}ON_4$ (I.); entsteht aus dem Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-chlorpyrazols und Ag_2O ; zu seiner Darst. erhitzt man 5 g Azobenzolpyrazolon mit 15—20 g Dimethylsulfat auf freier Flamme, bis das Schäumen beendet ist, gießt nach dem Erkalten in W., erwärmt so lange, bis alles klar gelöst ist, und setzt Alkali zu. — Rotgelbe Blättchen (aus verd. A.), F. 174°, wl. in W.; ll. in A., fast unl. in Ä.; ll. in HCl mit tiefroter Farbe, unl. in NaOH. — *Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-chlorpyrazols*, $C_{17}H_{16}N_4ClJ$ (II.); man erwärmt das entsprechende Chlorpyrazol von MICHAELIS u. LEONHARD (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3597; C. 1903. H. 1378) mit überschüssigem Dimethylsulfat bis zur eintretenden Rk., gießt nach dem Erkalten in nicht zu viel W., erhitzt bis zur Lsg. des Öls, neutralisiert nahezu mit Na_2CO_3 u. setzt eine konz. Lsg. von KJ zu; gelbe Nadeln (aus wasserhalt. A.), F. 170°; beim Kochen der alkoh.-wss. Lsg. mit überschüssigem AgCl entsteht das *Chlormethylat*, rotgelbe Kristalle, F. 164°; dieses gibt in wss. Lsg. mit einer wss. Lsg. von KSH *4-Azobenzolthiopyrin*, $C_{16}H_{16}N_4S$ (III),



dunkelrote Kristalle (aus verd. A.), F. 216°, wl. in W., ll. in A., wl. in Ä.; bildet mit SS. tief dunkelrote Salze, die leicht Säure verlieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1954—56. 16/6. [16/5.] Rostock. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

Oskar Eckstein, Über Chinolinchlorhydrat und die Einwirkung von Säurechloriden auf Chinolin. Vf. suchte, den Mechanismus der bei Darst. von Acylderivaten durch Einw. von Säurechloriden bei Ggw. einer tertiären Base stattfindenden Rkk. aufzuklären. — Als tertiäre Base wurde das Chinolin dem Pyridin vorgezogen, doch wurde die Unters. infolge der Unbeständigkeit u. der ungewöhnlichen Zerfließlichkeit der Reaktionsprodd. sehr erschwert. Bei Einw. von Acetyl- sowie von Benzoylchlorid auf Chinolin wurden bei Ausschluss von Feuchtigkeit Doppelverb. der Komponenten, die zu Acylierungen verwandt werden konnten, gebildet, hingegen selbst bei monatelanger Einw. kein Chinolinchlorhydrat. Die B. des letzteren (neben Säureanhydrid) trat erst bei Ggw. von Spuren von W. in lebhafter Rk. ein.

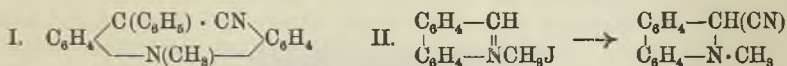
Der in der Literatur angegebene F. 94° des *Chinolinchlorhydrats* kommt der wasserhaltigen Verb. $(C_8H_7N \cdot HCl)_2 + H_2O$ zu, während reines, trocknes Chinolinchlorhydrat bei 134° schm. Erstere wird sowohl bei Anwendung alkoh., wie äth. oder sehr konz. wss. Lsgg. erhalten, wenn bei der Darst. nicht für Ausschluss von Feuchtigkeit Sorge getragen wird. Farblose, derbe Prismen, an der Luft ungemein rasch zerfließlich. Die Verb. gibt bei 100° langsam ihr W. ab und schm. dabei. Nach 1 Stde. erstarrt sie wieder, und der F. steigt gleichmäßig, bis er nach 5 Stdn.

134° erreicht. Schon bei 100° verdampft³ das Chlorhydrat merklich, bezw. dissociiert es. Über H_2SO_4 bleibt das wasserhaltige Salz unverändert, verliert jedoch im Vakuum von 12 mm über P_2O_5 bei gewöhnlicher Temperatur allmählich alles W. Beim Stehen an der Luft sinkt der F. rasch wieder auf 94°. Chinolinchlorhydrat ist auch in warmem Ä. und Bzl. nur wl. — $(C_9H_7N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, gut entwickelte Prismen, F. 227,5°.

Mit HCl bildet Chinolinchlorhydrat lose Verb., die durch Einleiten des überschüssigen, sorgfältig getrockneten Gases in eine abgekühlte äth. Lsg. von Chinolin gewonnen werden. Die so erhaltene Verb., $(C_9H_7N \cdot HCl)_2 + HCl$, F. 82°, beim Erwärmen stark rauchend, bildet das HCl-reichste, im $CaCl_2$ -Exsikkator beständige Additionsprod.

Gereinigtes u. sorgfältig getrocknetes Chinolin und ebensolches *Acetylchlorid* vereinigen sich in absol.-äth. Lsg. im zugeschmolzenen Rohr bei niedriger Temperatur nach längerer Zeit zu der Verb. $C_9H_7N \cdot C_2H_5OCl$; feine farblose Kriställchen, unbeständig u. zerfließlich, gibt leicht Acetylchlorid ab u. zers. sich mit W. unter Abscheidung von Chinolin. — *Benzoylchlorid* verhält sich gegen Chinolin ganz ähnlich wie Acetylchlorid. Die Verb. $C_9H_7N \cdot C_6H_5COCl$, K_{p12} 105°, destilliert im Vakuum unzersetzt, ist ungemein hygroskopisch u. färbt sich an der Luft dunkelrot. Bei Einw. von W. bildet sich Benzoesäureanhydrid neben Benzoylchlorid, Chinolin u. Chinolinchlorhydrat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 2135—38. 16/6. [30/5.] Chicago. Kent. Chem. Lab. der Univ.)
HAHN.

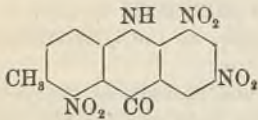
Charles Kenneth Tinkler, *Die Konstitution der Hydroxyde und Cyanide der Akridin-, Methylakridin- und der Phenanthridinjodmethylate*. Das Studium der ultravioletten Absorptionsspektren der Jodmethylate vor und nach Zusatz von Ätznatron ergibt, daß die entstehenden *Hydroxyde* Carbinole sind und ähnlich den Hydroverb. des Cotarins, Hydrastinins und Phenylmethylakridols (J. Chem. Soc. London 83. 598; 85. 1005; 87. 269; C. 1903. I. 1034; 1904. II. 455; 1905. I. 1102) konstituiert sind. Das *Cyanid* aus dem *Phenylakridinjodmethylat* gibt Spektren, die fast identisch sind mit denen des Hydrophenylakridins und für die Konstitution I. sprechen. *Phenanthridinjodmethylat* bildet ein farbloses *Cyanid*, dessen Absorptionsspektren genau mit denen des Hydrophenanthridins übereinstimmen. Dies läßt sich nur durch Annahme einer Pseudocyanidkonstitution (II.) für diese Verb. erklären.



Pseudocyanid, $C_{11}H_{13}N_2$. Aus Phenanthridinjodmethylat in A. durch Zugabe von KCN-Lsg. bis zur Entfärbung. Weifser, körniger Nd., ll. in Ä. und Chlf., F. 120°. (Proceedings Chem. Soc. 22. 135. 14/5.; J. Chem. Soc. London 89. 856 bis 862. Mai. Birmingham. Univ.)
POSNER.

Salvatore Cuttitta, *Über das 2,4,8-Trinitro-7-methylakridon*. Bei Verss., auf anderem Wege, nämlich durch Kondensation von 2-Chlor-3,5-dinitrobenzoesäure mit 2-Nitro-4-toluidin, das von ERBERA und MALTESE (Gaz. chim. ital. 35. II. 370; C. 1905. II. 1670) beschriebene 2,4,6-Trinitro-7-methylakridon zu erhalten, gewann Vf. das isomere 2,4,8-Trinitro-7-methylakridon. — 2-o-Nitro-p-tolylamino-3,5-dinitrobenzoesäure, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot [NHC_6H_3(CH_3)(NO_2)] \cdot (COOH)^1$. B. Bei etwa 2-stdg. Kochen alkoh. Lsgg. äquimolekularer Mengen von 2-Chlor-3,5-dinitrobenzoesäure (vergl. PURGOTTI und CONTARDI, Gaz. chim. ital. 32. I. 526; C. 1902. II. 581) und 2-Nitro-4-toluidin mit alkoh. NH_3 am Rückflußkühler. Aus A. kleine, gelbliche, glänzende Blättchen, $C_{14}H_{10}O_5N_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, F. 232°, wl. in W. u. Essigsäure, weit weniger

l. in Bzl. NH_4 -Salz, goldgelbe Blättchen, F. 220° , wl. in k. W., l. in sd. W., ll. in Bzl., Xylol u. A. Na-Salz, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_4\text{Na} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, kleine, trikline (RANFALDI), rote Kristalle, ll. in W. und A., beim Erhitzen heftig entflammend. $a : b : c = 1,52579 : 1 : 0,94494$. $\alpha = 76,11^\circ$, $\beta = 81,27^\circ$ und $\gamma = 93,29^\circ$. Pyridinsalz, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. B. Wie das NH_4 -Salz bei Anwendung von Pyridin, statt NH_3 , als Kondensationsmittel. Aus A. kleine, ziegelrote, trikline (RANFALDI) Kristalle mit blauem Reflex, F. 200° , swl. in W., wl. in Bzl., mehr l. in A. $a : b : c = 1,35414 : 1 : 1,09430$. $\alpha = 87,16^\circ$, $\beta = 76,36^\circ$, $\gamma = 92,14^\circ$. — 2,4,8-Trinitro-



7-methylakridon, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_4$ (siehe nebenstehende Formel). B. Bei etwa 1-stdg. Erwärmen von 1 g 2-o-Nitro-p-tolylamino-3,5-dinitrobenzoesäure mit 8 ccm konz. H_2SO_4 , D. 1,82, im Wasserbade. Aus Essigsäure kleine, gelbe Kristalle, F. 320° , unl. in W., wl. in Ä. und Bzl., mehr l. in Essigsäure u. Xylol. Seine Formel ergibt sich aus seiner Verschiedenheit mit dem von ERRERA und MALTESE beschriebenen Prod., da die 2-o-Nitro-p-tolylamino-3,5-dinitrobenzoesäure unter Abspaltung von W. nur diese beiden Akridone geben kann. Na-Salz, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_7\text{N}_4\text{Na} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, feine, rote Nadeln, zl. in w. A. u. w. Na_2CO_3 -enthaltendem W., beim Erhitzen lebhaft verbrennend, mit reinem W. sich zers. (Gaz. chim. ital. 36. I. 325—32. 14/6. 1906. [Juli 1905.] Messina. Allgem. chem. Univ.-Lab.) BOTH-Cöthen.

Th. Legradi, *Über die Aufklärung der Konstitution von Cinchonin und Chinin*. Vf. schildert die Verss. zur Synthese und Konstitutionsbest. (Abbau) der Alkaloide, besonders der in der Überschrift genannten. Von den nicht synthetisch erhaltenen dürfen Cinchonin und Chinin die grösste Gewissheit für die Richtigkeit ihrer heute angenommenen Konstitutionsformeln beanspruchen. Ihre wissenschaftliche Synthese gelingt auch auf Grund der bisherigen Unterss. zweifellos; die künstliche, technische Darstellbarkeit ist aber unwahrscheinlich. Für die physiologischen Chemiker findet sich wertvolles Material in der MILLER-ROHDEschen Rk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1279; 28. 1060; C. 94. I. 1056; 95. I. 1175), welche es offenbar macht, dass die antipyretischen Eigenschaften der beiden Alkaloide durch die Eigenart der N-Bindung in der zweiten Hälfte bedingt sind. (Z. Österr. Apoth.-V. 44. 187—88. 7/4. 203—4. 14/4. 215—17. 21/4.) BLOCH.

Physiologische Chemie.

Adolf Jolles, *Physiologische Chemie*. Jahresbericht über die Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. 30. 524—28. 30/5. Wien.) BLOCH.

N. Krassowski, *Über das Öl aus den Samen der Beeren von Rhamnus cathartica* (Purgierwegdorn). Das Öl wurde dem zerkleinerten Samen durch Ä. entzogen und durch Behandeln mit PAc. u. Sodaslg. gereinigt; Ausbeute 8,85%. Es ist geruchlos, in A. wl., in Ä., Chlf., Bzl. ll.; D^{16}_4 . 0,9195. VZ. 186, HEHNERSche Zahl 95,77, Jodzahl 155, REICHERT-MEISSLSche Zahl 0,89, Säurezahl 5,64. Die aus dem Öl darstellbaren nicht flüchtigen SS. haben die Jodzahl 160,6, die Acetylzahl 25,8 und das mittlere Molekulargewicht 288,9. — Das Öl wurde zur näheren Unters. mittels einer wss.-alkoh. Lsg. von KOH verseift. Unter den unverseifbaren Prodd. fand der Vf. das *Phytosterin* und einen gesättigten *Kohlenwasserstoff* vom F. 81—82°; farblose Blättchen. Die Ausbeute des ersten Prod. beträgt 0,48%, des zweiten 0,11%. — Die Kaliseife wurde durch Schwefelsäure zersetzt und die Abtrennung

der flüchtigen Säuren durch Dest. im Wasserdampfströme bewirkt; es konnte die Ggw. geringer MM. von *Buttersäure* u. einer zweiten, bei gewöhnlicher Temperatur in Blättchen kristallisierenden Säure nachgewiesen werden. — Ferner wurden die nicht flüchtigen SS. auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Bleisale in Ä. oder Bzl. in fl. und feste geschieden. Von den festen SS. konnten *Stearinsäure* u. *Palmitinsäure* isoliert und nachgewiesen werden. Der Vf. bewirkt ihre Trennung und Reindarst. mittels der Lithiumsalze.

Die Bleisalze der fl. SS., welche in Bzl. ll. sind, werden behufs weiterer Unters. mittels Salzsäure zerlegt. Die freien SS. führt man alsdann in die Kaliumsalze über und oxydiert mit 2%iger, wss. Permanganatlg. Man filtriert und säuert mit H_2SO_4 an. Der hierbei erscheinende Nd. besteht aus nicht oxydierter *Oleinsäure*, aus *Dioxystearinsäure* u. *Tetraoxystearinsäure* (Sativinsäure). Die Ggw. der beiden letzten Verb. in den Oxydationsprodd. weist auf einen Gehalt an Olsäure und *Linolsäure* im ursprünglichen Öl. — Die saure, wss. Fl., welche von dem Nd. der drei erwähnten SS. leicht getrennt werden kann, enthält *Isolinusinsäure* und etwas *Linusinsäure*; im Öl müssen also *Isolinolensäure* u. *Linolensäure* sein. Schließlich konnte auch Glycerin nachgewiesen werden. Aus den direkten Bestimmungen u. den Konstanten konnte die folgende wahrscheinliche Zus. des Öls ermittelt werden:

Nicht verseifbare Substanzen.

(Phytosterin und ein KW-stoff)	0,59%	Isolinolen- u. Linolensäure	22,40%
Flüchtige SS. (Buttersäure etc.)	0,24 „	Linolsäure	35,20 „
Stearinsäure	6,00 „	Ölsäure	30,10 „
Palmitinsäure	1,12 „	Glycerinrest (C_3H_2)	4,32 „
		Summe	99,97%

Dafs diese Zus. der Wirklichkeit recht nahe kommt, beweist der Vf. durch den Vergleich einiger berechneter Konstanten mit den faktisch gefundenen:

Verseifungszahl	ber. 200,3,	gef. 186;
Jodzahl	ber. 152,	gef. 155,1;
Mittlere Säurezahl	ber. 280,4,	gef. 288,9.

(Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 144—61. 30/5. Charkow. Pharm. Univ.-Lab.) LUTZ.

Ch. Achard u. M. Aynaud, *Über die Rolle des Natriumchlorids in der biologischen Imprägnierung der Gewebe durch Silber*. Die Imprägnation der Gewebesintersitien durch Silber ist auf die Ggw. von NaCl daselbst u. die B. eines AgCl-Nd., der sich an dem Licht schwärzt, zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1571—72. [25/6.*])
 ROMA.

H. Bierry u. A. Frouin, *Rolle der zellulären Elemente in der Umwandlung gewisser Kohlehydrate durch den Darmsaft*. Der Darmsaft enthält nur Maltase. Die anderen diastatischen Fermente, die man darin findet, wie Amylase, Sucrase, Trehalase rühren von den Epithelzellen oder von der Diffusion ihres Inhaltes her. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1565—68. [25/6.*])
 ROMA.

B. Testa, *Über die sparende Fähigkeit des Glycerins im Fettkonsum des tierischen Organismus*. Die Verss. ergeben, dafs Glycerin eine fettsparende Wrkg. im Organismus auszuüben wohl befähigt ist. (Arch. d. Farmacol. sperim. 5. 260—66. Juni. Messina. Physiol. Inst. d. Univ. u. Privatlab.)
 ROMA.

Carmelo Malerba, *Über die antipyretische Wirkung der Isobernsteinsäurederivate*

des Anilins, des *p*-Toluidins und des *p*-Aminophenols. Während die Isobernsteinsäurederivate des Anilins u. des *p*-Anisidins keine antipyretische Wrkg. ausüben, besitzen die Derivate des *p*-Toluidins, namentlich die *p*-Tolyliobernsteinsäure eine ganz schwache, die Derivate des *p*-Phenetidins, besonders das Di-*p*-äthoxyphenylisosuccindiamid eine stärkere antipyretische Wrkg. Mit dieser geht eine hämolytische Wrkg. parallel. (Arch. d. Farmacol. sperim. 5. 267—80. Juni. Neapel. Inst. für exper. Pharmakologie der tierärztl. Hochschule.)
RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Emilio Cavazzani, *Über die viskosimetrische Reaktion der Milch*. Bei Zusatz einer bestimmten Menge NaOH zu der Milch steigt die Viskosität der Milch beträchtlich, und zwar namentlich bei der Kuhmilch, während bei Frauenmilch die Viskositätszunahme vorübergehend oder unbedeutend ist. (Arch. d. Farmacol. sperim. 5. 281—88. Juni. Ferrara. Physiol. Inst. d. Univ.)
RONA.

Richard Kifsling, *Tabakchemie*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. 30. 483—84. 19/5.)
BLOCH.

W. Meigen, „*Eßbare Erde*“ von *Deutsch-Neu-Guinea*. (cf. BALLAND, C. 1906. I. 952.) Der von den Eingeborenen gegen Magen- u. Darmbeschwerden gebrauchte fette, ockergelbe Ton ist eine echte Terra rossa, riecht kampherähnlich u. schmeckt nicht unangenehm würzig. U. Mk. sieht man blofs Partikelchen eines mit brauner Farbe durchsichtigen, schwach doppelbrechenden Minerals, auch sind nach der Rk. mit Kaliumpermanganat oxydierbare organische Substanzen höchstens spurenweise vorhanden. Die Analyse ergab 32,83 SiO₂, 34,03 Al₂O₃, 13,94 Fe₂O₃, 0,38 CaO, 0,23 MgO, 19,03 Glühverlust, 5,41 H₂O bei 110°. Von mit Wasserdampf flüchtigen bas. Stoffen konnten nur 0,014% Ammoniak nachgewiesen werden. Die mineralogische Zus. wurde ermittelt zu 71,8 Kaolin, 11,6 Hydrargillit, 14,7 Eisenoxyd und einem Rest von Ca- u. Mg-Silikaten. Wahrscheinlich ist die Erde gleich der Terra rossa des Karstes das Verwitterungsprod. von Kalksteinen. (Monatsber. d. Dtsch. geol. Ges. 1905. 557—64. [18/12. 1905.] Freiburg i/B.; Sep. v. Vf.)
ETZOLD.

F. Ulzer und E. Baderle, *Bericht über die Tätigkeit der Versuchsanstalt für chemische Gewerbe im Jahre 1905*. Abfallwässer einer Seifenfabrik enthielten *Akrolein*, zu dessen Beseitigung Zusatz von Kalk, Kohle u. Zinkstaub diente. — Ein *Kesselsteinlösungsmittel* bestand im wesentlichen aus einer stark alkal. Lsg. eines farbstoffhaltigen Extrakts. Ein unter dem Namen „*Anti-Corrosive*“ eingesandtes Präparat bestand der Hauptsache nach aus Calciumphosphat neben geringen Mengen Magnesiumphosphat und 7,88% organischer Stoffe; es ist also kaum als Kesselsteinlösungsmittel anzusehen. — Ein wasserlösliches *Bohröl* bestand aus 14,06% Natronseife, 77,54% Mineralöl und 8% Lösungsmittel. — Ein *Waschpulver* enthielt nur Kristallsoda bei etwa 36% Seife. — Hinsichtlich der Reinheit einer *Asphaltprobe* läßt sich ein absolut sicheres Urteil nach den bisherigen Vorschriften nicht fällen, wenn auch die von DONATH und MARGOSCHES vorgeschlagene *Anthracenreaktion* vielfach den Nachweis von *Steinkohlenpech* gestattet. — *Suberitstopfen* enthielten 0,83% Asche, die aus unschädlichen Bestandteilen (SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO, MgO u. Alkalien) sich zusammensetzte. Sie dürfen aber nicht für Fil. verwendet werden, die *Nitrozellulose* aufzulösen vermögen. — Wegen der anderen Unters. und Gutachten, die sich auf W., Brennmaterialien, Tone, Sand- und Gesteinsproben zur Glas-, bezw. Zementdarst., Legierungen und Metalle, Salze, Öle, Druckfarben, Kos-

metika, Appreturen und Gewebe erstreckten, sei auf das Original verwiesen. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien [2] 16. 116—37.)
ROTH-Cöthen.

Pharmazeutische Chemie.

P. Piccinini, *Über die therapeutische Verwendung des Chininformiats*. Das basische *Chininformiat*, $C_{20}H_{24}N_2O_9 \cdot CO_2H_2$, kristallisiert in glänzenden, weissen Nadeln, A. von 88% löst bei 20° ein Drittel seines Gewichtes davon, Chlf. 12 Tle. auf 100, Ä. nur Spuren; unl. in Olivenöl, wl. in W. (5:100). F. 132°. Dreht die Polarisationsebene nach links. Die wss. Lsg. gibt mit NH_3 einen weissen, im Überschufs des Fällungsmittels l. Nd.; Ätzalkali u. Alkalicarbonate geben einen weissen, unl. Nd. — Fügt man der wss. Lsg. Bromwasser u. einige Tropfen Ferrocyankaliumlsg. hinzu, so entsteht ein hellgrüner Nd., der in Ggw. von NH_3 rot, dann grünviolett wird. Die Anwendung des Mittels in Form subkutaner Injektionen der wss. oder verd. (10 u. 20%) alkoh. Lsg. (10 und 20 cg Substanz) ist nach den Verss. des Vf. keine geeignete. (Boll. Chim. Farm. 45. 330—32. Mai.)
RONA.

Nikolaus Matolcsy, *Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Salben und Pflastern*. Vf. hat die D. einer Reihe von Salben und Pflastern in der Weise bestimmt, daß er einen Porzellan- oder Glastiegel von genau bekanntem Gewicht und Rauminhalt bis zum Rande mit der zu untersuchenden M. füllte und darauf das Gewicht von neuem feststellte. Die D. des Präparates bei gewöhnlicher Temperatur wird durch Division des Gewichtes durch den Rauminhalt, ausgedrückt in cem, erhalten. (Pharm. Post 39. 377—79. 17/6. [April.] Budapest.) DÜSTERBEHN.

