Chemisches Central-Blatt.

1906 Band II. Nr. 5. 1. August.

Apparate.

J. Docters Van Leeuwen, *Ein verbesserter Extraktionsapparat.* Fig. 18 stellt eine Abänderung des von BERNTROP (Z. f. angew. Ch. **15**. 121; C. **1902**. I. 683) angegebenen App. zur raschen Extraktion gröſserer Mengen Fett dar. Angefertigt wird er in dieser veränderten Form von G. B. SALM, Amsterdam, Reguliersbreestraat 31. Die Hülse mit dem zu extrahierenden Material hängt man zuerst an dem dünnen Cu-Draht, der durch den Kühler hindurchgeführt ist, $^1/_2$ Stunde in die sd. Extraktionsfl. und extrahiert sie dann 1 Stunde in der abgebildeten Lage. Während dieser ganzen Zeit bleibt der Tubus *a* mit einem einfachen Kork oder Glasstöpsel verschlossen, den man erst durch die Vorrichtung *bed* ersetzt, wenn man die Fl. abdestillieren will. Ohne daſs Dampf entweicht, fallen dann die Tropfen des kondensierten Dampfes von der Hülse in die trichterartige Erweiterung bei *c* u. gelangen von da leicht durch *b* nach *d*. (Chemisch Weekblad **3**. 372—73. 9/6. [12/5.] Amsterdam.) LEIMBACH.

Edgar Philip Perman, *Über eine neue Form der Absorptionsröhre.* Bei Bestimmung des Chlors, von Ammoniak etc. bestehen oft Schwierigkeiten wegen der Kondensation von Dampf oder der zu raschen Absorption des Gases, wodurch bisweilen ein Zurücksteigen von Absorptionsflüssigkeit erfolgt. Um dies zu verhindern, wendet Vf. den App., Fig. 19, an. *C* hat 1 Zoll Durchmesser, 3,5 Zoll Länge, *B* und *D* haben 1,25 Zoll Durchmesser; die Fl. soll das enge Rohr bei *E* gerade abschlieſsen. *A* ist mit dem Gasentwickler, *F* mit einem mit Glasperlen gefüllten Rohr verbunden. Die Glas-

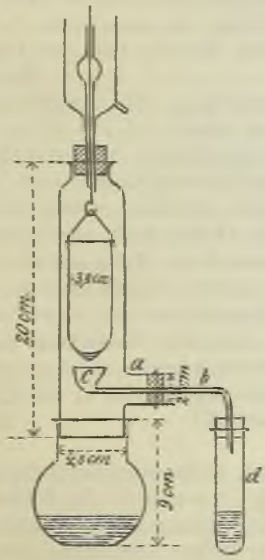


Fig. 18.

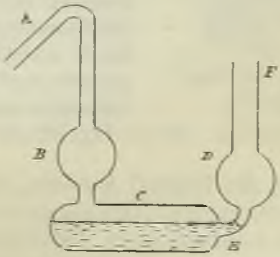


Fig. 19.

perlen sind mit der Absorptionsflüssigkeit angefeuchtet. (Chem. News **93**. 213. 11/5. Cardiff. Univ. Coll.) BLOCH.

A. Villiers, *Thermoregulator für periodischen Temperaturwechsel.* Dieser App. gestattet, die Temperatur eines Bades oder Schrankes automatisch oder periodisch derart zu ändern, dafs sie dauernd zwischen einem Maximal- und Minimalpunkt oscilliert. Erreicht wird dieser Effekt dadurch, dafs ein gewöhnliches, kugelförmiges Regulatorgefäfs mit einem Kapillarrohr vereinigt ist, das seinerseits in ein mehrfach gebogenes Rohr einmündet, in dem der Gaszuflufs durch die Bewegung des der Wärmewirkung unterworfenen Quecksilbers automatisch gehemmt u. wieder eingeleitet wird. Näheres ergeben die der Abhandlung beigefügten Zeichnungen. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 177—80. [15/5.].) HÖNIGSBERGER.

A. Villiers, *Temperaturunterbrecher.* Der App. beruht auf demselben Prinzip wie der in dem vorhergehenden Ref. (vgl. dieses) beschriebene, nur mit dem einzigen Unterschiede, dafs man mit seiner Hilfe mehrere Brenner gleichzeitig und unabhängig voneinander bedienen kann. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 181. [15/5.].) HÖNIGSBERGER.

S. L. Penfield und **W. M. Bradley**, *Filterröhren zum Sammeln von Niederschlägen auf Asbest.* Die Vff. beschreiben Glasröhren, die einseitig ausgezogen sind und für analytische Zwecke als ALLIHNsche Röhrchen oder SOXLETHsche Filter bekannt sind. Sie empfehlen als Unterlage der Asbestschicht eine Pt-Platte mit central angeordnetem Stiel oder ein gröfseres Stück Quarz bedeckt mit Quarzstückchen von der Gröfse der Seesandkörnchen. Wenn man die Röhrchen mit den Ndd. erhitzen will, so steckt man sie mit dem ausgezogenen Teil durch ein Loch, das man in der Mitte des Bodens eines Porzellantiegels angebracht hat, und erhitzt mit einem Ringbrenner, eventuell unter Anwendung eines Drahtnetzes. Die in den Röhren gesammelten Ndd. lassen sich in der Weise extrahieren, dafs man das Röhrchen in ein ähnliches weiteres steckt, welches einseitig in einem Rückflufskühler mündet u. an der anderen Seite mit einem Kochkolben verbunden ist. Die Brauchbarkeit der Röhrchen wird durch analytische Belege dargetan. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 453—56. Juni. [März.] New-Haven. Mineral. Lab. der Yale-Univ.) MEUSSER.

Ströhlein & Co., *Bürette mit selbsttätiger Einstellung.* Ein kugelförmiges Vorratsgefäfs von ca. 300 ccm Inhalt (vgl. Fig. 20) ist an dem oberen Teile der Bürette angebracht. Durch einen grofsen Glashahn mit sehr weiter Bohrung kann die Fl. aus dem Vorratsgefäfs in die Bürette eintreten, wobei die Luft in grofsen Blasen durch das Gefäfs nach oben entweichen kann. Eine enge, in ihrem oberen Teile seitlich geführte Bohrung des Stopfens vermittelt bei Abschlufs des Hahnes die Kommunikation der Bürette mit der Aufsenluft. Dadurch erzielt man die genaueste Einstellung des Nullpunktes und führt die Titration immer unter gleichen Verhältnissen aus. Die Einteilung ist von $^1/_2$ zu $^1/_2$ cm mit Zahlen versehen. (Chem.-Ztg. **30**. 561. 6/6. Düsseldorf.) BLOCH.

Fig. 20.

James Mc Connell Sanders, *Ein verbesserter Beckmannapparat für Molekelgewichtsbestimmungen.* Der angegebene App. (Fig. 21) vermeidet die Fehlerquellen, die aus der verschiedenen Unterkühlung, der Anwendung des „Impfstiftes" und von dem Eindringen von feuchter Luft durch den Rührer herrühren. Die Hauptneuerung besteht darin, dafs an den Boden des inneren Gefäfses ein fast kapillares

seitliches Rohr *A* angeschmolzen ist, das oben umgebogen und mit einem kleinen Gummiball *B* verbunden ist. Bei der Füllung des App. läſst sich die Höhe der in *A* stehenden Fl. nach Entfernung des Gummiballes leicht beliebig regeln, worauf der luftgefüllte Ball angesetzt wird. Dies innere Gefäſs wird in das in der Figur nicht gezeichnete äuſsere Gefäſs so eingesetzt, daſs die Röhre *A* dessen Wand berührt. Bei der Best. friert die in *A* befindliche Fl., die der Kältequelle näher ist, zuerst, und durch Zusammendrücken des Balles können diese Kristalle zu beliebiger Zeit in das Hauptgefäſs hineingedrückt werden. Der Rührer wird pneumatisch betrieben. Cylinder u. Kolben *C* bestehen aus Aluminium oder Glas. Der untere Teil *E* des aus Platindraht hergestellten Rührers ist platt geschlagen u. zu einer Spirale zusammengedreht. Die Feder, die das Gewicht des Rührers ausgleicht, ist aus gehärtetem Aluminium- oder Platiniridiumdraht gemacht. Die gewöhnliche seitliche Röhre des Beckmannapp. ist durch eine kleine vertikale Röhre *D* im Stopfen ersetzt, durch die die Substanz entweder durch kurze Öffnung des kleinen Stopfens oder mit Hilfe des Platindrahtes *G* in Form von Tabletten ganz ohne Öffnung des Stopfens eingebracht wird. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 165—67. 16/6.) POSNER.

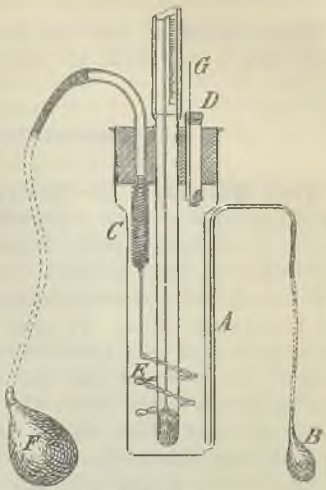


Fig. 21.

Iwan Schröder, *Zwei Demonstrationsapparate für Vorlesungen über physikalische Chemie.* Vf. beschreibt ein *Thermoskop* zur Demonstration der Wärmeeffekte bei Lösungsvorgängen, das eine Vereinfachung des LÖSERschen App. darstellt, und ein *Differentialgasthermometer* zur Demonstration der anormalen Ausdehnung der Gase, in denen eine Dissociaiton stattfindet. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **1**. 427—30. 15/6. St. Petersburg. Chem. Lab. d. Berginstitutes d. Kais. Katharina II.) BLOCH.

F. Eckhardt, *Apparat zum Entkeimen von Malzproben und seine Verwendung für die Betriebskontrolle.* An Stelle des mühsamen und auch nicht ganz appetitlichen Entkeimens des Malzes mit der Hand hat Vf. für diesen Zweck einen App. konstruiert, welcher bei O. REINIG in München in 2 Gröſsen für 150 und 250 g Malz ausgeführt wird. In der Figur 22 ist *C* ein domförmig in der Mitte nach oben gebogenes Drahtnetz von 9 Maschen pro qcm; das Pistill ist bei *d* mit einer Kappe aus Patentgummi versehen. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 366—68. 15/6. München. Betriebslab. der Pschorrbrauerei.) DITTRICH.

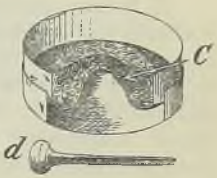


Fig. 22.

Karl Kurz, *Fadenablesung am Blattelektrometer.* Bei der Best. der Abklingung der Radioaktivität mittels Blattelektrometer u. Ablesemikroskop stört die unregelmäſsige Gestalt des Blättchenrandes. Vf. schneidet aus dem Al-Blättchen, da, wo es beim Spreizen das Gesichtsfeld des Mikroskopes schneidet, ein Kreisstückchen heraus und klebt mit Siegellack einen ca. 7 mm langen u. 0,004 mm dicken Quarz-

faden auf. Dann kann man bei einem erschütterungsfreien Elektrometer beliebig genau ablesen. (Physikalische Ztschr. **7**. 375—76. 1/6. [24/4.] Giefsen. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Henri Moissan, *Über die Darstellung reiner Gase.* (Ann. Chim. Phys. [8] **8**. 74—83. Mai. — C. **1903**. II. 755.) DÜSTERBEHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Fred Wallerant, *Der Isomorphismus und das Mitscherlichsche Gesetz.* Wenn MITSCHERLICH den Satz aussprach, dafs analoge Verbb. mindestens nahezu die gleichen kristallographischen Formen besäfsen, also isomorph seien, so verlangt diese Definition das Erfülltsein von drei Bedingungen, indem solche Körper chemisch analog sein, kristallographische Identität besitzen u. befähigt sein müssen, Mischkristalle zu bilden. Vf. weist nun an einer Reihe von Beispielen nach, dafs Körper sehr wohl zwei jener Bedingungen erfüllen können, der dritten aber nicht genügen. Daraus ergibt sich, dafs eine einwandsfreie Definition des Isomorphismus kaum gegeben werden kann. Wie immer man die Definition auch fassen möge, es werden sich stets Körper finden, die nicht hinein passen, der Isomorphismus ist der Ausdruck einer nahen chemischen und physikalischen Verwandtschaft, aber diese hat ihre Grade, spricht sich bald in dieser, bald in jener Richtung aus. Durch diese Einschränkung verliert MITSCHERLICHs Definition des Isomorphismus, erweitert um den Begriff des Isodimorphismus, nichts von ihrem Wert, sie mufs vielmehr erhalten bleiben, es mufs nur durch eingehendere Studien in jedem Falle festgestellt werden, in welchem Grade Körper, die zwei der eingangs erwähnten Bedingungen erfüllen, auch der dritten gerecht werden. Wie sehr notwendig diese Vertiefung der Unters. ist, erhellt daraus, dafs man einen Körper durch wiederholtes Kristallisieren zu reinigen sucht, unter der Voraussetzung, dafs er sich nicht mit anderen in der Lsg. befindlichen mischt, während das Studium des Isomorphismus (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 264—66. 447—49. 1045—46. 1268—70; **141**. 768 bis 770. 726—27; **142**. 100—1. 168—69. 217—19; Bull. Soc. franç. Minéral. **28**. 260 bis 281. 311—74; C. **1905**. I. 762. 1183. 1610; II. 71; **1906**. I. 265. 265. 728. 732. 900. 265. 1081) dartut, dafs Körper von abweichendster chemischer Beschaffenheit in dasselbe Kristallgebäude eingehen können. (Ann. Chim. Phys. [8] **8**. 90—114. Mai.) HAZARD.

E. Briner, *Heterogene Gleichgewichte: Bildung von Phosphoniumchlorid, Ammoniumcarbamat und Ammoniumsulfhydrat.* Die Methode ist bereits in einer früheren Abhandlung (S. 196) mitgeteilt worden. Die experimentellen Ergebnisse stimmen mit der Theorie u. dem Massenwirkungsgesetz gut überein, desgleichen die aus dem Temperaturkoeffizienten des Gleichgewichtes berechnete Wärmetönung mit der experimentell bestimmten. Im einzelnen ist hervorzuheben, dafs die Molekeln $CO_2(NH_3)_2$ einen merklichen Dampfdruck besitzen, und dafs der Tripelpunkt der Rk. $NH_3 + H_2S \rightleftharpoons NH_4HS$, d. h. der F. der letzteren Verb. im geschlossenen Gefäfs, 120° ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1416—18. [18/6.*].) SACKUR.

Gustav Buchböck, *Über die Hydratation der Ionen.* (*I. Mitteilung.*) Um die Frage nach der Existenz von Hydraten in wss. Lsgg. zu entscheiden, hat Vf. eine Methode ausgearbeitet, die im Prinzip dem Verf. von NERNST, GARRARD u. OPPERMANN (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1900**. Heft 1; C. **1900**. II. 619) analog ist. *Salzsäure* wird in Ggw. von Nichtelektrolyten, und zwar von *Mannit* und in anderen

Verss. von *Resorcin* elektrolysiert und die Konzentrationsänderungen an der Anode und an der Kathode in Bezug auf diese Nichtelektrolyten durch sehr genaue Analysen bestimmt. Die Elektrolyse wird in einem sinnreichen Überführungsapp., der im Original eingehend beschrieben ist, vorgenommen; die Elektroden (Pt als Kathode, Ag als Anode) sind so gewählt und angebracht, dafs Wärmeströmungen vermieden werden. Die Best. des HCl in den Lsgg. geschieht durch Titration mit Hilfe von Gewichtsbüretten, der *Mannit* wird durch Eindampfen zur Trockne bestimmt, nachdem HCl aus der Lsg. durch $AgCO_3$ entfernt wurde. *Resorcin* wird nach Zusatz von NaCl durch Ä. ausgeschüttelt, die letzten Spuren W. und Ä. durch Erhitzen im Xylolbad entfernt und der Rückstand gewogen.

Die Menge des W. nimmt während der Elektrolyse an der Kathode zu, an der Anode um den gleichen Betrag ab. Der H führt also mehr W. zur Kathode, als das Cl′ von dort wegführt. Aus diesen Konzentrationsänderungen des W. an den Elektroden und aus den gewanderten Mengen H· und Cl′ kann man berechnen, wieviel Moleküle W. mit einem Cl′ wandern, wenn man annimmt, dafs mit einem H· ein Molekül W. wandert.

Diese Anzahl, die relative Hydratation x, ergibt sich nach den Verss. abhängig von der Konzentration des Nichtelektrolyten; eine geringe Extrapolation der Kurve, die diese Abhängigkeit ausdrückt, zeigt, dafs bei unendlich kleinem Gehalt an Nichtelektrolyt x unabhängig von der Natur des Nichtelektrolyten wird, dafs also nicht etwa nur eine scheinbare Hydratation vorliegt. Für Salzsäure, die für 1 g H_2O 0,113 g HCl enthält, wird x 3,3, für eine Konzentration von 0,0406 g HCl 3,6; wenn man annimmt — und diese Annahme ergibt sich bei eingehender Diskussion als die plausibelste —, dafs das H-Ion ein Molekül W. bindet, so wandert also wahrscheinlich in unendlich verd. HCl-Lsg. das Cl-Ion mit 4 Molekülen W.

Dafs x von der Konzentration der HCl und auch von der des Nichtelektrolyten abhängig ist, läfst vielleicht auf die Anlagerung von undissociierten Elektrolytmolekülen, ferner von Bruchteilen des Nichtelektrolyten an die Ionen schliefsen. Neben diesen Ionenkomplexen und den Ionenhydraten dürften nur sehr wenig elementare Ionen in den Lsgg. anzunehmen sein. — Bei der gewöhnlichen Best. von Überführungszahlen werden die durch die Wanderung des W. mit den Ionen herbeigeführten Konzentrationsänderungen vernachlässigt, was wesentliche Fehler verursachen kann. Genaue Werte werden aus den obigen Verss. erhalten, wenn man die Überführungszahlen, die mit wachsender Konzentration c des Nichtelektrolyten abnehmen, auf c = 0 extrapoliert. (Z. f. physik. Ch. **55**. 563—88. 8/6. 1906. [18/12.* 1905.] Budapest. I. Chem. Inst. d. Univ.) BRILL.

O. Lehmann, *Dampf- und Lösungstension an krummen Flächen.* Nach W. THOMSON sind Dampf- und Lösungstension an konvexen, krummen Flächen gröfser als an ebenen. Also müfste Kondensations-, Kristallisations- u. Erstarrungspunkt einer Schmelze von der Tropfengröfse u. der Kristalltracht abhängen, was nie beobachtet ist. Vf. hat (Ann. der Physik [4] **17**. 728; C. **1905**. II. 873) angenommen, dafs die höhere Lösungstension durch die Elastizität kompensiert wird. Doch ist die Annahme unhaltbar. Die Oberflächenspannung solcher Tropfen ist überall dieselbe und von der Art der Aggregation der Moleküle unabhängig. Die Verss. führen zu dem Schlusse, dafs die fliefsenden Kristalle wirkliche Fll. sind ohne Verschiebungselastizität. Also steht der THOMSONsche Satz im Widerspruch mit dem experimentellen Befund. Jedes beliebig geformte Kristallfragment ist mit Lsg., Schmelze oder Dampf dauernd im Gleichgewicht. Löslichkeit, F. u. Sublimationstemperatur sind von der Richtung zu den Kristallachsen unabhängig. Wo das Gegenteil beobachtet ist, sind Temperaturschwankungen die Ursache. Nicht die Dampf- und Lösungs-

tension, sondern die Verdampfungs- u. Lösungswärme sind von der Krümmung der Grenzfläche abhängig, wie leicht verständlich ist. (Physikalische Ztschr. **7**. 392—95. 1/6. [2/4.] Karlsruhe.) W. A. ROTH-Greifswald.

Wilder D. Bancroft, *Die Van't Hoff-Raoultsche Formel.* VAN'T HOFF hat thermodynamisch für den *osmot. Druck* P die Gleichung $P \cdot V = R\,T\,\frac{N}{n}\,\log\frac{p_0}{p_1}$ abgeleitet. V ist das Vol. Lösungsmittel, in welchem ein Mol. des gelösten Stoffes gelöst ist. N u. n bedeuten die g-Molekeln von Lösungsmittel u. Gelöstem, p_0 den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels und p_1 den der Lsg. Voraussetzung für diese Gleichung ist nur, dafs der Dampf den Gasgesetzen gehorcht und das Vol. der Lsg. klein gegen das des Dampfes ist. Nimmt man weiter an, dafs die Verdünnungswärme Null ist, so ist $P \cdot V = R\,T$ und demnach $\frac{n}{N} = \log\frac{p_0}{p_1}$, die VAN'T HOFF-RAOULTsche Gleichung.

Vf. gibt im Anschlufs an TREVOR (The Journ. of Physical Chem. **9**. 90; C. **1905**. I. 1207) eine Formel, welche es gestattet, Molekulargewichte aus osmotischen Messungen zu berechnen, falls die Verdünnungswärme bekannt ist, u. wendet sie zur Korrektion der abnormen Molekulargewichte an, die für *Na* im Hg-Amalgam, für H_2SO_4 in W., für *Resorcin* in A., für *Cuprichlorid* in W. und für *A.* in Bzl. erhalten wurden (RAMSAY, J. Chem. Soc. London **55**. 533; C. **89**. I. 665; DIETERICI, Ann. der Physik [3] **67**. 859. 1899; SPEYERS, Am. J. Science, SILLIMAN [4] **13**. 213; RÜDORFF, POGG. Ann. **116**. 70. 1862; J. W. WALKER, Trans. Roy. Soc. Canada **8**. III. 105). Während man in den eben erwähnten Fällen eine Annäherung an das theoretisch zu erwartende Mol.-Gew. erhält, ist das für die Gefrierpunktserniedrigungen von NaCl-Lsg. in W. nach KAHLENBERG (The Journ. of Physical Chem. **5**. 362; C. **1901**. II. 757) nicht der Fall; möglicherweise sind infolge von Hydratbildung die wahren Konzentrationen ganz andere wie die scheinbaren. Das VAN'T HOFF-RAOULTsche Gesetz gilt daher nur für unendlich verd. Lsgg. streng, doch scheint es möglich zu sein, mit Hilfe der Verdünnungswärmen eine exakte Theorie der konz. Lsgg. zu entwickeln. (The Journ. of Physical Chem. **10**. 319—29. Mai 1906. [Dez. 1905.] Cornell Univ.) SACKUR.

Percy N. Evans, *Adsorption von gelösten Stoffen.* Unter Adsorption versteht der Vf. die Wrkg. von festen Stoffen auf Lsgg., die in einer Konzentrationsverminderung der Lsg. in der Nähe der festen Oberfläche besteht. Vorverss. hatten gezeigt, dafs $^1/_{20}$-n. Weinsäure und $^1/_{20}$-n. KOH je etwa 12% ihres Titers durch Berührung mit Filtrierpapier einbüfsen; der Gehalt einer 2,6%ig. Zuckerlsg. sinkt durch Holzkohle auf 1,9% u. s. f. Bei einer sorgfältigen Versuchsreihe wurden je 5 g Filtrierpapier mit 100 ccm verschieden starker HCl geschüttelt und titriert. In verd. Lsgg. ($<$0,1-n.) wurde stets die gleiche Menge HCl vom Papier festgehalten, und zwar etwa 0,7 mg pro Gramm. Dasselbe ergab sich für NaCl, in dem allerdings nur 0,15 mg pro Gramm Papier adsorbiert wurden. Die Zeit spielt für diese Werte, sobald das Schütteln länger als 5 Min. andauert, keine Rolle. Gröfsere Gehaltsverminderungen wurden mit $CuSO_4$ gefunden. Hier wie auch bei HCl ergab sich, dafs in den konzentriertesten Lsgg. keine Adsorption festgestellt werden konnte; mit steigender Verdünnung nimmt dieselbe zunächst zu und dann ab. Ebenso wie Papier verhält sich SiO_2; diese zeigt ihre maximale Adsorptionsfähigkeit in einer $^1/_{40}$-n. $CuSO_4$-Lsg., d. h. bei gröfserer Verdünnung als Papier. Ein Fall von negativer Adsorption wurde nicht gefunden! (The Journ. of Physical Chem. **10**. 290—98. April. [Jan.] Chem. Lab. of Pardue Univ. Lafayette. Indiana.) SACKUR.

H. Dember, *Über den lichtelektrischen Effekt und das Kathodengefälle an einer Alkalielektrode in Argon, Helium und Wasserstoff.* Ordnet man die Metalle nach der photoelektrischen Empfindlichkeit gegen lange Wellen oder nach dem normalen Kathodengefälle, so erhält man die Spannungsreihe. Nach der Theorie von G. C. SCHMIDT mufs man an den Metallen in denjenigen Gasen den gröfsten Photoeffekt erwarten, in denen das kleinste Kathodengefälle gefunden wird; also in He gröfser als in H_2. — Die Entladungsröhren des Vfs. enthalten die flüssige Na-K-Legierung, das He wird aus Cleveït gewonnen. Bezüglich der experimentellen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Als Lichtquelle dient Glimmentladung im gleichen Gase.

Die lichtelektrische Empfindlichkeit der K-Na-Legierung ist bei den für die Kathodengefällemessungen in Frage kommenden Drucken in He gröfser als in H_2, auch wenn die ultravioletten Strahlen der Lichtquelle ausgeschlossen werden. Das Kathodengefälle an Pt in He ist 165 Volt, in Argon 163 Volt. K-Na hat in Argon 63 Volt, in He 78,5. Für höhere Spannungen ist die lichtelektrische Empfindlichkeit der K-Na-Legierung in Argon gröfser als im He. Der Parallelismus zwischen der Gröfse des lichtelektrischen Effektes und dem Kathodengefälle hat sich in den untersuchten Fällen bestätigt. (Ann. der Physik [4] **20**. 379—97. 1/6. 1906. [Aug. 1905.] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Fritz Fischer, *Untersuchungen über die Widerstandsänderung von Palladiumdrähten bei der Wasserstoffokklusion.* Vf. resümiert: Der Widerstand eines Palladiumdrahtes steigt mit der Okklusion der ersten Quantitäten Wasserstoff sofort u. steil an. Das Anwachsen läfst allmählich nach, um von einem Gehalt von ca. 30 Volumenteilen pro Volumen Pd an proportional der okkludierten Gasmenge zu wachsen. Wenn der Draht ca. 950 Volumenteile absorbiert hat, hält das Steigen des Widerstandes nicht mehr mit der Wasserstoffaufnahme Schritt, sondern bleibt zurück. In gesättigtem Zustand sind gegen 1000 Volumina okkludiert. Die Übersättigung an Wasserstoff ruft keine Widerstandsänderung hervor. Das überschüssige Gas wird auch ohne Widerstandsänderung wieder abgegeben. Maximal steigt der Widerstand des Drahtes auf das 1,69-fache. Zwischen 30 und 950 Volumen Wasserstoff ist: $\frac{W}{W_0} = 1{,}0292 + 0{,}000\,668$ Vol. Die Längenänderung eines Pd-Drahtes bei der Wasserstoffokklusion erfolgt bis zur Sättigungsgrenze direkt proportional der aufgenommenen Gasmenge, pro cm um 0,000 025 39 cm pro Volumen Wasserstoff. Die Übersättigung bewirkt eine relativ gröfsere Verlängerung. Bei der Entfernung des Wasserstoffs (durch Abdunstung oder Sauerstoffentw.) übertreffen die Verkürzungen die früheren Verlängerungen, doch ist der Widerstand der ursprüngliche. (Ann. der Physik [4] **20**. 503—26. 26/6. [24/4.] Gieſsen.) W. A. ROTH-Greifswald.