B. Thal, *Vergleichende Untersuchung von Ichthyol und einigen Ersatzprodukten*. Die vergleichende Unters. erstreckte sich auf: I. Ichthyol der Firma CORDES, HERMANNI & Co. in Hamburg, II. Ammonium sulfoicthyolicum der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, III. Trasulfan der Firma REICHHOLD & Co. in Binningen, IV. Ammonium sulfoicthyolicum der Firma LÜDY & Co in Burgdorf. Die Resultate waren folgende:

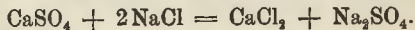
	I.	II.	III.	IV.
Trockenrückstand	55,66	54,48	37,71	39,83
Gesamtammoniak	3,15	5,11	1,38	3,32
Gesamtschwefel	9,70	9,42	5,30	5,75
Ammoniumsulfat	5,72	12,94	1,93	8,05
Die organ. Trockensubstanz enthielt:				
Ammoniak	3,36	4,28	2,48	3,93
Gesamtschwefel	17,68	15,14	13,66	11,95
Vom S waren sulfonisch gebunden . .	6,32	8,04	4,66	7,38
„ „ „ sulfidisch „ „	11,36	7,10	9,00	4,57
Verhältnis des sulfonisch zum sulfidisch gebundenen S	1:1,79	1:0,88	1:1,93	1:0,62

Den in der Militär-Pharmakopöe angeführten Prüfungsvorschriften sollten noch folgende zwei hinzugefügt werden. Das durch Fällen einer Lsg. von 1 Tl. des Präparates in 20 Tln W. mit 4 Tln. HCl, D. 1,124, erhaltene Filtrat soll nahezu farblos sein (war bei I. u. III. der Fall). Das Präparat soll sich in 80 Tln. 20%ig. Essigsäure klar lösen (III. war swl.). (Apoth.-Ztg. 21. 431. 30/5. Chem. Abteil. d. Lab. beim gelehrten militär-med. Komitee d. russ. Kriegsminist.) DÜSTERBEHN.

Joseph W. England, *Sirup von wilder Kirsche*, U.S.P. 1900. Vf. empfiehlt den Ersatz der Vorschrift zur Herst. dieses Sirups U.S.P. 1900 durch die nur wenig geänderte Vorschrift aus dem Jahre 1890, wonach zunächst 150 g gepulverte Rinde der wilden Kirsche mit einem Teil einer Mischung von 125 ccm Glycerin u. 300 ccm W. befeuchtet werden und 24 Stdn. in einem geschlossenen Gefäß stehen bleiben. Alsdann bringt man die M. in einen Perkolator, gibt den Rest der Glycerin-W.-Mischung zu u. wäscht mit reinem W. nach, bis das Filtrat 450 ccm ausmacht. Schliesslich löst man noch 720 g granulierten Zucker in dem Auszug auf u. verd. mit W. auf 1000 ccm. (Amer. Journ. Pharm. 78. 267—70. Juni.) LEIMBACH.

Agrikulturchemie.

D. J. Hissink, *Die chemische und physikalische Einwirkung von Salzwasser auf den Boden*. Vf. untersucht die Wrkgg., die das Meerwasser bei Überschwemmungen auf fruchtbaren Boden haben kann. Gips ist in kochsalzhaltigem W. löslicher als in reinem W., zum Teil in Folge der chemischen Rk.:



Auch die Löslichkeit von Ca- u. Mg-Phosphaten wird durch NaCl erhöht. Carbonate von Ca und Mg, in reinem W. fast unl., sind in NaCl-haltigem W. einigermassen l., ebenfalls zum Teil in Folge chemischer Umsetzung:



Auch die vermehrte Löslichkeit von Silikaten, wie Feldspat, vor allem aber von Zeolithen, in W. nach Zusatz von NaCl ist eine Folge chemischer Umsetzung, indem K, Ca u. Mg durch Na aus ihren Verbb. verdrängt werden. Die Einw. des Salzwassers auf Humusstoffe ist noch nicht vollständig aufgeklärt, doch löst es jedenfalls daraus mehr CaO u. MgO als reines W. Daraus folgt, daß von chemischen Gesichtspunkten aus geringe Mengen Salzwasser dem Boden nützlich sein können, weil sie für die Pflanzen wertvolle Salze in l. Form bringen, daß grössere Mengen schädlich sein müssen, weil sie die wertvollen Bestandteile des Bodens herauslösen u. ungenutzt wegführen. Dazu kommt noch, daß NaCl im Überschuss auch an sich als Pflanzengift angesehen werden muß.

Von physikalischen Gesichtspunkten aus betrachtet ist es von Bedeutung, daß die Einzelkornstruktur in die Krümelstruktur übergeführt wird. Deswegen bearbeitet der Bauer sein Land, u. im gleichen Sinne wirkt der Frost, verschiedene Gärungserscheinungen etc. Große Wassermassen, wie bei Überschwemmungen, verursachen umgekehrt Übergang der Krümel- in die Einzelstruktur u. wirken demnach schädigend. Denselben Erfolg hat aber auch der Salzgehalt des W., der zur Verkrustung des Bodens führt. Wenn ein Zubringen von Kalk zum Boden nicht die gleiche schädliche Wrkg. ausübt wie Kochsalz, so beruht das eben, von dieser Seite betrachtet, auf der geringeren Löslichkeit des Kalkes und damit einem geringeren Grad der Verkrustung. (Chemisch Weekblad 3. 395—403. 23/6.) LEIMB.

John Sebelien, *Einige Düngungsversuche mit den neuen Stickstoffdüngemitteln*. In ausgedehnten mehrjährigen Vegetationsverss. wurde die Wrkg. des von der norwegischen Stickstoffkompagnie hergestellten, basischen *Kalksalpeters*, des *Calciumcyanamids*, des Chilesalpeters und des schwefelsauren Ammoniaks bei verschiedenen Feldfrüchten und auf verschiedenen Böden verglichen. Bezüglich der Einzelergebnisse, die sich in Kürze nicht wiedergeben lassen, s. Original. Im allgemeinen hat sich gezeigt, daß der Kalksalpeter, dessen Hygroskopizität nach be-

sonderen Verss. seine Anwendbarkeit nicht mehr behindert, wie es beim Chilesalpeter der Fall ist, in seiner N-Wrkg. dem Chilesalpeter gleichkam u. ihm mitunter sogar überlegen war, während das Calciumcyanamid meistens erheblich zurückblieb. Zu ähnlichen Resultaten haben Feldverss. geführt, die von LARSEN ausgeführt wurden, und über die Vf. gleichzeitig berichtet. (J. f. Landw. 54. 159—85. 18/6. Aas [Norwegen]. Chem. Lab. d. landw. Hochsch.) MACH.

A. Stutzer, Die Wirkung von Nitrit auf Pflanzen. Die vom Vf. durchgeführten Verss. haben ergeben: 1. Nitrit wirkt auf keimende Samen schädlich ein; die Schädigung ist je nach der Pflanzenart eine ungleich große. — 2. Junge, sich entwickelnde Rübenpflanzen waren besonders empfindlich. Rotklee war nach beendeter Keimungsperiode widerstandsfähig. — 3. Bei älteren, aber noch in der Entw. begriffenen Pflanzen erwies sich Nitrit als unschädlich; es übte teils geringere, teils bessere Wrkkg. aus als gleiche Mengen von Stickstoff in Form von Nitrat. — 4. Bei der Herst. von Salpeter mit Hilfe der Elektrizität ist die Gewinnung eines möglichst nitritfreien Prod. anzustreben. (J. f. Landw. 54. 125—38. 18/6. Königsberg i. P. Agrik.-chem. Inst.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

P. Pawlow, Über die Bedingungen der Bildung von Kristallen verschiedener Form in einem flüssigen Medium. Vom thermodynamischen Standpunkt gelangt Vf. auf deduktivem Wege zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Größe der Konzentration übersättigter Lsgg. beeinflusst die Form des Kristalls. Letztere ändert sich während des Wachsens in solchen Lsgg. — 2. Die Kristallform hängt von der Dauer seines Verbleibens in konz. Lsg., nicht vom chemischen Charakter des Lösungsmittels ab. — 3. Die Form eines aus reiner geschm. M. entstehenden Kristalls ändert sich nicht während des Wachsens u. ist unabhängig von seiner Bildungsdauer. — 4. Lösliche Beimengungen in der geschm. M. verändern die Kristallform immer. — 5. Beimengungen zur Lsg. beeinflussen die Kristallform, wenn sie den osmotischen Druck der aktiven Moleküle der konz. Lsg. ändern. — 6. Bei verschiedenen Drucken fallen aus der Lsg. wie der geschm. M. Kristalle verschiedener Form aus. — 7. Einseitiger Druck auf einen in Mutterlauge liegenden Kristall bewirkt Deformation, ev. Entstehung blättriger Individuen. — 8. Bei verschiedenen Temperaturen entstehen aus der geschm. M. verschieden gestaltete Kristalle. — 9. Der kristallographische Charakter der Gleichgewichtsfäche wird nur durch die Größe des osmotischen Druckes der Lsg. bestimmt. — 10. Der Einfluss der Beimengungen, des Druckes und der Temperatur ist durch Formeln ein und derselben Gestalt ausdrückbar. — 11. Die Veränderung der Gleichgewichtsfäche bei Änderung von Druck, Temperatur oder Zus. der Lsg. hängt entweder nur von der Veränderung der Löslichkeit der Substanz oder auch von den Volumenveränderungen der Lsg. ab. — 12. Die B. von Zwillingen und regelmäßigen Verwachsungen wird beeinflusst: a) durch Beimengungen zur Lsg., welche die Konzentration des aktiven Teils der Moleküle der konz. Lsg. vermindern; b) durch einseitige Drucke auf die Flächen des Kristalls im Momente seiner B.; c) durch gegenseitige Drucke auf die Flächen der schon gebildeten Kristalle in der Mutterlauge. Die Bedingungen b) und c) verwirklichen sich bei der Kristallisation aus der bewegten Fl., bei Druck von Kristallen gegeneinander, bei schneller Kristallisation aus der Lsg., bei Erstarrung aus der geschmolzenen Masse. (Z. f. Kristall. 42. 120—57. 22/6. Odessa.) ETZOLD.

P. Pawlow, Über das Gleichgewicht zwischen flüssigen und kristallinen
X. 2. 24

Phasen. Nachdem Vf. früher (Z. f. Kristall. 40. 191) gezeigt hatte, daß verschiedenen Flächen desselben Kristalles verschiedene Werte des thermodynamischen Potentials zukommen, beweist er nun, daß: 1. die kristallinische Gleichgewichtsphase in gesättigten Lsgg. verschiedener Lösungsmittel dieselbe Lösungstension aufweist, 2. daß diese Lösungstension dem osmotischen Drucke der gesättigten Lsg. proportional ist, und 3. daß die Lösungstension der kristallinischen Gleichgewichtsphase durch Ggw. dritter Stoffe in der Lsg. erniedrigt wird, wobei diese Erniedrigung proportional der Molekelzahl jenes dritten Stoffes ist. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 319—26. 3/7.)
v. ZAWIDZKI.

Fr. Focke und Jos. Bruckmoser, *Ein Beitrag zur Kenntnis des blaugefärbten Steinsalzes.* FOCKE konstatierte, daß mit Na-Dämpfen künstlich gefärbtes blaues Steinsalz spektroskopisch von dem natürlichen Salz abweicht, daß also die Färbung in beiden Fällen nicht gleiche Ursache haben kann. Ferner sah er die natürliche Färbung auf Partien parallel den Hexaeder- oder Oktaederflächen beschränkt, doch fehlte stets die scharfe kristallographische Begrenzung. Die Färbung selbst war dilut oder das Pigment zeigte sich in feinen Liniensystemen meist parallel den Diagonalen der Hexaederflächen angereichert. BRUCKMOSER beobachtete im auffallenden Lichte auf der Grenze der Blaufärbung eine braune Farbe, die an Fluoreszenz erinnerte, sich aber experimentell als solche nicht erweisen liefs. Gleichfalls braun, aber im durchfallenden Lichte erschienen milchig getrübe Stellen. Alle Verss., die eigentliche Ursache der Blaufärbung des Steinsalzes aufzuklären, blieben resultatlos. (TSCHERMAKS Mitt. 25. 43—60.)
ETZOLD.

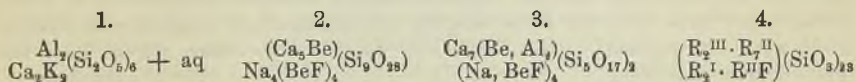
Carl Benedicks, *Die Natur des Troostits.* Seine Beobachtungen führen Vf. in Übereinstimmung mit OSMOND, LE CHATELIER, HEYN, BOYNTON u. KOURBATOFF zu folgenden Schlüssen: 1. Der Troostit steht zwischen dem Martensit und dem Pearlit. — 2. Vom Troostit führt eine ununterbrochene Reihe zum Pearlit, jener ist ein Pearlit mit ultramikroskopischen Partikelchen von Zementit (sowie mehr oder weniger C). Damit stimmt überein, daß der Troostit durch Reagenzien leicht angegriffen wird, daß seine Härte zwischen der des Martensits u. Pearlits liegt und daß er, aus C-reichem Stahl hergestellt, Zementit abgibt. — 3. Aller Wahrscheinlichkeit nach entsteht der Troostit aus dem Martensit durch Umbildung in situ (daher der gleiche C-Gehalt). Danach ist BOYNTONS Annahme, der Troostit sei reines β -Eisen, sowie die KOURBATOFFS, derselbe sei eine Lsg. von C in Fe, unhaltbar. — 4. Troostit entsteht aus Martensit durch geeignetes Abschwächen des Härungsverf., besonders wo sich Ferrit u. Zementit berühren. — 5. Augenscheinlich verhält sich der Troostit unter den Legierungen wie eine kolloidale Lsg. (Journal of the Iron and Steel Institute 1905. 352—70. Juni. Upsala. Sep. v. Vf.)
ETZOLD.

Ferruccio Zambonini, *Bemerkungen über den Scheelit von Traversella.* (Vergl. COLOMBA, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 281; C. 1906. I. 1457.) Vf. beschreibt zunächst die von ihm beobachteten Kristallformen, bezüglich deren auf das Original verwiesen sei. Vf. stimmt COLOMBO bei, daß die in den natürlichen Scheelitkristallen beobachteten Winkelabweichungen unabhängig von der Zus. sind. Bei Verss. zur Darst. von Scheelit auf feuchtem Wege erhielt Vf. beim Mischen sehr verd., k. Lsgg. von $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und CaCl_2 nur anscheinend amorphe Ndd. Erst bei 3-monatlichem Stehen schieden sich sehr kleine Prismen ab. Bessere Resultate ergaben die Methoden von DREVERMANN und von MACÉ. Nach den Verss. hängt der Habitus der Kristalle von CaWO_4 in sehr starkem Maße von den Bildungsbedingungen ab. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 558—65. 20/5.*)
ROTH-Cöthen.

Windham R. Dunstan und B. Monat Jones, *Eine Varietät von Thorianit von Galle, Ceylon*. In einer früheren Mitteilung (Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 253; C. 1905. II. 568) waren Analysen von *Thorianit*proben mit variablem Urangehalt angegeben und die Vermutung ausgesprochen werden, daß Uraninit u. Thorianit isomorph sind. Diese Annahme wird bestätigt durch die Analyse einiger ungewöhnlich großer kristallinischer Stücke Thorianit aus dem Galledistrikt in Ceylon, die noch weit stärkere Differenzen im Urangehalt (11—30%), aufzeigen. In den kleineren Kristallen ist das Verhältnis von ThO₂ zu UO₂ = 2 : 1, doch kann dies auf einem Zufall beruhen. Die Radioaktivität der Stücke wurde von STRUTT durch Best. ihrer Emanationsfähigkeit ermittelt. Ihr Verhältnis zur Aktivität von gewöhnlichem Thorianit war das nach der Analyse zu erwartende. Es erscheint nicht zweckmäßig, dieser neuen Varietät einen neuen mineralogischen Namen beizulegen. (Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 546—49. 21/6. [10/5.*]) SACKUR.

Le Royer, A. Brun u. Collet, *Über die künstliche Darstellung des Periklases*. Bringt man Magnesiumoxyd in den elektrischen Flammenbogen, so bilden sich durchsichtige, körnig-kristallinische MM., sowie Kristalldrüsen von Periklas. (Arch. Sc. phys. nat. Genève 18. 260—62; Z. f. Kristall. 42. 204. 22/6. Genf. Ref. STÖBER.) ETZOLD.

G. Cesàro, *Über die Formel des Milarits, des Leukophans und einiger verwandter Mineralien*. Wichtigkeit des „Glühverlustes“, Deutung der Zusammensetzung der intermediären, fluorhaltigen Silikate. *Milarit* wird aufgefaßt als wasserhaltiges Disilikat der Formel 1. — *Leukophan* kann als Salz der Säure (H₂SiO₃)₃(H₄SiO₄) = H₂₀Si₉O₃₃ angesehen werden, die Formel 2 kann, da F die Alkalimetalle gerade zu sättigen scheint, auch (CaBe)₃Si₉O₃₃·4NaF geschrieben werden. — *Melinophan* dürfte die S. (H₂SiO₃)₃(H₄SiO₄)₂ = H₁₄Si₈O₁₇ enthalten und demnach die Formel 3 haben, welche, wenn man von dem Be teilweise vertretenden Al absieht, (CaBe)₇(Si₅O₁₇)₂·4NaF lautet. — *Barysilit* scheint ein Pb, Mn-Silikat der intermediären Säure (H₂SiO₃)(H₄SiO₄)₂ = H₁₀Si₈O₁₁ zu sein, in dessen Formel Pb₄R^{II}Si₈O₁₁ = 3SiO₂·4PbO·RO das RO = MnO, MgO, CaO, H₂O zu setzen ist. — *Ganomolith* bekommt auf Grund von DANAS Analysen die Formel 4SiO₂·4PbO·3(Ca, Mn, H₂)O oder 5SiO₂·5PbO·4(Ca, Mn, H₂)O. — *Hyalotekit* hat auf Grund seiner molekularen Zus. 12SiO₂·R₂O₃·7,89RO·0,6H₂O·0,49F₂ die Formel 4.



Bei Silikatanalysen ist die Unters. des „Glühverlustes“ unbedingt nötig. Besteht derselbe zum Teil aus HF, so dürften in der Kieselsäure ein oder mehrere OH-Gruppen direkt durch F ersetzt sein und dann kann man die Zus. der Silikate durch einfachere Formeln ausdrücken. Durch passende Deutung des F-Gehalts lassen sich die Poly- und Disilikate auf Metasilikate, die intermediären Silikate auf Orthosilikate zurückführen. Analoge Erwägungen ließen GROTH den Topas als orthokieselsaures Salz deuten. (Mém. de la Soc. Roy. d. Sc. de Liège [3] 5. 1—30; Z. f. Kristall. 42. 201—3. 22/6. Lüttich. Ref. STÖBER.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

E. Rieter, *Neuer Apparat zur Milchfettbestimmung nach Gottlieb-Röse*. (Chem.-Ztg. 30. 531. 30/5. Zürich. — C. 1906. I. 1507.) BLOCH.

24*



Theodore William Richards, *Notiz über die Anwendung des Nephelometers*. Vf. weist darauf hin, daß die von WELLS (Amer. Chem. J. 35. 99; C. 1906. I. 1053) beschriebenen geschliffenen Glasplatten, wenn sie geeignet u. gleichmäßig beleuchtet sind, wohl ein gutes Mittel darstellen, um die Geschwindigkeit der Veränderung, die ein gegebenes Gemisch erleidet, zu messen, daß sie aber bei nephelometrischen Bestst. keineswegs das beste Vergleichsobjekt bilden, gerade weil sie von den verschiedenen Faktoren, die auf die Vergleichslsgg. einwirken, unbeeinflusst bleiben. Es ist ein wesentliches Erfordernis bei der Anwendung des Nephelometers für analytische Zwecke, daß die unbekanntem Lsgg. genau in der gleichen Weise behandelt werden, wie die bekannten Normallsgg., die als Basis für den Vergleich dienen. (Amer. Chem. J. 35. 510—13. Juni.) ALEXANDER.

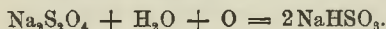
Fritz Hinden, *Das Aufschließen von Silikaten mittels Flußsäure und Salzsäure*. Zur Best. der Alkalien in Silikaten versucht Vf. dieselben, statt wie meist üblich durch Flußsäure und Schwefelsäure, mit Fluß- und Salzsäure aufzuschließen, um dadurch sofort die Basen als Chloride zu erhalten, indem er von der Annahme ausgeht, daß aus der anfänglich durch Flußsäure erhaltenen Lsg. des Gesteinspulvers durch mehrfaches Abdampfen mit starker Salzsäure die Flußsäure vollständig wieder entfernt werden könne. Er zeigt dies zunächst an künstlich hergestelltem Calciumfluorid und Kieselfluorkalium, welche, wenn nicht zu viel Substanz angewendet wird, durch 4—6maliges Abdampfen mit HCl leicht in Chloride überführbar sind. Silikate müssen für diesen Zweck aufs feinste gepulvert werden. Zur Analyse wird ca. 1 g Substanz in einer Platinschale mit wenig W. durchfeuchtet und unter Zugabe von 10—15 ccm konz. HF auf dem Wasserbade abgedampft. Nach Aufnehmen mit 5—10 ccm HCl (1:1) setzt man wieder etwa 10 ccm HF hinzu, dampft nochmals ab und wiederholt das Abdampfen mit je 10—20 ccm HCl noch ca. 6mal; in der durch Zugabe von Salzsäure und W. erhaltenen Lsg. werden die Basen wie üblich bestimmt. Auf diese Weise wurden eine große Reihe natürlicher Silikate, Mineralien und Gesteine aufgeschlossen. Bei barium- oder bleihaltigen Gläsern war in der beschriebenen Weise kein vollständiger Aufschluß zu erzielen; in diesen Fällen empfiehlt es sich, von dem Ungelösten abzufiltrieren u. dies nochmals mit HF und HCl zu behandeln. In allen Fällen scheint die Ggw. von Eisen den Aufschluß zu begünstigen. — Zum Schluß teilt Vf. noch die Analyse eines nach der beschriebenen Methode aufgeschlossenen Hornblendeschiefers mit, deren Resultat mit einer nach der Fluß- und Schwefelsäuremethode ausgeführten Analyse recht gut übereinstimmt. (Z. f. anal. Ch. 45. 332—42. Basel. Chem. Lab. des mineralog.-geolog. Inst.) DITTRICH.

F. F. Hanusek, *Technisch-mikroskopische Untersuchungen*. Die Arbeit stellt einen Nachtrag und eine Ergänzung zu des Vfs. Werk: „Lehrbuch der technischen Mikroskopie“, Stuttgart, F. ENKE, 1901, dar. Von den mitgeteilten umfangreichen Unterss. und Gutachten sei das folgende erwähnt: Ein *Strohpapier* französischer Provenienz erwies sich als ein *Hirsestrohpapier*, als solches an den großen Haken- u. Riesenborsten, sowie den farbstoffführenden Schlauchzellen erkennbar. — Keine vegetabilische Faser besitzt auch nur annähernd eine so geringe Dicke wie die *Asbestfaser*; auch läßt sich u. Mk. die spezifische Art des Asbests nachweisen. — Ein Gespinnst *Silvalin* enthielt 50% und mehr Sulfitzellulose und Baumwolle. — Folgendes sind die wichtigsten mikrochemischen Unterscheidungsmerkmale der echten *Maulbeerseide* von der *Kunstseide*: a) Echte Seide wird, mit Jodjodkaliumlsg. behandelt, braun, während Sulfitzelluloseseide farblos bleibt. b) Baumwollseide wird braun, mit verd. Jodlsg. dagegen hellviolett durchscheinend, bei darauffolgender Behandlung mit Papierschwefelsäure (Technische Mikroskopie, S. 99) wird sie tief-

blau. c) MILLONS Reagens gibt beim Kochen nur mit Maulbeerseide eine violette Färbung. Ebenso wird nur diese Seide von sd. FERLINGScher Lsg. vollständig gel. Schwarz gefärbte echte Seide war in HCl selbst bei längerem Kochen nicht l. — Zur Aufquellung und Auflösung von Haaren (*Schaf-, Ziegen- und Kuhhaaren*) in ihre histologischen Elemente empfiehlt sich die Anwendung von KOH. (Mit. Technol. Gewerb.-Mus. Wien [2] 15. 163—86. 5/6. 1905. 247—68. 13/10. 1905 u. 16. 99 bis 115. 1906. Wien. Vers.-Anst. für chemische Gewerbe K. K. Technol. Gew.-Mus.)
ROTH-Cöthen.

Charles J. Robinson, *Die Verbrennung halogenhaltiger Verbindungen bei Gegenwart von Kupferoxyd*. Für die Verbrennung halogenhaltiger Verbb. empfiehlt Vf., an Stelle von Bleichromat ein in gewöhnlicher Weise mit Kupferoxyd beschicktes Verbrennungsrohr anzuwenden u. nur in ähnlicher Weise, wie es MORSE u. TAYLOR (Amer. Chem. J. 33. 602; C. 1905. II. 508) für die Verbrennung S-haltiger Substanzen angeben haben, eine mit Bleichromat gefüllte Patrone einzuschalten. Aus starker Kupferdrahtgaze wird ein 6—7 cm langer, gerade das Rohr ausfüllender Cylinder gedreht, dieser mit reinem Bleichromat gefüllt u. die Enden mit Kupferdraht verschlossen. Der Draht wird auch längs durch die Patrone geführt, damit sie leichter wieder aus dem Rohr entfernt werden kann. Diese Patrone wird vor dem Schiffschen in das Rohr eingeführt, und es ist nur darauf zu achten, daß sie stark erhitzt ist, bevor die Zers. der Substanz beginnt. (Amer. Chem. J. 35. 531—33. Juni. [April.]
JOHNS HOPKINS-UNIV.)
ALEXANDER.

Hartwig Franzen, *Über die Verwendung des Natriumhydrosulfits in der Gasanalyse*. Das Natriumhydrosulfit eignet sich in der Gasanalyse vorzüglich zur Absorption von Sauerstoff, welche nach der Gleichung erfolgt:



Es absorbiert 1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ danach ca. 64 ccm O. Seine Vorteile sind: Gegenüber der alkal. Pyrogallollsg. der billigere Preis, die Verwendbarkeit in schwach alkal. Lsg. u. besonders die gleich große Absorptionsfähigkeit bei niedriger Temperatur (0°) wie bei höherer; gegenüber Kupferoxydulammoniak: die Verwendbarkeit bei CO-haltigen Gasen; gegenüber P: seine Verwendbarkeit bei niedriger Temperatur u. seine Indifferenz gegenüber Substanzen, welche die Oxydation des P verhindern. — Der Vf. löst 50 g Natriumhydrosulfit in 250 ccm W. und 40 ccm NaOH (500 g NaOH gel. in 700 ccm W.) und füllt diese Lsg. in eine HEMPELSche Pipette für feste Substanzen, die mit Eisendrahtnetzröllchen beschickt ist. Es bleibt so viel Lsg. in den Maschen, daß bei nicht zu großer O-Konzentration ein fünf Minuten langes ruhiges Stehen zur vollständigen Absorption genügt. 1 ccm der obigen Lsg. absorbiert ca. 10,7 ccm O, der Wirkungswert nach HEMPEL wäre ca. $2\frac{1}{2}$. — Für Bestst. in der Buntebürette nimmt man eine verdünntere Lsg. von 10 g Natriumhydrosulfit in 50 ccm W. + 50 ccm 10%ig. NaOH. Zur Absorption genügt hier 3 Minuten langes Schütteln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2069—71. 16/6. [1/6.]
Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.)
BLOCH.

C. Alberto Garcia, *Bestimmung der organischen Substanz mit Permanganat in sauren und alkalischen Flüssigkeiten*. Vf. kommt zu folgenden Resultaten: Bei Best. der organischen Substanz mit Permanganat in alkal. Lsg. wird bei Ggw. von freiem Ammoniak dieses zu salpetriger S. und Salpetersäure oxydiert, was einen Mehrverbrauch an Permanganat zur Folge hat. — Neben den im Wasser vorkommenden Ammoniumsalzen erhöht auch der N der N-haltigen organischen Substanz, welcher durch die Wrkg. von Permanganat und Alkali als Ammoniak in Freiheit gesetzt wird, den Verbrauch an Permanganat. Bei Best. der tierischen organischen Sub-

stanz werden deshalb infolge der B. von albuminoidem NH_3 in alkal. Lsg. höhere Werte erhalten als in saurer. (Chem. News 93. 295. 29/6. Lima. Peru. Hygien. Inst.) BLOCH.

J. G. Maschhaupt, *Welche Methoden für das Einstellen der Normalsäuren verdienen im Hinblick auf die gewünschte Einheit der Titerstellung verschiedener Laboratorien den Vorzug?* Vf. hat eine Anzahl Methoden der Titerstellung geprüft und ist zu folgendem Resultat gekommen: 1. Die BaSO_4 -Methode und die Methode, mit Ammoniak trocken zu dampfen, verdienen keine Empfehlung. — 2. Die Oxalsäuremethode gibt noch recht auseinanderlaufende Zahlen. — 3. Die Titerstellung durch Dest. von Ammoniumsulfat gibt wohl untereinander gut übereinstimmende, mit Rücksicht auf die Natriumoxalatmethode aber zu hohe Zahlen. — 4. Die Methoden: Erhitzen von Natriumcarbonat (MERCK) und von Natriumoxalat geben gut übereinstimmende Resultate. Die verschiedenen Zahlen der Na-Oxalatmethode gehen aber noch etwas auseinander. Auf Grund der Unters. verdienen die meiste Empfehlung die Methode der Dest. von Ammoniumsulfat und Erhitzen von Na-Carbonat (MERCK). (Chemisch Weekblad 3. 357—67. 9/6. [Mai.] Rijkslandbouwproefstation Goes.) LEIMBACH.

A. Seyewetz u. Bloch, *Über ein neues Verfahren zur Bestimmung der hydroschwefligen Säure in den Hydrosulfiten und ihren Verbindungen mit Formaldehyd.* Die hydroschweflige S. und die Hydrosulfite reduzieren die Haloidsalze des Ag zu metallischem Ag, während die Zersetzungsprodd. der hydroschwefligen S., wie Sulfite, Bisulfite u. Hyposulfite, auf die genannten Silbersalze nicht einwirken. Verwendet man eine Lsg. von AgCl in überschüssigem NH_3 , so tritt die Reduktion $2\text{AgCl} + 4\text{NH}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaCl} + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{Ag}_2$ augenblicklich ein. Die Formaldehydverb. der hydroschwefligen S., z. B. das *Hyraldit*, $\text{NaHSO}_2 + \text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$, setzen sich mit der ammoniakalischen AgCl -Lsg. glatt bei 80° um. Angewandt wird in beiden Fällen etwa das Vierfache der theoretischen Chlorsilbermenge. Diese neue Bestimmungsmethode ist leicht ausführbar und gibt genauere Resultate, als das Kupferoxyd- u. Indigokarminverf. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 293—97. 5/4. Lyon. École de chim. industr.) DÜSTERBEHN.

C. Van Eijk, *Die Untersuchung auf Anwesenheit von weißem Phosphor in Zündhölzern.* Die Fabrikation der Zündhölzer, die an Stelle des verbotenen weißen Phosphors Köpfchen aus Phosphoresquisulfür, P_4S_3 , haben, leidet unter dem Umstand, daß auch das P_4S_3 die Phosphorrk. nach MITSCHERLICH gibt. Vf. sucht dem durch Ausarbeitung der Untersuchungsmethoden abzuhelfen. Ein Mittel ist z. B. die Best. der Temperatur, bei der das Leuchten beginnt. Ein Reagenzrohr mit 250 mg phosphorfreiem P_4S_3 leuchtete bei über 70° , ein gleichzeitig in demselben Wasserbad erwärmtes, mit 250 mg P_4S_3 und 0,02% P beschicktes Rohr schon unterhalb 60° . Sicherer ist es, das fragliche Präparat mit einer Lsg. von Pb-Acetat zu destillieren. Das P_4S_3 wird hierbei zers. und ein Leuchten nur beobachtet, wenn weißer P beigemischt war. Die Rk. zeigte sich noch für 0,02 mg P empfindlich. Da auch die Ggw. von rotem P bei der MITSCHERLICH'schen Methode Ursache des Leuchtens sein kann, tut man gut, das Präparat in CS_2 zu lösen und erst den Verdampfungsrückstand auf weißen P zu untersuchen.

Als empfindliche und einfache Methode der Best. weißen P neben P_4S_3 , mit der man noch 0,004 mg weißen P nachweisen kann, gibt Vf. an, die Streichholzköpfchen mit CS_2 auszuziehen, die CS_2 -Lsg. in dunkler Kammer freiwillig verdampfen zu lassen und den Rückstand leicht zu zerreiben. Bei Ggw. von weißem P tritt hierbei Leuchten auf. Die Methode von MÖRNER, nach der die Zündholzköpfchen,

in einer Literflasche mit 50–100 ccm saurer Bleiacetatlg. geschüttelt, in die Atmosphäre PH_3 entsenden, der durch Filter, die mit Goldchloridlg. getränkt sind, nachgewiesen wird, genügt den Ansprüchen nicht, weil auch roter P bisweilen PH_3 -haltig ist, und P_4S_3 selbst umkristallisiert in feuchtem Zustand über 30°PH_3 entwickelt. Auch die Methode von VIGNON, der H über P-haltiges P_4S_3 leitet und den P in der Grünfärbung der Flamme oder dem Leuchten des im Dunkeln ausströmenden Gases erkennt, und die Methode von ARONSTEIN (Chemisch Weekblad 3. 283; C. 1906. I. 1906), der in Ausbildung der Methode von VIGNON zum H Luft leitet und dann in der Leitungsröhre selbst das Leuchten beobachtet, sind weder sehr empfindlich, noch einfach.

Störend beim Auffinden weisen Phosphors in P_4S_3 ist auch die Ggw. von Terpentin. Lässt man an der Stelle, wo bei der MITSCHERLICH'schen Methode der Wasserdampf in den Kühler eintritt, nach HABERMANN und OESTERREICHER (Z. f. anal. Ch. 40. 761; C. 1902. I. 442) W. zutropfen, so kann man noch 0,04 mg = 0,2% weissen P bei Zusatz von bis zu 4% Terpentin zum P_4S_3 nachweisen. Die Methode des freiwilligen Verdampfens der CS_2 -Lsg. und Zerreibens des Rückstandes liefs noch 0,02 mg = 0,2% weissen P neben 4% Terpentin und 0,4% weissen P neben 6% Terpentin nachweisen. Mit der Methode ARONSTEIN sind schon bei Ggw. von 2% Terpentin 0,6% = 0,12 mg weisser P in einer CS_2 -Lsg. von P_4S_3 nicht mehr anzuzeigen. Nach Verdampfen des CS_2 im CO_2 -Strom wird die Methode allerdings empfindlicher, ohne aber die anderen Methoden zu erreichen. (Chemisch Weekblad 3. 367–71. 9/6. 404–8. 23/6. [1/6.] Breda.)

LEIMBACH.

Georg Schliebs, *Verwendung von Druckluft bei der Superphosphatanalyse*. Vf. verwendet Druckluft zum Treiben der RAABESchen Turbine, welche zum Ausrühren des Magnesiumammoniumphosphatnd. dient. Ebenso bläst er zur Best. der wasserlöslichen P_2O_5 in Superphosphaten komprimierte Luft durch die Lsg., statt sie, wie sonst üblich, zu schütteln; die nach beiden Methoden erhaltenen Resultate stimmen fast genau überein. (Chem.-Ztg. 30. 584. 13/6. Martinez. Californien. Lab. der chem. Fabrik Mountain Copper Co.)

DITTRICH.

Gunner Jörgensen, *Eine neue Modifikation der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumammoniumphosphat*, mit besonderer Rücksichtnahme auf die Düngemittel. Ehe Vf. sich zu den Düngemitteln wendet, beschreibt er seine Verss. mit reinen Substanzen und die dazu benutzten Präparate und Reagenzien. Da die bisherigen Methoden zur Fällung der Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat aus kalter Lsg. nicht immer gleichmäßige Resultate ergeben, führt Vf. diese Fällung bei Siedehitze aus und kommt auf Grund einer großen Reihe von Vorverss. zu folgender Arbeitsweise: Man löse den Molybdännd. in $2\frac{1}{2}\%$ ig. NH_3 , so daß man bei etwa 0,2 g P_2O_5 100 ccm, bei kleineren Ndd. entsprechend weniger, erhält. Diese Lsg. wird zum Sieden erhitzt und tropfenweise unter Umschütteln mit 15–20 ccm ammoniumchloridhaltiger Magnesiumlsg. (50 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u. 150 g NH_4Cl im l) versetzt, bzw. bei kleineren Mengen P_2O_5 mit weniger, etwa $\frac{1}{6}$ der verwendeten NH_3 -Lsg. entsprechend; der anfänglich voluminöse Nd. wird rasch kristallinisch, besonders wenn man während des Abkühlens häufig umschüttelt. In diesem Falle kann man schon nach 4 Stunden oder ebensogut auch erst nach Stehen über Nacht filtrieren u. den Nd. in der üblichen Weise weiter behandeln; die mit verschiedenen Mengen Phosphatlgg. gemachten Analysen ergaben sehr genaue Resultate, welche, wenn die angewandte Menge $\text{P}_2\text{O}_5 = 1$ gesetzt wird, höchstens ein Plus oder Minus von 0,0004 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ergaben.

Die Molybdänfällung geschieht nach den Erfahrungen des Vfs. am besten in der Kälte unter nachherigem, 10 Minuten langem Erwärmen bei 50° auf dem

Wasserbade und unter wiederholtem Umschütteln durch eine Lsg., welche hergestellt ist durch Vermischen von 300 ccm Molybdänslg. (1000 g Molybdänsäure in 3000 ccm 10%ig. NH_3 , oder 1000 g Ammoniummolybdat in 2800 ccm 7%ig. NH_3) mit 700 ccm 33,7%ig. HNO_3 (D. 1,21). Bei geringem Überschuss an Molybdänslg. dürfen nur kleine Mengen freier S. zugegen sein, während bei großen Molybdänmengen ein Überschuss von S. nichts schadet. Die Ggw. von Arsensäure stört bei dieser Art der Fällung kaum, da sie erst bei stärkerem Erhitzen ausfällt. Zum Auswaschen des Mo-Nd. wird eine salpetersaure Ammoniumnitratlg. (1% HNO_3 , 5% NH_4NO_3) verwendet.

Die Citratfällungsmethode muß ebenfalls in der Siedehitze angewendet werden; die zu verwendende Ammoniumcitratlg. wird erhalten durch Neutralisieren von 220 g Citronensäure mit NH_3 und Auffüllen mit W. zum Liter. Zu der Phosphatlg. gibt man ein Gemisch von 25 ccm, oder bei größeren Ca-Mengen von 30 ccm der Ammoniumcitratlg. und 25 ccm 10%ig. NH_3 , erhitzt zum Sieden und fällt durch Zugabe von reichlich (30—40 ccm) Magnesiumslg. Nach 4 Stunden, bei kleinen Mengen Phosphorsäure nach Stehen über Nacht, kann filtriert werden, doch ist in der Zwischenzeit öfters zu schütteln. Bei Ggw. von Ca-Verbb., Sulfaten u. besonders Arsen- und Kieselsäure, ist die Citratmethode unsicher, noch leidlich brauchbar bei nicht zu großen Ferri- und Aluminiummengen.

Für Düngemittel empfiehlt sich daher in allen Fällen die Molybdän-Magnesiummethode als die zuverlässigste, doch ist die Citratmethode in einigen Fällen brauchbar. Die l. Pyrophosphate lassen sich durch Kochen mit Salpetersäure in Orthophosphate überführen. Alle seine Behauptungen stützt Vf. durch eine große Zahl unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführter Analysen. (Z. f. anal. Ch. 45. 273—315. Kopenhagen. V. STEINS Lab.) DITTRICH.

M. Kling u. O. Engels, *Zur Bestimmung des Kaliums in Kalisalzen und Mischdüngern nach der von Neubauer modifizierten Finkenerschen Methode.* Vf. verwenden die NEUBAUERSche Methode (Z. f. anal. Ch. 39. 481—502; C. 1900. II. 990) seit 6 Jahren mit gutem Erfolg, haben aber einige Änderungen daran angebracht. Zum Abfiltrieren der Ndd. verwenden sie den NEUBAUER-GOOCH-Tiegel u. zur Reduktion des Kali-Nd. im Leuchtgasstrom einen besonderen App. (siehe Original); zum Ausrechnen der gewogenen Menge Platin auf K_2O haben sie unter Zugrundelegung des NEUBAUERSchen Faktors 0,48108 bei Anwendung von 0,5 g Substanz eine Tabelle berechnet. Die Ndd. waschen sie nur mit A. (ohne Ä.) aus und stellen die Tiegel dann auf eine warme Platte. Nach der Reduktion im Gasstrom glühen sie die Tiegel noch 2 Minuten über einem Teelubrenner, um vollständige Reduktion zu erzielen. Statt der 5%igen HNO_3 verwenden sie 15%ige, welche auch alle Sulfate, namentlich Gips, löst, und stellen die damit ausgewaschenen Tiegel in eine ebenfalls 15%ige HNO_3 enthaltende Porzellanschale, welche sie noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem sd. Wasserbad erwärmen; schließlich werden die Tiegel mit w. W. u. A. gewaschen, getrocknet u. gewogen. Vergleichsanalysen nach der oben beschriebenen „neuen“ u. der bisher an den landwirtschaftlichen Versuchsstationen gebräuchlichen „alten“ Methode im Kainit gaben Differenzen von $-0,40$ bis $+0,32\%$ K_2O .

Zur Kalibest. in Superphosphaten müssen die NH_4 -Salze und der größte Teil der Phosphorsäure entfernt werden. Es geschieht dies durch Behandeln des wss. Auszuges, welcher durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Schütteln von 20 g Dünger mit 800 ccm W. und Auffüllen zum Liter erhalten wird, mit NH_3 u. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Eindampfen des Filtrats u. schwaches Glühen des Rückstandes; dieser wird nach Aufnehmen mit HCl mit Platinchlorid eingedampft. Die Anwesenheit von Phosphaten übt, wie Vff. an einer Reihe Analysen von Gemischen reiner Substanzen zeigten, keinen störenden Einfluß aus, und die Resultate, welche sie bei Kalisuperphosphat, Kaliammoniak- und

Kalisalpetersuperphosphat nach der alten und nach der neuen Methode erhalten, stimmen recht gut überein. Nach einer anderen Methode wird der wss. Auszug eingedampft, schwach geglüht und nach sorgfältigem Verreiben gut mit W. ausgezogen; im Filtrat wird dann das Kali bestimmt. Auch diese Methode gibt leidlich gute Resultate. (Z. f. anal. Ch. 45. 315—32. Speyer. Landw. Kreisversuchsstation.)

DITTRICH.

Richard Laseker, *Zur Analyse von Natriumsuperoxyd*. Für die Praxis ist nur die Gesamtmenge des aus Na_2O_2 entbundenen „aktiven O“ maßgebend. Die Probenahme muß sehr sorgfältig erfolgen, da einzelne Partien erhebliche Schwankungen im O-Gehalt zeigen können. Für die Wertbest. kommt nur das gasvolumetrische Verf. von ARCHBUTT-GROSSMANN (The Analyst 20. 3; C. 95. I. 509; Chem.-Ztg. 29. 138; C. 1905. I. 832), das auch dem jodometrischen von RUFF (Arch. der Pharm. 240. 437; C. 1902. II. 962) überlegen ist, in Betracht. — Man wägt am besten die gut durchmischte Probe so rasch als möglich unter Anwendung eines Wäggläschens mit 2 Glasfüßen u. schiffchenartigem, eingeschliffenem Glasstopfen, nebst einem Nickellöffelchen, verteilt sie gut, daß nichts der Zers. entgeht, im äußeren Raum des Anhängeläschchens, füllt dann wieder rasch auf eine Einwaage von je 0,5—0,8 g Na_2O_2 15 ccm verd., reiner H_2SO_4 (1 : 10) + 2 Tropfen gesättigter Kobaltnitratlg (bei 0,8—0,9 g 18 ccm, resp. 3 Tropfen) in den inneren Cylinder, verbindet das Anhängeläschchen rasch mit der Gasmessbürette und läßt die Zersetzungsflüssigkeit allmählich in kurzen Pausen und in stufenweise immer größer werdenden Portionen unter gelindem Hin- und Herbewegen des Anhängeläschchens, das durch Einstellen in W. gekühlt wird, einlaufen. Zur O-Messung benutzt man ein Instrument, dessen Teilung (in 0,1 oder 0,2) bis 140 ccm reicht, und welches behufs rascheren Temperaturausgleiches des Gases mit Umhüllungsrohr (Wassermantel) versehen ist. Beim Anhängeläschchen hat der innere Cylinder vorteilhafter einen Fassungsraum von etwa 25 ccm statt der üblichen 20 ccm. Das weitere Verf. ist das bekannte. Die vom Vf. untersuchten Sorten zeigten 0,1711 bis 0,1901 g O. — Die Best. der Gesamtalkalinität durch Lösen von ca. 0,5 g Na_2O_2 in W., Zers. durch Kochen, Titration mit $\frac{1}{10}$ - oder $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 und Methylorange, weiteres die Best. des Fe u. Al mit NH_3 , der D. durch Wägung unter wasserfreiem Bzl. bieten bei der Bewertung wenig Anhaltspunkte. (Österr. Chem. Ztg. [2] 9. 164—66. 15/6. Brünn.)

BLOCH.

F. Kaufmann, *Metallhüttenkunde*. Bericht über Fortschritte. (Chem.-Ztg. 30. 539—41. 2/6.)

BLOCH.

Roger Clark Wells, *Notiz über die Bestimmung opaleszierender Silberchloridniederschläge*. Bei der Erörterung des Einflusses, den der Zeitfaktor bei der nephelometrischen Best. von Silberchloridndd. ausübt (vgl. Amer. Chem. J. 35. 99; C. 1906. I. 1053), hatte Vf. auch die Beeinflussung besprochen, die das Atomgewicht des Na dadurch erfährt. Dabei wurde versehentlich das Verhalten starker Opaleszenzen zu Grunde gelegt, während bei der Best. des Atomgewichtes des Na nur sehr schwache Opaleszenzen in Frage kommen. Die Korrektur, die das Atomgewicht des Na deshalb erfahren müßte, würde weniger als 0,001 einer Einheit betragen u. kann vollkommen vernachlässigt werden. Die Zeitfaktoren müssen bei nephelometrischen Bestst. sorgfältig kontrolliert werden, wenn es sich um starke Opaleszenzen handelt, bei schwachen Opaleszenzen hören sie auf, stärker variabel zu sein. (Amer. Chem. J. 35. 508—9. Juni.)

ALEXANDER.