Emil Bose, *Widerstandsänderungen dünner Metallschichten durch Influenz. Eine direkte Methode zur Bestimmung der Zahl der negativen Leitungselektronen.* Eine äufserst dünne Metallschicht ist der eine Zweig einer geordneten WHEATSTONEschen Brückenanordnung, sie befindet sich in einem durch eine Influenzmaschine geladenen Kondensator und wird daher auf das entgegengesetzte Potential aufgeladen. Wird die Leitung nur durch bewegliche negative Teilchen effektuiert, so mufs der Widerstand bei positiver Ladung der äufseren Belegungen abnehmen und umgekehrt. Das beobachtet der Vf. in der Tat mit dünnen Pt-Schichten auf Glimmer (mittlere Dicke 8×10^{-6} mm). Der Schicht wurden durch Influenz ca. 6000 elektrostatische Einheiten (ca. $0{,}9 \times 10^{13}$ Elektronen) zu- u. abgeführt. Aus diesen Zahlen u. den beobachteten Widerstandsänderungen (1—4‰ der gemessenen Widerstände) folgt, dafs im ccm Pt ca. 10^{22} Elektronen vorhanden sind, falls man

annimmt, dafs die Reibungswiderstände der Elektronen dieselben bleiben. Die Zahl 10^{22} ordnet sich den bisher gefundenen Werten sehr gut ein. Die einfache Methode läfst sich experimentell leicht verfeinern u. bietet Aussicht auf eine direkte Messung sehr wichtiger Daten. Die Anordnung empfiehlt sich als einfacher Vorlesungsvers. (Physikalische Ztschr. **7.** 373—75. 1/6. [13/5.] Göttingen. Physik. Inst. der Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

W. Kaufmann, *Nachtrag zu der Abhandlung: „Über die Konstitution des Elektrons.“* Vf. hat in seinen früheren Publikationen (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1905.** 949 und Ann. der Physik [4] **19.** 333; C. **1906.** I. 209 u. 1077) die Theorie von COHN nicht berücksichtigt. Er präzisiert hier die Unterschiede zwischen den Auffassungen von COHN, LORENTZ und EINSTEIN. (Ann. der Physik [4] **20.** 639—40. 26/6. [18/4.].) W. A. ROTH-Greifswald.

Louis Lewin, A. Miethe u. E. Stenger, *Über die Methoden zur Photographie der Absorptionsbänder der Blutfarbstoffe.* Die zur Verwendung kommenden photographischen Platten müssen so sensibisiliert werden, dafs sie auch die weniger brechbaren Strahlen des Spektrums deutlich wiedergeben. Als Lichtquelle diente Magnesiumlicht, eine Zirkonlampe oder eine Nernstlampe, letztere zur Unters. des roten Lichts. Zu den Verss. wurde das Blut vom Menschen u. von verschiedenen Tieren, ferner Lsgg. von Oxyhämoglobin und seinen Umwandlungsprodukten und von Derivaten der Blutfarbstoffe benutzt. Eine Beschreibung der erhaltenen Absorptionsbänder ist in der Abhandlung nicht gegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142.** 1514—16. [25/6.*].) SACKUR.

P. Curie u. A. Laborde, *Über die Radioaktivität der Gase, die aus Thermalquellen stammen.* Die Vff. haben ihre Unterss. über die Radioaktivität von Thermalquellen fortgesetzt (C. r. d. l'Acad. des sciences **138.** 1150; C. **1904.** II. 7) das Gas, welches durch einstündiges Kochen aus dem W. ausgetrieben wurde, wird in einem Cylinderkondensator gesammelt und seine Aktivität nach der im Laboratorium der Vff. üblichen Methode bestimmt. Alte und neue Verss. werden tabellarisch wiedergegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142.** 1462—65. [25/6.*].) SACKUR.

C. Chéneveau, *Über den Brechungsexponenten gelöster Stoffe in nichtwässerigen Lösungsmitteln.* Der Vf. hat früher gefunden (C. r. d. l'Acad. des sciences **138.** 1483; C. **1904.** II. 285), dafs die Differenz Δ zwischen dem Brechungsexponenten einer Elektrolytlsg. und dem Brechungsexponenten von W. der Konzentration der Lsg. proportional ist. Er findet dasselbe Gesetz für die folgenden nichtwässerigen Lsgg. bestätigt: für $LiCl$, $CaCl_2$, $CuCl_2$, $SnCl_2$, $MgCl_2$ in *Äthylalkohol*, $LiCl$ in *Methylalkohol*, $ZnCl_2$ in *Äthyläther* und NH_4Cl in Glycerin. Der Proportionalitätsfaktor K differiert wenig von dem Werte, den man für denselben gelösten Stoff in wässeriger Lsg. erhält. Die Resultate werden leicht durch geringe Spuren von W. entstellt, doch lassen sich entsprechende Korrektionen anbringen, indem man bekannte Mengen von W. hinzusetzt. Trifft das Gesetz nicht zu, so hat eine chemische Umsetzung in den Lsg. stattgefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142.** 1520—22. [25/6.*].) SACKUR.

E. Gehrcke und **O. von Baeyer**, *Über die Anwendung der Interferenzpunkte an planparallelen Platten zur Analyse feinster Spektrallinien.* (cf. Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. **1905.** 1053; C. **1906.** I. 220.) Die Methode, die durch Plattenfehler vorgetäuschten „Geister“ von den wirklichen Trabanten zu unterscheiden, wird ausführlich an der Hand schematischer Figuren gezeigt. Die Resultate an Hg, Cd, Zn, Bi, Te, Ag und Pb werden mitgeteilt. LUMMER und GEHRCKE haben

ihrerzeit zu viel Trabanten angegeben. Wasserstoff, mit Ausnahme von H_α, und Helium, mit Ausnahme von D_3, zeigt keine Trabanten, ebensowenig Argon, Natrium und Zink. Kadmium, Quecksilber und Thallium zeigen Trabanten, zum Teil in sehr grofser Zahl. Also zeigen hauptsächlich Stoffe mit hohem Atomgewicht, deren Atome komplexer sind, das kompliziertere Verhalten. — Die Versuchsanordnung gibt nur sehr lichtschwache Bilder und bedingt stundenlange Exposition. (Ann. der Physik [4] **20.** 269—92. 1/6. [März.] Charlottenburg. Physik.-Techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Greifswald.

G. Millochau, *Über die Photographie des infraroten Spektrums.* STEFANIK hat mit dem Auge das infrarote Spektrum bis zur Wellenlänge 1 μ beobachtet, unter Benutzung von Schirmen, die die anderer Strahlen möglichst absorbieren. Vf. überträgt diese Methode auf die Photographie; frühere Forscher haben nämlich beobachtet, dafs die infraroten Strahlen die photographische Wirkung auf einer vorher belichteten Platte aufheben. Zur Absorption der übrigen Strahlen dient eine alkoh. Lsg. von Chrysoidin, Malachitgrün u. Anilinviolett. Es empfiehlt sich, die lichtempfindliche Schicht möglichst dünn zu machen, dann erhält man mit verschiedenen Platten übereinstimmende Abbildungen des infraroten Spektrums. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142.** 1407—8. [18/6.*].) SACKUR.

H. Rubens, *Emissionsvermögen und Temperatur des Auerstrumpfes bei verschiedenem Cergehalt.* Die früheren Angaben des Vfs. (Physikalische Ztschr. **6.** 790; C. **1906.** I. 6) beziehen sich nur auf den DGA.-Strumpf und den C.-Brenner. Da das hohe Emissionsvermögen des heifsen Auerstrumpfes für blaues Licht durch den Ce-Gehalt bedingt ist, ist eine Unters. der stärker Ce-haltigen Strümpfe von Interesse. Erwärmt man die Strümpfe bei Tageslicht um wenige Hundert Grad, so färben sie sich um so dunkler schmutziggrün, je reicher sie an Ce_2O_3 sind. Das Emissionsvermögen ist stark von der Temperatur abhängig. Vf. untersucht das diffuse Reflexionsvermögen der kalten und heifsen Strümpfe in Rot und Blau. Für den reinen ThO_2-Strumpf ändert es sich im Roten nicht mit der Temperatur. Mit steigendem Ce_2O_3-Gehalt vermindert sich das Reflexionsvermögen des heifsen Glühstrumpfes im Roten. Viel stärker ist die Änderung im Blauen. Die wahren Temperaturen sinken mit steigendem Ce_2O_3-Gehalt sehr rasch (1560° für einen DGA.-Strumpf, 1500° für einen Strumpf mit 2% Ce_2O_3, 1450, bezw. 1400° für 3 und 5% Ce_2O_3). Bei Anwendung eines Zugglases steigt die Temperatur etwas. Man darf nicht schliefsen, dafs 0,8% Ce_2O_3, wie im DGA.-Strumpf, für alle Gewebedichten u. Fadendicken das Optimum darstellt. (Ann. der Physik [4] **20.** 593—600. 26/6. [4/5.].) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Nernst, *Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen.* Das Endziel der Thermochemie ist die exakte Berechnung chemischer Gleichgewichte aus Wärmetönungen. Die von BERTHELOT ausgesprochene Beziehung, wonach die chemische Energie gleich der Wärmeentwicklung wäre, ist schon von HELMHOLTZ als falsch erwiesen worden. Eine Lsg. der angeführten Aufgabe, also eine Berechnung der chem. Affinität oder der maximalen Arbeit A aus der Wärmetönung U ist aus den bisherigen zwei Wärmesätzen ohne neue Annahme nicht möglich, da in den betreffenden Gleichungen immer unbekannte Integrationskonstanten auftreten müssen. Ist: $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots = \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots + Q$ das Schema einer Rk., so liefert die Kombination des 2. Wärmesatzes in der Form $Q = R T^2 \, d\ln K/d T$ mit der Tatsache, dafs Q sich nur wenig mit T ändert, also dafs $Q = Q_0 + T \sum \nu \alpha + T^2 \sum \nu \beta + \ldots$ gesetzt werden kann, für die Gleichgewichtskonstante der Rk. die Gleichung:

$$(1) \qquad \ln K = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{\Sigma \nu \alpha}{R} \ln T + \frac{\Sigma \nu \beta}{R} T + \ldots + J,$$

worin Q_0 die Wärmetönung beim absol. Nullpunkt, J die erwähnte unbekannte Integrationskonstante bedeutet.

I. Ermittlung der Integrationskonstante für gasförmige Systeme. Wenn nur feste Körper u. sehr konz. Lsgg. bei einer Rk. vorkommen, werden die Unterschiede zwischen A und U sehr klein. Man kann also als wahrscheinlichste neue Hypothese annehmen, dafs sich für solche Rkk. die Kurven der freien u. der gesamten Energie für $T = 0$ tangieren, dafs also $\lim dA/dT = \lim dQ/dT$ für $T = 0$ gilt. Nun kann man für den Fall der Verdampfung einer Substanz, also für das Gleichgewicht zwischen fester Phase u. Dampf die Sättigungskonzentration ξ ganz analog wie Gleichung (1) bestimmen aus:

$$(2) \qquad \ln \xi = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\alpha - \alpha_0}{R} \ln T + \frac{\beta - \beta_0}{R} T + \ldots + i,$$

worin λ_0 die Kondensationswärme für $T = 0$, i eine der betreffenden Substanz eigentümliche Integrationskonstante ist. Denkt man sich nun beim absol. Nullpunkt einen isothermen reversiblen Kreisprozefs durchgeführt, so läfst sich aus der obigen Annahme ableiten, dafs $J = \Sigma \nu i$. Aus den Dampfdruckmessungen kann man i für jede Substanz bestimmen; es ist also die Aufgabe gelöst, J aus den physikalischen Eigenschaften der reagierenden Stoffe zu berechnen. Gleichzeitig ergeben sich aus der obigen Hypothese folgende Beziehungen: für $T = 0$ wird $dA/dT = dU/dT = 0$; A u. U verlaufen nächst dem absol. Nullpunkt symmetrisch. Ferner wird abgeleitet, dafs $\Sigma \nu \alpha_0 = 0$ sein mufs, d. h die Koppsche Regel über die Additivität der Molekularwärmen gilt beim absol. Nullpunkt streng.

II. Über die Berechnung von Dampfdruckkurven. Um die i-Werte zu berechnen, mufs ξ oder $p = \xi RT$ als Funktion der Temperatur bekannt sein. Für diese Funktion hat Van der Waals die Gleichung aufgestellt:

$$\log \pi/p = a(\tau/T - 1),$$

worin π und τ kritischen Druck und Temperatur bezeichnen. Zeichnet man aber die Dampfdruckkurven für eine Reihe sehr verschiedener Substanzen mit $\tau/T - 1$ als Abszissen, $\log \pi/p$ als Ordinaten, so erhält man nicht, wie die Formel verlangt, für alle dieselbe gerade Linie, sondern eine Anzahl annähernd geradliniger, aber stark divergierender Kurven. a ist also nicht konstant, sondern es ist umso gröfser, je höher das Mol.-Gew. der Substanz ist, und je mehr Atome im Molekül vorhanden sind. — Besser als die Van der Waalssche ist die empirische Formel:

$$(3) \qquad \log \pi/p = 1{,}75 \log \tau/T + a'\left[(\tau/T - 1) - \frac{1}{2{,}36}(1 - T/\tau)\right],$$

aber auch diese erweist sich für eine grofse Extrapolation nicht genau genug. Wohl aber genügt die thermodynamisch abgeleitete Funktion:

$$(4) \qquad \ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{3{,}5}{R} \ln T - \frac{E}{R} T + i + \ln R,$$

worin λ_0 u. die Konstante E sich leicht berechnen lassen, wenn zwei Werte von λ und ein Punkt der Dampfdruckkurve gegeben sind. — Aus dieser Gleichung läfst sich die Integrationskonstante der betreffenden Substanz i oder auf gewöhnliche Logarithmen bezogen, $C = \frac{i + \ln R}{2{,}302}$ berechnen. Auch für die Berechnung von

C aus den Dampfdruckkurven, wenn c_0 (die Mol.-Wärme der Fl.) bekannt ist, wird eine Formel abgeleitet. Für die Substanzen, für die λ und c_0 nicht genügend bekannt sind, ergibt sich mit grofser Annäherung $C = 1{,}1\,a$. Danach läfst sich für die Werte der „chemischen Konstanten" C aus dem bisherigen ungenügenden Zahlenmaterial vorläufig folgende Tabelle aufstellen:

H_2	2,2	Cl_2	3,0	H_2S	3,0	H_2O	3,7	Alkohol	4,1
CH_4	2,5	J_2	4,0	SO_2	3,3	CCl_4	3,1	Äther	3,3
N_2	2,6	HCl	3,0	CO_2	3,2	$CHCl_3$	3,2	Aceton	3,7
O_2	2,8	NO ca.	3,7	CS_2	3,1	Benzol	3,1	Propylacetat	3,8
CO	3,6	N_2O	3,3	NH_3	3,3				

C ist für nichtassociierende Stoffe umso höher, je höher der Siedepunkt ist.

Aus den aufgestellten Dampfdruckformeln lassen sich schliefslich noch folgende Beziehungen ableiten: Der Vergleich von Gleichung (2) u. (3) lehrt, dafs, wenn C_p^0 die Mol.-Wärme des Gases, α_0 die des Kondensationsprod. für $T = 0$ sind, $C_p^0 - \alpha_0 = R \cdot 1{,}75 = 3{,}5$, demnach für n-atomige Substanzen $\alpha_0 = n \cdot 1{,}5$ zu setzen ist. Das stimmt damit überein, dafs nach BEHN (Ann. der Physik [4] **1.** 257; C. **1900.** I. 578) die Atomwärmen bei niederen Temperaturen stark abnehmen. — Die Verdampfungswärme ergibt sich nach (4) zu: $\lambda = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \left(1 - \frac{p}{\pi}\right) \ln \frac{p_1}{p_2}$ für die Temperatur $\frac{T_1 + T_2}{2}$. Berechnet man danach die Werte von λ' für den Siedepunkt T_0 für eine Reihe von Substanzen von sehr verschiedenem T_0, so zeigt sich, dafs der Wert von λ'/T nicht wie die TROUTONsche Regel fordert, konstant ist, sondern mit T_0 steigt u. annähernd $\lambda'/T_0 = 8{,}5 \log T_0$ ist. Die TROUTONsche Regel, wonach $\lambda'/T_0 = 20$—22 ist, gilt also nur, wenn man ein beschränktes Temperaturintervall betrachtet.

III. Berechnung des chemischen Gleichgewichts in homogenen, gasförmigen Systemen. Wenn man die Gleichgewichtskonstante statt auf Konzentrationen auf Partialdrucke bezieht, geht Gleichung (1) über in:

$$\log K' = -\frac{Q_0}{4{,}571\,T'} + \Sigma\nu\, 1{,}75 \log T + \frac{\Sigma\nu\beta}{4{,}571} T + \Sigma\nu\, C; \tag{5}$$

darin ist $\Sigma\nu\beta = \frac{\Sigma\nu\, Cp - \Sigma\nu\, 3{,}5}{2\,T_0}$ und $Q' = Q_0 + \Sigma\nu\, 3{,}5\, T + \Sigma\nu\beta$, wenn Q' die Wärmetönung der Rk. bei konstantem Druck ist. Nach diesen Formeln wird die *Dissociation von H_2O und von CO_2* bei hohen Temperaturen berechnet und in sehr guter Übereinstimmung mit den von NERNST u. v. WARTENBERG (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1905.** I. Heft; C. **1905.** II. 290 u. 314) bestimmten Zahlen gefunden. Auf die *B. von HCl* angewendet, ergibt die Formel für die elektromotorische Kraft der Knallgaskette 1,168 Volt, während DOLEZALEK (Z. f. physik. Ch. **26.** 334; C. **98.** II. 327) 1,160 Volt gemessen hat. Als weitere Beispiele werden die B. von NH_3 und die B. von NO berechnet.

IV. Heterogene Systeme. Für eine einfache Dissociation eines festen Körpers in ein Gas u. eine feste Substanz geht Formel (5) in folgende Näherungsformel für den Dissociationsdruck über:

$$\log p = -Q'/4{,}571 \cdot T + 1{,}75 \log T + C. \tag{6}$$

Diese Formel auf die Dissociation von *Natriumphosphat*, *Calciumcarbonat* und die *Metallchlorid-Ammoniakverbb.* angewendet, ergibt gute Übereinstimmung mit der Beobachtung. Nach der FORCRANDschen Regel (Ann. Chim. Phys. [7] **28.** 545;

C. **1903**. I. 1016) soll Q'/T für alle Gase ca. 33 sein, wenn T die Dissociationstemperatur bei Atmosphärendruck ist. Wie aus Formel (6) hervorgeht, ist auch diese Gesetzmäfsigkeit nur eine scheinbare, nur in kleinem Temperaturintervall und für Stoffe von normalem C-Wert gültige.

V. Best. der Stabilität chemischer Verbb. Über diese läfst sich aus den Formeln selbst in ihrer angenäherten Form leicht Klarheit gewinnen, besonders auch über die Stabilität der Kohlenstoffverbb., deren Thermochemie ja gut bekannt ist. Z. B. kann nach der Gleichung: $\log \frac{[H_2]}{[C_2H_2]} = -\frac{11610}{T} - 0{,}8$ nur bei sehr hohen Temperaturen neben H_2 von Atmosphärendruck 0,1 % *Acetylen* beständig werden. In ähnlicher Weise lassen sich aus den Formeln die Gleichgewichte zwischen C, H und den Kohlenwasserstoffen berechnen.

VI. Sublimationsgleichgewicht. Hier gilt eine analoge Näherungsformel wie die im IV. Abschnitt aufgestellte, nur dafs statt Q' die Sublimationswärme λ_1 zu setzen ist.

VII. Schmelzpunkt und Umwandlungspunkt. Wird die Formel (2) für die Dampfdruckkurve einer Fl. und für die eines festen Körpers angewendet, so ergibt sich für den Schnittpunkt beider Kurven für den F. $T_0 = \sigma/(c_0 - c_0')$, worin σ die Schmelzwärme beim F. bedeutet. Die Umwandlungstemperatur zweier verschiedener Modifikationen einer Substanz berechnet sich in analoger Weise aus $T_0^2 = Q_0/\beta$.

VIII. Die physikalischen Gemische. Das hier aufgestellte Wärmetheorem gilt auch für Gemische verschiedener Substanzen und erlaubt die allgemeine Lösung der Aufgabe, die Dampfdrucke eines Gemisches aus den Werten von C und λ_0 für die Bestandteile und aus der Mischungswärme zu berechnen.

Wegen des Mangels an Zahlenmaterial für die Dampfspannungen und spezifischen Wärmen ist eine völlig exakte Prüfung der gegebenen Formeln nicht möglich. Im wesentlichen sind die Beziehungen zwischen Wärme und chemischer Affinität nunmehr gegeben und die eingangs erwähnte Aufgabe gelöst. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1906**. 1—40. [23/12. 1905].) BRILL.

Eugene C. Bingham, *Dampfdruck und chemische Zusammensetzung.* Aus der Theorie der übereinstimmenden Zustände folgt: $\frac{p}{\pi} = f\left(\frac{T}{\tau}\right)$. p und T bedeuten Dampfdruck und Temperatur, π u. τ die entsprechenden kritischen Gröfsen. Die Funktion $f\left(\frac{T}{\tau}\right)$ ist für alle Stoffe die gleiche, u. zwar ist nach VAN DER WAALS $\log \frac{\pi}{p} = a\left(\frac{\tau}{T} - 1\right)$, wo a eine universelle für alle Stoffe gültige Konstante bedeutet. NERNST hat dagegen gefunden (s. vorsteh. Ref.), dafs zwar $\log \frac{\pi}{p}$ nahezu eine lineare Funktion von $\frac{\tau}{T}$ ist, dafs aber der Zahlenwert der Konstanten a von Stoff zu Stoff variiert. Er hat dafür die Gleichung:

$$\ln \frac{\pi}{p} = m \ln \frac{\tau}{T} + \alpha' \left[\left(\frac{\tau}{T} - 1\right) - \frac{1}{n}\left(1 - \frac{T}{\tau}\right)\right] \text{ bestätigt.}$$

m und n sind für alle Stoffe identisch und α' für jeden charakteristisch. Vf. hat diese Gleichung mit gutem Erfolge an einer grofsen Reihe organischer Stoffe geprüft und bei Benutzung dekadischer Logarithmen die Zahlenwerte $m = 1{,}75$ und $n = 2{,}36$ erhalten. Bedeutet M das Molekulargewicht eines Stoffes, so läfst

sich $M\alpha'$ als eine lineare Funktion der Atomzahlen darstellen. Für eine Molekel von der Formel $C_l H_m O_n N_o$ würde z. B.:

$$M\alpha' = 42l + 1{,}9m + 41n + 34{,}9o \text{ sein.}$$

Nur bei den stark associierten Molekeln zeigen sich grofse Differenzen zwischen den direkt gefundenen und den nach der letzten Formel berechneten Werten von $M\alpha'$. Bei den Elementen steigt α' mit wachsendem Atomgewicht, und bei Verbb. mit dem Molekulargewicht. Die zu den Rechnungen benutzten Zahlen sind den LANDOLT-BÖRNSTEINschen Tabellen entnommen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 717—23. Juni. [März.] Berlin.) SACKUR.

Eugene C. Bingham, *Die Beziehung zwischen Verdampfungswärme und Siedepunkt.* Nach der TROUTONschen Regel ist für alle Stoffe, die nicht stark associiert sind, das Verhältnis von Verdampfungswärme zum Kp. eine Konstante. NERNST hat jedoch nachgewiesen (vgl. die vorhergeh. Reff), dafs diese Regel für weite Temperaturbereiche nicht gilt, sondern durch die Gleichung: $\frac{\lambda'}{T_o} = 8{,}5 \log T_o$ zu ersetzen ist. T_o ist der Kp., λ' die molekulare Verdampfungswärme. Vf. hat diese Gleichung bei einer sehr grofsen Zahl von Stoffen, sowohl Elementen, wie Verbb., geprüft. Die Verdampfungswärme wurde nach der ebenfalls von NERNST gegebenen Gleichung: $\frac{\lambda}{1 - \frac{p}{\pi}} = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{p_1}{p_2}$ berechnet. T_1 und T_2 dürfen nur wenig voneinander differieren, π ist der kritische Druck. Die berechneten Werte für λ stimmen mit den beobachteten (der Literatur entnommenen) bis auf wenige Ausnahmen sehr gut überein. Man kann daher die Prüfung der TROUTONschen, bezw. NERNSTschen Regel auch auf Stoffe ausdehnen, deren Verdampfungswärme noch nicht experimentell bestimmt ist. Sieht man vom Wasserstoff ab, so gilt in einem grofsen Temperaturbereich die Gleichung: $\frac{\lambda'}{T_o} = 17 + 0{,}011\ T_o$. Zieht man den H mit hinein, so gilt die NERNSTsche Gleichung: $\frac{\lambda'}{T_o} = 8{,}5 \log T_o$, aber nicht so genau wie die erstere. Die associierten Stoffe geben eine höhere Verdampfungswärme als sie berechnet wird; die Differenz $\frac{\lambda'}{T_o} - 17 - 0{,}011\ T_o$ ist daher ein Mafs für die Association. Sie ist gleich für alle Alkohole, bei W. und den SS. jedoch höher. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 723—31. Juni. [März.] Berlin.) SACKUR.