Julius Petersen, *Qualitativer Nachweis von Gold und Platin in der organischen Analyse*. An Stelle der üblichen Trennung von Au, Pt, Sb u. As im

H₂S-Nd. fällt Vf. durch Zugabe von Zinkdrehspänen zu der schwach sauren Lsg. der Metalle Hg, Ag, Pb, Bi, Cu, Cd, Pt, Au, As, Sb Sn, sowie etwas Co und Ni. Nach etwa 1/4-stdg. Erwärmen wird der Nd. ausgewaschen und mit schwacher HCl erwärmt; dadurch löst sich Cd, Sn und etwas Co. Nach gutem Auswaschen wird der Rückstand mit schwacher HNO₃ gekocht, wodurch Hg, Pb, Cu, Bi und Ni in Lsg. gehen, während Au u. Pt nebst Sb u. H₂SbO₄ zurückbleiben. Durch Glühen dieses Restes mit 1—2 Tln. NH₄NO₃ und 5 Tln. NH₄Cl im Porzellantiegel verflüchtigt sich Sb als Chlorid, während Au und Pt zurückbleiben und nach Lösen in Königswasser durch konz. NH₄Cl-Lsg., bezw. SO₂ oder alkal. H₂O₂ nachgewiesen werden können. Die obigen salz- und salpetersauren Lsgg. werden vereinigt und in gewöhnlicher Weise weiter geprüft. Auf As und Sb muß in einer besonderen Portion untersucht werden, ebenso auf Zn, da dies zur Fällung benutzt war. Zum Nachweis des letzteren fällt man die ursprüngliche Lsg. mit Na₂CO₃, löst den Nd. in schwacher HCl, leitet H₂S ein u. versetzt mit reichlich Natriumacetat; dadurch scheidet sich ZnS ab. (Z. f. anal. Ch. 45. 342—44. Kopenhagen. Chem. Lab. der polytechn. Lehranstalt.)

DITTRICH.

Reiser, *Beitrag zur Beurteilung von Mörtelproben*. Nach den baupolizeilichen Vorschriften sind für Mörtel auf 1 Vol.-Teil gelöschten Kalk 3 bis höchstens 5 Tle. Sand zu nehmen. Die Analyse ergibt meistens 1 Teil Kalk : 8—10 Tln. Sand. Da nun 1 cbm trocknes Ca(OH)₂ 63 kg und 1 cbm Sand 146 kg wiegt, muß man die durch die Analyse gefundenen Zahlen durch die betr. „Raumgewichte“ dividieren, um die der Praxis mehr entsprechenden Volumenverhältnisse zu erhalten. (Chem.-Ztg. 30. 585. 13/6. Kalk.)

DITTRICH.

M. Nicloux, *Bestimmung von kleinen Mengen Chloroform; ihre Bestimmung: 1. in der Luft; 2. in irgend einer wässerigen Flüssigkeit, insbesondere im Blut*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 321—30. 5/4. — C. 1906. I. 597.) DÜSTERBEHN.

Maurice Nicloux, *Bestimmung von Alkohol im Chloroform*. In einem Reagenzrohr schüttelt man 5 ccm des betreffenden Chlf., bezw. 10 ccm, wenn das Chlf. weniger als 2^o/₁₀₀ A. enthält, mit 20 ccm W., läßt die Fll. sich trennen u. bestimmt in der wss. Schicht den Alkohol in folgender Weise: 5 ccm dieser alkoh. Fl., welche im Maximum 2^o/₁₀₀ A. enthält, versetzt man in einem Reagenzrohr mit 0,1—0,2 ccm einer 1,9^o/₁₀₀ig. K₂Cr₂O₇-Lsg. und 4,5—6 ccm reiner konz. H₂SO₄, läßt dann von neuem K₂Cr₂O₇-Lsg. hinzuffießen, die Fl. nach jedem Zusatz zum Sieden erhitzend, bis die Farbe von Grünblau in ein beständiges Grüngelb umgeschlagen ist. Fll., die mehr als 2^o/₁₀₀ A. enthalten, sind entsprechend zu verdünnen. 1 ccm der 1,9^o/₁₀₀ig. K₂Cr₂O₇-Lsg. entspricht einem Alkoholgehalt von 1^o/₁₀₀. Zur Kontrolle des gefundenen Wertes wiederholt man die Best. zweimal mit je 5 ccm der alkoh. Fl., indem man zu den ersten 5 ccm 0,1 ccm K₂Cr₂O₇-Lsg. mehr, zu den zweiten 5 ccm 0,1 ccm K₂Cr₂O₇-Lsg. weniger hinzusetzt, als dem bei der ersten Best. gefundenen Alkoholgehalt entspricht. Im ersteren Falle muß die Farbe der Fl. grüngelb, im letzteren Falle grünblau sein. — Enthält die alkoh. Fl. weniger als 1^o/₁₀₀ A., so ist eine 0,95^o/₁₀₀ig. K₂Cr₂O₇-Lsg. zu verwenden. — Im Anschluß hieran empfiehlt Vf. die Benutzung von 6 Paar Vergleichsröhren mit blaugrüner u. gelbgrüner Färbung. Von den Röhren enthalten je zwei 2, 1,5, 1,0, 0,8, 0,5, 0,2^o/₁₀₀ A. Die eine Reihe erhält zur Erzielung der gelbgrünen Färbung 2, 1,5, 1,0, 0,8, 0,5, 0,2 ccm, die andere zur Erzielung der blaugrünen Färbung 1,9, 1,4, 0,9, 0,75, 0,45, 0,15 ccm der 1,9^o/₁₀₀ig. K₂Cr₂O₇-Lsg. — Die Best. erfordert höchstens 5 Minuten. Der relative Fehler der Methode beträgt bei Ungeübten etwa 5^o/₁₀₀, der absolute 1^o/₁₀₀₀₀ ccm A.

für die Verdünnungen von 1—2‰, $\frac{1}{30000}$ ccm A. für solche unter 1‰ A. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 330—35. 5/4.) DÜSTERBEHN.

F. Russ u. B. Larsen, *Zur Kenntnis der quantitativen Bestimmung von Formaldehyd*. Vf. untersuchten zunächst Handelsaldehyd in verschiedenen Verdünnungen (0,8, 0,4, 0,15, 0,1 u. 0,05‰) nach der jodometrischen Methode von ROMIJN (Z. f. anal. Ch. 36. 18; C. 97. I. 310) u. der Ammoniakmethode von LEGLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 1335) u. fanden, daß mit wachsender Verdünnung steigende Aldehydwerte erhalten werden, und zwar höhere Werte mit der Jodmethode als mit der Ammoniakmethode; bei Konzentrationen über 0,8‰ ist dagegen eine erhebliche Verschiedenheit der Resultate nicht mehr wahrzunehmen. Auch nach der ORCHARDschen Silbermethode (The Analyst 22. 4; C. 97. I. 441) fand ein Anwachsen der Aldehydwerte statt, jedoch in geringerem Maße. Bei reinem Aldehyd (durch Vergasung von reinem Trioxymethylen im N-Strom und Auffangen des Gases in W. erhalten) verglichen Vf. die jodometrische u. die Ammoniakmethode mit der Sulfitmethode LEMMES (Chem.-Ztg. 27. 896; C. 1903. II. 911) und fanden, daß die gefundenen Werte bei den verschiedenen Methoden von der Konzentration unabhängig sind, nur muß durch einen blinden Versuch bei der Sulfitmethode ermittelt werden, wieviel ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl nötig sind, um die durch den Formaldehyd ungebunden gebliebene Sulfitmenge in einem auf das gleiche Volumen wie die eigentliche Probe verd. Lsg. zu neutralisieren; diese Menge ist abzuziehen. Zusatz von Methylalkohol oder Aceton, den hauptsächlichsten Verunreinigungen des Handelsaldehyds zu reinem Aldehyd liefert nach der Jodmethode zu hohe Werte; mit steigender Verdünnung nehmen diese hohen Aldehydwerte jedoch wieder ab. Eine Erklärung für die auffallenden Resultate bei Handelsaldehyd läßt sich also dadurch nicht geben. Zur Prüfung auf Reinheit empfiehlt es sich jedoch, auch einige Bestat. unter 0,5‰ vorzunehmen. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien [2] 16. 85—98. Wien.)

DITTRICH.

Bergdoldt, *Zur Beurteilung des Malzes nach der Schnittprobe*. Die Ergebnisse der Schnittprobe von Malz sind außer von der Heterogenität der einzelnen Malzkörner, von der individuellen Beurteilung und der geringen zur Prüfung kommenden Körnerzahl besonders abhängig von dem dazu verwendeten Farinatome u. dem Umstand, wie das Malzkorn in den betreffenden App. fällt. Zur einwandfreien Beurteilung müßte das einzelne Korn jedesmal genau der Länge und Breite nach in der Mitte durchschnitten werden, was aber praktisch nicht durchführbar ist. (Z. f. ges. Brauw. 29. 365—66. 15/6. München. Wissenschaftl. Station f. Brauerei.)

DITTRICH.

Georg Gregor, *Zur qualitativen Zuckerbestimmung mit Nylanders Reagens*. Vf. berichtet über einen von ihm beobachteten Fall, wonach ein kurz nach dem Genusse von Spargeln entleerter, zuckerfreier Harn beim Kochen mit NYLANDERS Lsg. deutliche Bräunung der Fl. u. Schwärzung des Erdphosphatnd. zeigte. Diese Erscheinungen dürften auf die Wrkg. des nach dem Genusse von Spargeln im Harn auftretenden Methylmercaptans zurückzuführen sein. (Pharm. Post 39. 361. 10/6 Czernowitz.)

DÜSTERBEHN.

G. H. Van der Wal, *Der Nachweis von Gentian* gelingt, wenn man das aus Gentian nach LECONTE und BAUMERT abgeschiedene Gentsisin in A. auflöst, die Lsg. eindampft und den Rückstand vorsichtig der Sublimation unterwirft. Die erhaltenen Nadelchen haben charakteristisches Aussehen und werden nur dann nicht erhalten, wenn herba cardui. ben., herba centaurei min. oder summit. absinth. anwesend sind. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 587—90. 9/6. [Mai.] 's Gravenhage,

LEIMBACH.

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen (Berberin)*. Bringt man je eine Messerspitze voll Berberinchlorhydrat mit einem Tropfen konz. SnCl_2 -, bezw. BiCl_3 -Lsg. zusammen und erwärmt die gelb gefärbten Lsgg., so färbt sich die wismuthaltige Fl. braunrotschwärzlich, während die zinnhaltige unverändert bleibt. — Wird die tiefgelbe Lsg. von Berberinchlorhydrat in konz. H_2SO_4 erwärmt, so schlägt die Farbe allmählich in Dunkelgrün um, während die gelbe Farbe einer salpetersauren Lsg. beim Erwärmen in Rotbraun übergeht. Der letztere Farbenumschlag tritt ebenfalls ein, wenn die gelbe salzsaure Lsg. des Berberinchlorhydrats mit einem Kriställchen KClO_3 versetzt wird. — 40%ig. Kalilauge erzeugt mit dem Alkaloidsalz eine intensiv gelb gefärbte, Ausscheidungen von gleicher Farbe enthaltende Fl., die beim Erhitzen einen schmutzig gelben bis schwärzlichen Ton annehmen. — Kupfersulfat, 36%ig. Formaldehydlsg. und Quecksilberchlorid gaben keine charakteristischen Rkk. — Ein Gemisch von Berberinchlorhydrat u. Quecksilberoxydulnitrat wird durch konz. H_2SO_4 tiefschwarz gefärbt, welche Farbe beim Stehen an der Luft innerhalb 24 Stdn. in Gelbrot übergeht. — Durch eine konz. KCNS-Lsg. wird der Trockenrückstand einer Berberinchlorhydratlsg. beim Erhitzen grün gefärbt; beim Stehen an der Luft nimmt die Farbe an Intensität zu. — Ein Gemisch von Berberinchlorhydrat und Ammoniumpersulfat wird durch konz. H_2SO_4 geschwärzt. — Wird 1 Tropfen Berberinchlorhydratlsg. mit 1 Tropfen starker $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. versetzt, die Fl. eingetrocknet u. der gelbrötliche Rückstand mit konz. H_2SO_4 versetzt, so entsteht eine schwärzlichgrüne bis schwarze Färbung. — Versetzt man ein Gemisch von Berberinchlorhydrat und NaJO_3 mit 1 Tropfen HCl , so nimmt die Mischung eine graphitgraue Färbung an, die auf Zusatz von 1 Tropfen 40%ig. Kalilauge bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Gelb übergeht. — Bringt man in die Mitte des Verdunstungsrückstandes der Berberinchlorhydratlsg. etwas Ammoniummetavanadat und gibt 1 Tropfen HCl hinzu, so beobachtet man die B. einer braunen Ausscheidung, die sich allmählich schwärzlichgrau färbt. — Bringt man etwas Berberinchlorhydrat in die farblose Lösung von α -Naphthol in 40%ig. Kalilauge, so färbt sich ersteres sofort tiefrotbraun, während die Fl. zunächst nicht verändert wird. — Ein Gemisch von Berberinchlorhydrat und α -Nitroso- β -naphtol färbt sich auf Zusatz von Kalilauge intensiv dunkelgrün; konz., k. H_2SO_4 löst die M. mit intensiv schwarzgrüner Farbe. — Wird der gelbe Verdunstungsrückstand der Berberinchlorhydratlsg. mit 1 Tropfen einer konz. Kobaltnitratlsg. erhitzt, so erscheint eine gelbbraune bis violettrote Färbung, die beim Erkalten der M. in Gelb umschlägt. Bei wiederholtem Erhitzen und Erkaltenlassen erscheint der gleiche Farbumschlag von neuem. — NH_3 erzeugt in einem Gemisch von Berberinchlorhydrat und Nickelsulfat eine grüngelbe Mischfarbe, die beim Eintrocknen der M. in der Hitze in Gelb übergeht. — Wird ein Gemisch von Berberinchlorhydrat und Pikrinsäure mit 1 Tropfen konz. H_2SO_4 befeuchtet, so färbt sich die M. augenblicklich dunkelgrün und beim Erhitzen tief schwarzgrün. (Pharm. Centr.-H. 47. 473—78. 14/6.)

DÜSTERBEHN.

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. Chinoidin*. (Vgl. Pharm. Zeitung 50. 314. 437. 877; C. 1905. I. 1438; II. 172. 1560.) Wird etwas Chinoidin mit einem Tropfen einer konz. Kupfersulfatlsg. befeuchtet, so färbt sich die M. lebhaft dunkelgrün; der beim Eintrocknen verbleibende Rückstand von gleicher Farbe wird auf Zusatz eines Tropfens einer konz. Methylaminchlorhydratlsg. fast augenblicklich hellgrün. Wird nach erneutem Eintrocknen der M. der Rückstand nunmehr mit einem Tropfen konz. Kalilauge versetzt, so entsteht sogleich eine tiefblaue Farbe. — Bringt man zu einem Körnchen Chinoidin einen klaren Kristall von Quecksilberoxydulnitrat und einen Tropfen W. und erwärmt, so erhält man eine Lsg. von schmutzig gelbgrüner Farbe, die zu einem gleichartigen Firnis ein-

trocknet; letzterer wird durch einen Tropfen 30%ig. Essigsäure mit schmutziggelber Farbe gel. — Wenig charakteristisch sind die Rkk. mit HgCl_2 , BiCl_3 , SnCl_2 , H_2SO_4 , Chromsäure, Vanadinsäure, Ammoniumpersulfat, HNO_3 . — In 36%ig. Formaldehydlsg. ist das Chinoidin in der Wärme völlig mit hell- bis dunkelgrüner Farbe l. — Trocknet man ein Gemisch von Chinoidin und Pikrinsäure zusammen mit einem Tropfen 40%ig. Kalilauge ein und gibt zu dem fast trocknen Rückstande einen Tropfen einer konz. KCNS-Lsg., so tritt fast augenblicklich eine schöne, rotbraune Färbung auf. — Eine wss. Hydroxylaminchlorhydratlsg. löst in der Wärme das Chinoidin nahezu völlig auf und hinterläßt einen viel heller grün gefärbten Verdunstungsrückstand, als die verd. SS. — Weiter beschreibt Vf. ausführlich eine Rk. des Chinoidins mit Kobaltnitrat u. Ammoniumheptamolybdat. (Pharm. Zeitung 51. 532—33. 16/6.)

DÜSTERBEHN.

Thos. B. Stillman u. Peter T. Austin, *Die chemische Analyse der Dynamitgelatine*. Man trocknet 10 g fein zerschnittene Dynamitgelatine über CaCl_2 (Differenz = W.), erschöpft die trockne M. bei gewöhnlicher Temperatur durch ein Gemisch aus 1 Tl. absol. A. und 2 Tln. Ä., bringt den Rückstand auf ein Filter und wäscht ihn mit Ä.-A. aus. Man erhält so Rückstand I. u. Lsg. I. Letztere dunstet man ohne Anwendung von Wärme auf 100 ccm ein, fällt durch Zusatz von 100 ccm Chlf. die l. Nitrocellulose aus und dunstet das Filtrat über CaCl_2 bis zum konstanten Gewicht ein. Den Rückstand, welcher das Nitroglycerin, event. Harz, S, Paraffin u. Nitrate enthält, zieht man wiederholt mit wenig k. W. aus, dampft die erhaltene Lsg. ein und bringt den Rückstand, die Nitrate, zur Wägung. Die von den Nitraten befreite Masse titriert man in Ggw. von Phenolphthalein mit alkoh. n. Kalilauge (1 ccm = 0,330 g Harz), setzt nach beendigter Titration überschüssige alkoh. n. Kalilauge zu, dampft bis nahezu zur Trockne, nimmt mit W. wieder auf (eine Abscheidung von fl. Nitroglycerin während des Eindampfens deutet auf unvollständige Verseifung hin) u. schüttelt die wss. Lsg. mit Ä. aus. Die äth. Lsg. enthält das Paraffin. Die wss. Lsg. versetzt man mit Brom, um event. vorhandenen S zu oxydieren, säuert die Fl. mit HCl an und kocht; nach dem Erkalten filtriert man das ausgeschiedene Harz ab, bringt es zur Wägung, um den durch Titration gefundenen Wert zu kontrollieren, u. bestimmt im Filtrat den S in üblicher Weise durch BaCl_2 . Aus der Differenz berechnet man die Menge an vorhandenem Nitroglycerin.

Den Rückstand I. erschöpft man mit h. W.; den ungelöst gebliebenen Anteil trocknet man bei 70° , wägt und behandelt die M. — Holzmehl + S — mit CS_2 . Die wss. Lsg. dampft man zur Trockne, erhitzt auf 110° bis zum konstanten Gewicht (Nitrate + Holzextrakt), dampft die M. mit etwas verd. HNO_3 nochmals ein, trocknet und wägt wiederum; aus der event. Differenz lassen sich vorhandene Carbonate berechnen. Die getrocknete M. schm. und glüht man vorsichtig über einer Bunsenflamme, läßt erkalten, dampft mit etwas verd. HNO_3 ein u. erhitzt auf 110° bis zum konstanten Gewicht (K- u. Na-Nitrat). Aus der Differenz ergibt sich das Gewicht des in W. l. Holzmehlextraktes + etwa vorhandenem Ammoniumnitrat. Will man das Ammoniumnitrat und Holzextrakt getrennt bestimmen, so muß man die ursprüngliche Lsg. teilen u. in dem einen Teil das vorhandene NH_3 in üblicher Weise ermitteln. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 373—76. 20/4. Lab. f. techn. Chem. STEVENS Inst. of Technology.)

DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Gustav Oesten, *Grundwasserenteisung*. An Stelle der bisher üblichen Verf. durchlüftet Vf. das W. zunächst, indem er es durch Brausevorrichtungen in einen

hochgelegenen Behälter fallen läßt und das eisenhydroxydhaltige W. erst kurz vor dem Verbrauch filtriert; das letztere ist namentlich in hygienischer Beziehung wichtig, da auf diese Weise eine Wiederverunreinigung des einmal gereinigten W. ausgeschlossen ist. (Chem.-Ztg. 30. 583—84. 13/6. Berlin W.) DITTRICH.

G. Lunge u. E. Berl, *Untersuchungen über Stickstoffoxyde und über den Bleikammerprozeß*. Der Inhalt dieser Abhandlung richtet sich vor allem gegen RASCHIG (Z. f. angew. Ch. 18. 1281; C. 1905. II. 932) u. behandelt des weiteren einige den Bleikammerprozeß betreffende Fragen. Von dem großen experimentellen u. theoretischen Material, das in folgende Abschnitte eingeteilt ist: I. *Verhalten des Stickstoffperoxyds* (Absorption von fl. Stickstoffperoxyd in konz. H_2SO_4 u. $\frac{1}{5}$ -n. NaOH; Unters. von gasförmigem Stickstoffperoxyd bei Ggw. von O durch Absorption in konz. H_2SO_4 u. $\frac{1}{5}$ -n. NaOH; Verhalten des gasförmigen Stickstoffperoxyds bei der Überführung mittels N in NaOH; Unters. der Quelle des Verlustes von 3% bei der Absorption durch H_2SO_4 oder NaOH); II. *Verhalten eines Gasgemisches von der ungefähren Zus. $NO + NO_2$ gegen konz. H_2SO_4 und $\frac{1}{5}$ -n. NaOH*; III. *Verhalten von Stickoxyd gegen überschüssigen O und H_2O* ; IV. *Kinetische Versuche über die Oxydation von Stickoxyd mittels O und Luft*; V. *Erörterung der Frage über die Bildung von Stickstofftrioxyd und dessen Existenz im Gaszustande* und VI. *Zur Theorie des Bleikammerprozesses*, sei hier nur die Zusammenfassung der Resultate angeführt:

1. Flüssiges Stickstoffperoxyd, sowie auch das bei dessen Vergasung auftretende Gemisch von NO_2 und N_2O_4 , geben bei der Absorption durch konz. H_2SO_4 unter Anwendung eines leistungsfähigen Absorptionsapparates unter allen Umständen, auch bei Anwesenheit großer Mengen von verdünnenden Gasen, wie Luft, reiner O oder reiner N, richtige Analysenresultate. — Bei der Absorption dieses Körpers in konz. H_2SO_4 tritt das zu erwartende Verhältnis des Sauerstoffgehalts zum Stickstoffgehalt auf, wie es durch die Spaltung des Peroxyds in gleiche Teile einer Nitrosoverb. (SO_5NH) und einer Nitroverb. (HNO_3) sich ergeben muß.

2. Verd. NaOH gibt für Stickstoffperoxyd, wenn es darin im fl. Zustande oder als Gas, verd. durch ein inertes Gas (Stickstoff), aufgelöst wird, ebenfalls richtige Resultate, sowohl in Bezug auf die Gesamtabsorption, als auch auf das zu erwartende Verhältnis zwischen Nitrit und Nitrat. — Wenn dagegen das gasförmige Stickstoffperoxyd mit O, bezw. atmosphärischer Luft gemengt in verd. NaOH eintritt, so erfolgt eine teilweise Oxydation des Nitrits im Entstehungszustande zu Nitrat, und das Verhältnis zwischen Nitrit u. Nitrat wird zu Gunsten des letzteren verschoben. Solche Gasgemenge dürfen also nicht durch Einleiten in verd. NaOH analysiert werden, wie es RASCHIG für richtig hält. Diese rasche Einw. des freien O auf Natriumnitrit im Entstehungszustande, im Gegensatz zu seiner äußerst langsamen Einw. auf fertiges Natriumnitrit, ist bisher noch nicht beachtet worden u. hat vielleicht erhebliche Wichtigkeit für die Frage der Umsetzung von nitrosen Gasen in Salpetersäure oder Nitrate.

3. Gasgemische, welche neben Stickstoffperoxyd auch Stickoxyd enthalten, bis zu dem molekularen Verhältnisse $NO + NO_2$, geben bei der Absorption in konz. H_2SO_4 ebenfalls quantitativ richtige Resultate. Vermutlich erfolgt im ersten Augenblick die Lsg. des Peroxyds zu Nitrosylschwefelsäure u. Salpetersäure; letztere wird aber im Entstehungszustande momentan durch das NO ebenfalls zu SO_5NH reduziert, so daß kein Verlust an Stickstoffverb. entsteht, und daher ein Gemenge gleicher Moleküle von NO u. NO_2 ebenso wirkt, wie wenn N_2O_3 vorhanden wäre. Wenn mehr NO vorhanden ist als dem Verhältnisse $NO + NO_2$ entspricht, so wird dieser Überschufs unabsorbiert entweichen.

4. Gemenge der unter Nr. 3 erwähnten Art dürfen nicht durch Absorption in

in verd. NaOH analysiert werden, da hierbei ein Verlust in der Gesamtabsorption entsteht, u. auch das Verhältnis zwischen Nitrit u. Nitrat zu Gunsten des letzteren verschoben erscheint. Dieser Verlust und diese Verschiebung kommen daher, daß die NaOH zuerst ebenso wie die H_2SO_4 das Stickstoffperoxyd auflöst, wobei Nitrat u. Nitrit entstehen, daß aber die reduzierende Wrkg. des gleichzeitig vorhandenen NO auf das NaNO_2 selbst im Entstehungszustande viel zu langsam vor sich geht, um das NaNO_2 irgend vollständig zu NaNO zu reduzieren, so daß also viel NO unabsorbiert entweicht. In diesem Falle (u. sicher auch in anderen Fällen) wirkt also ein Gemenge von gerade gleichen Molekeln NO und NO_2 nicht wie N_2O_3 .

5. Die von RASCHIG behaupteten Verluste bei der Absorption von Stickstoffperoxyd durch konz. H_2SO_4 treten bei richtiger Manipulation nicht ein. Die Absorption geschieht vielmehr quantitativ, und der bei den Vf. (gegenüber den von RASCHIG behaupteten 15%) beobachtete, bis auf 3% reduzierbare, scheinbare Verlust war durch die Wasseranziehung des sehr hygroskopischen fl. Peroxyds beim Auswägen experimentell zu belegen. — Es hat sich ferner gezeigt, daß die Absorptionsgeschwindigkeit des Stickstoffperoxyds, im Gegensatz zu RASCHIGs Behauptung, eine außerordentlich große ist, nicht nur in ganz konz., sondern auch in 80%iger H_2SO_4 . Hierdurch werden die aus diesen irrigen Annahmen gefolgerten Spekulationen über die technische Seite dieser Absorptionsvorgänge hinfällig.

6. Die Anwendung von Kautschuk zu Stopfen oder Rohrverb. (ohne besonderen Schutz der letzteren) führt bei Berührung mit nitrosen Gasen zu ganz erheblichen Fehlern bei den Analysen, und es sind daher alle mit derartigen Apparaten angestellten Verss. unzuverlässig. Auf *Stickoxyd* hat dies, wenn nicht O sich damit mischen kann, keine Anwendung.

7. Wenn man Stickoxyd mit überschüssiger Luft und viel W. zusammenbringt, so tritt, im Gegensatz zu der Behauptung von RASCHIG, auch bei sofortigem Schütteln B. von Salpetersäure über den bei Lsg. von NO_2 in W. entstehenden Betrag hinaus auf, vorzüglich infolge der Oxydation der wss. Lsg. von salpetriger S. durch Luftsauerstoff. Die von RASCHIG angenommene Wrkg. des W., das aus einem Gemenge von NO_2 und N_2O_3 (wenn dieses letztere überhaupt bestände) nur das erstere herauslösen soll, existiert nicht.

8. Die Oxydation des Stickoxyds führt direkt zum Peroxyd, ohne über die Zwischenstufe des N_2O_3 (*Stickstofftrioxyds*) zu gehen. Der von RASCHIG angenommene Knick in der Reaktionskurve an dem Punkte, wo nach ihm das NO sehr schnell in N_2O_3 übergegangen ist, das dann viel langsamer weiter in N_2O_4 übergeht, ist weder aus seinen eignen Verss., noch aus denen der Vf. zu ersehen. Vielmehr zeigt sich in allen Fällen, sowohl bei Anwendung von reinem O, wie bei der von atmosphärischer Luft, eine stetige Kurve, wie es die Reaktionskinetik bei einer einfachen Zeitreaktion: $2\text{NO} + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ erwarten läßt. Dieser Vorgang ist kein momentan verlaufender, sondern beansprucht eine gewisse Zeit, bis zu deren Ablauf neben Molekülen von N_2O_4 (NO_2) und überschüssigem O immer noch NO vorhanden ist. Die Rk.: $2\text{NO} + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ (2NO_2) verläuft als trimolekulare.

9. Durch die unter Nr. 8 erwähnte Beweisführung ist der von RASCHIG angetretene Beweis für die anfängliche B. von N_2O_3 aus NO und O (gleichviel ob rein oder mit Stickstoff verd.) als hinfällig erwiesen worden. Da ein sonstiger „chemischer“ Beweis für die Existenz von gasförmigem N_2O_3 nicht möglich ist, u. da alle früheren, auf physikalische Beobachtungen gegründeten Arbeiten die Annahme der Existenz von N_2O_3 im gasförmigen Zustande bei gewöhnlichen Temperaturen nur bis zu einem minimalen Betrage, bei 50° und darüber aber überhaupt nicht gestatten, so entfällt jede Berechtigung, gasförmiges N_2O_3 in der Atmosphäre der Bleikammer anzunehmen und Theorien über den Kammerprozess darauf zu basieren.

10. Durch den Beweis, daß RASCHIGs Argumente für die Existenz erheblicher Mengen von N_2O_3 im Gaszustande keinerlei Boden haben, ist gleichzeitig sein Angriff auf das AVOGADROSche Gesetz abgeschlagen.

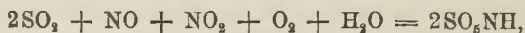
11. RASCHIGs Behauptung, daß man die Kammerkristalle, SO_2NH_2 , als Nitrosulfosäure, nicht als Nitrosylschwefelsäure ansehen müsse, ist für die Kristalle selbst unbeweisbar; für deren Lag. in H_2SO_4 aber ist jedenfalls die Nitrosylformel als die richtige anzusehen.

12. Die von RASCHIG entwickelte *Theorie des Bleikammerprozesses* ist nach wie vor unhaltbar, da sie erstens die überall u. notwendig erfolgende B. der Nitrosylschwefelsäure vollkommen ignoriert; da sie zweitens als wesentliches Zwischenglied eine bisher noch nie auch nur spurenweise dargestellte Verb., die *Nitrososulfosäure*, einführt, durch deren Annahme nicht die mindeste Vereinfachung erfolgt; drittens, da aus dieser Theorie notwendigerweise die Entstehung erheblicher Mengen von Stickoxydul, Hydroxylamin u. Ammoniak in den Kammern folgen würde, die aber nicht eintritt; viertens, da bei dieser Theorie eine fortwährende B. und Wrkg. der *salpetrigen Säure* verlangt wird, die weder als solche, noch als Anhydrid in der Kammeratmosphäre anzunehmen ist. — Unter allen Umständen ist die Annahme der hypothetischen Nitrosulfosäure völlig überflüssig, da die Sulfonitronsäure (s. u. Nr. 14) direkt aus SO_2 , NO_2 und H_2O entsteht.

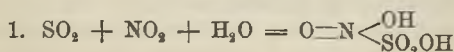
13. Die *Nitrosylschwefelsäure* wirkt als O-Überträger, was sich am leichtesten im Nitrometer nachweisen läßt, aber auch auf andere Fälle angewendet werden muß, u. in der unter Nr. 15 entwickelten Reihe von Rkk. des Bleikammerprozesses zum Ausdruck kommt.

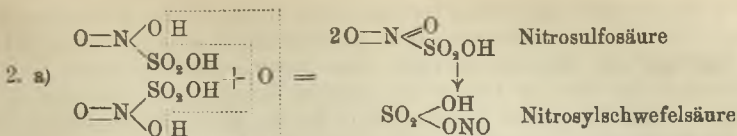
14. Die schon von TRAUTZ (Z. f. physik. Ch. 47. 601; C. 1904. I. 1301) herangezogene blaue Verbindung SO_2NH_2 , die oben mit dem Namen „*Sulfonitronsäure*“ bezeichnet ist, und die auch von RASCHIG (unter dem Namen *Nitrosisulfosäure*) als Zwischenglied zwischen seiner hypothetischen Nitrososulfosäure und der H_2SO_4 verwendet wird, bildet sich in der Tat, wenn auch nur vorübergehend, bei Einw. von Stickstoffperoxyd oder von salpetriger S. auf *schweflige Säure*, ebenso wie bei der Reduktion der Nitrosylschwefelsäure. Sie geht äußerst leicht in Nitrosylschwefelsäure über, durch freien O oder durch Oxydation mittels NO_2 unter Abspaltung von NO. Die Nitrosylschwefelsäure ihrerseits geht dann entweder durch Hydrolyse in H_2SO_4 und salpetrige S. über (die aber keinen Augenblick in der Kammer bestehen kann, indem sie sich sofort in H_2O , NO und NO_2 spaltet), oder sie reagiert, wie im Gloverturn, mit schwefliger S., wobei H_2SO_4 und wiederum Sulfonitronsäure entsteht, die der Oxydation durch freien O oder durch NO_2 unterliegt. Das aus letzterem entstehende NO geht durch den Luftsauerstoff wieder in NO_2 über. Daneben kann auch die im Nitrometer eintretende und von RASCHIG auch für die Bleikammer angenommene Spaltung der Sulfonitronsäure in NO und H_2SO_4 einhergehen.

15. Aus obigem geht hervor, daß die von LUNGE 1885 aufgestellte Bleikammertheorie im wesentlichen ihre Gültigkeit behält, daß aber die Bruttogleichung:



auf deren linker Seite zu viele Moleküle als aufeinander reagierend angenommen werden, durch die Einschubung der nachgewiesenen Zwischenstufe der Sulfonitronsäure in einfachere Gleichungen aufgelöst werden muß. Diese modifizierte Theorie wird durch folgende Reaktionsgleichungen dargestellt:





- b) $2\text{SO}_5\text{NH}_2 + \text{NO}_2 = 2\text{SO}_5\text{NH} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 3. a) $2\text{SO}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{ONO} \end{array} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array} + \text{NO} + \text{NO}_2$
 b) $2\text{SO}_5\text{NH} + \text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{SO}_5\text{NH}_2$,
 c) $\text{SO}_5\text{NH}_2 = \text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_4$,
 4. $2\text{NO} + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$.

Die Rkk. 1 und 2 (a und b) zeigen also die B. erst der Sulfonitronsäure und dann die der Nitrosylschwefelsäure. Die Rkk. 2 a und 2 b gehen parallel nebeneinander, je nachdem freier O oder NO_2 in der Gasmischung an einem bestimmten Orte vorwiegen. Ebenso gehen 3 a und 3 b nebeneinander: 3 a da, wo W. vorwiegt, 3 b da, wo weniger W. u. mehr SO_2 vorhanden sind. 3 b geht dann in 3 c über, soweit nicht die Rk. im Sinne von 2 a u. 2 b eingetreten ist, welche letztere in der Kammer als vorwiegend angesehen werden kann, da eben O u. NO_2 überall mit vorhanden sind. Alle unter Nr. 3 zusammengefaßten Rkk. sind also solche, bei denen H_2SO_4 entsteht.

In Bruttoformeln ausgedrückt, verläuft der Prozeß so:

1. $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_5\text{NH}_2$,
2. $2\text{SO}_5\text{NH}_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_5\text{NH}$,
3. a) $2\text{SO}_5\text{NH} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{NO}_2$,
- b) $2\text{SO}_5\text{NH} + \text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{SO}_5\text{NH}_2$,
- c) $\text{SO}_5\text{NH}_2 = \text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_4$,
4. $2\text{NO} + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$.

Von Einzelheiten seien noch erwähnt: *Stickstoffperoxyd* fängt unter 720 mm Druck fast genau bei $+20^\circ$ zu sieden an; noch bei -15° behält es seine schwach gelbliche Farbe; auch feste Kristalle sind bei dieser Temperatur schwach gelblich, bernsteinähnlich gefärbt. — Zur *Verbindung der Waschflasche mit dem Absorptionsapp.* bedienen sich die Vff. nach einem Vorschlag von LUDWIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 1. 232), eines gerollten Platinblechrohres, über welches erst der Kautschuk-schlauch gezogen, das dann samt dem Blech mittels Ligaturen fest an die gleichkalibrigen Glasröhren gepreßt war. — Die Vff. beschreiben u. demonstrieren einen *App. zur Unters. von Gasmischen*, z. B. N_2O , N_2 und O_2 oder $\text{NO} + \text{NO}_2$, nach einer manometrischen Methode, ferner einen *App. zur Absorption der Reaktionsprodd. zweier innig gemischter und unter gleichem Druck stehender Gase.* — Guten *Verschluss von Kautschukstopfen* erreicht man, wenn man die Berührungsstellen von Kautschuk und Glas mit Compoundlack überzieht; über $35-40^\circ$ erweicht dieser u. wird dann unbrauchbar. (Z. f. angew. Ch. 19. 807—19. 4/5. 857—69. 11/5. 881—94. 18/5. [9/3.] Zürich.)

BLOCH.

Adolph Frank, *Über die direkte Verwertung des Stickstoffs der Atmosphäre zur Gewinnung von Düngemitteln und anderen chemischen Produkten.* In dem Vortrag (vor dem VI. Internationalen Kongress für angewandte Chemie in Rom) schildert Redner die seit LIEBIGS Übertragung präziser wissenschaftlicher Forschung auf den Betrieb der Landwirtschaft gemachten Anstrengungen, für Dünge- und technische Zwecke brauchbare Stickstoffverb. industriell zu gewinnen; hauptsächlich entwickelt er seine mit N. CARO u. ALBERT FRANK gemachten, nun von Erfolg ge-

krönten Bemühungen, das billige Calciumcarbid u. den N der Atmosphäre zu verwerten. Über die Anwendbarkeit des so gewonnenen *Calciumcyanamids* (*Kalkstickstoff*) läßt sich nun nach mehrjährigen Verss. zusammenfassend sagen, daß roher Kalkstickstoff mit 20% N-Gehalt dem schwefelsauren Ammonium mit gleichem N-Gehalt als gleichwertig zu erachten ist u. als ein für die Pflanzenkultur brauchbares Stickstoffdüngemittel gelten kann. Seine Wirkung besteht darin, daß nach Mischung mit der Ackererde unter Einw. der Bodeufeuchtigkeit und der CO₂ zunächst ein Zerfall in CaCO₃ und Cyanamid stattfindet; letzteres geht dann durch Aufnahme von W. wahrscheinlich in Harnstoff über, und als Endprodd. der Zerss. sind *Ammoniak* und *Salpetersäure* nachgewiesen. Beim Umwandlungsprozefs ist auch eine Reihe von Bakterien mit tätig; auf sterilen Sandböden, wie auf saurem Moorboden, in denen diese Bakterien nicht vorkommen, zeigt der Kalkstickstoff nur geringe oder doch langsame Wirkung.

Weitere Anwendung finden die Prodd. der Einw. von N auf Carbid zur Darst. von komprimiertem *Ammoniakgas*, *Ammoniakflüssigkeit* und von *Ammoniumsalzen*, von *Cyanamid* und *Harnstoff*, von *Dicyandiamid*, *Dicyanamidin* und *Guanidin*, zur Darst. von *künstlichem Indigo* (durch Einw. von Dialkaliumcyanamid auf Phenylglycin und Derivate) und zum *Härten und Verstählen von Eisen* (*Ferrodur*). Das Dicyandiamid dient als Kühlmittel zur Herabsetzung der Verbrennungstemperatur von Explosivstoffen und Schießpulver. (Z. f. angew. Ch. 19. 835—40. 11/5. [31/4.*] Charlottenburg.) BLOCH.

F. Werndl, *Eisenschüssiger Koks aus Kohle und Gichtstaub*. Das von AUERBACH und CUSTODIS (Stahl u. Eisen 26. 475; C. 1906. I. 1913) beschriebene Verf. ist schon Anfang der 90er Jahre in Laar bei Ruhrort im Großen u. dauernd ausgeführt worden. Die besten Resultate wurden mit 7—10% Zusatz Purple-ores zur fetten Kohle erzielt; später wurden die Zusätze zur Magerkohle vorgenommen, aber nur bei Öfen ohne Gewinnung der Nebenprodd., da durch den Zusatz die Benzol-ausbeute um $\frac{1}{5}$ geschmälert wurde, was wahrscheinlich auf die Reduktion von Eisenoxyd im Koks zurückzuführen war. (Stahl u. Eisen 26. 664. 1/6. Friedenshütte.) BLOCH.

F. O. Doeltz, *Über einen Petroleumkoks für metallurgische Laboratoriumszwecke*. Der von der Aktiengesellschaft für Erdölgewinnung Celle-Wietze zu Hannover als Destillationsrückstand aus dem Erdöl gewonnene Petroleumkoks, eine pechschwarze, glänzende M., die trotz ihrer porigen Beschaffenheit zur Zerkleinerung kräftiger Hammerschläge bedarf, hat einen Brennwert von 7330 Kal. und einen Aschengehalt von 0,35%, eignet sich daher als Reduktions- und als Heizmittel, sowie zur Herst. von Kohlenelektroden, z. B. für die elektrische Al-Gewinnung. (Chem.-Ztg. 30. 585. 13/6. Clausthal.) BLOCH.

Rudolf Vondráček, *Über die Chemie der Eisenemallierung*. Während beim Emaillieren von reinen Metallen, wie Kupfer, Silber oder Gold, nur die thermische Ausdehnung zu berücksichtigen ist, müssen bei Eisen, namentlich Gußeisen, auch chemische Wechselwrkg. in Betracht gezogen werden, welche der darin enthaltene Kohlenstoff infolge seiner reduzierenden Eigenschaften auf die Emaille ausübt, besonders wenn diese Zinnoxid oder Bleiverbb. enthält; es entstehen dann durch Kohlenoxydentw. Blasen und Löcher. Es muß daher die chemische Beschaffenheit der Emaille so eingerichtet werden, daß sie auf den Kohlenstoff besonders bei der Einbrennungstemperatur nicht einwirken kann, oder die Metalloberfläche muß so vorbereitet werden, daß die Wrkg. des Kohlenstoffs nicht zur Geltung kommen kann. Die erstere Methode findet nur selten meist für leicht schmelzbare gefärbte

Emailen Anwendung, für weiße Emailen eignet sie sich nicht, da das dazu am meisten benutzte Zinnoxid besonders für Gußeisen nicht zu umgehen ist. Zum Schutz gegen die Wrkg. des Kohlenstoffs überzieht man das Eisen erst mit einer neutralen Grundmasse, z. B. von Ton und Quarz, und gibt darauf die eigentliche Emaille. Die Zwischenschicht aus elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer oder Eisen herzustellen, hat sich nicht bewährt, da die Metalle leicht abspringen. Vf. versuchte nun, die Zwischenschicht fremder Metalle ev. wegzulassen und statt dessen die Eisenoberfläche selbst oxydfrei zu machen, ähnlich wie es bei amerikanischen Emailwaren zu sein scheint; es gelang ihm dies durch längeres Glühen mit Colcothar bei Rotglut.

Die Zus. der Emaille ist nicht nach Rezepten allgemein festzulegen, sie muß sich den Temperaturveränderungen des Eisens anpassen, was durch variierenden Boraxzusatz zu erreichen ist. Als Färbemittel für weiße Emailen kommt hauptsächlich Zinnoxid in Betracht, andere, wie Knochenasche oder Kryolith, können infolge ihrer Eigenschaften nicht immer verwendet werden, andere wieder, wie Titansäure, sind zu teuer. Bleiemailen sind zwar leicht schmelzbar, infolge der leichten Reduzierbarkeit des Bleioxyds jedoch schwer herstellbar. (Chem.-Ztg. 30. 575—77. 13/6. Prag. Chem.-technol. Lab. d. böhm. techn. Hochsch.) DITTRICH.

E. Fleurent, *Über das Weißmachen der Mehle.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 381—96. 20/4. — C. 1906. I. 612.) DÜSTERBEHN.

G. v. Georgievics, *Teerfarbenfabrikation.* Fortschritte, die das Jahr 1905 besonders in der Gruppe der Anthrachinonfarbstoffe und Azofarbstoffe gebracht hat. (Chem.-Ztg. 30. 549—54. 6/6.) BLOCH.

Ed. Justin-Mueller, *Anwendung von Phenol beim Wolldruck.* Gechlorte Wolle läßt sich leichter mit Fl. durchtränken als nichtgechlorte u. gibt beim Wolldruck bessere Resultate. Vf. hat nun gefunden, daß ein Zusatz von Phenol zur Druckfarbe einen ähnlichen Effekt hat wie das Chlorieren der Wolle. Das Resultat ist noch besser, wenn die Wolle vor dem Bedrucken mit der phenolhaltigen Druckfarbe $\frac{1}{2}$ Stunde mit 10% von ihrem Gewicht H_2SO_4 gekocht worden ist. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 76. 72—73. März 1906.) PRAGER.

Wilhelm Buchwald, *Magnesiumchlorid als Schlicht- und Appreturmittel.* Zumeist ist auf die Anwendung von $MgCl_2$ als Appreturmittel Verzicht geleistet oder die Quantität als Zusatzmittel auf ein Minimum beschränkt worden, da die durch Dissoziation bei den hohen Temperaturen in den Trommeln der Schlichtmaschinen oder in den Cylindern der Trockenmaschinen aus $MgCl_2$ freiwerdende HCl zerstörend auf Fasern und Metallwalzen einwirkt. Laboratoriumsverss. des Vfs., durch Soda-zusätze diese schädliche Einw. der HCl zu hemmen, lassen nach Reifproben schließen, daß diese Verss. den erhofften Erfolg haben werden. Als Zusatz zu Aviviröl, das zur Nachbehandlung der mit Schwefelschwarz gefärbten Gewebe erforderlich ist, zeigt sich $MgCl_2$, wo es in der Flotte kaum 0,1% beträgt, vollkommen unschädlich. (Österr. Chem. Ztg. [2] 9. 167. 15/6.) BLOCH.

Poirrier u. Ehrmann, *Darstellung neuer Beizenfarbstoffe.* Wenn man 8 Tle. *Dinitrosoresorcin* mit 30 Tln. Resorcin u. 6 Tln. Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, entsteht ein Farbstoff, welcher auf Fe-, Al- und Cr-Beize gelbbraune Färbungen liefert. Aus 7 Tln. *Mononitrosoresorcin*, 10 Tln. Anilin und 100 Tln. HCl entsteht ein Prod., welches Fe-Beize grau, Al-Beize blau färbt. Mono- und Dinitrosoresorcin geben auch beim bloßen Erhitzen mit HCl derartige Farbstoffe. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 76. 69—70. März 1906.) PRAGER.

A. u. L. Lumière u. A. Seyewetz, *Über die Erscheinung des Unlöslichwerdens der Gelatine bei der Entwicklung und insbesondere beim Gebrauch der Pyrogallussäureentwickler.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 377—81. 20/4. — C. 1906. II. 179.)

DÜSTERBEHN.

Richard Loewenthal, *Chemische Technologie der Spinnfasern.* Bericht über Neuerungen. (Chem.-Ztg. 30. 629—31. 27/6.)

BLOCH.