Berthelot, *Über die Bildung endothermer Verbindungen bei hohen Temperaturen.* Man hat neuerdings auf Grund von thermodynamischen Formeln, deren Gültigkeit weit über das Temperaturgebiet ihrer experimentellen Bestätigung angenommen wurde, geschlossen, dafs sich endotherme Verbb., die bei gewöhnlicher Temperatur auf indirektem Wege erhalten werden, bei hohen Temperaturen von selbst bilden und mit steigender Temperatur immer stabiler werden, und trotzdem endotherm bleiben. Man hätte dann einen Widerspruch zu den seit 40 Jahren bewährten Grundsätzen der Thermochemie. Andererseits liegt die Möglichkeit vor, dafs die Reaktionswärme solcher Verbb. — es handelt sich hauptsächlich um *Wasserstoffsuperoxyd*, *Ozon* und zwei *Oxyde* des *Stickstoffs* — sich bei hohen Temperaturen umkehrt, und die B. unter Wärmeentw. vor sich geht.

Die direkte B. dieser Verbb. lediglich durch Temperaturerhöhung allein sei

übrigens niemals beobachtet worden; sie entstehen entweder als Nebenprodd. bei Verbrennungen, bei denen also grofse Mengen chemischer Energie frei werden, oder mit Hilfe elektrischer Energie. Es gebe noch keine exakte Beobachtung, die die Umkehrung chemischer Affinitäten durch Temperaturerhöhung allein beweisen könnte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1451—58. [25/6.*].) SACKUR.

Paul Sabatier u. **Alphonse Mailhe**, *Über die Anwendung der Metalloxyde als oxydierende Katalysatoren.* Durch die Mitteilungen von MATIGNON u. TRANNOY (S. 202) veranlafst, berichten Vff. über die vorläufigen Ergebnisse ihrer in der gleichen Richtung unternommenen Verss. Leitet man die Dämpfe eines *Methan-KW-stoffes* zusammen mit O über eine Schicht von CuO und erhitzt letztere allmählich, so sieht man, wie unterhalb 200° der Anfang der Kupferoxydschicht ins Glühen gerät und, ohne dafs man weiter zu erhitzen braucht, im Glühen bleibt, solange die Zuleitung des KW-stoff-O-Gemisches anhält. Das CuO kann hierbei durch NiO, CoO etc. ersetzt werden. Die Rk. gelingt nicht nur mit dem Methan, sondern auch mit den verschiedenen fl. KW-stoffen, wie Pentan, Hexan u. Heptan. Der KW-stoff wird hierbei zum weitaus gröfsten Teile zu W. u. CO_2 verbrannt, u. nur ein geringer Teil desselben wird in den korrespondierenden Aldehyd u. die entsprechende S. verwandelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1394—95. [18/6.*].) DÜSTERB.

André Job, *Oxydationen durch die Luft. Problem der Vergleichung von Geschwindigkeiten.* Im Anschlufs an seine frühere Arbeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 45; C. **1903**. I. 433) u. die Mitteilungen von FOUARD (S. 87) zeigt Vf., weshalb es verfrüht sei, einen quantitativen Vergleich zwischen der Wirksamkeit der Salze der verschiedenen Metalle zu ziehen. — Bei den nach den bisher üblichen Verff. ausgeführten Beststt. von Reaktionsgeschwindigkeiten fehlt eine sehr wichtige Gröfse, nämlich die Konzentration des freien O in der Fl. Diese Konzentration hängt einerseits von der Art des Rührens, andererseits von der Aufnahmefähigkeit der Fl. für O ab. Um diese Ungenauigkeit zu vermeiden, ist es erforderlich, die Fl. mit gel. O gesättigt zu erhalten. Man erreicht dies in den meisten Fällen nur durch sehr heftiges Rühren, wodurch die Temperatur rasch erhöht wird, so dafs die Temperaturerhöhung wiederum durch Abkühlen des App. mit W. ausgeglichen werden mufs.

Nach Überwindung dieser Schwierigkeit ist noch eine weitere Ungenauigkeit zu vermeiden. Untersucht man nämlich eine unter dem Einflufs von Manganacetat hervorgerufene Oxydation, z. B. diejenige von Hydrochinon, so beobachtet man, dafs selbst in einer mit Luft gesättigten Fl. sich die Sauerstoffabsorption gleich von Beginn des Vers. an verlangsamt. Man mufs daher die Oxydationsgeschwindigkeit von Beginn der Rk. an bestimmen. — Die Beststt. der Oxydationsgeschwindigkeiten haben nur dann Wert, wenn gewisse Forderungen peinlich genau erfüllt werden. Derartige Forderungen sind: Sehr energisches Rühren der Fl. mit Luft in einem hermetisch verschlossenen App., absolut konstante Temperatur, plötzliches Auslösen der Oxydationsrk., aufserordentlich feine, graphische Aufzeichnungen der Drucke. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1413—16. [18/6.*].) DÜSTERBEHN.

Anorganische Chemie.

J. Lorenzen, *Zersetzbarkeit der Perhydrollösungen.* Es empfiehlt sich, Perhydrollsgg. in innen mit Paraffin überzogenen Flaschen oder unter geringem Zusatz von HCl und A. aufzubewahren, da sich das Perhydrol infolge der auf die Alkali-

nität des Glases zurückzuführenden erhöhten Oberflächenspannung explosionsartig zersetzt. (Pharm. Centr.-H. **47**. 478—79. 14/6.) BLOCH.

Armand Gautier, *Einwirkung von Wasserdampf auf die Sulfide bei Rotglut. — Bildung von gediegenen Metallen. — Anwendungen auf vulkanische Erscheinungen.* (Vgl. S. 425.) Einw. von Wasserdampf auf die Eisensulfide: Pyrite werden durch die Hitze zunächst in FeS verwandelt. Auf letzteres wirkt Wasserdampf bei eben eintretender Rotglut unter B. von Fe_3O_4, H, H_2S u. etwas S, letzterer durch Zers. des H_2S. Bei stärkerem Erhitzen verschwindet der S wieder unter gleichzeitiger B. von SO_2 u. teilweiser Regenerierung von FeS. Die Rk. verläuft also bei relativ niedriger Temperatur im Sinne der Gleichung:

$$3FeS + 4H_2O = Fe_3O_4 + 3H_2S + H_2.$$

Einw. von Wasserdampf auf Metallsulfide, welche W. nicht zers.: Wasserdampf reagiert auf Galenit, PbS, bei lebhafter Rotglut unter B. von metallischem Blei u. freiem S neben einer geringen Menge von SO_2 u. etwas $PbSO_4$. Ein Teil des PbS sublimiert unzers. Die B. des metallischen Pb u. freien S ist nicht etwa auf eine Zers. des PbS in seine Komponenten zurückzuführen, sondern durch die beiden folgenden Rkk.:

$$3PbS + 2H_2O = 3Pb + 2H_2S + SO_2;\ 2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$$

zu erklären. Die geringe Menge von $PbSO_4$, welche sich im kältesten Teil der Röhre im sublimierten PbS vorfindet, verdankt ihre B. der Rk.: $PbS + 2SO_2 = PbSO_4 + S$. — Kupfersulfür, Cu_2S, geht unter dem Einflufs von Wasserdampf bei heller Rotglut in metallisches Kupfer über, unter gleichzeitiger B. von SO_2 u. H:

$$Cu_2S + 2H_2O = Cu_2 + SO_2 + 2H_2.$$

Ag_2S dürfte sich gegen Wasserdampf genau wie Cu_2S verhalten.

Einw. von Wasserdampf auf H_2S: Leitet man mit Wasserdampf gesättigten H_2S durch eine auf helle Rotglut erhitzte Porzellanröhre, so erfolgt B. von SO_2, S u. H neben geringen Mengen von H_2SO_4 u. Thionverbb. Der S des H_2S geht wie derjenige des Cu_2S in der Hauptsache in SO_2 über. — Die Ggw. von SO_2 in den Gasen der Vulkane erklärt sich also auf einfache Weise durch die Verdrängung und Oxydation des S der Sulfide durch Wasserdampf bei Rotglut. Die Hypothese einer Mitwirkung von Luftsauerstoff ist also unnötig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1465—70. [25/6.*].) DÜSTERBEHN.

Berthelot, *Untersuchungen über die direkte Synthese der Salpetersäure und der Nitrate aus den Elementen bei gewöhnlicher Temperatur.* Die Synthese der Salpetersäure aus den Elementen gelingt vollständig bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einflufs der dunklen elektrischen Entladung; sie geht nach der Gleichung:

$$2N + 5O + H_2O = 2HNO_3$$

vor sich, auch wenn eines der Gase im Überschufs vorhanden ist. Ein niederes Stickstoffoxyd oder Ammoniak werden nicht gebildet. Dieser Reaktionsmechanismus wird bewiesen durch die Übereinstimmung der folgenden 3 verschiedenen Analysenmethoden: 1. Genaue Messung des Volumens des verschwundenen O u. N. 2. Titration der wss. S. oder des zugesetzten Alkalis. 3. Messung des Volumens NO_2, das aus dem Nitrat wieder frei gemacht wurde. Die elektrische Entladung wurde durch einen Wechselstrominduktor erzeugt, der durch einen Strom von etwa 6 Amp. Stärke und 12 Volt Spannung gespeist wurde. Die Vers. wurden sowohl mit einem strömenden Gasgemisch, wie mit einem abgeschlossenen Volumen ausgeführt. Auch

bei einem Überschuſs von N erfolgt stets die quantitative B. von HNO_3; N ist also nicht im Stande, HNO_3 zu einem niederen Oxyde zu reduzieren. Dasselbe Ergebnis wurde bis zu Temperaturen von 80° erhalten, desgleichen bei sehr geringen O-Partialdrucken. Die Vereinigungsgeschwindigkeit nimmt im Verlaufe der Rk. ab, doch läſst sich ein allgemein gültiges Gesetz, z. B. wegen der Schwankungen der elektrischen Energie, nicht aufstellen. Der Einfluſs eines eingeschalteten elektrischen Kondensators ist sehr gering. Ein Überschuſs von N scheint gemäſs den allgemeinen Gesetzen der chemischen Dynamik die Reaktionsgeschwindigkeit zu beschleunigen.

Nach früheren Beststt. beträgt die Wärmetönung der Rk.:

$$2N + 5O + nH_2O = 2HNO_3$$

28600 kal., die der Rk.: $2N + 5O + H_2O$ (Gas) $= 2HNO_3$ (Gas) 9400 kal. Da beide Rkk. exotherm sind, so spielt die elektrische Entladung nur die Rolle eines Katalysators, d. h. sie führte dem Vorgang keine Energie zu. Anders ist es mit der Wrkg. des Funkens auf die B. von Stickstoffdioxyd, die endotherm erfolgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1367—79. [18/6.*].) SACKUR.

Henri Moissan, *Über die Schmelz- und Siedepunkte der Phosphor-, Silicium- und Borfluoride.* (Ann. Chim. Phys. [8] **8**. 84—90. Mai. — C. **1904**. I. 1192; **1905**. I. 9.) DÜSTERBEHN.

Alfred Stock, *Die Reaktion zwischen Phosphorpentasulfid und Ammoniak; über Thiophosphate u. Thiophosphorsäuren.* Mitbearbeitet von **B. Hoffmann, F. Müller, H. von Schönthan u. H. Küchler.** Die Vff. haben, ausgehend von den ungefärbten Thiophosphaten von STOCK u. HOFFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 314; C. **1903**. I. 557), eine ganze Reihe von Derivaten dargestellt, welche nur zum Teil schon bekannt waren, wie aus der im Original gegebenen historischen Übersicht über die der Phosphorsäure analogen Verbb., welche an Stelle von O S enthalten, hervorgeht. — Bei der Rk. zwischen wasserfreiem NH_3 u. P_2S_5 entstehen zunächst N-haltige Thiophosphate. Wird bei niedriger Temperatur gasförmiges NH_3 über P_2S_5 geleitet, so bildet sich (wahrscheinlich) gelbes *Tetraammoniumdiimidopentathiopyrophosphat*, $P_2S_5 \cdot 6NH_3$ (I.), das auch entsteht, wenn man P_2S_5 in fl. NH_3 auflöst und das überschüssige NH_3 schnell verdampft. Bleibt die gelbe Lsg. von P_2S_5 in NH_3 längere Zeit stehen, so entfärbt sie sich und geht in ein Gemenge zweier Ammoniumsalze über, von denen sich das eine, *Triammoniumimidotrithiophosphat* (II.), bei mehrtägigem Stehen der entfärbten Lsg. in Kristallen ausscheidet, während das andere, *Diammoniumnitrilodithiophosphat* (III.), beim Wegdampfen des NH_3 gewonnen wird. Die beiden NH_4-Salze sind wahrscheinlich das Prod. der Einw. eines weiteren Moleküls NH_3 auf die primär sich bildende gelbe Verb. I.

$$\begin{array}{l} NH_4S \\ NH_4S \end{array}\!\!>P<\!\!\begin{array}{c} NH \\ \text{——}S\text{——} \end{array}\!\!\begin{array}{c} HN \\ \\ \end{array}\!\!>P<\!\!\begin{array}{l} SNH_4 \\ SNH_4 \end{array} + NH_3 = \underset{\text{II.}}{NH:P(SNH_4)_3} + \underset{\text{III.}}{N:P(SNH_4)_2}.$$

I.

Das Triammoniumimidotrithiophosphat (II.) kann durch Natriumäthylat in das *Dinatriumsalz* der *Imidotrithio-o-phosphorsäure*, $(NH)P(SNa)_2SH$, übergeführt werden. Anscheinend wird, da auch mit überschüssigem Alkali nur die Dinatriumverb. entsteht, der saure Charakter der Thiophosphorsäure durch die Imidgruppe abgeschwächt; auch das Triammoniumsalz zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in NH_3 und saures Salz. — Bei sehr gemäſsigter Einw. von Wasser auf das Triammoniumimidotrithiophosphat (durch Schütteln mit Ä., dem 1% W. zugesetzt war), erhielten die Vff. *Triammoniumtrithio-o-phosphat*, $O:P(SNH_4)_3$; durch

Austritt der Imidgruppe ist nun der Säurecharakter wieder verstärkt, das Triammoniumsalz spaltet bei gewöhnlicher Temperatur kein NH_3 mehr ab. Das Salz kann bei längerer Berührung mit wasserhaltigem Ä. mit 1 Mol. H_2O kristallisieren; es kommt ihm dann vielleicht die Formel $(OH)_2 : P(SNH_4)_3$ zu; das W. wird leicht, im Exsikkator, wieder abgegeben. — Aus dem wasserfreien Salz läfst sich mit Natriumäthylat das Na-Salz $O : P(SNa)_2(SH)$, mit essigsaurer Bleilsg. das gelbe Bleisalz $(OPS_3)_2Pb_3$, mit $CdSO_4$-Lsg., Essigsäure und Na-Acetat das weifse Kadmiumsalz $P_2S_3O_2Cd_3 \cdot H_2O + {}^1/_2 CH_3CO_2H$, darstellen. Die beiden letzteren sind in W. unl. und im Gegensatz zu den sehr zersetzlichen Alkalisalzen beständig; sie entstehen auch, wenn man Pb-, bezw. Cd-Lsg. mit einer frisch bereiteten Lsg. des Triammoniumimidotrithiophosphats (II.) zusammenbringt. — Während die wss. Lsg. des Triammoniumtrithiophosphats, $O : PS(NH_4)_3$, kurze Zeit beständig ist, zers. sie sich bei längerem Stehen; es bildet sich zunächst das von Kubierschky (J. f. pr. Chem. **1885**. 93) dargestellte *Triammoniumdithio-o-phosphat*, $OP(SNH_4)_2 \cdot (ONH_4) \cdot 2H_2O$, das durch Fällen mit A. kristallisiert zu erhalten ist; seine wss. Lsg. gibt mit $BaCl_2$ den sehr charakteristischen Nd. des *Tribariumdithio-o-phosphats*, der auch bei gelindem Erwärmen einer wss. Lsg. von Triammoniumtrithiophosphat und $BaCl_2$ entsteht; die Trithiophosphate der Erdalkalien sind wasserlöslich. — Erhitzt man Triammoniumtrithiophosphat im H_2S-Strom auf 175°, so entweicht Schwefelammonium, u. es hinterbleibt gelbes *Monoammoniumdithiometaphosphat*, $OPS(SNH_4)$; mit wasserfreien Halogenwasserstoffsäuren lassen sich aus dem Triammoniumtrithiophosphat freie Thiosäuren gewinnen.

Aus Triammoniumimidotrithiophosphat, $NH : P(SNH_4)_3$ (II.), bilden sich im Exsikkator über H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 50°, bezw. 100° die beiden sauren Salze, $(NH)P(SNH_4)_2SH$ u. $(NH)P(SNH_4)(SH)_2$; das letzte Molekül NH_3 läfst sich durch Erhitzen im H_2S-Strom abspalten, man gelangt zur gelben, freien *Imidotrithio-o-phosphorsäure*, $NH : P(SH)_3$. Die S. ist sehr reaktionsfähig; sie entwickelt mit W. sofort lebhaft H_2S; die Zers. geht bis zum *Monoammoniummonothiophosphat*, das sich rein isolieren läfst:

$$(NH)P(SH)_3 + 3H_2O = OP(SNH_4)(OH)_2 + 2H_2S = OPO(ONH_4) + H_2S + 2H_2S.$$

Das Monoammoniummonothiophosphat spaltet beim Erhitzen H_2S ab zu *Ammoniummetaphosphat* u. geht mit fl. NH_3 in das *Triammoniummonothiophosphat*, $OP(SNH_4)(ONH_4)_2$, über; in diesem werden 2 Mol. NH_3 im Vakuum schon bei gewöhnlicher Temperatur abgegeben. — Es sind also jetzt die Triammoniumsalze aller drei Thiophosphorsäuren, das Triammoniummono-, di- u. trithiophosphat bekannt.

Die *Imidotrithiophosphorsäure* bildet mit wasserfreier, fl. HCl ein weifses Chlorhydrat, $HCl(NH)P(SH)_3$; sie verliert bei höherer Temp. H_2S; es entstehen wahrscheinlich nacheinander mehrere einheitliche Prodd., die sich nur schwierig rein darstellen lassen. Die erste dieser Substanzen, die *Pyrosäure*, $NH : P\begin{smallmatrix}\diagup SH \\ \diagdown SH\end{smallmatrix} S \begin{smallmatrix}HS \diagdown \\ HS \diagup\end{smallmatrix} P : NH$, bildet sich in Form des gelben NH_4-Salzes wahrscheinlich zuerst beim Auflösen von P_2S_5 in fl. NH_3 (s. Formel I.); sie löst sich entsprechend auch in wasserfreiem NH_3 mit gelber Farbe, und diese Lsg. zeigt Eigenschaften der Verb. I. Erhitzt man Imidothiophosphorsäure im tiefen Vakuum bis gegen 300°, so entfärbt sie sich, verliert noch mehr H_2S und geht in *Thiophosphorsäurenitril* — empirische Zus. NPS — über. Dieses zeigt keine sauren Eigenschaften mehr, wird von W. in der Kälte nicht mehr zers. u. hat wahrscheinlich ein komplizierteres Molkül als die einfache Formel NPS anzeigt. Bei Rotglut entsteht aus ihm *Phosphorstickstoff*, P_3N_5, den man am sichersten gewinnt, wenn man NPS einige Stunden hindurch in NH_3 Gas auf 850° erwärmt. Bequem u. von theoretischer Zus. läfst er sich darstellen, wenn

man P_2S_5 bei gewöhnlicher Temperatur mit trocknem NH_3 behandelt und dann die Temperatur allmählich bis auf 850° steigert.

Die Darst. freier Thiophosphorsäure bereitete gröfsere Schwierigkeiten. Triammoniumtrithiophosphat reagiert mit wasserfreier HCl u. HBr, mit beiden SS. in verschiedener Weise. Extrahiert man das Ammoniumsalz längere Zeit mit fl. HCl, so entsteht NH_4Cl u. ein gelbes Öl, dessen Hauptbestandteil zunächst wahrscheinlich *Thiopyrophosphorsäure*, $(SH)_2OP{\cdot}S{\cdot}PO(SH)_2$, ist. Unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmafsregeln läfst sie sich isolieren; sie ist sehr unbeständig, entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur H_2S, zers. sich in verwickelter Weise u. bildet mit NH_3 Thiophosphat zurück. Das Öl ist etwas Cl-haltig, weil sich neben freier Säure auch etwas Säurehalogenid bildet. HBr wirkt schneller u. leichter als HCl; auch hier entsteht ein gelbliches Öl, ein Gemisch von Thiosäure u. Säurebromiden; hier tritt die zweite Rk. in den Vordergrund, das Öl enthält hauptsächlich *Phosphorsulfobromid*, $PSBr_3$; es bildet sich wohl primär *Phosphoroxybromid*, $POBr_3$, in welchem dann mit fl. H_2S und einem wasserentziehenden Mittel — als welches hier Triammoniumtrithiophosphat selbst wirkt; in einem besonderen Vers. wurde P_2O_5 als solches angewandt — der O durch S ersetzt wird; der HBr-unl. Anteil besteht aus einem Gemisch von NH_4Br und Phosphorsäure. Wegen der Überführbarkeit des Ammoniumimidotrithiophosphats in $SPBr_3$, einen Körper von bekannter Molekulargröfse, erscheint es gerechtfertigt, auch den zuerst aus NH_3 u. P_2S_5 entstehenden Salzen die einfachsten Formeln zu geben.

Das *Diammoniumnitrilodithiophosphat*, $N{\vdots}P(SNH_4)_2$ (III.), ist eine schmierige, nicht kristallisierende, farblose Substanz; sie geht, im Vakuum auf 100° erwärmt, in kristallinisches *Monoammoniumnitrilodithiophosphat*, $NP(SNH_4)SH$, über; aus seiner kalten wss. Lsg. fällt mit Barytlsg. das schwerlösliche *Bariumnitrilothiophosphat*, NPS_2Ba,H_2O, aus. — Die *Nitrilophosphate* sind beständig, sie können in alkal., wss. Lsg. gekocht werden, ohne dafs der Nitrilstickstoff abgespalten wird. Wird aber die Lsg. angesäuert, so entweicht H_2S, N wird abgespalten, und die Lsg. enthält NH_4-Salz, aus dem nun durch Alkali NH_3 entwickelt werden kann. — Die Darst. der freien Nitrilothiosäure ist den Vff. nicht gelungen. Das NH_4-Salz gibt beim Erhitzen NH_3 u. H_2S ab u. scheint bei einer bestimmten Temperatur ebenfalls in Thiophosphorsäurenitril, NPS, überzugehen; bei Rotglut hinterbleibt auch hier reiner Phosphorstickstoff.

Wie P_2S_5, aber in weniger einfacher Weise, reagieren auch andere Phosphorsulfide mit wasserfreiem NH_3. — Wird gelber *Phosphor* mit einer Lsg. von S in fl. Ammoniak im Verhältnis 2P : 5S einige Stunden auf 100° erhitzt, so entsteht das Ammoniumsalz der Imidotrithiophosphorsäure. — Die B. von Thiophosphat erfolgt auch bei Einw. von fl. NH_3 auf P_3S_6 u. P_4S_3. — P_3S_6 löst sich in fl. NH_3 auf unter B. von Triammoniumimidotrithiophosphat und komplizierteren Verbb. — P_4S_3 gibt mit fl. NH_3 eine methylorangefarbene Lsg.

Experimenteller Teil. Ein grofser Teil der experimentellen Daten ist schon im theoretischen Teil angegeben; ausführliche Schilderungen der Verss., Versuchsanordnungen und minder wichtige Einzelheiten, sowie Resultate, die nicht zu eindeutigen Schlüssen führen, sind aus dem Original zu ersehen. — Die Vff. beschreiben zuerst die *Darst. von reinem, kondensiertem, trockenem Ammoniak*, sowie die *von reinem Phosphorpentasulfid* (vgl. auch Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2720; C. **1905**. II. 1408), besonders durch Zusammenschmelzen von rotem P u. überschüssigem S, einen *App. zum Umkristallisieren (von P_2S_5) unter Extraktion bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels (CS_2)*, (Löslichkeit des P_2S_5 in sd. CS_2 = 1 : 200); die empfindlichste Probe auf die Reinheit des P_2S_5 ist, dafs es mit wasserfreiem NH_3 eine reingelbe Lsg. gibt, die sich nach einigen Tagen vollständig entfärbt; sind andere Phosphorsulfide zugegen, so bleiben die Lsgg. dauernd rötlich oder grünlich. — *Tetra-*

ammoniumdiimidopentathiopyrophosphat, $P_2S_5 \cdot 6NH_3$ (I.); hygroskopisch, l. in k. W. mit gelber Farbe, die Lsg. scheidet bald S ab u. riecht nach Schwefelammonium; in der frisch bereiteten Lsg. ist eine komplexe Thiophosphorsäure enthalten; gibt im tiefen Vakuum bei 270° den Körper NPS. — *Triammoniumimidotrithiophosphat*, $PS_3N_4H_{13} = NH : P(SNH_4)_3$ (II.); durchsichtige, schiefwinklige, miteinander verwachsene Prismen, Krusten oder strahlenförmig angeordnete Nadeln oder zentimetergrofse, schiefwinklige Tafeln: gibt beim Erhitzen im Vakuum 3 Atome N als NH_3, 2 Atome S als H_2S ab, u. es hinterbleibt NPS. Hygroskopisch, verliert in trockener Luft NH_3 u. verwittert, hält sich in gut verschlossenen Gefäfsen lange unverändert; etwas l. in fl. NH_3, in keinem gebräuchlichen Lösungsmittel unverändert löslich; die wss. Lsg. reagiert alkal.; gibt mit Natriumammonium Phosphorwasserstoff und Natriumsulfid. — *Diammoniumimidotrithio-o-phosphorsäure.* $(NH)P(SNH_4)_2SH$; weifses Pulver. — *Dinatriumimidotrithio-o-phosphat*, $NH : P(SNa)_2 \cdot SH$; sll. in W., zerfällt dabei rasch in Dithiophosphat und H_2S; l. in A. und Methylalkohol, fast unl. in A. + Ä.