O. Meister, *Lichtbeständige zinnbeschwerte Seide.* Vf. beschreibt die Behandlung von Seide, welche mit Zinn-Phosphat-Silikat erschwert worden ist, mit *Rhodan-ammonium*. Durch diese Behandlung wird die erschwerte Seide sehr lichtbeständig. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 76. 131—33. April.)

PRAGER.

Alois Herzog, *Über das optische Verhalten der Gelatineseide.* Die aus Gelatine hergestellte MILLARsche oder Vanduraseide zeigt im Polarisationsmikroskop bei gekreuzten Nikols nur bei sehr genauer Beobachtung wahrnehmbare Aufhellung des Gesichtsfeldes (Dunkelgrau I. Ordnung). Nach Einschaltung eines Gipsplättchens Rot I. Ordnung sind an der unter $+45^\circ$ orientierten Faser Additions-, unter -45° Subtraktionsfarben bemerkbar. Die Gelatineseide ist demnach im Gegensatz zu den allgemeinen Angaben schwach doppelbrechend. Die Fasern zeigen in der Additionstellung Violett I. Ordnung, welches beim Übergang zur Subtraktionsstellung in Rot I und schließlich in Orangerot I umschlägt, woraus folgt, daß die Längsachse der wirksamen Elastizitätseellipse mit der Längsrichtung der Faser zusammenfällt. In der Hand oder auf dem Objektträger geriebene Fasern zeigen auch ohne Zwischenschaltung des Gipsplättchens ausgesprochene Doppelbrechung. Die Farben bewegen sich hierbei von Dunkelgrau durch Lavendelgrau bis Weiß I. Beim Quetschen der Faser oder des oberhalb befindlichen Deckglases ist eine je nach Größe des Druckes variierende Verstärkung der Doppelbrechung sicher wahrzunehmen. Die Gelatineseide zeigt im Gegensatz zu allen anderen künstlichen Seiden nach Färbung mit Kongorot, Safranin und anderen geeigneten Farbstoffen keinen Dichroismus. (Österr. Chem. Ztg. [2] 9. 166. 15/6. Sorau.)

BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 1b. Nr. 171618 vom 12/1. 1905. [2/6. 1906].

Gustaf Gabriel Bring, Petersfors (Jernboas, Schweden), *Verfahren und Vorrichtung zur naßmagnetischen Aufbereitung.* Das zu scheidende Gut wird in einen nach unten verengten (trichterförmigen) Behälter oben eingeführt, welcher in ein stehendes Solenoid eingesetzt ist, dessen Feldmitte im unteren Trichterteil liegt. Dem zu scheidenden Gut entgegen wird von unten her in den Trichter ein Wasserstrom von solcher Stärke eingeführt, daß die unmagnetischen Teile von ihm in die Höhe getrieben und über den oberen Trichterrand hinweggeschwemmt werden, während die magnetischen Teilchen, unterstützt von der sie nach dem unteren Trichterteil ziehenden magnetischen Einw. des Solenoids, dem Wasserstrom entgegen niedersinken und aus der unteren Trichteröffnung herausfallen.

Kl. 4f. Nr. 171525 vom 20/12. 1903. [8/6. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 154200 vom 26/9. 1903; vgl. C. 1904. II. 1078.)

Rudolf Mewes, Berlin, *Glühstrumpf für das gemäß den Patenten 154200 und*

169668 erzeugte Glühlicht. Der zur Durchführung der durch die Patt. 154200 und 169668 geschützten Verff. dienende Glühstrumpf ist an zwei Stellen mit Öffnungen für den Durchtritt der Gas-, bezw. Verbrennungsluftzuleitungen versehen, wobei diese Öffnungen durch Umnähen und Zusammenziehen der Ränder verstärkt sind. Die umgenähten Ränder legen sich auf die Zuleitungen u. halten den Glühstrumpf in der gewünschten Lage. Für Wasserstoff-, Wassergas- oder Leuchtgaswasserstoffglühlicht bietet die neue Glühstrumpfform die Möglichkeit, vollkommen kugelförmige Glühkörper ohne besondere technische Schwierigkeiten anwenden zu können. Bei Zuführung des Sauerstoffs und des Brennstoffs in direkt einander gegenüberstehenden Zuleitungen ist dies von Vorteil, weil die aufeinander aufprallenden Gasteilchen, radial nach allen Richtungen auseinanderstiebend, sich entzünden und so naturgemäfs für die Leuchtfläche eine Kugelform erfordern.

Kl. 4s. Nr. 170715 vom 15/8. 1905. [25/5. 1906].

Jaspisstein & Lemberg, Berlin, *Regulierdüse für Bunsenbrenner*. Es sind bereits Düsen für Bunsenbrenner bekannt, bei denen die Regelung des Gaszuflusses zum Mischrohr durch einen Ventilkegel erfolgt, welcher an der unteren Seite der mit den Gasaustrittsöffnungen versehenen verstellbaren Düsenplatte angeordnet ist, und beim Verstellen derselben auf dem Düsenrohr die Weite der in der oberen Abschlußplatte des Gasrohres angeordneten Durchtrittsöffnung regelt. Dieser Kegel wird nunmehr an einer durchlochten Zwischenwand der Düsenkappe angeordnet, so dafs oberhalb dieser Zwischenwand eine zweite Kammer entsteht, die das Gas durchströmen muß, ehe es durch die Bohrungen der Düsenplatte dem Brennerrohr zuströmt. Hierdurch wird eine möglichst gleichmäfsige Ausströmung des Gases aus den Löchern der Düsenplatte erzielt.

Kl. 5a. Nr. 172441 vom 14/12. 1904. [23/6. 1906].

Herm. Mehner, Friedenau, und **C. Plock**, Berlin, *Verfahren zur Beseitigung der Kaliendlaugen durch Behandlung mit Kalk und Verwendung der erhaltenen Massen zum Bergeversatz*. Die beim Versetzen von *Kaliendlauge* (*Chlormagnesium*) mit Kalk entstehende *M.* (*Magnesiumoxychlorid*) ist von seifenartiger Beschaffenheit und daher für starke Druckverhältnisse ungeeignet. Um ohne Zusatz von Füllstoffen eine harte *M.* zu erhalten, wird nun bei der Behandlung der Laugen mit Kalk *Magnesiumsulfat* zugesetzt, wodurch *Calciumsulfat* und *Magnesiumchlorid* gebildet wird, welches letzteres in der Form eines *Magnesiumoxychlorids* mit Kristallwassergehalt erstarrt.

Kl. 6b. Nr. 172214 vom 16/6. 1904. [22/6. 1906].

Joseph Schneible, Weehawken (County of Hudson, New-Jersey, V. St. A.), *Maischverfahren*. Das bekannte *Springmaischverfahren*, wonach die Maische durch Vermischen der peptonisierten Malzmaische mit einer Erwärmungsfl. (h. W.) oder einer h., gekochten Rohfruchtmaische schnell auf die gewünschte Verzuckerungstemperatur gebracht wird, wird nun dahin verbessert, dafs die beiden Fl. behufs Mischens in entsprechend starken u. geregelten Strahlen, z. B. mittels einer Centrifugalpumpe, miteinander in Berührung gebracht werden, infolgedessen die gewünschte Temperatur der Malzmaische sofort erreicht wird.

Kl. 8m. Nr. 170978 vom 25/5. 1905. [25/5. 1906].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von fein verteiltem Indigo*. Durch Luftausblasen aus alkal. Indigoleukolsgg. gefällter *Indigo* ist feinkristallinisch u. daher für viele Fälle ungeeignet; derselbe wird nun in äufsert fein verteilter, für alle Zwecke geeigneter Form

erhalten, wenn man der alkal. Indigoleukolsg. vor dem Ausblasen geringe Mengen gesättigter oder ungesättigter *Fettsäuren* oder *Harzsäuren* oder ihrer alkalilöslichen Salze zusetzt, so daß die Oxydation in Ggw. irgend einer *Seife* vor sich geht; nebenbei geht auch die Oxydation selbst schneller als bei dem gewöhnlichen Ausblasen von statten.

Kl. 8m. Nr. 171351 vom 7/5. 1904. [8/6. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 170228 vom 31/3. 1904; vgl. S. 183.)

Georg Bethmann, Leipzig, *Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Wolle*. Zur Erzielung einer erhöhten Schonung des Fasermaterials bei dem Verf. des Hauptpat. wird nun die in üblicher Weise gereinigte, bezw. entfettete Wolle mit Lsgg. leicht durch W. hydrolysierbarer und mit Wolle reaktionsfähiger Salze (z. B. *Chlormagnesium*, *Chloraluminium* etc.) genetzt und hierauf nach event. Spülen gemäß den Angaben des Pat. 170 228 gesäuert und weiter behandelt. Bei der Behandlung mit diesen Salzen findet wahrscheinlich eine Umsetzung derselben mit dem in der Wolle enthaltenen und für den Qualitätsausfall derselben wertvollen *lanuginsäuren Natrium* und eine Fixierung derselben statt.

Kl. 8m. Nr. 171785 vom 14/5. 1905. [14/6. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 165429 vom 30/10. 1904; vgl. C. 1906. I. 106.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Abänderung in dem Verfahren zur Reduktion von Indigo*farbstoffen. Die Verbesserung des Verf. des Hauptpat. gründet sich auf die Erkenntnis, daß das bei der Reduktion des Indigos gebildete *Indigeweißdinitratriumsalz* im Stande ist, Indigo in Ggw. von Eisen zu reduzieren, so daß das beim Verf. des Hauptpat. verwendete Alkali teilweise oder ganz durch genanntes Indigeweiß ersetzt werden kann. Aber auch *Alkalicarbonate*, *Phosphate* oder *Sulfide* können allein oder im Gemisch mit Indigeweißalkali das Alkali bei dem Verf. des Hauptpat. ersetzen.

Kl. 8n. Nr. 170905 vom 5/6. 1904. [22/5. 1906].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zum Buntätzen von Baumwollfärbungen*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß *Paranitranilinrot* außerordentlich widerstandsfähig gegen die Einw. der bekannten *Chloratätze* ist; bringt man nun zugleich einen mit Chlorat ätzbaren Farbstoff (z. B. *Diamingelb*, *Oxydiaminschwarz*, *Immedialbraun*, *Methylviolett* etc.) u. Paranitranilinrot auf die Faser — sei es, daß man Paranitranilinrot überfärbt oder auf bereits gefärbtem Material Paranitranilinrot erzeugt — und bedruckt dann mit Chloratätze, so erscheinen beim Dämpfen die geätzten Stellen leuchtend rot. Wendet man gleichzeitig an anderen Stellen eine Ätze an, die wie etwa *Hydrosulfit* (Hydraldit) beide Stoffe ätzt, so erhält man beim Dämpfen zugleich weiße und rote Effekte. Wird diesem zweiten Reduktionsätzmittel ein nicht reduzierbarer Farbstoff, z. B. *Thioflavin T* zugesetzt, so erhält man statt der weißen beliebige bunte Nebeneffekte.

Kl. 8n. Nr. 171450 vom 4/10. 1903. [11/6. 1906].

Adolf Fraenkel u. **Leon Lilienfeld**, Wien, *Verfahren zur Herstellung seidenähnlicher Effekte*. Seideneffekte mittels Pigmenten zu erzielen, ist bisher nicht völlig gelungen; namentlich die Erzeugung weißer, seidenähnlicher Effekte war bisher unmöglich, da es kein einziges der Technik zugängliches, rein weißes Metallpulver gibt. Als ein solches wurde nun das *Molybdäntrioxyd* (*Molybdänsäure*) gefunden, welches in sublimiertem Zustande in dünnen Schichten von rein weißer Farbe ist und sich daher in Pastenform sehr gut zur Erzeugung von Weißseideneffekten durch Aufdruck eignet.

Kl. 10a. Nr. 171203 vom 15/7. 1902. [25/5. 1906].

C. Otto & Co., G. m. b. H., Dahlhausen a/Ruhr, *Verfahren zur Gewinnung der Nebenprodukte bei der Kohlendestillation*. Das Verf. bezweckt, bei der Gewinnung der Nebenprodd. der Kohlendestillation die Trennung der Kondensationsprodd., welche sich in der vom Ofen führenden Sammelleitung bilden, von den Destillationsgasen besser durchzuführen, als es bisher mittels der an verschiedenen Stellen der Sammelleitung angebrachten Ablaufstellen mit Tauchverschlüssen möglich war. Dies wird nun dadurch erreicht, daß vermöge einer nach der Vorlage zu geneigten Rückflußleitung von einem gewissen Punkte der Leitung ab sämtliche Kondensationsprodd., also außer dem Teer auch das Gaswasser nach dem Ausgangspunkte (Vorlage) oder in dessen Nähe zurückgeleitet werden. Der so durch den Austausch zwischen dem aus der Vorlage kommenden, h. Gasstrom und den Rücklaufstrom gebildete Gasstrom gibt nun bei der nach Passierung des Rücklaufgemisches einsetzenden, durch Kühlung herbeigeführten Kondensation ein an Ammoniak und Benzol und seinen Homologen außerordentlich reiches Kondensat.

Kl. 10a. Nr. 171901 vom 11/11. 1903. [14/6. 1906].

C. Otto & Co., G. m. b. H., Dahlhausen a/R., *Verfahren zum Verkoken von Kohle und dergleichen in Koksöfen*. Um an Wärme zu sparen, wird nun beim Verkoken von Kohle u. dgl. in Koksöfen die Zufuhr von Wärme zu den Heizkanälen ganz oder zum Teil abgestellt, bevor die Verkokung im Inneren vollendet ist, so daß durch Zuführung von Wärme aus den Heizkanälen nur der äußere Teil der Kammerfüllung verkocht wird, welche dann, ohne daß eine wesentliche Wärme von außen durch die Heizkanäle zugeführt wird, seine Wärme an den Kern abgibt, um auch diesen zu verkoken.

Kl. 10c. Nr. 172102 vom 26/6. 1903. [14/6. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 169117 vom 31/12. 1902; vgl. C. 1906. II. 1635.)

Martin Ekenberg, Stockholm, *Verfahren zur Behandlung von nassem Torf und anderem feuchten Verkohlungsgut*. Das Verf. des Hauptpatents wird nun dahin ausgebildet, daß das Erhitzen der Torfmasse bis auf eine solche Temperatur (125 bis 250°) getrieben wird, daß Verkoken, bezw. Verkohlen der M. in den Rohren stattfindet, wobei das nasse oder feuchte Rohgut unter so starkem Druck in die Rohre eingeführt wird, daß gar keine oder doch nur sehr wenig Dämpfe u. Gase aus den Rohren entweichen können.

Kl. 12a. Nr. 171715 vom 22/11. 1904. [7/6. 1906].

Samuel Morris Lillie, Philadelphia, *Verfahren zur Beseitigung der Krustenbildung an den Heizflächen beim Eindampfen von Kristalle ausscheidenden Lösungen*. Bei Mehrkörperverdampfapparaten, die von einem und demselben Heizmittel durchflossen werden, setzen sich beim Verdampfen von Kristalle ausscheidenden Legg. Kristallhäute und Krusten an den Heizflächen, und zwar am meisten in der letzten oder kühlfsten und am wenigsten in der ersten oder heißesten Verdampfkammer an. Das neue Verf. bezweckt nun, das Anhaften dieser Kristallhäute an den Heizflächen dadurch zu verhindern, daß die Temperaturen in den aufeinanderfolgenden Heizkammern häufig geändert werden. Dies wird dadurch erreicht, daß man die Richtung der Bewegung des Heizmittels durch die einzelnen Kammern umkehrt, so daß die bisher kühlfste Kammer die höchste Temperatur erhält und umgekehrt. Dieser Zweck wird noch dadurch gefördert, daß gleichzeitig mit der Bewegungsrichtung des Heizmittels auch diejenige der Lauge umgekehrt wird, so daß die verdünnte Lösung nach Umkehr der Bewegungsrichtung nunmehr in diejenige Kammer eintritt, welche vorher die heißeste war und somit die stärksten Haut-

schichten oder Krusten aufweist, jetzt aber am wenigsten beheizt wird. Dadurch wird erreicht, daß eine verd. Lsg. zugleich als Lösungsmittel wirkt gegenüber den aus derselben in konz. Zustande gebildeten Hautschichten. Zur Ausführung dieses Verf. sind die mit ihren Längsseiten nebeneinander angeordneten Kammern durch mit Abschlußorganen ausgerüstete Kanäle an jedem ihrer Enden derart miteinander verbunden, daß zwei benachbarte Kammern an ihren den geringsten Abstand voneinander aufweisenden Stellen kommunizieren; dadurch wird erreicht, daß die Heizdämpfe aus einer Kammer unmittelbar in den Verdampfungsraum der nächsten Kammer auf dem kürzesten Wege gelangen können, wodurch Zeit- und Wärmeverluste vermieden werden, und auch die Umkehr der Bewegungsrichtung des Heizmittels und der Dämpfe zwischen den Kammern derart ermöglicht wird, daß das Heizmittel von dem Ende einer Kammer unmittelbar in den Verdampfungsraum einer der beiden nächsten Kammern, doch niemals in beide gleichzeitig eindringen kann.

Kl. 12e. Nr. 171452 vom 10/9. 1905. [6/6. 1906].

(Für die diesem Pat. zu Grunde liegende Anm. ist die Priorität der franz. Anm. vom 12/9. 1904 anerkannt.)

Charles Clamond, Paris, *Verfahren zur Trennung von Gasgemischen, deren Bestandteile verschiedenes spezifisches Gewicht besitzen*. Leitet man aus zwei getrennten Rohren Sauerstoff und Stickstoff im Verhältnis von 20,8 Teilen Sauerstoff und 79,2 Teilen Stickstoff in ein Rohr an dessen einem Ende ein, so werden sich, eine genügende Länge des Rohres vorausgesetzt, die beiden Gase beim Durchgang durch dasselbe vollständig mischen, und man wird am anderen Ende des Rohres Luft erhalten. Die Mischung wird um so vollkommener sein, je länger das Rohr ist. Danach trennt sich ein durch ein Rohr in gleichförmiger Bewegung strömendes Gasgemisch nicht in seine Bestandteile, sondern hat im Gegenteil das Bestreben, sich immer inniger zu mischen. Anders verhält es sich jedoch, wenn die Durchströmung des Gasgemisches durch das Rohr in unterbrochener oder periodischer Weise erfolgt. In diesem Falle verliert das Gemisch seine Gleichförmigkeit; den Perioden der Unterbrechung der Strömung entsprechen Anhäufungen des schwereren Gases an bestimmten Stellen der Leitung und Anhäufungen des leichteren Gases an anderen Stellen. Aus dieser Beobachtung ergibt sich ein neues Trennungsverf. für Gasgemische, deren Bestandteile verschiedenes spezifisches Gewicht besitzen, welches darin besteht, daß die gemischten Gase durch eine Röhre geleitet werden, und ihre Strömung mittels am freien Ende der Röhre angebrachter Abschlußorgane periodisch unterbrochen wird, wodurch an bestimmten Stellen der Leitung eine getrennte Anhäufung der schweren und leichten Gase eintritt, die, jedes für sich, durch an diesen Stellen angebrachte Entnahmeröhre abgeleitet werden.

Dabei können die periodischen Unterbrechungen in der Hauptleitung durch einen Unterbrecher, z. B. durch einen umlaufenden Hahn oder dergl., hervorgerufen werden, während ein oder mehrere Unterbrecher, z. B. umlaufende Hähne, mit jenem derart zusammenwirken, daß sie geöffnet sind, wenn jener geschlossen ist, und umgekehrt, und durch welche das, bezw. die durch Entnahme an den Anheufungsstellen abgesonderten Gase abfließen.

Kl. 12g. Nr. 171623 vom 26/5. 1903. [31/5. 1906].

Rud. Pawlikowski, Görlitz, *Verfahren zur Darstellung endothermischer Verbindungen durch Erhitzung*. Nach dem neuen Verf. wird die zur Gewinnung endothermischer Verb. nötige Hitze durch die Verdichtung der einzelnen Verbindungsbestandteile direkt im Innern eines Kompressionscyinders erzeugt. Die

Bestandteile müssen also ebenfalls gasförmig oder mit einem komprimierbaren Gase vermischt sein, um in der für jedes Arbeitsspiel in Frage kommenden Menge zur Kompression und darauf zur Expansion zu gelangen. Insbesondere sollen danach *Stickstoffsauerstoffverb.* aus der Luft in ökonomischer Weise gewonnen werden. — Zur Ausführung des neuen Verf. wird Luft aus der Atmosphäre (am besten in einem Wärmeaustauschgefäß an den h. Abgasen des vorhergehenden Ausschubes vorgewärmt) von dem Kolben einer Saug- u. Druckpumpe durch das Einsaugventil angesaugt. Während des folgenden Kolbenrückganges schließt sich dieses Ventil, die Luft wird schnell und stark durch die aufgespeicherte Energie des Schwungrades verdichtet. Vor oder im inneren Totpunkte kann noch eine gegebenenfalls nötige sekundäre Energie durch Flammenbildung infolge eingeblasenen Brennstoffes oder durch B. einer elektrischen Funkenstrecke in den Kompressionscyylinder eingeführt werden. Beim sich direkt anschließenden Expansionshube bleiben die Ventile noch geschlossen, so daß der größte Teil der eingepreßten Kompressionsenergie als freie mechanische Arbeit zurückgewonnen wird. Der danach rückkehrende Kolben treibt während seines vierten Hubes den Cylinderinhalt durch ein entsprechend belastetes Auslaßventil ins Freie oder nach Durchströmen des vorgenannten Wärmeaustauschers in die geeigneten Absorptionsbehälter, in denen das gebildete Stickoxyd in bekannter Weise aus der überschüssigen Luft u. den bei der Flammenbildung erzeugten Verbrennungsprodd. ausgewaschen wird. — Weil hierbei die Höchsttemperatur innerhalb des Gemisches selbst entsteht, ist deren Höchstgrenze unabhängig von der Schmelzbarkeit der Kompressorwandungen. Es werden vielmehr dieselben günstigerweise ähnlich wie bei den Gasmaschinen durch W. oder durch die vor der Kompression um die Wandungen geführten Gemischbestandteile künstlich abgekühlt. Weil ferner diese Höchsttemperatur nur während verhältnismäßig kleiner Zeitmomente absatzweise auftritt, können die Verluste infolge Wärmeableitung durch die Kompressorwände möglichst klein gehalten werden, zumal wenn man dieselben gegen Wärmeableitung u. chemischen Angriff mit schützenden Substanzen auskleidet. Diese letzteren können auch zugleich als Katalysatoren (z. B. durch Verwendung eines Gemisches von Carborundum, Platinschwamm und Wasserglas) ausgebildet werden. — Natürlich kann unter Preisgabe der aufgewendeten Verdichtungsarbeit der Kompressor auch im Zweitakt arbeiten, d. h. man läßt am Ende der Kompression den Inhalt sofort entweichen u. saugt während des Kolbenausganges seine Verbindungsbestandteile an. Dagegen eignet sich die Viertaktkompression infolge Wiedererzeugung der Verdichtungsarbeit durch Expansion insbesondere zur Herst. endothermischer Verb. aus solchen Bestandteilen, die infolge ihrer festen oder fl. Form der Zumischung eines indifferenten oder günstig mitwirkenden Gases bedürfen, um in Pulverform gebracht oder in Dampfform zerstäubt, absatzweise der Kompressionserhitzung ausgesetzt werden zu können. Auf diese Weise wird es möglich, z. B. organische Substanzen wie aromatische Verb. fein zerstäubt durch die gebildeten Stickstoffverb. während deren B. zu *nitrieren*.

Kl. 12g. Nr. 172680 vom 14/4. 1904. [28/6. 1906].

H. Stroh, Heilbronn a. N., *Apparat zum Entwickeln von Gas unter beliebig hohem Druck mittels Einwirkung von Flüssigkeit auf feste Stoffe*. Mittels der bisherigen konstanten Gasentwickler ist die Erzeugung von Gas von beliebig hohem Druck nicht möglich; der neue App. gestattet nun bei selbsttätiger Regulierung der Gasentwicklung die Erzeugung hohen Gasdrucks unabhängig von der Größe des App., derart, daß demselben unausgesetzt Gas von beliebig hohem Druck entnommen werden kann. Zu dem Ende steht der Gasraum des Entwicklungsgefäßes mit dem Gasraum des Flüssigkeitsbehälters und zugleich mit dem Gasabnehmerrohr durch einen Kanal in Verb., der durch Drosselung oder dergl. beliebig eingeengt

werden kann. Wird der Widerstand, welcher dem Abströmen des erzeugten Gases entgegengesetzt wird, vermindert oder vermehrt, so wird ein entsprechendes gleichmäßiges Sinken oder Steigen des Druckes in allen Teilen des App. bewirkt werden, wogegen der Druckunterschied zwischen Flüssigkeitsbehälter und dem Entwickler hierbei gänzlich unbeeinflusst bleibt. Dieser Druckunterschied, durch welchen die Gasentwicklung in bekannter Weise geregelt wird, bleibt daher einzig u. allein von der Drosselung des Kanals abhängig, u. es wird die Gasentw. von der Spannung des ausströmenden Gases direkt nicht beeinflusst. Der Entwickler steht ferner unten durch eine enge Ansatzröhre in Verb. mit dem Flüssigkeitsbehälter, dessen Querschnitt im Verhältnis zu dem Querschnitt der Ansatzröhre sehr groß ist. Dadurch wird erreicht, daß geringe Schwankungen in der Gasentw. schon ein wirksames Sinken oder Steigen der Fl. in der Ansatzröhre des Entwicklers, nicht aber im Flüssigkeitsbehälter hervorrufen, wodurch die Empfindlichkeit des App. in Bezug auf die Regulierung der Gasentw. wesentlich erhöht wird. Die geringe Oberfläche der Fl. in der Ansatzröhre hat außerdem den Vorteil, daß bei einem etwaigen Transport des App. durch Schwankungen der Fl. diese unbeabsichtigt nicht in Berührung mit den festen Stoffen im Entwickler kommt.

Kl. 12g. Nr. 172681 vom 3/3. 1905. [26/6. 1906].

Schott & Gen., Jena, Einrichtung zum Durchleuchten von Flüssigkeiten mit Quecksilberlicht behufs Erzeugung einer chemischen Reaktion. Um Fll. behufs Durchführung chemischer Rkk. mit Quecksilberlicht zu durchleuchten ist innerhalb eines senkrechten, zweckmäßig cylindrischen Gefäßes, das die zu durchleuchtende Fl. aufnehmen soll, eine mehr oder weniger geradlinige Quecksilberlampe in senkrechter Lage und möglichst in der Gefäßachse angeordnet ist. Dabei ist es praktisch wichtig, die Lampe von der Fl. durch eine Glasröhre zu trennen, damit die Lampe nicht der starken Wärmeentziehung, die bei Berührung mit der Fl. stattfinden würde, angepaßt zu werden braucht, vielmehr dieselben Lampenkonstruktionen wie für den gewöhnlichen Gebrauch in freier Luft anwendbar sind. Der Luftraum, der durch eine solche Glasröhre um die Lampe herum geschaffen wird, bietet noch den Vorteil, daß man in ihm die Leitungsschnur für die eine Lampenelektrode entlang führen kann, die sonst durch die Fl. laufen und für dauernde Berührung mit ihr geeignet sein müßte. Um die Fl. im Gegenstrom der Lichtquelle im kontinuierlichen Betriebe entgegenzuleiten, können in das Flüssigkeitsgefäß konzentrisch zu der in der senkrechten Mittellinie des Gefäßes angeordneten Lampe eine oder mehrere Glasröhren mit abwechselnd oberen und unteren Durchlässen eingesetzt werden; die Fl. wird dann oben zwischen Gefäßwand und äußerster Röhre ein- und in der Mitte des Gefäßes am Boden abgeleitet.

Kl. 12i. Nr. 171362 vom 19/8. 1904. [21/5. 1906].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung haltbarer Hydrosulfite. Den kristallwasserhaltigen Hydrosulfiten läßt sich zwecks Gewinnung von haltbaren Prodd. von höchstem Prozentgehalt nun auch dadurch das Kristallwasser entziehen, daß man solche Hydrosulfite, z. B. festes Natriumhydrosulfit, u. zwar sowohl das mit A., Kochsalz, Natronlauge oder sonstwie ausgeschiedene Salz, als auch die alkoh. Paste selbst mit starker Alkalilauge oder die Pasten mit festem Ätzalkali bei gewöhnlicher, bezw. erhöhter Temperatur verrührt. Nach dem Absaugen der Mutterlauge kann das erhaltene Prod. direkt oder nach dem Anteigen mit indifferenten Fll., wie A., Glycerin, Alkalilauge, Verwendung finden. Will man ein trockenes Prod. herstellen, so wird die scharf abgesaugte natronalkal. Paste entweder direkt oder nach Entfernung des Restes der Natronlauge durch geeignete Fll. im Vakuum event. über wasserentziehenden Mitteln getrocknet. Man

erhält so in hoher Ausbeute ein trockenes, kristallwasserfreies Hydrosulfit, welches nahezu den theoretischen Gehalt an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ besitzt und durch große Haltbarkeit ausgezeichnet ist.

Kl. 12i. Nr. 171363 vom 23/9. 1904. [21/5. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 171362 vom 19/8. 1904; vgl. vorstehend.)

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung haltbarer Hydrosulfite*. Haltbare, kristallwasserfreie Hydrosulfite werden nun auch erhalten, wenn man an Stelle der festen kristallwasserhaltigen Salze der hydroschwefligen S. konz. Lsgg. dieser Salze in Ggw. oder Abwesenheit von Alkoholen bei höherer Temperatur mit hochprozentriger Alkalilauge behandelt.

Kl. 12i. Nr. 172929 vom 4/4. 1905. [18/6. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 171362 vom 19/8. 1904; vgl. vorstehend.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung haltbarer Hydrosulfite*. *Kristallwasserfreies Natriumhydrosulfit* lässt sich direkt nun auch aus kristallwasserfreiem *Zinkhydrosulfit*, bezw. *Zinknatriumhydrosulfit* mittels starker Natronlauge nach dem Verf. des Hauptpat. erhalten, während eine analoge Umwandlung beim Kalksalz nicht erreichbar ist. Durch das neue Verf. wird der große Vorteil erreicht, daß aus den kristallwasserfreien Zinkhydrosulfiten in einer einzigen Operation die technisch so wichtigen kristallwasserfreien Alkalihydrosulfite gewonnen werden können.

Kl. 12i. Nr. 171991 vom 2/4. 1905. [18/6. 1906].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung haltbarer, wasserfreier Hydrosulfite*. Zu wasserfreien Hydrosulfiten in guter Ausbeute und von großer Reinheit gelangt man auch durch direktes Aussalzen, wenn man etwa 50—70° h. Natriumhydrosulfitlg. mit Kochsalz sättigt u. nun das ausgeschiedene feste Hydrosulfit, am besten unter Zusatz einer weiteren Menge Kochsalz, so lange in Ggw. der Mutterlauge digeriert, bis das ausgeschiedene Natriumhydrosulfit sich in ein schweres sandiges Pulver verwandelt hat, was in $\frac{1}{2}$ —1 Stunde der Fall ist. Nur darf man das Prod. nicht, wie es seither bei der Aussalzung geschehen ist, in der Mutterlauge erkalten lassen, sondern man muß es h. filtrieren. Man wäscht sodann zweckmäßig zuerst mit h., dann mit k. A., und zuletzt trocknet man im Vakuum. Aus der Mutterlauge kristallisiert dann beim Erkalten ein Rest des Hydrosulfits aus, und zwar in wasserhaltiger Form. Statt *Kochsalz* können auch andere ll. Hydrosulfit abscheidende, aber nicht zerstörende Salze angewendet werden, wie *Natriumsulfat*, *Soda*, *Natriumnitrat*, *Natriumacetat* etc. Die gleiche Umwandlung des durch Aussalzen abgeschiedenen feuchten Hydrosulfits in die wasserfreie Form vollzieht sich auch bereits ohne weiteren Zusatz aussalzender Mittel beim bloßen Erwärmen; jedoch ist dieses Verf. weniger vorteilhaft, weil ein zu großer Teil des Prod. in Lsg. bleibt. Aber nicht allein aus Lsgg. kann man in der angegebenen Weise das wasserfreie Salz abscheiden, sondern es läßt sich auch das feste Hydrosulfit (oder eine konz. Paste desselben) vom Kristallwasser befreien durch Erwärmen mit gesättigter Kochsalzlg. auf 50—70°, bis es sich in das oben beschriebene sandige Pulver verwandelt hat. Das so dargestellte *wasserfreie Natriumhydrosulfit* stellt ein glänzendes, hartes Kristallpulver dar, welches ohne weiteres nahezu 100%ig. und vermöge seiner dichten Struktur außerordentlich unempfindlich gegen Luft ist. Versetzt man in ähnlicher Weise Natriumhydrosulfitlg. mit konz. *Chlorcalciumlg.* bei 50—70° und rührt noch einige Zeit bei dieser Temperatur, so erhält man das *kristallwasserfreie Calciumsalz*; überhaupt erhält

man auf diese Art die auf irgend eine Weise abgeschiedenen Hydrosulfite oder deren Doppelsalze, z. B. *Zinkkalkalihydrosulfite* etc., direkt in wasserfreier Form.

Kl. 12i. Nr. 171364 vom 5/6. 1904. [21/5. 1906].

F. Todtenhaupt, Dessau, *Verfahren zur Darstellung von fein vertheiltem, rotem Phosphor*. Die Darst. von fein vertheiltem, rotem Phosphor durch Erhitzen einer Lsg. von gelbem Phosphor unter Zusatz von Jod wird nun in der Weise bewirkt, das man als Lösungsmittel *Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin* oder ähnliche KW-stoffe verwendet. Der Verlauf der dabei auftretenden chemischen Vorgänge ist so zu denken, das sofort bei Berührung des Jods mit gelbem Phosphor sich Phosphorjodür (PJ_3) bildet, das bei höherer Temperatur nicht beständig ist, vielmehr in rotem Phosphor und freies Jod zerfällt, welch letzteres dann weitere Mengen gelben Phosphors in gleicher Weise umwandelt. Dabei wird das Lösungsmittel nicht angegriffen, und man hat es ganz in der Hand, den Zusatz von Jod so zu bemessen, das dessen Beseitigung aus dem dargestellten roten Phosphor überflüssig ist. Man kann nach diesem Verf. sowohl in geschlossenen Gefäßen wie am Rückflusskühler arbeiten. Ersteres wird man bei Anwendung von Naphtalin stets vorziehen, da das bei niedriger Temperatur feste Naphtalin die oberen, kalten Teile des Kühlers verstopfen würde. Bei Anwendung der fl. KW-stoffe kann man in der Weise verfahren, das man zu der sd. Lsg. des Phosphors in einem der genannten KW-stoffe aus einem seitlich höher stehenden Gefäße allmählich eine schwache Jodlsg. in demselben Lösungsmittel tropfen läßt, wobei Xylol die beste Ausbeute gibt.

Vor dem bisher als Lösungsmittel bei der Darst. von rotem aus gelbem Phosphor unter Einw. von Jod benutzten Phosphortribromid und dem ebenfalls hierzu vorgeschlagenen Schwefelkohlenstoff haben die nun benutzten Stoffe aufser anderem den Vorzug, von gelbem Phosphor nicht angegriffen zu werden.

Kl. 12i. Nr. 171372 vom 6/6. 1903. [25/5. 1906].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Magnesium- und Zink-superoxyd*. Die bisherigen Methoden der Darst. der Erdalkalisuperoxyde leiden an verschiedenen Mängeln; diese sollen nun bei dem neuen Verf. vermieden werden, welches sich durch Einfachheit und die Gewinnung reiner Prodd. auszeichnet. Es wurde nämlich gefunden, das beim Behandeln der trockenen, wasserfreien Oxyde des Magnesiums und des Zinks mit chemisch reinem Wasserstoffsuperoxyd der Sauerstoff des letzteren mit großer Leichtigkeit aufgenommen wird, wobei die entsprechenden, wahrscheinlich wasserfreien Superoxyde entstehen, welche sich sehr leicht von dem daneben entstehenden reinen W. trennen lassen. Diese Prodd. brauchen auch nicht ausgewaschen zu werden, da absolut keine Verunreinigungen mit der Lauge in ihnen zurückbleiben können, vorausgesetzt, das die angewandten trockenen Oxyde rein waren. Die so hergestellten Superoxyde sind sehr hochprozentig und in trockenem Zustande sehr gut haltbar. Durch nochmaliges Behandeln dieser Prodd. mit reinem Wasserstoffsuperoxyd kann man ihren Gehalt an wirksamem Sauerstoff noch erhöhen.

Kl. 12i. Nr. 172508 vom 28/8. 1904. [18/6. 1906].

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, und **Erich Müller**, Dresden, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Natriumpersulfat aus Natriumsulfat*. Die bisher nicht mögliche direkte technische elektrolytische Darst. von *Natriumpersulfat* gelingt nun, wenn man eine mit konz. Schwefelsäure versetzte, gesättigte Natriumsulfatlsg. der anodischen Oxydation unterwirft. Da zur B. eines Mol. Überschwefelsäure oder Persulfat der Zusammentritt zweier HSO_4^- , bzw. $NaSO_4^-$ -Reste erforderlich ist, so erfolgt die B.

der ersteren um so leichter, je mehr solcher Reste an der Anode zur Verfügung stehen, je höher also die SO_4 -Konzentration des Elektrolyten ist. Aus diesem Grunde gibt eine gesättigte Natriumsulfatlsg. bessere Resultate als eine verd., und durch Zusatz von konz. Schwefelsäure kann die SO_4 -Konzentration und dadurch die Ausbeute an Persulfat noch mehr gesteigert werden. Außerdem wird durch deren Zusatz die Löslichkeit des Natriumpersulfats sehr stark erniedrigt. Während reines W. etwa 50% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ aufnimmt, beträgt die Löslichkeit dieses Salzes in einer Lsg. von 150 g Na_2SO_4 10 aq. in 70 g konz. H_2SO_4 nur etwa 6%. Dieser Umstand ermöglicht die elektrolytische Darst. des Natriumpersulfates ohne Diaphragma, da infolge der geringen Persulfatkonzentration die kathodische Reduktion, besonders bei Anwendung hoher Stromdichten, keinen hohen Wert erreichen kann.

Kl. 12k. Nr. 170807 vom 31/3. 1904. [11/5. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 161718 vom 6/6. 1903; vgl. C. 1905. II. 725.)

Karl Zimpell, Stettin, *Sättigungsapparat für die Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak*. Die Abänderungen, die der App. des Hauptpat. durch diesen Zusatz erfährt, bezwecken, eine Abkühlung der Abgase, bevor sie in das Nachsättigungsgefäß gelangen, zu verhindern, und eine einfachere Überwachung des Sättigungsvorganges zu ermöglichen. Zu dem Ende erstreckt sich der Boden des Nachsättigungsgefäßes über die ganze innere Breite der Glocke des Hauptsättigungsgefäßes; außerdem ist das Nachsättigungsgefäß mit seinem Boden auf dem oberen Rande der Glocke des Hauptsättigungsgefäßes angeordnet, infolge dessen der Durchmesser des Nachsättigungsgefäßes von dem der Glocke des Hauptsättigungsgefäßes unabhängig wird. In das nach oben offene Nachsättigungsgefäß ist eine Glocke derartig eingesetzt, daß ein innerer geschlossener und ein äußerer offener Teil des Nachsättigungsgefäßes entsteht, die mittels Durchbrechungen des unteren Randes dieser Glocke oder dergleichen miteinander in Verbindung stehen, zum Zweck, den Inhalt des Nachsättigungsgefäßes leicht überwachen und in gewünschter Konzentration halten zu können.

Kl. 12k. Nr. 170906 vom 28/1. 1903. [1/5. 1906].

H. Gutknechts Erben, Wiesental, Baden, *Verfahren zur Gewinnung von Cyanverbindungen aus dem im Gaswasser mit einem Eisenoxydulsalz erzeugten Niederschlag oder aus der Gasreinigungsmasse*. Zur Gewinnung von Cyanverb. aus dem im Gaswasser mit einem Eisenoxydulsalz erzeugten Nd. oder aus der Gasreinigungsmasse wird der Nd. bzw. die M. mit 35—40%iger Mineralsäure bei etwa 110° behandelt und alsdann in bekannter Weise auf Blutlaugensalz oder Berliner Blau verarbeitet. Durch die Vorbehandlung mit 35—40%iger Schwefelsäure bei etwa 110° wird eine größere Ausbeute an Berliner Blau erreicht als beim bisherigen Verf. der Verarbeitung von Gasreinigungsmasse bzw. des Metallniederschlages aus Gaswasser, weil noch andere Cyanverb. als Berliner Blau hierbei in Berliner Blau übergeführt werden, während sie bisher verloren gingen.

Kl. 12i. Nr. 170107 vom 10/4. 1904. [23/4. 1906].

Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Kalk b. Köln, *Vorrichtung zum Verdampfen von Sole u. dergl.* Bei Verdampfern mit im unteren Teil befindlicher, von lotrechten Siederöhren durchgezogener Dampfkammer hat man bereits zur Vermeidung des Festbrennens von Salzkristallen einen Umlauf der Sole vom Verdampfer über einen Salzabscheider und von da zurück zum Verdampfer mittels Pumpen bewirkt. Bei dem vorliegenden Verdampfer findet ebenfalls ein stetiger Umlauf der Fl. über einen Salzabscheider statt, zum Unterschiede aber von älteren Einrichtungen ist

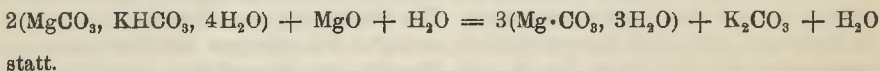
der Verdampfer durch ein diesen durchziehendes Ableitungsrohr mit dem oberen Teile des als besonderer geschlossener Behälter ausgeführten Salzabscheiders und dieser wieder durch eine von seinem oberen Teile ausgehende Leitung mit dem Verdampfer so verbunden, daß der Umlauf der zu verdampfenden Fl. lediglich infolge der in den einzelnen Teilen der Vorrichtung im Betrieb entstehenden hydrostatischen Druckunterschiede erfolgt.

Kl. 121. Nr. 171714 vom 1/5. 1904. [6/6. 1906].

Harry Tee, Liverpool u. **Henry Hyde Perkes, Surbiton, Engl., Verfahren zur Darstellung von weißem, reinem Salz.** Stark verunreinigtes Steinsalz läßt sich durch bloßes Schmelzen und Stehenlassen der Schmelze an der Luft nicht in rein weißes Salz überführen; es gelingt dies nun aber, wenn man durch die Schmelze geraume Zeit (20—40 Minuten) Luft vorteilhaft in hoch erhitztem Zustande, hindurchleitet und die Schmelze längere Zeit in erhitztem Zustande der Ruhe überläßt, damit die Unreinigkeiten und der Rückstand zu Boden fallen können. *Kalk* oder ähnliche Körper können vor der Schmelze in geringen Mengen, beispielsweise von 0,1—1,0%, zu dem unreinen Salz hinzugefügt werden, um die Abscheidung des in dem Salz enthaltenen Eisenoxydes zu unterstützen. Das geschmolzene, geklärte Salz läßt man alsdann in Kühlgefäße oder auf Tennen fließen, oder es wird vermittels Luft, Gas, Dampf oder durch mechanische Schlagwerke granuliert.

Kl. 121. Nr. 172313 vom 13/6. 1902. [18/6. 1906].

Salzbergwerk Neu-Stafsurt, Neu-Stafsurt b. Stafsurt, Verfahren zur Zersetzung des bei der Pottaschedarstellung nach dem Magnesiaverfahren als Zwischenprodukt auftretenden Kaliummagnesiumcarbonats. Zu der bekannten Zersetzung des Kaliummagnesiumcarbonats mittels Magnesia bei unter 20° liegenden Temperaturen ist nicht jede Magnesia für den fabrikatorischen Betrieb bei so niedrigen Temperaturen verwendbar, z. B. nicht eine durch Glühen von Chlormagnesium erhaltene, weil diese infolge ihrer kristallinen Beschaffenheit zu geringe Reaktionsfähigkeit besitzt. Es wurde nun gefunden, daß, wenn die Zers. bei einer zwischen 20 und 50° liegenden Temperatur ausgeführt wird, eine rasche Zers. auch bei Anwendung von relativ schwer reagierender Magnesia erfolgt. Die Zers. findet beim innigen Zusammenrühren von Kaliummagnesiumcarbonat mittels Magnesia (Magnesiahydrat) in wss. Lsg. gemäß der Gleichung:



Kl. 121. Nr. 172403 vom 2/5. 1902. [23/6. 1906].

Meyer Wildermann, London, Rührvorrichtung an elektrolytischen Zellen. Bei dieser elektrolytischen Zelle zur Zers. von Salzlsgg. wird in bekannter Weise die Zwischenwand zwischen Bildungskammer und Zersetzungskammer durch eine Reihe übereinander befindlicher Quecksilbertröge mit untereinander kommunizierenden beiderseitigen Trogabteilen gebildet. Bei diesen Zellen ist die Quecksilberkathode ruhend, und die Überführung des Amalgams von der Bildungskammer zu der Zersetzungskammer wurde bisher durch den Unterschied in der Oberflächenspannung in den beiden Trogabteilen bewirkt. Solche Zellen haben jedoch einen schlechten Wirkungsgrad und gestatten nur die Verwendung sehr geringer Stromdichten. In einer derartigen Zelle werden nun auf derjenigen Seite der Tröge, auf der das Amalgam gebildet wird, Rührorgane vorgesehen, welche das an der Oberfläche des Quecksilbers sich bildende Amalgam bis unterhalb des Trennungsteges mit dem Quecksilber durchmischen. Diese Anordnung gestattet, mit der erwähnten Zelle

einen hohen Wirkungsgrad zu erreichen und sehr hohe Stromdichten, 30 bis hinauf zu 60 Amp. pro qdcm, zu benutzen, während man in den besten bekannten Zellen nur Stromdichten von 10 Amp. pro qdcm benutzen kann. Die an der Bildungsseite vorgesehenen Rührorgane dienen dabei nicht zum eigentlichen Transport des Amalgams zur Zersetzungsseite, sie dienen vielmehr dazu, das sich an der Oberfläche des Quecksilbers bildende Amalgam durch Aufrühren mit dem Quecksilber bis unterhalb des Trennungssteiges zu bringen, worauf es dann infolge seiner leichteren D. an der Zersetzungsseite aufsteigt. Rührvorrichtungen für elektrolytische Zellen, welche das Quecksilber körperlich von der Bildungskammerseite nach der Zersetzungskammerseite bewegen und das sich bildende Amalgam dabei mitnehmen, derart, daß die Rührvorrichtungen nicht durch Aufrühren, sondern durch körperliche Bewegung von Amalgam und Quecksilber wirken, sind bekannt. Diese Zellen leiden jedoch an der sogenannten Abstreifwirkung, indem sich das Amalgam an den Trennungssteigen abstreift und dadurch fest wird, wodurch die Wirkungsweise der Zellen beeinträchtigt wird. Eine derartige Abstreifwrgk. tritt bei der vorliegenden Einrichtung nicht ein. Bei dieser dienen die Rührorgane in der Bildungskammer vielmehr dazu, das Amalgam von der Oberfläche bis unterhalb des Trennungssteiges mit dem Quecksilber durchzumischen, so daß das Amalgam dann infolge seiner leichteren D. an der Zersetzungskammerseite aufsteigen kann. Verss. mit der neuen Zelle haben gezeigt, daß bei ihr Amalgamdichten bis hinauf zum starren Amalgam benutzt werden können.