Triammoniumtrithio-o-phosphat, $PS_3N_3H_{12}O = OP(SNH_4)_3$, gibt mit $ZnSO_4$ und $MnCl_2$ weifse, voluminöse Fällungen, mit $HgCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ und $Bi(NO_3)_3$ gelbe oder rötliche Thiophosphate, die beim Kochen in Sulfid übergehen; mit $Cr_2(SO_4)_3$ und $CuSO_4$ grünliche, schleimige Fällungen, mit eiskalter, ammoniakal. Ag-Lsg. einen rostbraunen Nd., der sich bald schwärzt. — Die hydratisierte Verb. $(OH)_2P(SNH_4)_3$ entsteht auch, wenn man Triammoniumimidotrithiophosphat (II.) in W. löst u. sofort mit A. fällt. Das zeigt entgegen KUBIERSCHKY (J. f. pr. Chem. [2] **31**. 93; C. **85**. 242), dafs Trithiophosphate in wss. Lsg. doch einige Zeit beständig sind. — *Dinatriumtrithio-o-phosphat*, $PS_3OHNa_2 = O : P(SNa)_2SH$; ll. in W. und Methylalkohol; zers. sich beim Erhitzen unter B. von H_2S. — *Triplumbotrithio-o-phosphat*, $P_2S_5O_2Pb_3$, entsteht auch aus Ammoniumimidothiophosphat in wss. Lsg. und Bleiacetat; die Fällung ist stets anfänglich weifs und geht dann in Gelb über, vielleicht infolge der Umlagerung:

das Salz färbt sich bei 300—400° dunkel und schmilzt bei Rotglut, ohne sich zu zers.; l. in HCl und HNO_3, die Lsg. läfst bald PbS fallen. — *Trikadmiumtrithio-o-phosphat*, $P_2S_5O_2Cd_3 \cdot H_2O + {}^1/_2 CH_3CO_2H$; weifses, lockeres Pulver, gibt beim Erhitzen W. und Essigsäure, später etwas S ab; färbt sich beim Erwärmen mit W. infolge B. von CdS gelb. — *Triammoniumdithio-o-phosphat*, $PS_2O_2N_3H_{12} \cdot 2H_2O = O : P(SNH_4)_2(ONH_4) \cdot 2H_2O$; entsteht durch Zers. von Triammoniumtrithiophosphat oder Triammoniumimidotrithiophosphat mit W. bei gewöhnlicher Temperatur. — *Bariumdithiophosphat*, $P_2S_4O_4Ba_3 \cdot 6H_2O$, entsteht auch aus Triammoniumimidotrithiophosphat u. $BaCl_2$; seidenglänzender Nd. — *Monoammoniumdithiometaphosphat*, $PS_2ONH_4 = O : P{<}^{SNH_4}_{S}$ oder $S : P{<}^{ONH_4}_{S}$; ist in der Kälte hell-, in der Wärme dunkelgelb; wird durch W. unter H_2S-Entw. heftig zers. — *Imidotrithio-o-phosphorsäure*, $PS_3NH_4 = NH : P(SH)_3$, wäre auch als *Thiophosphimsäure* zu bezeichnen; ist in der Kälte lichtgelb, wird beim Erwärmen dunkler, beim Abkühlen wieder blasser. $D^{16,5}$. 1,78; l. in W. unter schwacher Erwärmung u. Zers. zu Monoammoniummonothiophosphat; bildet mit fl. NH_3 das Triammoniumsalz zurück. — Ihr HCl-Salz, $HCl \cdot (NH)P(SH)_3$, gibt bei 125° HCl ab, es reagiert mit W. lebhaft unter Abscheidung von S u. Entw. von H_2S; färbt sich beim Aufbewahren nach einiger Zeit gelblich. — *Phosphorstickstoff*, *Thiophosphorsäurenitril*, NPS; zu seiner Darst. aus Triammoniumimidotrithiophosphat wendeten die Vff. ein im Original beschrie-

benes *Petroleumdampfbad* an; er ist weifs, beständig, wird von kochendem W. langsam, leichter von sd. verd. HCl angegriffen; zers. sich mit W. bei 140° nach der Gleichung $NPS + 4H_2O = H_3PO_4 + H_2S + NH_3$; rote, rauch. HNO_3 greift ihn erst beim Erwärmen an.

Thiopyrophosphorsäure (?), $P_2O_2S_5H_4 = (SH)_2OP \cdot S \cdot PO(SH)_2$; F. bei etwa —55°; reagiert heftig mit W. unter Abscheidung von S; l. in CS_2; gibt bei Selbstzers. oder beim Erwärmen mit CS_2, der mit HCl gesättigt ist, auf 80—100° P_2S_5. — *Diammoniumnitrilodithiophosphat*, $PS_2N_3H_5 = N : P(SNH_4)_2$; sll. in W., zers. sich beim Erhitzen im Glührohr unter bedeutender Volumenvergröfserung u. hinterläfst ein sehr leichtes Pulver. — *Monoammoniumnitrilodithiophosphat*, $N : P<^{SNH_4}_{SH}$, farblos; bildet mit gasförmigem NH_3 quantitativ Diammoniumsalz zurück. — *Plumbonitrilodithiophosphat*, NPS_2Pb; aus Lsgg. des Ammoniumsalzes und Bleisalzen; aus Lsgg. von PbJ_2 u. Ammoniumnitrilodithiophosphat in wasserfreiem NH_3; hellgelbe Fällung; die Färbung wird bei längerem Aufbewahren oder beim Erwärmen auf 100° intensiv gelb; scheint l. in fl. NH_3 zu sein, die Lsg. zers. sich aber schnell unter B. von PbS. — *Bariumnitrilodithiophosphat*, $N : P<^{S}_{S}>Ba \cdot H_2O$; spaltet beim Erhitzen auf 160° W. ab u. zers. sich fast gleichzeitig unter Gelbfärbung u. Entw. von Schwefelammonium; l. in W. beim Erwärmen, dann scheiden sich plötzlich S und Bariumphosphat ab, u. H_2S-Geruch tritt auf; die wss. Lsg. zerfällt auch in der Kälte bei längerer Aufbewahrung; fällt man die Lsg. mit A., so scheidet sich Bariumdithiophosphat aus. — *Natriumnitrilodithiophosphat*, PS_2NNa_2; entsteht bisweilen in Form kristallwasserhaltiger Nadeln, wenn man eine gewogene Menge Ammoniumsalz in der berechneten Menge reiner NaOH (aus Metall und H_2O) löst und die Lsg. eintrocknet; schmilzt schon im Kristallwasser, erstarrt bei 0° wieder; entsteht auch aus der Ba-Verb. und Na_2SO_4; die wss. Lsg. reagiert alkal. — Ein Vers., die Lsg. von *Silberoxyd* in schwachem NH_3 durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu beschleunigen, hatte heftige Explosionen zur Folge. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1967 bis 2008. 16/6. [11/5.*] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

P. Chrétien, *Über die Reduktion des Antimonselenids.* (Vgl. S. 205.) PÉLABON hat bei Antimonselenlsgg. von 11—39% Se-Gehalt kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 207; C. **1906**. I. 638) 2 nahezu konstante FF., 566 u. 518°, gefunden, ohne jemals 2 Phasen zu beobachten. Diese mit den Beobachtungen des Vfs. in Widerspruch stehende Angabe PÉLABONs ist auf folgenden Umstand zurückzuführen. Geht man von der Verb. Sb_4Se_5 aus und setzt zu dieser Sb hinzu, so beobachtet man tatsächlich 2 FF., doch besitzen diese beiden Temperaturen einen ungleichen und wechselnden Wert. Wie aus der Analyse hervorgeht, sind hier 2 Lsgg. von sehr verschiedener Konzentration entstanden, verursacht durch eine mangelhafte Mischung. So fand Vf. bei einem Vers. mit den FF. 523 u. 560° in der Mitte einen Se-Gehalt von 32,12%, aufsen einen solchen von 12,69%. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1412—13. [18/6.*].) DÜSTERBEHN.

O. Manville, *Zustandsänderungen des amorphen Kohlenstoffs unter dem Einflufs einer plötzlichen Temperaturänderung.* (Forts. von S. 90.) Erhitzt man amorphen Kohlenstoff, welcher sich bei 87° mit O zu CO_2 verbindet, im Vakuum auf 450° u. kühlt ihn plötzlich wieder ab, so geht die Bildungstemperatur der CO_2 auf 50° herunter. Diese Temperatur ändert sich nicht merklich, wenn man den Kohlenstoff nunmehr 7—8 mal Temperaturschwankungen von 15—350° unterwirft. Dagegen hört diese Unveränderlichkeit des Zustandes auf, wenn der Kohlenstoff von neuem auf 450° erhitzt und darauf langsam abgekühlt wird. Kohlenstoff, welcher bereits

durch Erhitzen u. langsames Wiederabkühlen eine Zustandsänderung erfahren hat, verhält sich geradeso.

Erhitzt man amorphen Kohlenstoff, der bereits einen Grenzzustand erreicht hat u. CO_2 bei 245° bildet, im Vakuum auf 450° u. kühlt ihn plötzlich wieder ab, so fällt die Bildungstemperatur der CO_2 auf 115°. Hieran anschliefsende Temperaturschwankungen von 15—350° ändern diesen Wert anfangs nicht und erhöhen ihn dann langsam auf den Grenzwert 154°. Erhitzt man den Kohlenstoff jetzt auf 450° und kühlt ihn langsam wieder ab, so geht er von neuem in den veränderlichen Zustand über. — Diese Beobachtungen werden vom Vf. verallgemeinert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1523—25. [25/6.*].) DÜSTERBEHN.

Boudouard, *Über die Silicone.* Silicone sind Prodd. der Einw. von HCl auf gewisse Metallsilicide und besitzen die Eigenschaft, durch W. langsam unter Entw. von H zers. zu werden. Behandelt man eine Schmelze mit HCl, so hinterbleibt ein schwärzlich grauer Rückstand, welcher eine gewisse Menge von Silicon enthält. Vf. hat die verschiedenen Silicone studiert, welche er dadurch erhielt, dafs er Siliciumstahle so lange mit h. HCl behandelte, bis alles Fe gel. war, den Rückstand rasch mit k. W. auswusch, zwischen Fliefspapier abprefste u. im Vakuum über H_2SO_4 trocknete. Erhalten wurden auf diese Weise amorphe, weifse bis dunkelgraue Pulver, die stets W. zurückhielten, welches sie auch bei 150° nicht vollständig verloren. Aus den Analysenresultaten, die hier nicht wiedergegeben werden können, zieht Vf. folgende Schlüsse: Die Silicone sind ternäre, H enthaltende Verbb. welche den von FRIEDEL u. LADENBURG studierten Verbb. sehr nahe stehen. Die vom Vf. dargestellten Silicone können als Gemische von Siliciameisensäureanhydrid u. Silicioxalsäurehydrat von wechselndem Verhältnis betrachtet werden. Die Darst. völlig einheitlicher Verbb. gelingt wegen der schweren Aufschliefsung der Silicide u. der dadurch unvermeidlichen langen Einw. von HCl u. W. auf die Silicone nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1528—30. [25/6.*].) DÜSTERBEHN.

A. Coehn, *Über elektrische Erscheinungen beim Zerfall von Ammonium* (*Erste Mitteilung*). Wie Vf. (Z. f. physik. Ch. **38**. 609; C. **1901**. II. 1194) gezeigt hat, tritt NH_4 im Ammoniumamalgam in metallischer Form auf. Bei einem plötzlichen Zerfall des NH_4 in NH_3 u. H, also eines ausgesprochenen Metalls in Nichtmetalle, war zu vermuten, dafs Elektronen in die Umgebung treten und radioaktive Erscheinungen hervorrufen würden. Eine Lsg. von NH_4Br wurde mit Hg als Kathode mit einem Strom von 0,007 Ampère 4 Minuten lang elektrolysiert, dann wurde die Ammoniumamalgam-Elektrode aus der Lsg. herausgehoben, u. zwar so, dafs das eine Ende der Elektrode mit der Nadel eines DOLEZALEKschen Quadrantelektrometers in leitende Verb. gebracht wurde, während das Ammoniumamalgam selbst aber durch eine 3 cm lange Luftstrecke von einer Metallplatte entfernt blieb, die an dem einen Pol einer geerdeten Hochspannungsbatterie von 200 Volt lag. Das Gehäuse des Elektrometers war geerdet, so dafs also die Leitung der Hochspannung zur Nadel nur durch die Luftstrecke zwischen Ammoniumamalgam u. Metallplatte unterbrochen war. Wenige Sekunden, nachdem die Amalgamelektrode in diese Stellung gebracht worden war, stieg nun der Ausschlag des Elektrometers sehr stark und trat binnen 2 Minuten ganz aus der Skala heraus. Wie eingehend gezeigt wird, rührt dieser starke Effekt nicht von verspritzenden Bläschen und auch nicht von NH_3-Dämpfen her. Kaliumamalgam zeigt die Erscheinung nicht. Entsprechend der früher gefundenen Tatsache, dafs die Zers. in NH_3 u. H bei niederer Temperatur geringer wird, tritt der Effekt bei höherer Temperatur rascher ein. Eine Menge von 0,00004 g NH_4 zeigt noch deutlichen Effekt. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1906**. 100—5. Juni. [3/2.*] Göttingen, Inst. f. physik. Chem.) BRILL.

A. Coehn, *Über elektrische Erscheinungen beim Zerfall von Ammonium* (*Zweite Mitteilung*). Die Verss. werden mit einer ähnlichen Versuchsanordnung (s. vorst. Ref.) wiederholt, nur wird die Empfindlichkeit des Elektrometers durch Änderung der angelegten Spannung variiert. Es zeigt sich eine negative Selbstaufladung des Ammoniumamalgams von ca. 7 Volt bei einer Quecksilberoberfläche von ca. 0,3 qcm. Beträgt die Oberfläche 4 qcm, so steigt die Aufladung bis auf 18,5 Volt. Es werden also positiv geladene Teilchen von dem zerfallenden Ammonium ausgesandt. Diese Aussendung wird durch positives Laden des Ammoniumamalgams befördert, durch negative Ladung gehemmt. Ganz einwandfrei läſst sich die Entstehung freier Ladungen beim Zerfall des NH_4 zeigen, wenn man das Elektrometer in idiostatischer Schaltung also ganz ohne jede Elektrizitätsquelle verwendet. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1906**. 106—9. Juni. [3/3.*] Göttingen, Inst. f. physik. Chemie.) BRILL.

E. Rengade, *Einwirkung von Sauerstoff auf Rubidiumammonium.* Wird in die Lsg. von Rubidium in überschüssigem fl. NH_3 Sauerstoff eingeleitet, so entfärbt sich zunächst die blaue Fl. unter Abscheidung eines sehr voluminösen, blaſs rosafarbenen Nd. von der Zus. Rb_2O_2. Dieses *Rubidiumdioxyd* absorbiert sodann weiter O und geht allmählich in kanariengelbes, weniger voluminöses *Rubidiumperoxyd*, Rb_2O_4, über. Die B. eines zwischen dem Dioxyd u. Peroxyd liegenden Oxyds Rb_2O_3, welche sich beim K u. Cs durch das Auftreten einer dunkleren Färbung der ammoniakalischen Fl. zu erkennen gibt, war hier nicht zu bemerken. — Die Oxydation des Rubidiumammoniums hat sehr rasch zu erfolgen, andernfalls erhält man wie beim K u. Cs ein mit Rubidiumamid gemischtes Dioxyd, welches beim Erhitzen explodiert:

$$2RbNH_3 + Rb_2O_2 = 2RbOH + 2RbNH_2,$$
$$RbNH_2 + Rb_2O_2 = 2RbOH + Rb + N.$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1533—34. [25/6.*].) DÜSTERBEHN.

G. Urbain, *Kathodische Phosphoreszenz des mit Kalk verdünnten Europiums. Untersuchung des ternären Phosphoreszenzsystems: Kalk-Gadoliniumerde-Europiumerde.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 205; C. **1906**. I. 641.) Verdünnt man Europiumerde entweder mit Gadoliniumerde oder mit Kalk, bezw. Tonerde und variiert in diesen binären Phosphoreszenzsystemen progressiv die Europiummenge, so beobachtet man 2 aufeinander folgende Phosphoreszenzoptima für 2 verschiedene Bandengruppen, welche beide dem Eu zukommen. Diese Erscheinung bezeichnet Vf. mit „Verdünnungserscheinung". Als Vf. nunmehr auch die Phosphoreszenz der mit Kalk verd. Fraktionen der europiumhaltigen Erden untersuchte, konstantierte er bei denjenigen Fraktionen, welche gleichzeitig Gadolinium- und Europiumerde enthielten, eine neue Erscheinung. Diese besteht insbesondere darin, daſs in dem Maſse, wie das Eu abnimmt, Banden auftreten, an Intensität zu- u. wieder abnehmen, welche in dem Phosphoreszenzspektrum des reinen Eu nicht enthalten sind. Man ist im Irrtum, wenn man ein solches Spektrum einem neuen Element zuschreibt. Wenn in dem System: Kalk-Gadoliniumerde-Europiumerde die Gadoliniummenge 1 % erreicht, so zieht das Eu das Gd dem Kalk als Verdünnungsmittel vor, obgleich der Kalk nahezu die Gesamtheit der phosphoreszierenden M. ausmacht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1518—20. [25/6.*].) DÜSTERBEHN.

G. Malfitano, *Über den osmotischen Druck im kolloidalen Ferrichlorid.* DUCLAUX hatte den kolloidalen Lsgg. einen osmotischen Druck zugeschrieben (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1544; C. **1905**. II. 594). Das Ausdehnungsbestreben der Kolloid-

teilchen ist jedoch von einer ganz anderen Natur als das der gewöhnlichen Lsgg. Bei konz. Lsgg. von Eisenchlorid, die durch eine halbdurchlässige Membran von der Aufsenlsg. getrennt sind, ist es zwar merklich, scheint aber nicht durch die Eigenbewegung der kolloidal gel. Teilchen — also nicht wie bei den Gasmolekeln der Druck — herzurühren; denn eine kolloidale Eisenchloridlsg. besitzt keine merkliche Diffusionsgeschwindigkeit. Ferner ist dieser scheinbar osmotische Druck beschränkt, er hängt von dem Gehalt des Kolloids an Elektrolyt ab und ist schon für mäfsig verd. Lsgg. gleich Null. Wahrscheinlich bestehen zwischen den einzelnen Kolloidteilchen Anziehungs- und Abstofsungskräfte, bedingt durch ihren Gehalt an $H^{\cdot}$- und Cl'-Ionen, an denen sie angelagert sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1418—21. [18/6.*].) SACKUR.

O. Angelucci, *Quantitative Abscheidung des Radiothoriums aus dem Schlamm von Échaillon und Salins Moutier.* (cf. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 328. 349; C. **1906**. I. 1600. 1776.) Es steht noch nicht fest, ob das Radiothor zur Ammoniakgruppe gehört. Es ist fast wahrscheinlicher, dafs es zur Ammoniumcarbonatgruppe zu rechnen ist. Da Vf. nur 200 g Schlamm zur Verfügung hat, kann er die bei der Aufarbeitung des Thorianits benutzte Methode nicht anwenden. Fällt man die beim Behandeln des Schlammes mit HCl erhaltene Lsg. mit Ammoniak, so bleibt eine erhebliche Menge Radioaktivität in der Lsg. Fällt man aus der salzsauren Lsg. das Ca als $CaSO_4$, so wird fast alle aktive Substanz mitgerissen und ist mit W. auszuwaschen. Besser entfernt man das $FeCl_3$ mit A., der nicht die Spur radioaktiver Substanz löst, so dafs auf diese Weise Fe u. Radiothor getrennt werden können. Nach dem Behandeln des Gipses mit verd. HCl wird das Radiothor mit Ammoniak gefällt.

Beim Behandeln des Schlammes mit konz. HCl findet sich etwas Ra beim Unl. Vf. will versuchen, seine Methode zur Extraktion des Radiothors aus dem Th zu verwenden. $CaSO_4$ ist in Lsg. von Thoriumnitrat oder -chlorid l. unter B. von Doppelsalzen, ebenso $BaSO_4$ und $SrSO_4$. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 497—500. 6/5. Rom. Chem.-Pharmaz. Inst. a. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. v. Lerch, *Trennung des Radiums C vom Radium B.* Vf. diskutiert die Formel für den zeitlichen Verlauf der Radioaktivität von Ra *C*, das aus dem inaktiven Ra *B* entsteht. *B* hat die gröfsere Halbierungskonstante, entgegen den bisherigen Annahmen. Vf. induziert Pt-Bleche mit einer wss. Lsg. von 0,1 g „40000 Radium" und kocht sie mit starker S. Nach $^3/_4$ Stunden kann man Abwesenheit von Ra *A* annehmen. Das elektrochemisch edlere Ra *C* besitzt die kleinere Halbierungskonstante u. läfst sich durch Cu und Ni, sowie durch Elektrolyse mit geringer Stromdichte an einer blanken Pt-Kathode vom Ra *B* trennen. (Analoge Erscheinungen liegen bei den Th-Induktionen vor.) Das Entstehen des schneller abklingenden Ra *C* aus dem Ra *B* läfst sich durch direkte Abtrennungen zeigen. Auch mit Spannungen, die unterhalb der Zersetzungsspannung von HCl liegen, erhält man aktive, kathodische Ndd. Die Anode bleibt bei der Verwendung salzsaurer Induktionslsg. inaktiv. Wird das Anion gebunden, so erhält man noch aktive, anodische Ndd. In neutraler Lsg. wird die Anode schwach, in alkal. stark aktiv. Fügt man zu einer Induktion enthaltenden HCl $Ba(NO_3)_2$ und fällt mit H_2SO_4, so findet sich im Filtrat das Ra *C*, während das Ra *B* von $BaSO_4$ mitgerissen wird. Cu, mit KOH gefällt, reifst Ra *C* und einen Teil des Ra *B* mit, der Rest des Ra *B* findet sich im Filtrat. Für Ra *B* ist $\lambda = 4{,}327 \times 10^{-4}$ 1/sec. (Halbierungszeit 26,7 Minuten), für Ra *C* ist $\lambda = 5{,}924 \times 10^{-4}$ 1/sec. (Halbierungszeit 19,5 Minuten). (Ann. der Physik [4] **20**. 345—54. 1/6. [26/3.] Wien. II. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

G. A. Barbieri, *Über die höheren Valenzstufen des Silbers.* Beim Elektrolysieren von $AgNO_3$ bildet sich an der Anode nach den Annahmen der meisten Forscher zunächst ein Peroxyd, das mehr Sauerstoff enthält, als der Formel Ag_2O_2 entspricht (Ag_2O_3?). Die Stellung des Ag im periodischen System schliefst die Existenzmöglichkeit von Ag_2O_3 in sich (Cu, Ag, Au). Verbb. vom Typus AgX_3 müssen stabiler sein als die sehr instabilen Cu-Verbb. u. weniger stabil als AuX_3. Vf. läfst die dunkelbraune Lsg. des Peroxyds in konz. HNO_3 auf $KMnO_4$-Lsg. wirken: Es entsteht eine rotbraune Lsg., die beide Superoxyde unverändert enthält. Cerosalze werden in der Kälte durch die salpetersaure Silbersuperoxydlsg. sofort oxydiert. MnO_2 und PbO_2 reduzieren das Silbersuperoxyd nicht. Es handelt sich also nach der Regel von PICCINI nicht um ein wahres Peroxyd, sondern um ein „höheres Oxyd". Es zeigt einige chemische u. physikalische Analogie gegen PbO_2 (metallische Leitung, Verhalten gegen H_2O_2 und Cerosalze).

Elektrolysiert man eine gesättigte $KHCO_3$-Lsg., so färbt sich die Anodenlsg. rotbraun; dasselbe geschieht beim Erwärmen einer Lsg. von Ag_2CO_3 in $KHCO_3$-Lsg. mit Kaliumpersulfat. Haltbarere Lsgg. erhält man beim Verwenden von Natriumpyrophosphat + $AgNO_3$ + Kaliumpersulfat. Ammoniak, Wasserstoffsuperoxyd, Hydrazin- und Hydroxylaminsalze entfärben die roten Lsgg. In den roten Lsgg. ist das Ag in einer höheren Oxydstufe vorhanden und vermag Co-Salze zu oxydieren. Die vorher von Silbercarbonat oder Pyrophosphat getrübten Lsgg. werden bei der Oxydation klar. Ähnliches ist beim Co beobachtet. Höhere Oxydation begünstigt die Komplexbildung und damit die Löslichkeit. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 500—4. 6/5. Ferrara. Lab. für allgem. Chemie an der L. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

K. E. Guthe, *Das elektrochemische Äquivalent des Silbers.* VAN DIJK hatte (Ann. der Physik [4] **19**. 249; C. **1906**. I. 995) Zahlen des Vfs. mifsverständlich zitiert. Bei gleichen Elektrizitätsmengen erhält man bei langem Stromschlufs ein wenig höhere Zahlen, weil die anodischen Störungen nie vollständig auszuschliefsen sind. Zwischen Tonzellen- und Filtrierpapierkoulometer findet Vff. eine Differenz von 0,036%, wenn der Strom eine Stunde geht; die Differenz steigt mit der Dauer des Stromschlusses. Vf. hatte seinerzeit (Physic. Rev. **19**. 152. 1904) das Ag-Äquivalent nicht in absolutem Mafse bestimmt, sondern mit einem WESTON- u. CLARK-Element verglichen. Die absolute Best. jenes WESTON hat später 1,01872 Volt bei 20° ergeben, woraus **1,11773** mg Ag für das Tonzellenkoulometer und 1,11815 mg für das Filtrierpapierkoulometer als elektrochemisches Äquivalent folgt. (Ann. der Physik [4] **20**. 429—32. 1/6. [Febr.] Iowa. Staatsuniv.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Marckwald, *Über Polonium und Radiotellur.* Frau CURIE hat (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 273; C. **1906**. I. 905) aus den Bi-Verbb. der Pechblende ein Prod. gewonnen („Polonium"), das nach demselben Gesetz abklingt, wie das Radiotellur, u. daher beansprucht, dafs der zuerst vorgeschlagene Name „Polonium" nunmehr allgemein für das Radiotellur angewendet wird. Vf. macht darauf aufmerksam, dafs das Polonium der Frau CURIE nachgewiesenermafsen ein Gemenge, sein Radiotellur aber chemisch wohl definiert war. Die chemischen Eigenschaften des Radiotellurs sind so sicher bekannt, dafs die in 5000 kg Uranrückständen enthaltenen wenigen mg fast quantitativ abgeschieden werden können. Es ist 1000-mal stärker als Frau CURIEs stärkstes Poloniumpräparat. Frau CURIE glaubt nicht, dafs das Pollonium (Radiotellur) dem Te näher steht als dem Bi. Es ist negativer als Bi, positiver als Te, schwerer reduzierbar als Te, sein Oxyd eher basisch als sauer, wie man es von einem hochstehenden Element der sechsten Gruppe (etwa mit dem Atomgewicht 210) erwarten mufs. Der Name „Radiotellur" war also pas-

send gewählt, doch schlägt Vf. aus Courtoisie vor, fernerhin den Namen durch Polonium zu ersetzen. (Physikalische Ztschr. **7**. 369—70. 1/6. [April.] Berlin.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Marcel Delépine, *Über das Iridiumkaliumdoppelsulfat*, $Ir_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$. Das zuerst von LECOQ DE BOISBAUDRAN beschriebene Doppelsalz, $Ir_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4$ könnte das Kaliumsalz einer Iridoschwefelsäure, $Ir(SO_4K)_3$, sein. Um sich Gewifsheit hierüber zu verschaffen, stellte Vf. das Salz von neuem in folgender Weise dar. Man löst Kalium- oder Ammoniumchloroiridit in wenig W., kocht die Lsg. 4 bis 5 Stunden mit der 15—20 fachen Menge H_2SO_4, unter Zusatz von etwas Ammoniumsulfat, wodurch etwa vorhandenes Pt gefällt wird, gibt pulverisiertes K_2SO_4 bis zur B. von Disulfat hinzu, erhitzt die braune M. allmählich auf 520—530°, wobei sie blaugrün wird, pulverisiert sie nach dem Erkalten u. erschöpft sie mit k. W. Den Rückstand nimmt man mit 60—80 Tln. sd. W. auf, filtriert u. läfst kristallisieren. Die Lsg. mufs durch $BaCl_2$ unter B. eines blaugrünen Nd. entfärbt werden; eine grünliche Färbung der Fl. nach der Fällung zeigt die Ggw. von nicht umgewandeltem, grünem Salz an. Blaugrüne, rechtwinklige, bisweilen hexagonale Blättchen von der Formel $Ir(SO_4K)_3 \cdot H_2O$, werden bei 110° wasserfrei, leichter l. in der Hitze, wie in der Kälte, unl. in A. u. K_2SO_4-Lsg. Die gesättigte, blaugrüne, wss. Lsg. 1 : 400 wird durch Rubidium- u. Strontiumsalze, durch Merkuro-, Merkuri-, Silber-, Wismut-, Thallium- und Thoriumnitrat, durch Bleiacetat, sowie durch Chininchlorhydrat u. Strychninsulfat unvollständig, durch $BaCl_2$ u. $Ba(NO_3)_2$ nahezu vollständig gefällt. Die Ndd. sind mehr oder weniger intensiv blaugrün, z. T. kristallinisch; in keinem Nd. ist die H_2SO_4 auf gewöhnliche Weise nachweisbar. Ammoniak, Ätzalkalien und Alkalicarbonate zers. das Salz unter B. von Alkalisulfat und Abscheidung von violettem Iridiumoxyd. H_2S, Hydrazinhydrat, $SnCl_2$, Zn oder Sn + HCl verwandeln die blaugrüne Lsg. des Salzes in eine blafsgelbliche, in der die H_2SO_4 ebenfalls maskiert ist. Oxydationsmittel, wie HNO_3, H_2O_2, Persulfat, vor allem Chlorw. u. Bromw., färben diese gelbliche Lsg. wieder u. zwar intensiv blau; in dieser blauen Lsg. wird die H_2SO_4 durch $BaCl_2$ in Ggw. von HCl ebenfalls nicht gefällt. — Diese Rkk. lassen sich durch die Formel $Ir(SO_4K)_3$ nur schwer erklären. Das fragliche Iridiumkaliumsulfat scheint das Salz einer der verschiedenen SS. zu sein, die sich von der bei der Einw. der Reduktionsmittel entstehenden S. ableiten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1525—27. [25/6.*].) DÜSTERBEHN.