Kl. 121. Nr. 172682 vom 31/7. 1904. [25/6. 1906].

Alf Sinding-Larsen, Christiania, *Quecksilberkathode für die Elektrolyse von Salzlösungen*. Bei der Elektrolyse von Salzlsgg., z. B. einer Lsg. von Kochsalz, mit einer gewöhnlichen Quecksilberkathode legt sich das gebildete Amalgam als eine ziemlich feste Kruste an die Oberfläche der Kathode an, so daß das aufgenommene Metall durch Zirkulation oder andere Bewegung der Quecksilbermasse schwer abgeführt werden kann. Zur Vermeidung einer solchen Kruste führt man die Elektrolyse schon derart aus, daß an der Unterseite des Quecksilbers das Amalgam gebildet wird, das dann durch das Quecksilber nach dessen Oberfläche aufsteigt und dort von einer geeigneten Fl. leicht zersetzt werden kann. Die zu diesem Zweck vorgeschlagene Kathode besteht aus einer Quecksilberschicht, welche von dem durchlochtem Boden eines Gefäßes getragen wird. Durch Wahl eines geeigneten Stoffes für diesen Träger, d. h. eines nicht leitenden Stoffes, an dem das Quecksilber nicht haftet, und passend kleiner Durchlochungen, kann man erreichen, daß die Quecksilberschicht ohne durchzusickern von einem solchen durchlochtem Boden getragen werden kann. Eine solche Kathode besitzt jedoch den Übelstand, daß das Quecksilber an seiner Unterseite nicht völlig freiliegt, sondern nur durch die Öffnungen des nicht leitenden Trägers mit dem Elektrolyten in Berührung steht. Infolgedessen läßt es sich nicht vermeiden, daß der Elektrolyt in Berührung mit stromlosen Flächen der Kathode gelangt, und daß sich Gasbläschen zwischen dem Quecksilber und dem Träger ansammeln, welche weiterhin die stromleitende Fläche, bezw. die wirksame Kathodenfläche vermindern, und wenn sie in hinreichender Menge vorhanden sind, durch die Kathode treten, wobei Elektrolyt unvermeidlich mitgerissen wird. Durch die vorliegende Anordnung, bei der sich ebenfalls das Amalgam an der Unterseite des Quecksilbers bildet, werden diese Übelstände dadurch vermieden, daß man die Kathode so herstellt, daß deren untere Seite eine freie, völlig zusammenhängende, also wirksame Quecksilberschicht bildet. Um dies zu erreichen, wird als Träger für das Quecksilber ein am Quecksilber anhaftendes, zweckmäßig amalgamiertes Metallnetz oder dgl. verwendet (vorteilhaft ein amalgamiertes, feumassiges Netz aus Kupfer), dessen Maschen völlig mit Quecksilber derart aus-

gefüllt werden, daß das Quecksilber jeden Draht an allen Seiten umgibt. Bei einer derartigen Kathode kommt somit der Elektrolyt mit der ganzen unteren Fläche des Quecksilbers, also nur mit einer durchgängig stromleitenden Fläche in Berührung; auch können sich zwischen dem Träger und dem Quecksilber keine Gasbläschen ansammeln. Bei Benutzung einer solchen Quecksilberkathode hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Anode in bekannter Weise unterhalb der Kathode anzuordnen. Damit sich jedoch nicht Gasblasen unter der Kathode festsetzen, ist es erforderlich, den Elektrolyt in kräftiger Bewegung zu halten, so daß die Gasblasen fortgeschafft werden.

Kl. 12_m. Nr. 171089 vom 30/3. 1904. [16/5. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 163814 vom 28/2. 1904; vgl. C. 1905. II. 1474.)

Chemische Fabrik in Billwärder, vorm. Hell & Sthamer, Akt.-Ges., Hamburg, Verfahren zum Aufschließen von Chromeisenstein zwecks Herstellung von Chromaten. Bei dem Verf. gemäß dem Hauptpat. kann die Oxydation des Chromoxyds in Chromeisenstein außerordentlich beschleunigt und von dem Zusatz eines Sauerstoffüberträgers auch ganz abgesehen werden, wenn man den gepulverten Chromeisenstein mit so viel Ätznatron zusammen schmilzt, daß eine leichtflüssige Schmelze entsteht, und durch diese Schmelze atmosphärische Luft in feiner Zerteilung bei einer Temperatur von 500—600° hindurchtreibt. Es wirkt bei dieser Arbeitsweise, welche die eingeblasene Luft in feiner Verteilung u. mit großer Oberfläche zur Wrkg. bringt, das im Chromeisenstein stets vorhandene Eisenoxydul nach seiner teilweisen Oxydation zu Eisenoxyd als Sauerstoffüberträger in Verb. mit der gleichen energischen Wrkg. von Manganoxyd, welches in den meisten Chromeisensteinen enthalten ist. — Die Wirkungsweise der in die Chromeisenstein-Ätznatronschmelze eingeblasenen Luft ist eine überaus energische und schnelle, so daß es leicht gelingt, den Chromeisenstein in 2—2½ Stunden so weit aufzuschließen, daß nach dieser Zeit 96—97% des Chromgehaltes in Alkalichromat umgewandelt sind.

Kl. 12_m. Nr. 172070 vom 15/9. 1903. [14/6. 1906].

Hermann Schulze, Bernburg, Verfahren zur Herstellung von porösem Bariumoxyd. Das im elektrischen Lichtbogen erschmolzene Bariumoxyd (Pat. 108 599; vgl. C. 1900. I. 1152) ist steinhart; um dasselbe porös zu machen, wird es nun in einer verschlossenen Kugelmühle fein gepulvert und mit Bariumnitrat und Kohle gut gemischt, worauf man das Gemenge in einem elektrischen Ofen glüht, aber nur unter Einw. der strahlenden Wärme von Lichtbögen oder elektrischen Widerstandskörpern, oder in einem Retortenofen. Das Mischungsverhältnis ist auf 88,5 Tle. Bariumoxyd, 10 Tle. Bariumnitrat und 1,5 Tle. Kohle festgelegt. Sobald die Glühhitze eingetreten ist, treten rapide, ja explosionsartige Entwicklungen von salpetriger S. aus dem Gemisch auf. Durch die schnelle Entw. der salpetrigen S. werden zugleich auch die feinen, als Staub eingebrachten Bariumoxydteile gesprengt, bezw. aufgebläht, und man erhält statt der festen harten Oxydmasse ein Bariumoxyd von poröser Struktur.

Kl. 12_n. Nr. 171716 vom 18/8. 1904. [8/6. 1905].

Laurent Fink-Huguenot, Paris, Vorrichtung zur Oxydation von Metallen. Mittels dieser Vorrichtung wird das flüssige Metall fein zerstäubt und in diesem Zustande der oxydierenden Einw. von Stichflammen ausgesetzt.

Kl. 12_n. Nr. 172460 vom 11/10. 1904. [18/6. 1906].

Th. Goldschmidt, Essen a./Ruhr, Verfahren zur Gewinnung farbloser Chlorzinklaugen aus den durch organische Stoffe verunreinigten Abfalllaugen. Zur Ge-

winnung farbloser Chlorzinklaugen aus den durch organische Stoffe verunreinigten Abfalllaugen werden die Laugen eingedampft und das zurückbleibende Chlorzink wesentlich über seinen Schmelzpunkt erhitzt, wobei unter dem Einfluss der Hitze und der wasserentziehenden Eigenschaften des Chlorzinks die organischen Substanzen in filtrierbare Kohle übergehen und nach dem Wiederauflösen der M. in W. von der Lauge mechanisch getrennt werden können.

Kl. 12^o. Nr. 171453 vom 20/4. 1905. [13/6. 1906].

Bertrand Bibus und **Rudolf Scheuble**, Wien, *Verfahren zur Darstellung des Salicylsäurementhylesters*. Zur Darst. von *Salicylsäurementhylester* wird ein Gemisch von *Menthol* mit *Salicylsäure* unter Hindurchleiten eines Gasstromes auf eine den F. des Gemisches übersteigende, jedoch unter 220° liegende Temperatur erhitzt. Der Ester besteht aus einer dicken, fast farblosen Fl. von kaum merklichem Geruch und süßlichem Geschmack, Kp_{16} 190°, Kp_{10} 175°; unl. in W., ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Der Ester soll therapeutisch verwendet werden.

Kl. 12^o. Nr. 171485 vom 1/1. 1905. [15/6. 1906].

J. D. Riedel, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Darstellung der Quecksilbersalze der Cholsäure*. Beim Füllen von cholsaurem Kalium mit Quecksilberchlorid entsteht eine milchige Trübung, die sich nicht abfiltrieren lässt; die ganze Fl. erstarrt vielmehr nach wenigen Minuten zu einer durchsichtigen Gallerte, die bei dem Verd. mit W. in Lsg. geht. Quecksilbersulfat u. -nitrat sind ebenfalls zur Darst. von cholsauren Salzen ungeeignet, weil sie sehr leicht basische Salze liefern. Man erhält dagegen reine *Quecksilbersalze der Cholsäure*, wenn man von den Quecksilbersalzen organischer Säuren, besonders den Acetaten, ausgeht. Das cholsaure Quecksilberoxydul, $C_{24}H_{30}O_5Hg$, ist ein leichtes, gelblichweißes, in W. fast unl. Pulver; beim Übergießen mit fixen Alkalien wird schwarzes Quecksilberoxydul abgeschieden; durch A. wird es zers. Das cholsaure Quecksilberoxyd, $(C_{24}H_{30}O_5)_2Hg$, ist ebenfalls ein leichtes, gelblichweißes Pulver, das in reinem W. swl. ist, während es von W., das Salze gel. enthält, reichlicher aufgenommen wird. Besonders ll. in Kochsalz und Chlorkaliumlsgg., weshalb man auch durch Umsetzen der Kalium- oder Natriumsalze der Cholsäure mit Quecksilberchlorid nicht das cholsaure Quecksilberoxyd erhalten kann. Alkalien scheiden aus dem cholsauren Quecksilberoxyd gelbes Quecksilberoxyd ab. A. l. es unter Zers. Beide Salze sollen therapeutische Verwendung finden.

Kl. 12^p. Nr. 171147 vom 16/7. 1904. [21/5. 1906].

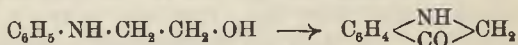
Chemische Fabrik von Heyden, Aktiengesellschaft, Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Guanyldiäthylbarbitursäure*. Beim Erhitzen von *Dicyandiamidin* (*Guanylharnstoff*) mit *Diäthylmalonsäureestern* und Alkalialkoholat oder anderen alkal. Kondensationsmitteln entsteht als Hauptprod. *Guanyldiäthylbarbitursäure*,

$$\begin{array}{c} \text{NH} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ | \\ \text{CO} \cdot \text{N}[\text{C}(\text{:NH})(\text{NH}_2)] \cdot \text{CO} \end{array}$$
 Die Säure kristallisiert aus verd. h.

Salzsäure in gut ausgebildeten Säulen, ll. in h. Mineralsäuren und Alkalien, wl. in A. Beim längeren Kochen mit Mineralsäuren entsteht *Diäthylbarbitursäure*. Aus *Diäthylmalonsäureestern* u. *Dicyandiamid* (vgl. Pat. 158591; C. 1905. I. 784) entstehen zwar auch Pyrimidinderivate, aber nur in ganz geringer Menge und wahrscheinlich durch Einw. des aus *Dicyandiamid* leicht entstehenden *Dicyandiamidins*; der größte Teil des *Dicyandiamids* bleibt unverändert, u. durch Ansäuern gewinnt man ein Öl, das bei der Dest. in *Diäthyllessigsäure* und deren Ester, sowie *Kohlensäure* zerfällt.

Kl. 12 p. Nr. 171172 vom 23/1. 1904. [21/5. 1906].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und Derivaten desselben*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß Oxäthylanilin, seine Homologen, sowie seine Carbonsäuren und ebenso die am Stickstoff alkylierten und oxalkylierten Abkömmlinge dieser Körper durch Schmelzen mit Alkalien oder Gemischen von Alkalien und Alkalioxyden, Erdalkalioxyden oder anderen wasserzersetzenden anorgan. Stoffen, wie Alkalamiden, Alkalimetallen etc. mit technisch befriedigender Ausbeute in *Indoxyl*, bezw. dessen Derivate übergeführt werden können. An Stelle der Oxäthylbasen können auch ihre Alkalisalze verwendet werden. Diese werden erhalten, wenn man z. B. Natriummetall in die auf 170—180° erhitze Base einträgt, oder wenn man ein Gemenge der Base, z. B. Oxäthylanilin, mit Natron- oder Kalilauge im Vakuum schließlicly bei 150—200° so lange erhitzt, als noch W. überdestilliert. Die Rk.:



besteht in einer Oxydation unter dem Einfluß des h. Alkalis. Die am Stickstoff alkylierten oder oxalkylierten Derivate des Oxäthylanilins, bezw. seiner Homologen verlieren hierbei gleichzeitig die Alkyl-, bezw. eine Oxalkylgruppe und gehen ebenfalls in das entsprechende Indoxyl über. Die Indoxyle können in der üblichen Weise in Indigofarbstoffe verwandelt werden. Die Patentschrift enthält Beispiele; so gewinnt man aus *Oxäthylanilin* durch Verschmelzen mit Ätzkali im Autoklaven bei 280—290° u. nachträglicher Oxydation der aufgelösten Schmelze *Indigo*. Ferner ist ausführlich erläutert die Verarbeitung von *Äthyl-oxäthylanilin*, von *Dioxäthylanilin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2$, *Oxäthylanilin-o-carbonsäure*, sowie die Überführung von *Oxäthyl-o-toluidin* in *Di-o-methylindigo*.

Kl. 12 p. Nr. 171292 vom 27/10. 1903. [16/5. 1906].

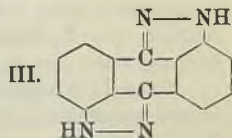
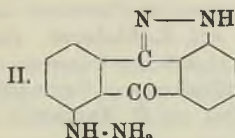
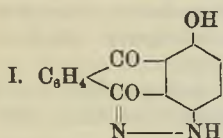
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von 2-Thio-4,6-dioxyypyrimidin und dessen C-Alkylsubstitutionsprodukten*. GemäÙ Patent 158621 (C. 1905. I. 841) erhält man aus Malonitril u. dessen Alkylderivaten durch Kondensation mit Thioharnstoff Diiminothiopyrimidin und dessen C-Alkylderivate. Diese Verbb. kann man nun durch Behandlung mit verseifenden Mitteln in die entsprechenden 2-Thio-4,6-dioxyypyrimidine überführen. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *2-Thio-4,6-Dioxyypyrimidin* aus *2-Thio-4,6-diiminopyrimidin* durch Erhitzen mit 30%ig. Schwefelsäure u. von *2-Thio-4,6-dioxy-5-diäthylpyrimidin* aus *2-Thio-4,6-diimino-5-diäthylpyrimidin* durch Erhitzen mit konz. Salzsäure.

Kl. 12 p. Nr. 171293 vom 31/8. 1904. [21/5. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonderivaten*. Behandelt man die nach Patent 163447 (C. 1905. II. 1301) erhältlichen Hydrazine der Anthrachinonreihe mit wasserentziehenden Mitteln, so findet unter Wasseraustritt eine intramolekulare Ringschließung statt unter B. neuer Verbb., die als Derivate des Pyrazols aufzufassen sind. Die Entstehung dieser *Pyrazole* geht außerordentlich leicht vor sich. In vielen Fällen genügt ein Kochen der wss. Lsg. des salzsauren Hydrazins, oder ein Erhitzen des Hydrazins für sich auf höhere Temperatur, oder Kochen mit Eisessig, oder Erhitzen mit Anilin unter Zusatz von salzsaurem Anilin, oder des salzsauren Hydrazins mit Anilin etc. Falls zwei Hydrazinreste in 1,5- oder 1,4-Stellung vorhanden sind, findet eine zweifache Ringschließung statt, und zwar erfolgt diese successive. Statt von den Hydrazinen kann man auch von ihren Sulfosäuren ausgehen. Diese werden

so lange erhitzt oder mit wasserentziehenden Mitteln behandelt, bis keine Hydrazinreaktion mehr festzustellen ist. Dabei werden die Sulfogruppen im Laufe des Prozesses abgespalten.

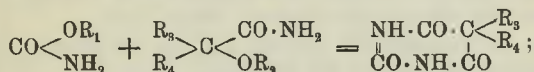
Die so erhaltenen Pyrazole sind sehr beständige Körper von schwach basischem Charakter. Sie sollen zur Darst. von Farbstoffen oder von therapeutischen Mitteln dienen. Die Patentschrift enthält mehrere ausführliche Beispiele für die Darst. der Pyrazolderivate. Aus salzsaurem *1-Oxy-4-hydrazinanthrachinon* erhält man durch Erhitzen mit Anilin u. Anilinchlorhydrat auf 170–180° eine lockere Anilinverb. des Pyrazols I. in langen quadratischen Säulen, die beim Waschen mit A., Bzl., Lg. unter Anilinverlust matt werden; die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist gelb mit starker grüner Fluoreszenz, ebenso die Lsg. in Natronlauge. Salzsäures *1,5-Dihydrazinanthrachinon* löst sich beim Erhitzen mit W., event. nach Zusatz von wenigen Tropfen Salzsäure und aus der Lsg. scheiden sich bei längerem Kochen graphitglänzende Kristalle des Pyrazols II. ab, dessen Lsg. in konz. Schwefelsäure schwach braunviolett ist mit intensiver ultramarinblauer Fluoreszenz. Erhitzt man *1,5-Disulfodihydrazinanthrachinon* mit verd. 3–5%ig. Salzsäure 1–2 Stdn. unter Druck auf 140°, so entsteht das Pyrazol III., dessen Chlorhydrat sich beim



Erkalten kristallinisch abscheidet. Durch Natronlauge wird die freie Base als hellerefarbiger, amorpher Nd. ausgefällt, der sich beim Stehen in schöne, charakteristische Kristalle umwandelt, wl. in h., verd. Natronlauge mit gelber Farbe und blauer Fluoreszenz; die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist fast farblos u. zeigt intensive, blaue Fluoreszenz.

Kl. 12 p. Nr. 171 294 vom 3/12. 1904. [21/5. 1906].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, Verfahren zur Darstellung von Barbitursäure und deren C-Alkylderivaten. Durch Kondensation von Urethanen mit Malonaminsäureestern und deren Alkylderivaten gelangt man nach folgender Gleichung zu Barbitursäure und deren C-Alkyldervaten:



(es bedeutet R_3 u. R_4 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe, R_2 einen Alkylrest, R_1 einen Alkyl- oder Arylrest). Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *Barbitursäure* aus *Malonaminsäureäthylester* u. *Urethan* durch Einw. von alkoh. Natriumäthylat bei Wasserbadtemperatur.

Bibliographie.

- Bailey, G. H., *Element of quantitative Analysis*. London 1905. 8. 256 pg. cloth. Mark 4,70.
- Centralblatt, Hygienisches. Unter Leitung von A. BAGINSKY, F. LÖFFLER, R. WEHMER u. a. herausgegeben von P. Sommerfeld. Berlin. — Band I (März 1906 bis Februar 1907). Mark 30.

- Copaux, H.**, Recherches expérimentales sur le Cobalt et le Nickel. Paris 1905. gr. in-8. 104 pg. av. figures. Mark 4.
- Ditte, A.**, Étude générale des Sels. 2 volumes (I: Sels binaires. II: Sels ternaires oxygénés). Paris 1905. gr. in-8. 304 et 384 pg. Mark 18,50.
- Dünkelberg, F. W.**, Die Reinigung des Wassers für kommunale, häusliche u. gewerbliche Zwecke. Neues, bereits erprobtes Filtersystem. Mit Anhang: Prüfung des Wassers auf organische Stoffe von HANAMANN. Berlin 1906. 8. 98 SS. mit Figuren. Mark 2,40.
- Granger, A.**, La céramique industrielle. Paris 1905. 8. X und 644 SS.
- Kaufmann, L.**, Erläuterungen zu Experimenten über Radioaktivität. München 1906. gr. 8. 8 SS. Mark 0,40.
- Kaufmann, L.**, Erläuterungen zu Experimenten über Phosphoreszenz. München 1906. gr. 8. 5 SS. Mark 0,30.
- Lorentz, H. A.**, Ergebnisse u. Probleme der Elektronentheorie. 2. Auflage. Berlin 1906. 8. 59 SS. mit 8 Figuren. Mark 1,50.
- Meyer, V.**, u. **Jacobson, P.**, Lehrbuch der organischen Chemie. (2 Bände.) Band I: Allgemeiner Teil; Verbindungen der Fettreihe. 2., umgearbeitete u. vermehrte Auflage von P. Jacobson und B. Stelzner. (In 4 Abteilungen.) Abteil. 1. Leipzig 1906. gr. 8. SS. 1—448 mit Figuren. Mark 10,80.
Band II (Cyklische Verbindungen; Naturstoffe). 1. Auflage. Teil 1 u. 2 (soweit erschienen, bearbeitet mit C. Harries u. A. Reissert). 1902 u. 1903. Mark 44,50.
- Régnier, L. B.**, Radioscopie, Radiographie, Radiothérapie. Applications techniques et chimiques. Paris 1906. 8. 240 pg. av 24 planches. Mark 3.
- Rosenthaler, L.**, Neue Arzneimittel organischer Natur. Vom pharmazentisch-chemischen Standpunkte aus bearbeitet. Berlin 1906. 8. VII und 262 SS. Leinenband. Mark 6.
- Schmidt, F.**, Kompendium der praktischen Photographie. 10., verbesserte Auflage. Leipzig 1906. gr. 8. XVI und 393 SS. mit 16 Tafeln und Figuren. Leinenband. Mark 6.
- Schubert, M.**, Die Zellulosefabrikation (Zellstofffabrikation). 3., umgearbeitete Auflage, bearbeitet von T. Knösel. Berlin 1906. 8. mit 135 Figuren. Mark 6.
- Stavenhagen, A.**, Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. Stuttgart 1906. gr. 8. X und 524 SS. mit 174 Figuren. Mark 11,60.
- Strunz, F.**, Über die Vorgeschichte und die Anfänge der Chemie. Eine Einleitung in die Geschichte der Chemie des Altertums. Wien 1906. 8. Mark 2.
- Teclu, N.**, Studienbehelfe für den Unterricht in der allgemeinen und technischen Chemie. Leipzig 1905. gr. 8. V und 270 SS. Mark 4,20.
- Thomson, J. H.**, Guide to the Explosives Act, 1875 and to the Orders in Council and Orders of the Secretary of State made under that Act; with remarks upon the Explosive Substances Act, 1883. London 1905. 8. 411 pg. boards. Mark 4,50.
- Weinschenk, E.**, Anleitung zum Gebrauche des Polarisationsmikroskops. 2., umgearbeitete u. vermehrte Auflage. Freiburg 1906. 8. mit 135 Figuren. Mark 4.
- Whipple, G. C.**, The Microscopy of Drinking Water. 2. edition. New-York 1905. 8. XIII und 323 pg. with illustrations. cloth. Mark 17.
- Windisch, K.**, Die chemischen Vorgänge beim Werden des Weines. Stuttgart 1906. 8. III und 122 SS. mit 6 Tabellen. Mark 4.