K. Friedrich, *Blei und Silber*. Das Schmelzdiagramm von Ag und Pb, dessen Haltepunktsbestst. unter Luftzutritt und unter Durchleiten von H über die Schmelze nur unwesentliche Abweichungen zeigen, besteht aus zwei Kurvenstücken und einer eutektischen Linie. Das kürzere Stück beginnt beim Erstarrungspunkt des reinen Pb und endet bei 2,5 % Silber, wo der Ast der beginnenden Ausscheidung des Ag seinen Anfang nimmt. Die eutektische Linie liegt bei durchschnittlich 304°; sie erstreckt sich nach besonderen mikroskopischen Unterss. des Vfs. noch über 99 % Ag. Verbb. in der erstarrten Pb-Ag-Legierung können nach Verlauf des Schmelzdiagramms und nach dem Aussehen der Schliffbilder nicht vorhanden sein. — Das Entstehen der blumenkohlartigen Auswüchse, das sogenannte „Blumen", fällt in seinem Beginn mit dem oberen Haltepunkt zusammen. Das Blumen der Ag-P-Könige findet nur in oxydierender Atmosphäre und hier nur von 70 % Ag ab statt. Am stärksten blumen 80—90 %ige Legierungen. — BOCKs Ansicht (Chem.-Ztg. **29**. 1199—1201; C. **1906**. I. 19), dafs beim Pattinsonprozefs die Trennung von Pb u. Ag auf Rechnung von Fe-Ggw. zu setzen ist, wird vom Vf. dadurch widerlegt, dafs er Anreicherungsverss. bei vollkommener Abwesenheit von Fe, z. B. in Porzellangefäfsen, erfolgreich anstellte. — Aus Verss. in einer eigens konstruierten Bombe geht hervor, dafs in Bestätigung der von ROOZEBOOM, bezw. VOGT gezogenen theoretischen Schlufs-

folgerungen über den Einfluſs einer Druckerhöhung auf die Lage des eutektischen Punktes das Schmelzdiagramm den gleichen Verlauf wie bei gewöhnlichem Drucke zeigt; damit ist auch erwiesen, daſs die aus dem Schmelzdiagramm gezogenen Schluſsfolgerungen auf die am Boden des Pattinsonkessels befindlichen Schichten übertragen werden können. — Blei-Silber-Legierungen zeigen keine besondere Neigung zum Aussaigern. Vf. beschreibt einen speziell konstruierten *Saigerofen*, mit welchem erwiesen werden konnte, daſs insbesondere 20 % Ag-Legierungen auch bei mehrstündigem Stehen und bei Temperaturen, welche wenig über ihrem Erstarrungspunkt liegen, keine merkbare Entmischung im fl. Zustande zeigten. (Metallurgie **3**. 1—11. Freiberg i/Sa. Metallogr. u. Metallurg. Lab. d. Bergakademie.) BLOCH.

K. Friedrich und **A. Leroux**, *Silber und Arsen.* Die Vff. bestimmten für Silber-Arsen-Legierungen mit einem Ag-Gehalte von 100—81 % herab das Schmelzdiagramm. Zur Unters. diente Silber mit einem Feingehalt von $^{998}/_{1000}$ und metallisches As mit 0,23 % Glührückstand. Neben einer bei 527° ohne Unterbrechung verlaufenden Horizontalen zeigt das Diagramm nur ein einziges Kurvenstück, und zwar dasjenige der beginnenden Kristallisation des Ag. Den zum Eutektikum gehörigen anderen Ast, sowie die Lage des eutektischen Punktes konnten sie nicht ermitteln. Die Schmelzkurve zeigt, soweit sie festgelegt, nirgends ein Maximum. Die Zeiten der eutektischen Kristallisation nehmen in der Richtung nach dem eutektischen Punkte gleichmäſsig zu. Verbb. von As und Ag können somit in dem untersuchten Konzentrationsintervall nicht abgeschieden werden. Durch Schliffbilder wird diese theoretische Schluſsfolgerung bestätigt und damit bewiesen, daſs die von DESCAMPS angenommene Verb. Ag_3S sich beim Abkühlen einer Silberarsenschmelze nicht ausscheiden kann. Bei Reduktion von Silberarseniat mit KCN fallen Legierungen mit annähernd 90 % Ag aus und nicht die von DESCAMPS angegebene Verb. AgAs, die bloſs 59 % Ag erfordern würde. Durch diese Unterss. wird auch die Angabe BERGMANNS, daſs Silber nur ein Vierzehntel seines Gewichts an Arsen aufnehmen kann, widerlegt. (Metallurgie **3**. 193—96. Sep. von Vff. Freiberg i/Sa. Metallograph. Lab. d. Bergakademie.) BLOCH.

S. Shemtschushny, *Zink-Antimon-Legierungen.* (Z. f. anorg. Ch. **49**. 384—99. 16/6. [10/3.] St. Petersburg. Polytechn. Inst. Lab. f. allgemeine Chemie. — C. **1906**. I. 536.) BLOCH.

S. Shemtschushny, *Über die Legierungen des Magnesiums mit Silber.* (Z. f. anorg. Ch. **49**. 400—14. 16/6. [10/3.]. — C. **1906**. I. 100.) BLOCH.

Organische Chemie.

W. G. Mixter, *Thermische Konstanten von Acetylen.* (Vgl. Am. J. Science, SILLIMAN [4] **12**. 347; C. **1901**. II. 1250) Da die bisherigen Zahlen für diese Konstanten untereinander schlecht übereinstimmen, hat Vf. eine Neubestimmung vorgenommen. Die Zersetzungswärme des *Acetylens* wird in der schon früher (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **19**. 434; C. **1905**. II. 98.) beschriebenen kalorimetrischen Bombe bei 20° zu 53879 cal (Kalorien bezogen auf W. von gleicher Temperatur) pro Grammmolekül bestimmt. Die Verbrennungswärme von reinem *Acetylen* wird bei konstantem Volumen gemessen und daraus für die molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck bei 0° 312855 cal berechnet. Aus der Verbrennungswärme von H, von aus Acetylen erhaltenem Kohlenstoff u. aus der Zersetzungswärme des Acetylens wird für diesen Wert 311775 cal erhalten. — Da die Explosion von Acetylen zu den

heftigsten Rkk. gehört, schien es dem Vf. möglich, dafs hierbei atomare Zers. u. Entw. von radioaktiven Gasen eintritt, doch konnte für diese Ansicht gar kein Anhaltspunkt gefunden werden. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **22**. 13—18. Juli. Sheffield-Lab. der Yale-Univ.) BRILL.

A. **Windaus**, *Über Cholesterin.* (VIII. Mitteilung; Fortsetzung von S. 224.) Bei der *Oxydation des Cholesterins* mit CrO_3 in Eg. haben MAUTHNER und SUIDA (Monatshefte f. Chemie **17**. 579; C. **96**. II. 895) drei neutrale Prodd. erhalten: Das *α-Oxycholestenol*, $C_{27}H_{42}O_2$, einen ungesättigten, sekundären A., das *Oxycholestenon*, $C_{27}H_{40}O_2$, welcher das entsprechende Keton darstellt, u. *Oxycholestendiol*, $C_{27}H_{42}O_3$, das durch Anlagerung von W. (wahrscheinlich an die Doppelbindung) aus dem Oxycholestenon hervorgegangen ist u. mit Hilfe wasserentziehender Mittel in letzteres zurückgeführt werden kann. VAN OORDT (Dissertation, Freiburg i. B., 1901) hat dann festgestellt, dafs Oxycholestenol und Oxycholestendiol mittels $KMnO_4$ + H_2SO_4 (Oxycholestendiol auch mittels HNO_3) aus dem Cholesterin erhalten werden können. — Oxycholestenon liefert mit 1 Mol. HCN ein schon durch A. wieder spaltbares Additionsprod. Ob die Blausäure hierbei von der CO-Gruppe oder von der Doppelbindung aufgenommen wird, ist noch zweifelhaft; bei Ggw. von HCl ist das übrigens schwer verseifbare Cyanid auch gegen A. beständig. — Beim Behandeln mit A. + HCl geht das Oxycholestendiol in ein Äthoxyderivat über, das noch Ketoneigenschaften besitzt u. auch direkt aus Oxycholestenon mit A. + HCl entsteht, als dessen Äthyläther es aufzufassen ist (Vf., Habilitationsschrift, Freiburg i. B., 1903).

Als Vf. 20 g *Cholesterin* in Bzl. + Eg. unter Kühlung mit nach KILIANI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3564; C. **1901**. II. 1316) dargestellter Chromsäuremischung versetzte und dann 6 Stdn. schüttelte, erhielt er ca. 70% neutrale Oxydationsprodd., aus welchen 5—6 g reines *Oxycholestenon* isoliert wurden. — Aus den sauren Anteilen konnte, u. zwar mit einer Ausbeute von 3—4% des Cholesterins, eine *Säure* $C_{27}H_{44}O_4$ (wl. Kristalle aus Eg.; F. 290°; F. des sauren Methyläthers 124°) gewonnen werden, die mit der von DIELS u. ABDERHALDEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3177; **37**. 3092; C. **1903**. II. 935; **1904** II. 1534) unter Anwendung von K-Hypobromit dargestellten Verb. derselben Zus. identisch ist. — Durch die oben erwähnte B. des *Äthyläthers*, dem ein bei 132° schm. *Benzyläther* entspricht, war im Oxycholestenon bereits eine Hydroxylgruppe nachgewiesen. Diese ist gegen CrO_3 beständig, dürfte also tertiär gebunden sein. Nach SEMMLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2520; **33**. 776; C. **94**. H. 765; **1900**. I. 856) sind derartige Hydroxyle, im Gegensatz zu den primär oder sekundär gebundenen, beim Erhitzen mit Zinkstaub gegen H ersetzbar; Vf. hat deshalb das Oxycholestenon mit Zinkstaub 2 Stdn. auf 180° erhitzt; hierbei bildete sich jedoch — allerdings mit einer Ausbeute von kaum 10% — *Cholestandion*, $C_{27}H_{42}O_2$ (Kristalle aus Eg.; F. 170—171°); es trat also keine Abspaltung von O, vielmehr eine Addition von H_2 ein, die sich völlig quantitativ vollzog, wenn das Oxycholestenon mit Zinkstaub, Eg. und W. 4 Stdn. gekocht wurde. — Da das Oxycholestenon möglicherweise aber auch die Formel $C_{27}H_{42}O_2$ des Cholestandions besitzen kann, wurde versucht, festzustellen, ob es sich bei der SEMMLERschen Rk. lediglich um eine Isomerisation durch die Wärme unter Zuhilfenahme des Zinkoxyds als Kontaktsubstanz handelte; die Kontrollversuche ergaben jedoch ein negatives Resultat. — Das Oxycholestenon ist demnach als ein ungesättigtes Diketon aufzufassen, dessen CO-Gruppen ebenso wie diejenigen des Cholestandions in zwei verschiedenen hydrierten Ringen stehen; seine so leicht reduzierbare Doppelbindung ist in *α,β*-Stellung zu mindestens einer der beiden CO-Gruppen anzunehmen. Die Entstehung der Oxycholestenonäther ist dann auf Enolisierung einer dieser CO-Gruppen zurückzuführen. Hiermit steht die leichte

Verseifbarkeit der Äther schon durch Erwärmen mit Essigsäure, wie auch die B. von Cholestandion bei der Reduktion mit Zinkstaub + Eg. im Einklang. Im gleichen Sinne spricht ferner die B. eines intensiv gelben K-Salzes bei der Einw. von mindestens 20%ig. KOH; dieses Salz wird von W. hydrolysiert, liefert mit Phenylhydrazin Oxycholestenonphenylhydrazon und lagert sich, in trocknem Zustande einige Tage aufbewahrt, in das wasserlösliche Salz einer noch nicht untersuchten S. um.

Die nahe *Verwandtschaft zwischen Oxycholestenon und Cholestandion* ergibt sich auch aus der Beobachtung, dafs beide mit Brom das gleiche, bei 167—168° unter Zers. schm. *Dibromid* liefern. Durch weitere Einw. von Brom entsteht dann — wiederum aus beiden Verbb. — in guter Ausbeute ein *Tribromderivat*, $C_{27}H_{39}O_2Br_3$ (Nadeln aus Aceton; F. 195°), das bei der Reduktion mit Zinkstaub + Eg. oder A. ebenso wie das Dibromid glatt Cholestandion zurückliefert. Im Dibromid dürfte der Komplex ·CO·CHBr·CHBr·CO· vorhanden sein; hiernach wäre das Oxycholestenon ein ungesättigtes γ-Diketon mit der Gruppe ·CO·CH : CH·CO·; die gleiche Ansicht bezüglich der Stellung der Carbonyle gewinnt man übrigens auch, wenn man die Enolform des Oxycholestenons —CH : C(OH)·CH : CH— formuliert und eine Addition der Bromatome in 1,4-Stellung (statt wie oben in 1,2-Stellung) für möglich hält. — Um die vermutete 1,4-Stellung der CO-Gruppen im Cholestandion und Oxycholestenon noch weiter zu sichern, wurde das Verhalten gegen NH_3 u. $NH_2 \cdot NH_2$ studiert. γ-Diketone geben mit NH_3 bekanntlich Pyrrolderivate; aus dem Cholestandion entstand jedoch bei 6-stdg. Erhitzen mit 10%ig. alkoh. NH_3 auf 120° (mit einer Ausbeute von nur 8%) eine *Verb.* $C_{54}H_{85}O_3N$ (?); Nadeln aus Chlf. + A., die oberhalb 300° unter Zers. schm.; ll. in Chlf., fast unl. in Alkoholen. — Bei 6-stdg. Kochen mit 50%ig. Hydrazinhydrat in A. lieferte das Cholestandion dagegen das erwartete *Pyridazinderivat*, $C_{27}H_{42}N_2$; sechsseitige Blättchen aus Bzl. + Methylalkohol, die bei ca. 188° zusammensintern; swl. in A., PAe.; ll. in Chlf., Bzl. Ausbeute ca. 70%. — Aus dem Oxycholestenon und Hydrazinhydrat bildete sich, analog wie mit Phenylhydrazin, nur ein *Monohydrazon*, $C_{27}H_{42}ON_2$; gelbe Blätter aus A.; F. 160—161°. — Wäre Oxycholestenon ein Zwischenprod. bei der B. der eingangs erwähnten S. $C_{27}H_{44}O_4$, so müfste es ein o-Diketon mit cyklisch gebundenen Carbonylen sein und demgemäfs bei weiterer Oxydation in diese S. übergehen, wie auch mit o-Phenylendiamin ein Chinoxalin liefern. Beides trifft nicht zu. Das mit o-Phenylendiamin bei 150° erhaltene Kondensationsprod. enthält 1 Mol. W. mehr, als dem zu erwartenden Chinoxalinderivat entsprechen würde; demgemäfs ist in ihm noch eine acylierbare Hydroxylgruppe nachweisbar. Die erhaltene *Verb.* $C_{33}H_{46}ON_2$ kristallisierte aus Essigester in ziegelroten Blättchen; F. 158—159°; wl. in A., Essigester; ll. in Chlf., Ä., Bzl.; l. sich in konz. H_2SO_4 und alkoh. HCl — ähnlich wie viele Chinoxalinabkömmlinge — mit purpurroter Farbe. — Acetylderivat. Gelbe Nadeln; F. 148°. — Von Acetanhydrid allein wird das Oxycholestenon nicht verändert; übergiefst man es aber mit einem auf 0° abgekühlten Gemisch von Essigsäureanhydrid u. konz. H_2SO_4, so entsteht eine anfangs rötliche, dann grüne Fl., aus welcher sich innerhalb einiger Stunden reichliche Mengen einer anscheinend durch Anlagerung der Mineralsäure entstandenen farblosen *Verb.* $C_{27}H_{42}O_2S$ (?) abscheiden; verfilzte Nadeln aus Bzl. + PAe.; zers. sich bei ca. 148°; sll. in W.: aus der wss. Lsg. fällen KCl u. NaCl die entsprechenden kristallisierten Alkalisalze; das Ca- und Zn-Salz sind in W. unl., werden aber von fast allen organischen Solvenzien aufgenommen. — Auch mit Anilin u. H_2S bildet Oxycholestenon kristallisierte Additionsprodd.

Anhang: *Über β-Oxycholestenolacetat und Cholesterilen.* Bei der Oxydation des Cholesterylacetats entstehen nach MAUTHNER und SUIDA neben der α-Verb. auch kleine Mengen *β-Oxycholestenolacetat.* Durch die Darst. des *Oxims* $C_{29}H_{45}O_3N$

(verfilzte Nadeln aus Bzl. + PAe.; F. 185—186°) liefs sich zeigen, dafs auch in der β-Verb. eine CO-Gruppe vorhanden ist. — Durch Kochen mit Zinkstaub + Eg. wird β-Oxycholestenolacetat nicht verändert; ebensowenig addiert es Brom. — Je nachdem bei der H_2O-Abspaltung aus Cholesterin entweder ein neuer Ring oder eine zweite Doppelbindung gebildet wird, mufste der zugehörige KW-stoff, das *Cholesterilen*, einfach oder doppelt ungesättigt sein; nach der Annahme von DIELS und ABDERHALDEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3095; C. **1904**. II. 1534), dafs Cholesterin ein α,β-ungesättigter A. mit der Gruppe $\cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot$ ist, war letzteres sogar zu erwarten. — Dem widerspricht jedoch die Feststellung, dafs Cholesterilen nur 1 Mol. Brom addiert und von Na + Äthyl- oder Amylalkohol nicht reduziert wird; andererseits ist die Beobachtung, dafs Cholesterilen bei der Oxydation mit Chromsäuremischung ca. 5% Oxycholestenon liefert, schwer zu deuten, da die anfängliche Vermutung, Cholesterilen könnte unter dem Einflufs der H_2SO_4 primär in Cholesterin übergehen, sich nicht bestätigte. — Am Schlusse seiner Abhandlung versucht Vf., die beobachteten Übergänge vom Cholesterin einerseits zum Cholestanol und Cholestandion, andererseits zum Oxycholestandiol, Oxycholestenon u. Cholestandion durch Formeln wiederzugeben, „die freilich noch manches hypothetische Element enthalten"; sicher scheint jedoch zu sein, dafs es sich bei dem schwer zu deutenden Übergang des Cholesterins in Oxycholestenon um eine komplizierte und anomale Rk. handelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2249—62. 7/7. [18/6] Freiburg i. B. Medizin. Abt. d. Univ.-Lab.) STELZNER.

A. Mailhe, *Neue Synthesen von Aminen unter Anwendung fein verteilter Metalle.* Vf. berichtet zusammenfassend über die Möglichkeit, ausgehend von Nitroverbb., Nitrilen, Oximen und Säureamiden, durch katalytische Hydrogenisation mittels fein verteilter Metalle (Ni, Cu) nach SABATIER, SENDERENS und dem Vf. zu Aminen zu gelangen, selbst zu solchen, die nach den bisher bekannten Verff. nicht erhalten werden konnten. Über die jeweils erschienenen Arbeiten ist im C. bereits referiert worden (vgl. auch Chem.-Ztg. **29**. 437 u. 462; C. **1905**. I. 1555). (Chem.-Ztg. **30**. 458—59. 12/5. Toulouse.) BLOCH.

B. Menschutkin, *Über die Ätherate des Brom- und Jodmagnesiums. II. Über das Monoätherat des Brommagnesiums.* (Z. f. anorg. Ch. **49**. 207—12. — C. **1906**. I. 1868.) v. ZAWIDZKI.

Milorad Z. Jowitschitsch, *Über die Konstitution der Knallsäure.* Der Knallsäure (KEKULÉ, LIEBIGS Ann. **101**. 200; STEINER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1484. 2419; DIVERS, J. Chem. Soc. London **45**. 21; SCHOLL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 3505) kommt nach NEF (LIEBIGS Ann. **280**. 303; C. **94**. II. 731) wahrscheinlich die Konstitution des Carbyloxims, C : NOH, zu. Diese Formel ist nicht einwandsfrei, da sie aus der bisher unbewiesenen Formel des Formilchloridoxims, HCCl : NOH, abgeleitet ist, das aus Knallsilber und HCl entsteht u. von NEF als ein Additionsprod. von HCl an Knallsäure aufgefafst wird. Auch sind die Beobachtungen schwer in Einklang miteinander zu bringen, dafs einerseits das Ag des labilen Knallsilbers in Ggw. von HCl unangegriffen bleibt, und sich die in W. ll. Verb. HCCl : NOAg bilden kann, andererseits aber aus dem Formilchloridoxim durch $AgNO_3$ diese Verb. nicht entsteht, sondern Cl an Ag abgegeben wird. Die von SCHOLL beobachtete Oximierung aromatischer KW-stoffe durch Fulminate in Ggw. von $AlCl_3$ läfst sich durch die STEINERsche und die NEFsche Formel gleich gut erklären. — Bei der grofsen Unbeständigkeit ungesättigter Verbb. gegen konz. HNO_3 scheint es dem Vf. schwer erklärlich, dafs aus dem A., einer gesättigten Verb. mit 2 C-Atomen, durch HNO_3 eine ungesättigte, nur 1 C-Atom enthaltende Verb. fast quantitativ entstehen

kann. — Seine Zweifel an der Richtigkeit der NEFschen Formel veranlafsten den Vf., die Synthese der Knallsäure unter der Annahme zu versuchen, dafs sie mit dem Glyoximhyperoxyd (vgl. SCHOLL) identisch sein könnte, dessen B. aus A. durch HNO_3 über das Glyoxim theoretisch möglich ist. — Durch successiven Abbau des Hyperoxyds des Diisonitrosobernsteinsäureesters ist es ihm gelungen, zu dem Glyoximhyperoxydsilber zu gelangen, das die meisten Eigenschaften des Knallsilbers zeigt, sich aber von diesem durch die geringe Explosionsfähigkeit u. seine leichte Löslichkeit in HNO_3 unterscheidet.

Für die Darst. des *Glyoximhyperoxyddicarbonsäureesters* (*Hyperoxyd des Diisonitrosobernsteinsäureesters, Azdioxazindicarbonsäureester*, I.) (LIEBIGS Ann. **222**. 46; Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 718; **28**. 1273; **35**. 152; C. **1902**. I. 411) gibt der Vf. folgende Vorschrift: Man stellt nach dem von JOWITSCHITSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 784; C. **1906**. I. 1150) angegebenen Verf. die Essigesternitrolsäure dar,

I. $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot C(=N \cdot O \cdot O \cdot N)—C(=N \cdot O \cdot O \cdot N) \cdot CO_2C_2H_5$ II. $HC(=N \cdot O \cdot O \cdot N)—C(=N \cdot O \cdot O \cdot N) \cdot COOH$ III. $Ag \cdot C(=N \cdot O \cdot O \cdot N)—C(=N \cdot O \cdot O \cdot N) \cdot Ag$

äthert aus, wäscht die Nitrolsäure mit wenig W. aus und verdunstet auf dem Wasserbade bei 75°. Hierbei entsteht unter HNO_2-Abspaltung das Hyperoxyd. — Durch 4—5-stdg. Einw. von 2 Mol. konz. H_2SO_4 auf 1 Mol. Hyperoxydester und Fällen der Lsg. mit W. wird neben einem esterartig riechenden, in W. unl. Öl die *Glyoximhyperoxyddicarbonsäure* (*Azdioxazindicarbonsäure*), $C_2O_2N_2(COOH)_2$, erhalten, die der wss. Lsg. durch Ä. entzogen wird; Kristalle, erweicht bei 90°, schm. bei 96°; sll. in A., Ä., W., swl. in Gasolin und CS_2; beim Einengen der mit verd. Alkalien neutralisierten wss. Lsg. der S. tritt teilweise Verseifung ein. — $C_4N_2O_6 \cdot Ag_2$. Gelblichweifser, voluminöser, in W. wl. Nd., zers. sich explosiv ohne Knall. — $Ag \cdot C_4HO_6N_2$. In W. ll., schwärzlich, verpufft nach vorhergehendem Schmelzen. — Das aus dem Hyperoxydester und konz. H_2SO_4 erhaltene, in W. unl. Öl gibt beim Lösen in 3 Mol. NaOH (1 : 10) die *Glyoximhyperoxydcarbonsäure* (*Azdioxazincarbonsäure*, II.); gummiartige M., sll. in W., reagiert stark sauer. Die S. entsteht auch aus dem Hyperoxydester durch 10-stdg. Einw. von verd. Alkalien (1 : 10), Ansäuern und Ausschütteln mit wenig Ä. — $C_3HO_4N_2Ag$. Luft- und lichtbeständig, sehr explosiv. — Na-Salz. Verpufft stark. — $C_3O_4N_2Ag_2$. Explodiert heftig. — Durch 20-stdg. Stehen einer Lsg. von 1 Mol. Hyperoxydester in etwas mehr als 4 Mol. NaOH (1 : 5), nachfolgendes Erwärmen der Lsg., Ausäthern der mit HNO_3 (D. 1,2) angesäuerten Lsg., Neutralisieren der sauren Lsg. mit NaOH und NH_3 und Fällen mit $AgNO_3$ wird das *Glyoximhyperoxydsilber* (III.) erhalten. Blafsgelber, luft- und lichtbeständiger Nd. Es wird von konz. HNO_3 explosionsartig zers., scheidet bei längerem Kochen mit verd. HNO_3 Hydroxylamin ab, knallt beim Erhitzen auf dem Pt-Blech heftig, trocken auch beim Reiben. — Aus der HNO_3-Lsg. des Ag-Salzes wird durch HCl das Glycerinhyperoxyd in sehr geringer Menge gewonnen; saure, gelbliche Fl. (LIEBIGS Ann. **347**. 233—47. [7/3.] Belgrad.) SCHMIDT.

R. Scholl u. B. Nyberg, *Über Merkuri-aci-nitroessigesteranhydrid.* Die Entdeckung der Merkuri-aci-nitrophenolanhydride durch HANTZSCH u. AULD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1105; C. **1906**. I. 1548) veranlafst die Vff., über ein von ihnen aufgefundenes entsprechendes Salz der aliphatischen Reihe zu berichten. Fügt man zu einer konz. wss. Lsg. von Ammonium-aci-nitroessigester, $C_4H_{10}O_4N_2$, eine Lsg. von $HgCl_2$, so scheidet sich *Merkuri-aci-nitroessigesteranhydrid*, $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C<^{NO}_{Hg}>O$, als weifser, kristallinischer Nd. ab. Das Salz sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen, bei stärkerem Erhitzen tritt Verpuffung ein. Das Salz ist auch in

sd. W. unl., ll. dagegen in Alkalien u. SS. H_2S fällt aus den Lsgg. des Salzes HgS, phosphorige S. scheidet aus der salzsauren Lsg. beim Erwärmen Kalomel aus. In der alkal. Lsg. hat man die Anwesenheit des Salzes $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(Hg \cdot OH) : NO \cdot ONa$, in der salzsauren Lsg. diejenige des Salzes $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(HgCl) \cdot NO_2$, bezw. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(HgCl) : NO \cdot OH$ anzunehmen.

Bei der Einw. von Brombromkaliumlsg. wird der Merkuri-aci-nitroessigester zersetzt unter B. von *Dibromnitroessigester*, $C_4H_5O_4NBr_2$ (fast farblose Fl., Kp_{11}. 105°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1956—59. 16/6. [11/5.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) PRAGER.

H. Cantoni, *Untersuchungen über die Zersetzung der Erdalkalioxalate durch wässerige Lösungen der Alkalisulfate.* Vf. hat in Gemeinschaft mit einigen Mitarbeitern bereits in mehreren Fällen das Studium der Einw. verschiedener, in W. l. Salze auf andere praktisch unl. Salze aufgenommen. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 282; **33**. 13; C. **1904**. I. 1128; 1905. I. 425.) Die vorliegende Arbeit behandelt die Einw. der Alkalisulfatlsgg. auf die Oxalate der alkal. Erden bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Vff. geben im experimentellen Teil zunächst eine ausführliche Beschreibung der Methoden, nach denen sie die für ihre Unters. erforderlichen Salze in vollkommen reinem Zustand zu erhalten trachteten.

Die Resultate der analytischen Unterss., die im Auszug nur schwer wiederzugeben sind, lassen sich folgendermafsen zusammenfassen: Die Wirkungsweise der Alkalisulfate auf die Oxalate der Erdalkalien ist je nach dem in Frage kommenden Element verschieden. Während *Calciumoxalat* von Kaliumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht und von Na- u. Ammoniumsulfat nur ganz schwach angegriffen wird, erleidet *Bariumoxalat* durch diese Salzlsgg. eine ziemlich starke Zers. Der Zersetzungsgrad beim *Strontiumoxalat* liegt zwischen den beiden extremen Werten des Ca- und Ba-Oxalats. Die Affinität der Erdalkalien zu Oxalsäure fällt, diejenige zu Schwefelsäure steigt also mit wachsendem Atomgewicht. In Übereinstimmung mit der BERTHOLLETschen Theorie über die doppelte Umsetzung läfst sich nach diesen Beobachtungen schliefsen, dafs die Affinität gröfser ist im Falle der B. eines unl. Salzes, als in den Fällen, wo sich ll. oder nur wl. Salze bilden. Die Unterss. von W. SMITH (Chem. News **35**. 272; **36**. 30) haben bei den Carbonaten der Erdalkalien die gleichen Verhältnisse ergeben. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **21**. 368—80. 469—94. [15/5.] Genf. Lab. f. analyt. Chemie d. Univ.) HÖNIGSBERGER.

H. Ley u. F. Werner, *Über Schwermetallsalze sehr schwacher Säuren und Versuche zur Darstellung kolloidaler Metalloxyde.* Wie das n. *Cu-Salz des Succinimids* (LEY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2199; C. **1905**. II. 297) sind auch das *Cd-Salz des Succinimids* und das von den Vf. dargestellte *Na-Salz eines komplexen Cu-Kampfersäureimids* in Lsg. bei Ggw. eines Überschusses der freien, schwachen S. beständig, werden jedoch in rein wss. Lsg. in der Kälte völlig hydrolytisch gespalten. — Das *Ni-Salz des Succinimids* ist beständiger als das Co-Salz und scheint bei der Hydrolyse das Nickelhydroxyd in Form eines wenig beständigen Hydrosols zu geben. Das *Cu-Succinimid*, $Cu(C_4H_4O_2N)_2$, wird durch Eintragen von 4 g Succinimid in eine mäfsig warme Lsg. von 2 g Cu-Acetat in 20 g W. u. Zutröpfeln von 0,8 NaOH in wenig W. zu der Lsg. erhalten. Die bei der Hydrolyse entstehende Kolloidlsg. enthält nicht $Cu(OH)_2$, sondern CuO, bezw. ein weniger wasserhaltiges Prod. als $Cu(OH)_2$ (vgl. PAAL, LENZE, S. 97). — Aus 2,3 g Co-Acetat, 6 g Succinimid u. 0,8 g NaOH in möglichst konz. Lsg. wird das *Co-Succinimid*, $Co(C_4H_4O_2N)_2 + 6H_2O$, als kristallisierter, lachsfarbiger Nd. erhalten; seine alkoh. Lsg. ist violett gefärbt und scheint ziemlich beständig zu sein. Durch W. wird es unter Ab-

scheidung von Kobalthydroxyd, bezw. von basischem Salz hydrolysiert. — Das *Ni-Succinimid*, $Ni(C_4H_4O_2N)_2 + 8H_2O$, wird durch schnelle Zugabe von 8 ccm 20%ig. NaOH zu einer Lsg. von 5 g Ni-Acetat und 6 g Succinimid in ca. 75 ccm W. gewonnen; hellblaue Kristalle, F. 110—111°. Bei ca. 30° löst sich eine geringe Menge des Salzes mit grüner Farbe; bei höherer Temperatur nimmt die Lsg. eine bläuliche Opaleszenz an, ohne dafs eine Abscheidung erfolgt. Salze fällen aus dieser Lsg. $Ni(OH)_2$. Die hydrolysierten Lsgg. sind bei Luftabschlufs längere Zeit haltbar. — 2 Mole des Na-Kampfersäureimids (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3274; C. **1901**. II. 1161) in W. geben mit einer konz. wss. Lsg. von ¹/₄ Mol. Cu-Acetat das *Na-Salz eines komplexen Cu-Kampfersäureimids*, $Na_2Cu(C_{10}H_{14}O_2N)_4 + 10H_2O$; rotviolette Blättchen. Beim Übergiefsen des Salzes mit k. W. scheidet sich nach kurzer Zeit $Cu(OH)_2$ ab; Erwärmen der Lsg. führt zur B. von braunem, hydratischem Oxyd. Durch verd. Essigsäure wird es unter B. des Imids gespalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2177—80. 7/7. [6/6.] Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Erik Rosenlew, *Zur Darstellung der Adipinsäure.* Die Mitteilung von MANNICH (S. 48) über die B. von Adipinsäure aus Δ^1-Tetrahydrophenolacetat veranlafst Vf. zur Bekanntgabe folgender, vom *Cyklohexanon* selbst ausgehender Darstellungsvorschrift: 20 g des von POULENC FRÈRES (Paris) zu beziehenden Ketons wurden in 250 ccm W. + etwa 40 g Soda gel. und dann unter Kühlen mit W. u. ständigem Umrühren 64,4 g $KMnO_4$ in 2 l W. hinzugetropft. Aus dem stark eingedampften Filtrat vom Braunstein wurde die S. mit konz. HCl gefällt. Ausbeute an reiner, aus W. umkristallisierter *Adipinsäure* 70—75%. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2202. 7/7. [16/6.] Helsingfors. Univ.-Lab.) STELZNER.

F. Krafft, *Über einige Derivate der Sebacinsäure.* Das vorwiegende Auftreten 5- und 6-gliedriger Ringe und das häufige V. von Verbb. (z. B. der Zuckergruppe), deren Kohlenstoffkette ebenfalls aus 5 oder 6 Gliedern besteht, deutet vielleicht auf eine natürliche Tendenz des Kohlenstoffatoms hin, möglichst zusammengelagerte, kreisförmige oder konzentrische Systeme zu bilden. Von diesem Gesichtspunkt aus läfst sich erwarten, dafs in gröfseren aliphatischen Atomverkettungen ebenfalls das Bestreben einer möglichst starken Konzentration der Kohlenstoffatome vorhanden u. so die Möglichkeit zur B. von Ringen auch mit einer gröfseren Zahl von Gliedern gegeben sein wird. — Die Richtigkeit dieser Auffassung ist in den letzten Jahren mehrfach bestätigt worden; da das Problem hierdurch an Interesse gewonnen hat, beabsichtigt Vf., seine älteren Arbeiten auf diesem Gebiete weiter auszubauen. — Zunächst hat er in Gemeinschaft mit **K. Krell** das 1892 von KRAFFT u. PHOOKAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2252) beschriebene Dekamethylenimin, $[CH_2]_{10}>NH$, näher untersucht, wobei sich zeigte, dafs diese Verb., die einen aus 10 C-Atomen und einem N-Atom gebildeten 11-gliedrigen Ring enthält, relativ leicht darstellbar ist. Man löst 1 Tl. *Oktomethylendicyanid*, $CN\cdot[CH_2]_8\cdot CN$, in 30 Tln. A., reduziert vorsichtig mit 3 Tln. Na, das mit wenig Hg amalgamiert ist, dampft nach Neutralisation mit stark verd. HCl ein, pulvert den Rückstand und erhitzt ihn unter 100 bis 120 mm Druck. Hierbei sublimiert eine wachsähnliche, eigenartig riechende Masse, die zum gröfsten Teil aus Salmiak und Dekamethyleniminchlorhydrat, $[CH_2]_{10}>NH<^{H}_{Cl}$, besteht. Durch Zerlegen dieses Salzes mit konz. KOH u. Rektifizieren im Vakuum erzielt man etwa 50% des Dinitrils an freiem *Dekamethylenimin*, $C_{10}H_{21}N$; Fl.; Kp_{13}. 100—102°. — Das *Benzoylderivat*, $[CH_2]_{10}>N\cdot COC_6H_5$, erhält man mit 85% Ausbeute aus dem Imin und Benzoylchlorid in alkoh.-alkal. Lsg.; Kristallm.; F. 27,5—28°; Kp_9. 175°. — Liefert bei vorsichtiger Oxydation mit wss. $KMnO_4$-Lsg. bei 35—40° *9-Benzoylaminocaprinsäure*, $C_6H_5CO\cdot NH\cdot[CH_2]_9\cdot COOH$;

Kriställchen aus W. oder verd. A.; F. 74°; sll. in A., Ä., konz. SS. — Ausbeute 35—40%. — Ba-Salz, $(C_{17}H_{24}O_3N)_2Ba$. Kristallin. Nd. — Beim Dest. im Vakuum zerfällt die Benzoylverb. in Benzoesäure u. *9-Aminocaprinsäureanhydrid*, $NH\cdot[CH_2]_9\cdot CO$; Kristallm.; F. 64—66°; sll. in A., etwas schwerer in Ä.; l. in h. Ätzalkalien. — Durch 10-stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf 110—120° wird die Benzoylverb. verseift; das beim Eindampfen als zerfliefsliche Kristallm. hinterbleibende Chlorhydrat läfst sich mittels Ag_2O in die *9-Aminocaprinsäure*, $NH_2\cdot[CH_2]_9\cdot COOH$, umwandeln, die, aus A. durch Ä. gefällt, gegen 164° unter Zers. schm., in W. sll., in A. etwas schwerer und in Ä. nicht l. ist. — Pt-Salz, $(C_{10}H_{21}O_2N\cdot HCl)_2PtCl_4$. Kristallm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2193—97. 7/7. [8/6.] Heidelberg. Lab. d. Prof. KRAFFT.) STELZNER.

Siegfried Ruhemannn, *Glutakonsäure und Akonitsäure.* Vf. wendet sich gegen die Arbeiten von ROGERSON u. THORPE (J. Chem. Soc. London **87**. 1669; **89**. 631; C. **1906**. I. 183; II. 20). Er habe schon vor den genannten Autoren γ- und γ,β-substituierte *2,6-Dihydroxypyridinderivate* und deren Rk. mit $FeCl_3$ untersucht und bereits die Analogie der *α,α'-Dihydroxypyridine* mit Resorcin konstatiert. Auch den *Dihydroxycinchomeronsäureester* habe er zuerst erhalten u. seine Umwandlung in *Citrazinsäure* beschrieben. Seine Ausführungen über die Konfiguration der *Akonitsäure* seien mifsverstanden worden. Die von ROGERSON und THORPE angenommene symmetrische Struktur der Akonitsäure hält Vf. für falsch. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 137—39. 14/5.) POSNER.

A. Haller u. G. Blanc, *Kondensation des β,β-Dimethylglycidesters mit Natriummalonester. Synthese der Terebin- und Brenzterebinsäure.* Die Kondensation des β,β-Dimethylglycidesters mit Natriumcyanessigester zum Zweck der Darst. des Esters $C_2H_5OOC\cdot CH(CN)\cdot C(CH_3)_2\cdot CHOH\cdot COOC_2H_5$ verlief insofern resultatlos, als eine einheitliche Verb. hierbei nicht erhalten werden konnte. Als der Cyanessigester durch Malonester ersetzt wurde und 144 g Dimethylglycidester auf eine Lsg. von 23 g Na in 250 g A. und 160 g Malonester zur Einw. kamen, bildete sich gemäfs der Gleichung:

$$(CH_3)_2C\cdot O\cdot CH\cdot COOC_2H_5 + CHNa(COOC_2H_5)_2 = C_2H_5ONa + \begin{matrix}(CH_3)_2C & \text{——} & CH\cdot COOC_2H_5\\ | & & |\\ O\cdot OC & \cdot & CH\cdot COOC_2H_5\end{matrix}.$$

4-Methyl-2,3-dicarboxäthylpentanolid-4, $C_{12}H_{18}O_6$, Prismen aus Ä. + PAe., F. 46°, Kp_{12}. 174°. Beim Kochen mit HCl geht dieses Lakton quantitativ in *Terebinsäure*, $C_7H_{10}O_4$, über:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C & \text{——} & CH\cdot COOC_2H_5\\ | & & |\\ O\cdot OC & \cdot & CH\cdot COOC_2H_5\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}(CH_3)_2C & \text{——} & CH\cdot COOH\\ | & & |\\ O\cdot OC & \cdot & CH_2\end{matrix} + CO_2 + C_2H_5OH.$$

Beim Erhitzen liefert die Terebinsäure zum Teil *Isocaprolakton*, $C_6H_{10}O_2$, zum Teil *Brenzterebinsäure;* Phenylhydrazid der letzteren schm. bei 106°. — Die Verss., den α-Methyl-β,β-dimethylglycidester mit Natriummalonester zu kondensieren, mifslangen sämtlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1471—73. [25/6.*].) DÜSTERB.

R. Anschütz und Alfons Deschauer, *Umwandlungsreaktionen des Dicarboxyakonitsäuremethylesters.* Der von ANSCHÜTZ (LIEBIGS Ann. **327**. 233; C. **1903**. I. 1406) dargestellte *Dicarboxyakonitsäuremethylester*, $(CH_3\cdot CO_2)_2\cdot CH\cdot C(CO_2CH_3):C(CO_2CH_3)_2$, wird zweckmäfsig aus 1 Mol. Dichloroxalsäureester und 3 Mol. Natriummalonsäureester erhalten; Kristalle aus Methylalkohol u. wenig W., F. 62°. — Als

Nebenprod. entsteht in geringer Menge der *Äthylentricarbonsäuremethylester*, $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH : C(CO_2CH_3)_2$; schm. nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 134 bis 135°; unl. in k. NaOH. — Der dem Akonitsäuremethylester entsprechende Äthylester liefs sich nicht darstellen. — Der Dicarboxyakonitsäuremethylester wird durch Zinkstaub in Eg.-Lsg. auf dem Wasserbade zu dem *Dicarboxytricarballylsäuremethylester (s-Propanpentacarbonsäuremethylester)*, $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH[CH(CO_2CH_3)_2]_2$, reduziert; Tafeln aus Methylalkohol u. wenig W., F. 85—86°; ll. in Bzl., CCl_4, Eg., wl. in Ä., k. A., CS_2, unl. in W.; bei längerem Stehen l. in NaOH. — $Na \cdot C_{13}H_{17}O_{10}$, durch Fällen der mit Na-Methylat versetzten Lsg. des Esters mit Bzl. erhalten. — Derselbe Ester entsteht bei 2-stdg. Kochen von Dichloressigsäuremethylester mit einer Lsg. von Na-Malonsäuremethylester in Methylalkohol; die B. eines Äthylentricarbonsäureesters als Nebenprod. findet hier nicht statt (vgl. dazu PERKIN jun., BISHOP, Proceedings Chem. Soc. **7**. 44). — Bei mehrstündigem Kochen mit der 10-fachen Menge konz. HCl geht der Pentacarbonsäureester in die *Tricarballylsäure*, $C_6H_8O_6$ (SIMPSON, LIEBIGS Ann. **128**. 353) über; F. 157—158°.

Das reine *Na-Salz des Dicarboxyakonitsäuremethylesters*, $Na \cdot C_{13}H_{15}O_{11}$, erhält man durch Fällen der mit Na-Methylat versetzten Lsg. des Esters in Methylalkohol mittels Bzl. in orangegelben, nicht sehr hygroskopischen Kriställchen; ll. in W. u. A., unl. in Bzl., Ä. und Chlf. — Bei 30-stdg. Kochen des Na-Salzes mit trocknem Methylalkohol u. überschüssigem CH_3J oder bei 24-stdg. Kochen der methylalkoh. Lsg. äquivalenter Mengen von Dicarboxyakonitsäuremethylester u. Na-Methylat mit CH_3J entsteht der *α-Methyl-α,α'-dicarboxyakonitsäuremethylester*, $CH_3 \cdot C(CO_2CH_3)_2 \cdot C(CO_2CH_3) : C(CO_2CH_3)_2$; seidenglänzende Nadeln aus Methylalkohol, F. 86°; Kp_{12}. 208 bis 210°; ll. in Bzl., Chlf., Eg., wl. in h. W., k. A. u. CS_2. — C_2H_5J und n.-C_3H_7J gaben keine entsprechenden Verbb. — Durch Erwärmen des Methylesters mit der 4-fachen Menge 25%ig. NaOH auf 60—70° bis zur völligen Lsg. wird die *α-Methylakonitsäure*, $CH_3 \cdot CH(COOH) \cdot C(COOH) : CH \cdot COOH$, erhalten; warzenförmig verwachsene Kristalle aus W., F. 169—172° unter Zers.; l. in W., A., Eg. — $Ag_3 \cdot C_7H_5O_6$. Fast weifses Pulver, färbt sich am Licht allmählich dunkel, verpufft schwach beim Erhitzen. — Bei der Reduktion des Methyldicarboxyakonitsäuremethylesters in Eg. mittels Zinkstaub entsteht der *Methyldicarboxytricarballylsäuremethylester*, $CH_3 \cdot C(CO_2CH_3)_2 \cdot CH(CO_2CH_3) \cdot CH(CO_2CH_3)_2$; durchsichtige Kristalle aus Methylalkohol, F. 58—59,5°; ll. in h. Methylalkohol u. A., Bzl., Chlf., CCl_4; schwerer in Ä., PAe. u. CS_2, unl. in W.; l. in k. NaOH bei längerem Stehen. — $Na \cdot C_{14}H_{19}O_{10}$. Weifs. — Bei 20—30-stündigem Erhitzen des Esters mit ca. 20%ig. HCl werden die beiden *α-Methyltricarballylsäuren*, vom F. 178—180° u. F. 132—134°, $CH_3 \cdot C_6H_7O_6$ (AUWERS, KÖBNER u. MEYENBURG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2890) erhalten, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in h. W. trennen lassen. (LIEBIGS Ann. **347**. 1—16. 25/1.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

C. Liebermann, *Über Xanthophansäure und Glaukophansäure.* (1. Teil.) Als *Xanthophansäure* und *Glaukophansäure* hat CLAISEN, LIEBIGS Ann. **297**. 49, zwei Farbstoffe beschrieben, welche gemeinsam beim Verschmelzen von *Äthoxymethylenacetessigester* mit *Natracetessigester* entstehen, und über deren Konstitution bisher nichts bekannt geworden ist. Aus Gründen, die sich im folgenden ergeben, wird vom Vf. die CLAISENsche Xanthophansäure als *Äthylxanthophansäure*, die CLAISENsche Glaukophansäure als *Äthylglaukophansäure* bezeichnet. Die Elementaranalysen des Vfs. zeigten Übereinstimmung mit den von CLAISEN erhaltenen Resultaten; Vf. hält daraufhin für die Äthylxanthophansäure die von CLAISEN aufgestellte Formel $C_{18}H_{20}O_8$ für nicht unwahrscheinlich, während er sich über die Zus. der Äthylglaukophansäure noch kein bestimmtes Urteil gebildet hat. Wie sich gezeigt hat, entsteht neben Äthylxanthophansäure und Äthylglaukophansäure bei der oben ge-

nannten Rk. noch eine *Verb.* $C_{20}H_{22}O_5$; sie kristallisiert aus Lg. in fast farblosen Nadeln vom F. 97°; ist in Alkali unl. und liefert ein in blafsgelben Nadeln vom F. 178° kristallisierendes *p-Bromphenylhydrazon*, $C_{26}H_{27}O_4N_2Br$. Alle drei Reaktionsprodd. enthalten Äthoxylgruppen, und zwar die Äthylxanthophansäure unter Zugrundelegung der Formel $C_{18}H_{20}O_8$ deren zwei, die Äthylglaukophansäure unter Zugrundelegung der CLAISENschen Formel $C_{27}H_{26}O_{12}$ annähernd drei, die Verb. $C_{20}H_{22}O_5$ zwei. Das Entäthylierungsprod. der Verb. $C_{20}H_{22}O_5$ bildet farblose Nadeln vom F. 265°; nach der Sublimation zeigt es den F. 280°; seine Lsg. reagiert sauer und wird von $FeCl_3$ nicht gefärbt.

Durch Verschmelzen von *Methoxymethylenacetessigsäuremethylester* mit *Natracetessigsäuremethylester* erhielt Vf. drei den vorstehend behandelten Verbb. analoge Reaktionsprodd. Die *Methylxanthophansäure*, $C_{16}H_{18}O_8$, kristallisiert aus Bzl. in roten Nadeln oder auch in tiefblaumetallglänzenden Säulen mit Zuschärfungsflächen; sie schm. bei 179°. Die *Methylglaukophansäure*, $C_{24}H_{20}O_{12}$ (?) bildet tiefdunkle Nadeln, F. 206° (Zers.); ihr Na-Salz, $Na \cdot C_{24}H_{19}O_{12}$, zeigt grünblauen Metallglanz. Als drittes Reaktionsprod. wurde eine *Verb.* $C_{16}H_{18}O_5$ erhalten, farblose Nadeln aus Lg., F. 133°, welches in Alkali unl. ist, und bei der Entmethylierung eine farblose, gegen 260° schm. Säure liefert.

Ein für den Abbau der untersuchten Farbstoffe sehr geeignetes Mittel fand Vf. im Magnesiummethylat, $Mg(O \cdot CH_3)_2$. Wirkt dieses auf Methylxanthophansäure ein, so entsteht eine *Verb.* von 57,23% C-, 5,16% H- und 8,8% CH_3-Gehalt; sie bildet gelbliche Nadeln, welche bei 162° unter Zers. schm.; ein daraus darstellbares *p-Bromphenylhydrazon* bildet fast farblose Nadeln, F. 224°, wl. in Eg. Die Verb. vom F. 162° hat also den Charakter eines Ketons. Wird sie mit starkem Kali gekocht, so wird sie weiter abgebaut; es wird eine flüchtige Substanz abgespalten, welche die Jodoformrk. gibt, und deren Natur noch zu erforschen ist, u. als Hauptprod. der Rk. erhält man eine *Verb.* von 56,18% C und 4,52% H und dem Mol.-Gew. 184; diese Verb. wird vom Vf. vorläufig als „Endsäure" bezeichnet. Aus Eg. kristallisiert sie in weifsen Nadeln, F. 255° (Zers.), ll. in A., schwerer in Aceton, etwas l. in sd. W., swl. in Bzl., Chlf., Ä. In Alkalien ist sie ll., ihre alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine braunrote Färbung. Sie bildet ein Bromphenylhydrazon. Wird die Endsäure im Sublimationstiegel erhitzt, so liefert sie unter teilweiser Verkohlung ein Destillat weifser Nadeln, welche als *Resacetophenon*, $(HO)_2^{2,4}C_6H_3(CO \cdot CH_3)^1$, identifiziert werden konnten.

Unterwirft man Äthylxanthophansäure der Einw. von Magnesiummethylat, so erhält man infolge Austausches von Äthyl gegen Methyl dieselbe Verb. vom F. 162° wie aus Methylxanthophansäure.

Ein solcher Austauch erfolgt auch bei der Rk. zwischen Äthylglaukophansäure und Magnesiummethylat. Man erhält daher auch aus Äthyl- u. Methylglaukophansäure identische Reaktionsprodd. Wird das Glaukophansäuremagnesiummethylatprod. mit Kalilauge zersetzt, so kann man ebenfalls Resacetophenon als Sublimationsprodukt isolieren. Damit sind Xanthophansäure und Glaukophansäure auf einen gemeinsamen Stamm zurückgeführt.

Läfst man auf Äthylxanthophansäure salzsaures Semicarbazid bei Ggw. von Na-Acetat einwirken, so erhält man eine *Verb.* $C_{19}H_{23}O_8N_3$ (farbl. Nadeln, F. 194°), welche aber nicht mehr als Derivat der Äthylxanthophansäure angesehen, sondern von einem Umwandlungsprod. abgeleitet werden mufs; es läfst sich nämlich daraus weder das Ausgangsprod. regenerieren, noch zeigt die Verb. mit konz. H_2SO_4 die für Xanthophansäure charakteristische Fluoreszenzrk. Diese Rk. der Xanthophansäure beim Erwärmen mit H_2SO_4 hat schon CLAISEN beobachtet. Das der Rk. zu Grunde liegende Umwandlungsprod. ist vom Vf. jetzt isoliert worden; es ist eine aus Eg. in musivgoldähnlichen Plättchen kristallisierende *Verb.* vom F. 185° und der mut-

mafslichen Formel $C_{14}H_{10}O_7$; sie enthält keine abspaltbaren Alkyle mehr; sie ist unl. in W., l. in k. verd. Alkali mit dunkelgelbroter Farbe ohne Fluoreszenz. Durch Bromierung in sd. Eg. läfst sie sich in ein *Bromderivat* von 39,65% C, 1,92% H, 37,1% Br (Kristalle, F. 270—275°) überführen.

Aus Äthyl- oder Methylglaukophansäure kann man mittels verd. HNO_3 ein charakteristisches Zersetzungsprod. erhalten. Es kristallisiert aus Chlf. in gelblichen Nadeln, die sich bei 170° bräunen und bei 194° schmelzen. Die *Verb.* ist N-frei, enthält ca. 62,2% C, 4,9% H; sie scheint der Glaukophansäure noch nahe zu stehen; denn sie löst sich in konz. H_2SO_4 noch wie diese mit tiefblauer Farbe und gibt beim Kochen mit Eg. + Na-Acetat eine blaue Lsg., welche der des glaukophansauren Na ähnlich ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2071—88. 16/6. [28/5.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Emil Fischer u. **Emil Abderhalden**, *Bildung von Dipeptiden bei der Hydrolyse der Proteïne.* Wie Vff. früher schon nachgewiesen haben, entsteht bei der partiellen Hydrolyse des Seidenfibroins mit k. Schwefel- oder Salzsäure in reichlicher Menge ein Dipeptid des Glykokolls und d-Alanins (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 752; C. **1906**. I. 1003). Der Nachweis erfolgte in Form des Anhydrids des genannten Peptids. In gleicher Weise konnte aus Seidenfibroin ein zweites Peptid, bestehend aus Glykokoll und Tyrosin, gewonnen werden. Dessen Anhydrid fand sich in der Mutterlauge der Glycylalaninanhydridabscheidung. Aus h. W. kristallisiert es meist in stern- oder kugelförmig vereinigten Nadeln. F. 278—283° (korr.) unter Zers. Das Prod. gab MILLONS Rk. und bei der Hydrolyse mit rauchender Salzsäure im eingeschlossenen Rohr Glykokoll u. Tyrosin. D^{20}. +123,3° in wss. Ammoniak. Eine Vergleichung mit einem aus Chloracetyl-l-tyrosinester dargestellten Glycyltyrosinanhydrid ergab eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Verbb. Das Gleiche war der Fall mit einem nach gleicher Methode aus Elastin gewonnenen Anhydrid, welches aus Glykokoll u. Leucin bestand. F. gegen 253°, D^{20}. +29,2°. Das gewonnene Glycyl-l-leucinanhydrid schied sich zunächst gallertig aus. Aus h. Aceton oder h. A. umkristallisiert, zeigte es u. Mk. an einzelnen Stellen äufserst feine, biegsame Nädelchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2315—20. 7/7. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

Georges Tanret, *Melezitose und Turanose.* (Vgl. ALEKHINE, Ann. Chim. Phys. [6] **18**. 532; C. **90**. I. 110.) Die Melezitose, $C_{18}H_{32}O_{16}$, zerfällt bei der Hydrolyse durch verd. Mineralsäuren in 2 Mol. Glucose und 1 Mol. Lävulose, bei der gemäfsigten Hydrolyse durch verd. Essigsäure in 1 Mol. Glucose u. 1 Mol. Turanose. Zur Darst. der Turanose erhitzt man Melezitose mit 20%ig. Essigsäure 2 Stunden auf dem Wasserbade, entfernt die S. durch Ausschütteln mit Ä., vergärt die gebildete Glucose durch Hefe, behandelt den resultierenden Sirup mit einem k. Gemisch von absol. A. und Ä. zur Entfernung des Glycerins und der gebildeten Fettsäuren und nimmt ihn dann in sd. absol. A. auf. Beim Erkalten der alkoh. Lsg. scheidet sich die Turanose in mkr., runden, durchscheinenden, stark hygroskopischen Körnern von der Zus. $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 0{,}5\,C_2H_5OH$ aus. Dieses Alkoholat schm. bei 60 bis 65° und bläht sich bei 100° unter Verlust des A. auf; $[\alpha]_D = +71°8'$ (in 5 bis 10%ig. wss. Lsg., ohne Multirotation, berechnet auf alkoholfreies Prod.), Reduktionsvermögen = 60 (Glucose = 100). Spaltet sich unter dem Einflufs von verd. Mineralsäuren in je 1 Mol. Glucose und Lävulose, wird von Emulsin, Diastase, Hefesaft, Aspergillusmaceration nicht, von Bierhefe nur äufserst langsam angegriffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1424—26. [18/6.*].) DÜSTERBEHN.

B. Tollens, *Über das Verhalten der Stärke bei der Hydrolyse mit ziemlich kon-*

zentrierter Schwefelsäure. Bei ihrer Unters. über die Kohlehydrate der Flechten haben ULANDER und TOLLENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 401; C. **1906**. I. 860) die Hydrolyse teils durch 5—6-stdg. Erhitzen mit 5—6%ig. H_2SO_4, teils durch 10—12-stdg. Erhitzen mit 6—7%ig. H_2SO_4 bewirkt; die schwerer aufschliefsbaren Materialien (Cladonia u. einige andere Flechten) hatten hierbei, neben weniger Glucose, viel *d*-Mannose u. *d*-Galaktose, die leicht aufschliefsbaren Arten, z. B. Cetraria, dagegen hauptsächlich *d*-Glucose ergeben. — Den längst bekannten Umwandlungen der Glykosen unter der Einw. von Alkalien haben sich nun neuerdings Beobachtungen angereiht, aus denen hervorgeht, dafs auch SS. in ähnlichem Sinne wirken können; so stellte OST (Z. f. angew. Ch. **18**. 1170; C. **1905**. II. 616) fest, dafs Glucose bei längerem Digerieren mit k. konz. H_2SO_4 erhebliche Mengen Fruktose liefert. — Es schien deshalb nicht ganz unmöglich, dafs die bei der energischeren Hydrolyse des Flechtenmaterials beobachteten Kohlehydrate aus primär entstandener Glucose hervorgegangen waren. — Diese Befürchtung erwies sich jedoch nicht als gerechtfertigt. Reine *Glucose* liefs sich durch SS. nicht in *Mannose* oder *Galaktose* überführen (die erhaltene Fl. gab aber die SELIWANOWsche Rk. sehr deutlich, enthielt also *Fruktose* und Zers.-Prodd. derselben, wie Oxymethylfurol); ebensowenig lieferte die *Kartoffelstärke*, aus welcher sich mit schwachen SS. ausschliefslich *Glucose* bildet, bei Anwendung ziemlich starker H_2SO_4 sicher nachweisbare Mengen der gesuchten Kohlehydrate. — Vf. schliefst hieraus, dafs die aus Cladonia und anderen Flechten gewonnenen erheblichen Mengen Mannose und Galaktose nicht aus Glucose, sondern durch Hydrolyse der Hemizellulosen *Mannan* und *Galaktan* entstanden sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2190—93. 7/7. [7/6.]; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906**. 664—69. Göttingen. Agrikulturchem. Lab. d. Univ.)
STELZNER.

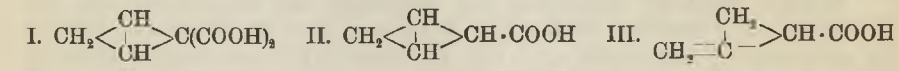
Armand Gautier, *Einwirkung von Kohlenoxyd auf Wasserdampf und von Wasserstoff auf Kohlensäure bei Rotglut. Anwendung dieser Reaktionen zum Studium der vulkanischen Erscheinungen* (vgl. S. 403). Läfst man CO u. Wasserdampf, letzteren im Überschufs, bei lebhafter Rotglut (1200—1250°) aufeinander einwirken, so wird der H des H_2O unter B. eines nahezu gleich grofsen Vol. CO_2 in Freiheit gesetzt. Die Rk.: $3CO + 2H_2O = 2CO_2 + 2H_2 + CO$ kommt zum Stillstand, sobald das Vol. des gebildeten H etwa das Doppelte des Vol. des vorhandenen CO erreicht hat. Das nach beendigter Rk. vorhandene W. enthält keinen Formaldehyd, aber Spuren von Ameisensäure. — Erreicht das Vol. des in der obigen Rk. gebildeten H das Doppelte des vorhandenen CO, so tritt die umgekehrte Rk.: $CO_2 + 3H_2 = CO + H_2O + 2H_2$ ein, die wiederum zum Stillstand kommt, sobald das Vol. des gebildeten CO die Hälfte des vorhandenen H erreicht hat. Der Gleichgewichtszustand dieser beiden Rkk. wird durch die beiden folgenden Gleichungen zum Ausdruck gebracht:

$$3CO + 3H_2O = CO + H_2O + 2H_2 + 2CO_2,$$
$$3CO_2 + 3H_2 = CO + H_2O + 2H_2 + 2CO_2.$$

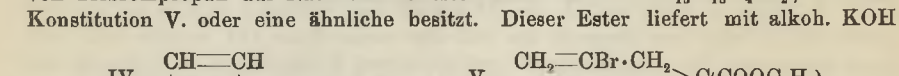
Die Rkk. erklären die Ggw. von Ameisensäure in den Eruptivgasen u. einigen Wässern gleichen Ursprungs und machen die Tatsache verständlich, dafs sich CO, CO_2, H u. H_2O stets zusammen in den vulkanischen Gasen vorfinden. Diese Rkk. komplizieren sich aber durch die Ggw. von Ferrosalzen in den Gesteinen, insofern als die Ferrosalze das W. unter B. von Peroxyden und H zers. Dort, wo der H im Überschufs ist, wird er die Peroxyde zu Protoxyd oder Metall reduzieren und aufserdem mit der CO_2 unter B. von W. und CO reagieren. Andererseits wird das W. dort, wo es im Überschufs vorhanden ist, bei Rotglut die Protoxyde in Peroxyde oder salzbildende Oxyde, die Ferrosilikate in Ferrisilikate u. das CO in CO_2 verwandeln. (C. r. d. l'Acad. der sciences **142**. 1382—87. [18/6.*].) DÜSTERBEHN.

J. A. Muller, *Über die Bildungswärme der Carbonylferrocyanwasserstoffsäure.* Die Bildungswärme der Carbonylferrocyanwasserstoffsäure kann nur aus ihrer Verbrennungswärme berechnet werden. 1 g $H_3FeCO(CN)_5 \cdot 5H_2O$ ergab in der kalorimetrischen Bombe im Mittel aus 7 Verss. die Verbrennungswärme 3449 kal.; die molekulare Verbrennungswärme beträgt dann bei konstantem Volumen 809800 kal. und bei konstantem Druck 808900 kal. Bezeichnet man die Hydratationswärme der wasserfreien S. mit x, so berechnet sich die Bildungswärme der reinen S. $H_3FeCO(CN)_5$ aus den Elementen zu —(48600 + x) kal.; diese ist also weniger endothermisch als die Ferrocyanwasserstoffsäure, deren Bildungswärme nach BERTHELOT —122000 kal. beträgt. Andererseits ist bekannt, dafs der saure Charakter der Ferrocyanwasserstoffsäure durch den Ersatz von HCN durch CO nicht verändert wird (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 962; C. **1900**. I. 174). (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1516—17. [25/6.*].) SACKUR.

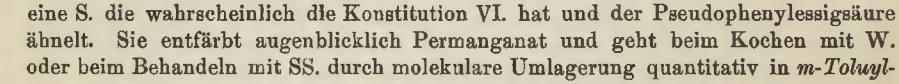
William Henry Perkin jun. und **John Lionel Simonsen**, *Die Einwirkung von Tribrompropan auf Natriummalonester.* Es ist früher gezeigt worden (Proceedings Chem. Soc. **21**. 256; C. **1906**. I. 229), dafs *Tribrompropan*, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, mit Natriummalonester unter B. eines *Esters* $C_{10}H_{15}O_2Br$ reagiert. Dieser Ester liefert mit alkoh. KOH eine *S.* $C_4H_4(COOH)_2$ die beim Erhitzen CO_2 abspaltet u. in die entsprechende *einbasische S.* $C_4H_5(COOH)$ übergeht. Da beide SS. Brom nicht entfärben und von Permanganat nur sehr langsam oxydiert werden, sind sie als *Dicyklobutan*derivate von den Formeln I. u. II. aufgefafst worden. Die nähere Unters. der Ester dieser SS. u. die Best. der magnetischen Drehung hat nun jedoch ergeben, dafs diese Formeln nicht richtig sein können, sondern die Verbb. sich von einer ungesättigten, geschlossenen Kette ableiten. Die Vff. halten für die einbasische S. eine der beiden Formeln III. u. IV. für richtig, doch liefs sich bisher noch kein



Bewels erbringen. Aufser dem schon erwähnten Bromester entsteht bei der Einw. von Tribrompropan auf Natriummalonester noch ein *Ester* $C_{13}H_{18}O_4Br_2$, der die Konstitution V. oder eine ähnliche besitzt. Dieser Ester liefert mit alkoh. KOH



eine S. die wahrscheinlich die Konstitution VI. hat und der Pseudophenylessigsäure ähnelt. Sie entfärbt augenblicklich Permanganat und geht beim Kochen mit W. oder beim Behandeln mit SS. durch molekulare Umlagerung quantitativ in *m-Toluyl-*



säure über. Sie wird deshalb als *Pseudo-m-toluylsäure* bezeichnet. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 133—34. 14/5. Ausführliches Ref. nach J. Chem. Soc. London später.) POSNER.

M. Stoecker u. **F. Krafft**, *Über Oxydation von Diphenyldiselenid.* Die *Selensäure*, H_2SeO_4, läfst sich im Vakuum des Kathodenlichts glatt rektifizieren: Kp_0. (Steighöhe der Dämpfe 85 mm) 172°; die in der Vorlage grofskristallinisch erstarrte M. schm. bei 61—62°. — Auch *Schwefelsäure* kann unter diesen Bedingungen leicht fast vollkommen (bis 99,88%) von W. befreit werden, doch mufs man, da diese S. (Kp_0. 145—146°) schon bei tiefen Temperaturen eine erhebliche Dampftension besitzt, für gute Kühlung der Vorlage und Schutz der Luftpumpe durch Zwischen-

schalten von Kalk sorgen. — Bei Verss., die Phenylselenosäure, $C_6H_5 \cdot SeO_2 \cdot OH$, aus Bzl. und H_2SeO_4 darzustellen, gelingt es nur schwer, ein einheitliches und beständiges Produkt zu erhalten; auch vom *Diphenylselenon*, $(C_6H_5)_2SeO_2$, führt kein einfacher Weg zu der gesuchten S. — Phosphorsäurechloride entziehen dem Selenon sehr leicht Sauerstoff; *Diphenylselenid*, $(C_6H_5)_2Se$, entsteht, wenn man die Dämpfe des PCl_3 nur langsam u. unter starker Kühlung reagieren läfst, *Dichlorphenylselenid*, $(C_6H_4Cl)_2Se$, bildet sich dagegen, wenn man PCl_5 anfangs unter Mäfsigung der Rk., schliefslich aber 2 Stdn. bei 140° einwirken läfst. Kristallinische M.; F. 95°; Kp_{13}. 212°.

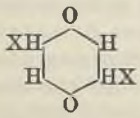
Wie bekannt, wird freies Selen von HNO_3 nur bis zur selenigen S., von Chlorwasser aber bis zu Selensäure oxydiert; ganz analog erhält man aus *Diphenyldiselenid* die Verbb. $C_6H_5 \cdot SeO \cdot OH$ u. $C_6H_5 \cdot SeO_2 \cdot OH$. Aus einer Lsg. des Diselenids in 40 Tln. HNO_3 der D. 1,4 scheiden sich unter NO-Entw. Nadeln des *Phenylselenoniumnitrats*, $C_6H_5 \cdot Se^{IV}(OH)_2 \cdot NO_3$, ab, die bei 112° schm. und bei stärkerem Erhitzen verpuffen. Nimmt man das Salz in wenig W. auf, neutralisiert mit NH_3 und gibt $AgNO_3$ hinzu, so fällt das Ag-Salz, $C_6H_5SeO \cdot OAg$, der *phenylselenigen Säure* als kristallinischer Nd. aus; beim Schütteln der wss. Suspension mit $BaCl_2$, Abfiltrieren und Einengen scheidet sich das Ba-Salz, $(C_6H_5 \cdot SeO_2)_2Ba$, in Blättchen ab. — Die freie S. läfst sich aus dem Ag-Salz durch 3-stdg. Schütteln mit der berechneten Menge $^1/_{10}$-n. HCl, nicht aber durch Zerlegen mit H_2S, darstellen, da in letzterem Fall Rückbildung von Diphenyldiselenid u. Schwefelabscheidung eintritt. — Aus der eingeengten wss. Lsg. kristallisiert die S. als *Hydrat*, $C_6H_5 \cdot SeO_2H + H_2O = C_6H_5 \cdot Se^{IV}(OH)_3$, aus, das nach vorangehendem Erweichen bei 122—124° schm. und bei 3-stdg. Erhitzen unter 15 mm Druck auf 100—130° die eigentliche phenylselenige S. liefert, die, rasch erhitzt, gegen 170° unter Zers. schm. — Bei Reduktion mit Zn + HCl entsteht das ölige *Phenylselenhydrat*, $C_6H_5 \cdot SeH$, vom Kp. 183°, das sich an der Luft zum Diselenid oxydiert. — Durch Einleiten von Chlor in eine 50° w. wss. Suspension des letzteren bis zur Lsg., Filtrieren, Absättigen der HCl mit Ag_2O und Einengen des Filtrats im Vakuum erhält man phenylselensaures Silber in Kristallen, die, unter 10 mm Druck bei 130° getrocknet, die Zus. $C_6H_5 \cdot SeO_3Ag$ haben und in wasserfreiem Zustande sehr leicht verpuffen. — Ba-Salz, $(C_6H_5 \cdot SeO_3)_2Ba$. Blättchen. — Da die *Phenylselenosäure* von H_2S nicht reduziert wird, kann man sie durch Zerlegen des Ag-Salzes mit diesem Agens gewinnen. Sie hinterbleibt beim Verdunsten der wss. Lsg. im Vakuum als sehr hygroskopische kristallin. M., die sich bei 105° trocknen läfst, bei 180—190° aber verpufft, wobei sich hauptsächlich Diphenyldiselenid und -selenid, sowie freies Se bilden; an feuchter Luft geht sie in das in glänzenden Prismen kristallisierende Hydrat über; mit starker HCl entwickelt sie Chlor; bei längerer Belichtung rötet sie sich unter Ausscheidung von Selen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2197—2201. 7/7. [8/6.] Heidelberg. Lab. d. Prof. KRAFFT.) STELZNER.

Giovanni Pellini, *Beitrag zum Studium des Isomorphismus zwischen Tellur und Selen.* Trotz der vielen Analogien des Tellurs mit Schwefel u. Selen ist bekanntlich doch die Stellung des Te im periodischen System in der sechsten Gruppe noch nicht sicher gestellt, besonders im Hinblick auf neuere Atomgewichtsbestst., die den Wert 127,6 ergeben hatten, wie auch in kristallographischer Hinsicht. Vf. hat daher an Hand der Phasenregel die Löslichkeit von Mischkristallen von *Diphenyldibromtellurid* u. *-dibromselenid*, zuerst von KRAFFT und LIONS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1768; C. **94**. II. 369) dargestellt, geprüft. Nach BILLOWS (Rivista di mineralogia e cristallografia ital. **28**. 33) ist $(C_6H_5)_2TeBr_2$ dimorph und kristallisiert aus CS_2 im dimetrischen, aus Bzl. im triklinen System; die aus CS_2 erhaltenen schwefelgelben Kristalle behalten ihren Glanz beim Liegen an der Luft, während

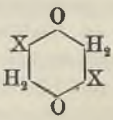
die aus Bzl. an der Luft opak werden. $(C_6H_5)_2SeBr_2$ bildet rote, luftbeständige, glänzende Kristalle, die sowohl aus CS_2, wie aus Bzl. trimetrisch kristallisieren. Man kann leicht Mischkristalle mit dazwischen liegender Färbung erhalten, die auch nach der Analyse beide Elemente enthielten. K. gesättigte Lsgg. der beiden Verbb. wurden miteinander in verschiedenen Verhältnissen vermischt und dann bei konstanter Temperatur (21°) in einem Thermostaten verdampfen gelassen. Nach häufigem Durchschütteln wurde dann nach mehreren Tagen das Verhältnis der Komponenten in einem Teil der Lsgg. bestimmt. Bei der Ermittlung des Se u. Te benutzte Vf. die früher (Gaz. chim. ital. **35**. I. 514; C. **1905**. II. 354) angegebenen Methoden. Die graphisch wiedergegebenen Zahlen lieferten eine Figur, völlig analog dem Typus IV von ROOZEBOOM (Z. f. physik. Ch. **8**. 525). Die Reihe der Mischkristalle zeigt eine Lücke zwischen 51,18 bis ±94,25. Die erste Art von Mischkristallen (0 bis 51,18% der Selenverb.) gehört dem triklinen System, dem Typus der Tellurverb., an, die zweite, beschränktere Reihe (94,25—100%) dem trimetrischen, dem Typus der Selenverb. Unter den vom Vf. gewählten Versuchsbedingungen ergab sich also ein ziemlich deutlicher Isomorphismus. Das Tellur ist danach in komplexen Verbb. isodimorph mit Selen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 629—37. 2/6. Padua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Hugo Kauffmann, *Konstitution und Körperfarbe von Nitrophenolen.* In einer gleichbetitelten Abhandlung hatte HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1084; C. **1906**. I. 1546) die Ansicht ausgesprochen, dafs die *Theorie der Farbe* organischer Verbb. auf Grund seiner Beobachtungen an Nitrokörpern u. aci-Nitrophenoläthern modifiziert werden müsse. Vf. verteidigt nun die ältere Auxochromtheorie gegenüber der HANTZSCHschen Chinontheorie. HANTZSCHs Ansicht, dafs alle konstitutiv unveränderlichen, echten, aromatischen Nitroderivate farblos sind, ist nach dem Vf. unzutreffend. Vf. hat den *Mononitrohydrochinondimethyläther* durch Nitrieren von Hydrochinondimethyläther gewonnen und an ihm eine unveränderliche intensiv gelbe Färbung konstatiert. Ferner sprechen gegen HANTZSCHs Anschauung die Dialphyl- u. Diarylnitraniline, welche gelb bis rot gefärbt sind; auch Nitroderivate von Chrysen, Pyren und Stilben sind gelb; ebenso die meisten Jodnitrobenzole.

Freies Hydroxyl wirkt etwas weniger auxochrom als Methoxyl. Hiernach müfste ein freies Phenol etwas weniger gefärbt sein als seine Äther; aber das Gegenteil ist der Fall. Zur Erklärung nimmt Vf. in Übereinstimmung mit HANTZSCH an, dafs in dem gefärbten Phenol eine feste Lsg. einer stärker gefärbten Modifikation in an sich wenig gefärbten Phenol vorliegt. Dafs die Nitrophenolsalze sich von der aci-Form ableiten, hält Vf. für möglich, macht aber darauf aufmerksam, dafs die Gleichheit von Farbe u. Farbintensität bei Stoffen, die keinen ausgesprochenen Absorptionsstreifen, sondern nur einseitige Absorption aufweisen, noch ein höchst unsicheres Kriterium der Konstitution bildet. Die Absorption zieht sich bei solchen Stoffen oft weit ins Ultraviolett, und erst, wenn auch in diesem Spektralbezirk keine wesentlichen Unterschiede auftreten, kann man auf die Identität der Konstitution schliefsen.

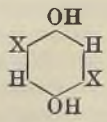


farbig, stabil



farbig, labil

Chinondihydro-p-dicarbonsäureester.



farblos, labil

Hydrochinon-p-dicarbonsäureester.

An die von HANTZSCH und HERRMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2810) ver-

tretene Auffassung über die Struktur gewisser Derivate des Succinylobernsteinsäureesters war von HANTZSCH als Beleg für die Chinontheorie erinnert worden. Vf. macht nun darauf aufmerksam, daſs von den HANTZSCH-HERRMANNschen Formeln überhaupt keine chinoid ist, obgleich die Autoren die beiden ersteren für Chinone ansprechen. Auch die von HANTZSCH und HERRMANN (l. c.) vorgeschlagene Ketoformel des Succinylobernsteinsäureesters ist nicht chinoid.

Vf. kommt zu dem Resultat, daſs die Chinontheorie in manchen Fällen zutreffend sein mag; in der Hauptsache bleibt die Auxochromtheorie bestehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1959—66. 16/6. [4/5.] Stuttgart. Lab. d. techn. Hochsch.) PRAGER.

H. Schäfer und **B. Tollens**, *Über die Bildung von Basen aus Acetophenon, Formaldehyd und Chlorammonium.* Die *Kondensation von Acetophenon mit Formaldehyd* gelingt weder bei Ggw. von Kalk oder Baryt, noch bei Zusatz von HCl; unter Anwendung von Salmiak erhält man dagegen, neben öligem Phenylvinylketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH_2$, kristallisierte Stoffe, die VAN MARLE u. TOLLENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1351; C. **1903**. I. 1299) für Methylolderivate des Acetophenons hielten, die aber in Wirklichkeit, wie Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1435; C. **1904**. I. 1343) schon kurz mitteilten, Phenacylomethylderivate des Salmiaks sind. Hauptprod. ist das nach der Gleichung:

$$3C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 + 3CH_2O + NH_4Cl = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3N \cdot HCl + 3H_2O$$

sich bildende *symm. Triphenacylomethylaminchlorhydrat*, das man am besten durch 1-stdg. Erwärmen von 25 g Acetophenon mit 7,5 g sublimiertem Salmiakpulver und 37,5 g 33%ig. Formaldehydlsg. im Wasserbade darstellt; das Rohprod. wird mit W. verrührt, mit Ä. durchgeschüttelt und mit k. Chlf. extrahiert. So gelingt die schwierige Entfernung kohlenstoffärmerer Beimengungen (vgl. weiter unten) relativ am besten. Man erhält das Chlorhydrat nach wiederholtem Umlösen aus A. schlieſslich als kristallinische M. (u. Mk. gut polarisierende Nadeln) vom F. 200 bis 201°; swl. in W., leichter in A. und Bzl.; sll. in Chlf. — Die *freie Base* $C_{27}H_{27}O_3N$ fällt aus A. in flachen, monoklinen Nadeln aus, die in W. kaum, in Chlf. und w. A. aber ll. sind; vom Ä. wird die noch ölige Base leicht, die kristallisierte jedoch schwer aufgenommen; die lufttrockene Verb. scheint $^1/_2$ Mol. W. zu enthalten. — Das Sulfat, $(C_{27}H_{27}O_3N)_2 \cdot H_2SO_4$, kristallisiert weniger deutlich als das Chlorhydrat und schm. bei 180—181°. — Nitrat, $C_{27}H_{27}O_3N \cdot HNO_3 + {}^1/_2 H_2O$. Mkr. Nadeln; F. 142—143°; wl. in W., Ä.; in A. leichter l. als das Chlorhydrat und Sulfat. — Pt-Salz, $(C_{27}H_{27}O_3N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Dunkelgelber, kristallinischer Nd.; F. 207°. — Hydroxylamin wirkt auf das Chlorhydrat unter Abspaltung von NH_3 und *Zimtaldehyd* (?) ein; auch eine bei 228° schm. Substanz entsteht hierbei, allerdings nur selten. — Mit Phenylhydrazin bildet sich bei 60—70° das *Phenylvinylketonphenylhydrazon*, $(C_6H_5)(CH_2 : CH)C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$; monokline Nadeln (u. Mk. dicke, gelbe Prismen) aus A.; F. 152—153°; zl. in A., Ä., Lg., leichter in Bzl.; sll. in Chlf.; die verd. Lsgg. in Ä., Lg., Bzl. fluoreszieren tief blau, während die alkoh. Lsg. grünblaue Fluoreszenz zeigt. — Das *Phenylvinylketon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH_2$, selbst entsteht beim Destillieren des Triphenacylomethylaminchlorhydrats oder auch des noch Diphenacylomethylamin (s. unten) enthaltenden Rohprod. als scharf riechendes Öl, welches sich am Licht rasch zu einer hornartigen M. polymerisiert; mit Brom liefert es rhombische Kristalle eines *Dibromids* und mit Phenylhydrazin das schon erwähnte Phenylhydrazon. — Verss., in das Keton gleichzeitig Brom und den Phenylhydrazinrest einzuführen; schlugen fehl; bei der Einw. von Brom auf das Phenylhydrazon entstanden Kristalle, deren Zus. der erwarteten Verb. $C_6H_5 \cdot C(: N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ nicht entsprach, und andererseits lieferte die Umsetzung des Dibromids mit Phenylhydrazin, neben bei 208—209° schm. Phenylhydrazinbrom-

hydrat, nur kleine Mengen von Kristallen (F. 43—44°), für welche aus der Analyse keine bestimmte Formel abgeleitet werden konnte. — Das schon erwähnte *symm. Diphenacylomethylamin*, $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NH$, ist eines der Zwischenprodd. bei der Umwandlung des Triphenacylomethylamins in das Phenylvinylketon und entsteht aus ersterem durch Abspaltung von nur 1 Mol. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH_2$; es findet sich — neben anderen Prodd. — im Rückstand von der Behandlung des Triketons mit Wasserdampf; sein Pt-Salz, $(C_{18}H_{19}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$, schm. bei ca. 155°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2181—89. 7/7. [7/6.] Göttingen. Agrikulturchem. Lab. der Univ.) STELZNER.

G. Sani, *Einwirkung von Benzylamin auf α-Äthylcrotonat.* Bei 2-tägigem Erhitzen von 2 Mol. Benzylamin mit 1 Mol. α-Äthylcrotonat und absol. A. in Einschmelzröhren auf 150° entsteht das *Benzylamid* der *Benzylaminobuttersäure*, $CH_3CH(NHC_7H_7)CH_2CONHC_7H_7$. Aus A. und Ä. glänzende, trimetrische (ARTINI) Kristalle, F. 115—116°. $a : b : c = 1{,}1113 : 1 : 0{,}4774$. Beobachtete Formen: {100}, {001}, {110}, {101}. Durch Verseifung mit Barytwasser läfst sich der selbst in Amidform enthaltene Benzylaminrest nicht abspalten. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 645—46. 2/6. Perugia. Agrikulturchem. Lab. des k. höheren Inst.) ROTH-Cöthen.

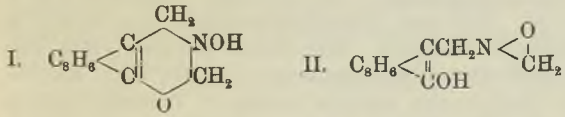
Frederick Peacock Leach, *Einige neue Derivate des Pinens.* Behandelt man *Pinennitrosochlorid* mit alkoh. KCN-Lsg., so entsteht eine *Verb.* $C_{12}H_{17}O_3N_3$, die von h., konz. HNO_3 ohne Veränderung gelöst wird. Bei der Reduktion mit Zink und Eg. wird CO_2 und NH_3 abgespalten, und es entsteht eine *Verb.* $C_{11}H_{18}ON_2$. Nach ihrem Verhalten gegen salpetrige S. ist diese Verb. höchstwahrscheinlich ein ψ-Carbamid, denn sie liefert ein wohl kristallisiertes *Nitrosoderivat*, aus dem durch Reduktion das entsprechende *ψ-Semicarbazid* entsteht. Das aus diesem entstehende *Benzal-ψ-semicarbazon* hat die Zus. $C_{18}H_{23}ON_3$. Erhitzt man die Verb. $C_{12}H_{17}O_3N_3$ mit konz. H_2SO_4, so spaltet sie CO_2 und NH_3 ab und liefert eine *Base* $C_{10}H_{18}ON_2$. Diese Verb. ist amphoter u. scheint ein Aminoxim zu sein. Sie entsteht auch aus Pinennitrosochlorid durch Einw. von NH_3. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 137. 14/5. Ausführliches Ref. nach J. Chem. Soc. London später.) POSNER.

Martin Freund, *Ein neues Verfahren zur Herstellung von Tetraphenylmethan.* Im Anschlufs an seine Verss. über die Rk. zwischen Methylviolett und Benzylmagnesiumchlorid hat Vf. auch das *Verhalten des Triphenylmethylbromids gegen Alkylmagnesiumsalze* studiert; hierbei bilden sich neben *Triphenylmethylperoxyd*, $(C_2H_5)_3C \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$, kleine Mengen *Tetraphenylmethan*, $C(C_6H_5)_4$. Dieses Resultat hat Vf. bereits am 30. Mai 1905 der Chemischen Gesellschaft zu Frankfurt a/M., mitgeteilt; das Ref. über diese Verss. (Chem.-Ztg. **1905**. 760) haben GOMBERG u. CONE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1461; C. **1906**. I. 1742) jedoch anscheinend übersehen, da sie die Beobachtungen des Vfs. nicht erwähnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2237—38. 7/7. [14/6.] Frankfurt a/M. Chem. Lab. des Physikal. Vereins u. d. Akad.) STELZNER.

Tiffeneau, *Über die Wanderungen der Phenylgruppen bei den Halohydrinen und den α-Glykolen.* Im Anschlufs an seine Arbeiten über die Wanderung der Phenylgruppe bei der Umwandlung der Halohydrine in Aldehyde oder Ketone hat Vf. nunmehr auch die Umwandlung der korrespondierenden Glykole studiert. Während sich asymm. Diphenylglykoljodhydrin, $(C_6H_5)_2COH \cdot CH_2J$, in Desoxybenzoin umlagert (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1506; C. **1902**. II. 361), verwandelt sich das *asymm. Diphenylglykol*, $(C_6H_5)_2COH \cdot CH_2OH$, F. 120—121°, erhalten aus C_6H_5MgBr und Glykolsäureäthylester, beim Erhitzen mit 20%ig. H_2SO_4 fast voll-

ständig in *Diphenylacetaldehyd*, dessen Semicarbazon bei 161° schm. — *Phenylglykol* und dessen *Jodhydrin*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2J$, verwandeln sich beide in *Phenylacetaldehyd*, jedoch ist nur im letzteren Falle diese Umwandlung von einer Wanderung der Phenylgruppe begleitet. — Das *Jodhydrin des symm. Methylphenylglykols* verwandelt sich unter Wanderung der Phenylgruppe in *Hydratropaaldehyd*, während das *symm. Methylphenylglykol*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_3$ (ZINCKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 710) beim Erhitzen mit 20%ig. H_2SO_4 quantitativ in *Phenylaceton*, F. des Semicarbazons 197°, übergeht, ohne dafs eine Wanderung der Phenylgruppe erfolgt. — Die Umwandlung der α-Glykole unterscheidet sich von derjenigen der korrespondierenden Jodhydrine dadurch, dafs der Austritt des H_2O bei den ersteren neben der C_6H_5-Gruppe erfolgt, während bei den Jodhydrinen die der C_6H_5-Gruppe benachbarte OH-Gruppe unversehrt bleibt. Dementsprechend erfolgt die Umwandlung des *Hydrobenzoins* unter Wanderung der Phenylgruppe, wie bei den Jodhydrinen, weil eine der beiden OH-Gruppen stets neben einer C_6H_5-Gruppe erhalten bleibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1537—39. [25/6.*].) DÜSTERBEHN.

Mario Betti, *Über die Reaktion zwischen β-Naphtol, Formaldehyd und Hydroxylamin.* I. Teil. Während β-Naphtol, Formaldehyd und NH_3 tertiäres *Trinaphtomethylenamin*, $[C_{10}H_6(OH)CH_2]_3N$, liefern (vgl. Vf., Gaz. chim. ital. **34**. I. 212; C. **1904**. I. 1522), entsteht bei Ersatz des NH_3 durch NH_2OH, wie in früheren Rkk. (vgl. Vf., Gaz. chim. ital. **30**. II. 310; **31**. II. 173; **33**. I. 17; C. **1900**. II. 1178; **1901**. II. 347. 1010; **1903**. I. 925), eine *Verb.* $C_{12}H_{11}O_2N$, der bei ihrer geringen Beständigkeit von den zwei möglichen Formeln I. u. II. die letztere zukommt.



Experimenteller Teil. Zu einer Lsg. von 14,4 g β-Naphtol in 130 ccm A. fügt man 18 g einer wss. 40%ig. Formaldehydlsg. und darauf 10,45 g Hydroxylaminchlorhydrat in 150 ccm n. NaOH. Aus A., Bzl. oder Chlf. Nadeln, F. 149° unter Zers., zwl. in Lg., l. in verd. NaOH. Die k., alkoh. Lsg. gibt mit wss. $FeCl_3$-Lsg. eine intensive rotbraune Färbung. In neutraler oder auch alkal. Lsg. entstehen aufserdem gröfsere Mengen von *Methylendinaphtol*, $(C_{10}H_6OH)_2CH_2$, F. 205°, neben Spuren einer gelben *Verb.*, F. gegen 225°, fast unl. in allen Solvenzien. In alkoh. Lsg. geht das Kondensationsprod., F. 149°, bei mehrwöchentlichem Stehen im Dunkeln oder schneller beim Kochen in das *Dinaphtomethylenhydroxylamin*, $[C_{10}H_6(OH)CH_2]_2NOH$, über, gelbe, glänzende Nädelchen, F. 227° unter Zers., swl. in den üblichen, organischen Solvenzien, etwas l. in Eg. u. Amylalkohol, zll. in NaOH, daraus durch CO_2 oder HCl ausfällbar. Beim Kochen mit 20%ig. HCl (u. ebenso mit Eg.), liefert die Verb., F. 149°, das *Chlorhydrat des Dinaphtomethylenhydroxylamins*, $[C_{10}H_6(OH)CH_2]_2NOH \cdot HCl$, Kristallpulver, F. über 200°, während bei mehrtägigem Stehen in NaOH-Lsg. sich beim Sättigen mit CO_2 *Methylendinaphtol* sowie *Dinaphtomethylenhydroxylamin* nachweisen liefsen. — *Acetylprod.*, $C_{10}H_6(OCOCH_3) \cdot C_2H_4ON$. B. bei ganz kurzem Kochen der Verb., F. 149°, in wenig Acetanhydrid. Aus sd. A. farblose, dicke Prismen, F. 130°. Mol.-Gew., gef. kryoskopisch in Eg. 245, ber. für $C_{14}H_{13}O_3N$ 243. Liefs sich in alkoh. Lsg. durch NaOH in die Verb., F. 149°, zurückführen. Bei Einw. von C_6H_5COCl auf die fast farblose Lsg. der Verb., F. 149°, in 20%ig. NaOH entsteht das *Dibenzoylnaphtomethylenhydroxylamin*, $C_{10}H_6(OCOC_6H_5)CH_2N(OH)(COC_6H_5)$, aus A. + Bzl. völlig farblose, grofse rhomboedrische Kristalle, die am Sonnenlicht sich sehr schnell gelb färben, F. 177°.

Teil II. Reduktion des Hydroxylaminderivats. Naphtomethylen-

amin und die entsprechenden sekundären und tertiären Basen. *Naphtomethylenamin*, $C_{10}H_6(OH)CH_2NH_2$. B. Zu einer Lsg. von 4 g des rohen Rk.-Prod. von β-Naphtol, Formaldehyd und Hydroxylamin in 100 ccm A. fügt man 4 ccm konz. HCl u. dann etwa 20 ccm W. u. Zinkpulver im Überschufs (Ausbeute etwa 80% der theoretischen Menge). Die über das Chlorhydrat, $C_{10}H_6(OH)CH_2NH_2HCl$, weifse Nädelchen, F. 226—227° unter Zers., gereinigte Base, aus Lg. farblose Blättchen, F. 115—116°, färbt sich an der Luft, besonders in alkal. Lsg., leicht rot. — *Dinaphtomethylenamin*, $[C_{10}H_6(OH)CH_2]NH$. B. aus 7 g des roten Kondensationsprod. in etwa 80 ccm A., überschüssigem Zinkpulver u. 10 ccm konz. HCl in Form des Chlorhydrats, $C_{22}H_{20}O_2NCl$, aus sd. A. farblose, rhomboedrische Kristalle, F. 220° unter Zers. Die freie Base $C_{22}H_{19}O_2N$ bildet weifse, lange, prismatische Nadeln, F. 163°. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 388—401. 14/6. 1906. [Sept. 1905.] Florenz. Inst. für höhere Studien.) ROTH-Cöthen.

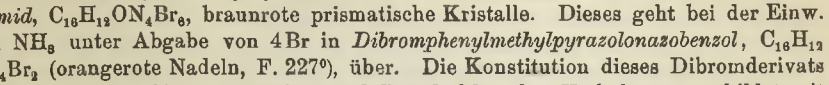
Paul Engels und **William Henry Perkin jun.**, *Brasilin und Hämatoxylin. VII. Teil. Einige Derivate des Brasileïns. Brasileïn*, $C_{16}H_{12}O_5$, ist der Farbstoff, der entsteht, wenn Brasilin, $C_{16}H_{14}O_5$, in alkal. Lsg. durch die Luft oxydiert wird. Wird Brasileïn mit einem grofsen Überschufs Methylsulfat und KOH behandelt, so liefert es *Trimethylbrasileïn*, $C_{16}H_9(OCH_3)_3O_5$. Diese Verb. verbindet sich mit Ameisensäure zu *Trimethylbrasileïnameisensäure*, die sich beim Behandeln mit A. wieder in die Komponenten zers. Löst man Trimethylbrasileïn in konz. H_2SO_4, so entsteht anscheinend *Trimethylisobrasileïnsulfat*. Beim Stehen mit einer alkoh. Lsg. von Hydroxylamin liefert es *Trimethylbrasileïnhydroxylamin*, $C_{16}H_9(OCH_3)_3O_5$, NH_2OH, das beim Stehen mit verd. in Alkali in eine neutrale Substanz u. Trimethylbrasileïn zerfällt. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 132—33. 14/5. Ausführliches Ref. nach J. Chem. Soc. London später.) POSNER.

C. Loring Jackson und **Latham Clarke**, *Über die Formel des Curcumins.* Als weitere Stützen der von ihnen vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2712; C. **1905**. II. 1096) verteidigten Formel $C_{14}H_{14}O_4$ für das *Curcumin* führen Vff. folgende Tatsachen an: Läfst man bei der Verseifung der Verb. mit HJ die Temperatur nicht über 120° steigen, so spaltet sich reines Methyljodid, und zwar in der für 1 Mol. berechneten Menge ab; geht man dagegen bis auf 200°, so entspricht das erhaltene AgJ dem Vorhandensein von 2 Methoxylgruppen. — Das nach voraufgehendem Entfernen der Methoxyle bei 120° bei der höheren Temperatur überdestillierende Alkyljodid zeigt einen starken, durchdringenden Geruch u. zers. sich rasch; wahrscheinlich hat es die Formel C_3H_5J. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2269 bis 2270. 7/7. [15/5.] Cambridge [Mass.]. Harvard-Univ.) STELZNER.

James Mc Connell Sanders, *„Pipitzahoinsäure“*. Die für diese Säure vorgeschlagenen Formeln von WELD ($C_{30}H_{20}O_6$) und MYLIUS ($C_{15}H_{20}O_3$) werden vom Vf. durch die Formel $C_{10}H_{16}O_2$ ersetzt. Die S. ist also isomer mit Kampferchinon u. ähnelt dem als $\Delta^{1,4}(8)$-Terpadiënol angesehenen Isokampferchinon. Die S. spaltet beim Erhitzen über den F. CO u. CO_2 ab und liefert ein farbloses Sublimat einer *Verb.* $C_{11}H_{14}O_2$. Dieselbe ist optisch aktiv, reagiert nicht mit Hydroxylamin oder Anilin, liefert aber mit Essigsäureanhydrid eine *Verb.* $C_{41}H_{50}O_{10}$. Die *Pipitzahoinsäure* enthält keine Methoxylgruppen und verbindet sich nicht mit Natriumbisulfit. Beim Schmelzen mit KOH liefert sie *Methylhexylenketon* und Buttersäure. Sie liefert ein *Oxim*, eine *Anilinverb.* und ein unbeständiges *Dibromid.* Sie wird von SO_2 nicht verändert, mit Zinkstaub und Eg. aber leicht reduziert. Bei der Zinkstaubdestillation liefert sie eine leicht oxydierbare *Verb.* $C_{17}H_{20}O$. Pipitzahoinsäure reagiert wie ein Hydroxyketon, bildet eine harzige *Acetylverb.* u. ein grünlichbraunes

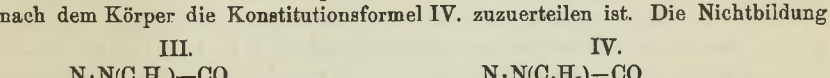
Cu-Salz, $(C_{10}H_{13}O_2)_3Cu$, u. färbt Seide auf Kupferacetatbeize olivgrün. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 134—35. 14/5. Ausführliches Ref. nach J. Chem. Soc. London später.) POSNER.

A. Eibner u. **O. Laue**, *Über gemischte Azoverbindungen. II.* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2687; C. **1903**. II. 1009). Das in der ersten Abhandlung besprochene *1-Phenyl-3-methylpyrazolonazobenzol* (I.) liefert mit Br in Chlf. das *Perbromid*, $C_{16}H_{12}ON_4Br_6$, braunrote prismatische Kristalle. Dieses geht bei der Einw. von NH_3 unter Abgabe von 4 Br in *Dibromphenylmethylpyrazolonazobenzol*, $C_{16}H_{12}ON_4Br_2$ (orangerote Nadeln, F. 227°), über. Die Konstitution dieses Dibromderivats ist durch Formel II. auszudrücken auf Grund folgenden Verhaltens: es bildet mit

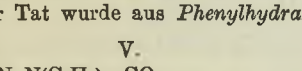


Natronlauge, besser mit Alkoholat eine durch W. zerlegbare Na-Verbindung, $C_{16}H_{11}ON_4Br_2 \cdot Na$; bei der Spaltung des Dibromderivats durch Sn + HCl entsteht p-Bromanilin u. *Dibromrubazonsäure*, $C_{20}H_{15}O_2N_5Br_4$, rote Nadeln aus Eg., F. oberhalb 300°. — Mononitro-, Monoamino- und Monobrommethylphenylpyrazolon lassen sich nicht mit Diazobenzol zu den entsprechenden Azokörpern kuppeln; ersteres reagiert gar nicht mit Diazobenzol, aus dem Aminomethylphenylpyrazolon entsteht teilweise Rubazonsäure, und Brommethylphenylpyrazolon geht unter Entbromung in den Azokörper über.

Um die Azostruktur für die Farbstoffe der Tartrazingruppe zu erweisen, untersuchten die Vff. zunächst die aus dioxyweinsaurem Natrium und Phenylhydrazinsalz entstehende *Phenylhydrazinketophenylpyrazoloncarbonsäure* (III.) auf ihre Fähigkeit zur Perbromidbildung. Die in Chlf.-Lsg. entstehende *Verb.* (gelbe Nadeln, F. 258°) hat indes die Zus. $C_{16}H_{11}O_3N_4Br$ u. ist kein Perbromid. Bei der Spaltung durch Reduktion wurde daraus p-Bromanilin und Rubazoncarbonsäure erhalten, wonach dem Körper die Konstitutionsformel IV. zuzuerteilen ist. Die Nichtbildung



eines Perbromids aus III. konnte durch die Carboxylgruppe verursacht sein. In der Tat wurde aus *Phenylhydrazinketophenylpyrazolon* (V.) in Chlf.-Lsg. ein in rotbraunen Prismen kristallisierendes Perbromid erhalten, welches nach Entfernung des dreiwertigen Broms ein bei 224° schm. *Bromderivat*, $C_{15}H_{11}ON_4Br$, lieferte. Sowohl das Phenylhydrazinketophenylpyrazolon, als auch sein Monobromderivat sind in Alkali l.



Die oben erwähnte Carbonsäure (III) liefert mit NaOH, besser mit Alkoholat ein goldgelbes, kristallinisches Salz $C_{16}H_{10}O_3N_4Na_2$; wird dieses mit W. befeuchtet, so wird es sofort orangerot; ein Atom Na wird dabei abgegeben und man kann aus der konz. wss. Lsg. durch CO_2 das in orangeroten Prismen kristallisierende Salz $C_{16}H_{11}O_3N_4Na$ abscheiden. Dieses orangerote Salz enthält das Na-Atom am Carboxyl gebunden; durch HCl kann daraus die freie S. vom F. 232° erhalten werden. Die Carbonsäure (III.) ist also gleichzeitig S. und Pseudosäure und kann daher nur als Azoverb. aufgefaßt werden.

Aus *Cyklopentadiën* und *Diazoniumchlorid* bei Ggw. von Na-Acetat erhielt Vf. *Cyklopentadiënazobenzol*, $C_{11}H_{10}N_2$, braune Blättchen, F. 130°; auch diese Verb. liefert mit Brom ein Perbromid. Wie es scheint, ist auch beim Cyklopentadiënazobenzol das zweite Methylenwasserstoffatom nicht substituierbar.

Chinophtalon reagiert nicht mit Diazobenzol. Die Vff. erblicken hierin ein indirektes Argument dafür, dafs die B. von Hydrazonen bei der Einw. von Diazobenzol auf in ringförmigen Verbb. befindliche Methylengruppen unwahrscheinlich ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2022—27. 16/6. [25/5.] München. Org. Lab. der techn. Hochschule.) PRAGER.

Ch. Moureu und **I. Lazennec**, *Untersuchungen über die Pyrazolone. Neue Methoden zur Synthese der Pyrazolone.* Nach ROTHENBURG sind die durch Einw. von Hydrazin oder Phenylhydrazin auf Phenylpropiolsäureäthylester entstehenden Pyrazolone identisch mit denjenigen, welche man aus Benzoylessigsäureäthylester erhält. Ebenso liefern, wie Vff. gefunden haben, Amylpropiolsäureäthylester, $C_5H_{11}\cdot C\vdots C\cdot COOC_2H_5$, und Caproylessigsäureäthylester, $C_5H_{11}\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, das gleiche Amylphenylpyrazolon vom F. 96°, Hexylpropiolsäureäthylester, $C_6H_{13}\cdot C\vdots C\cdot COOC_2H_5$, und Heptylylessigsäuremethylester, $C_6H_{13}\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOCH_3$, das gleiche Hexylphenylpyrazolon vom F. 84—85°. Ferner entstehen bei der Einw. von Hydrazinen auf die Acetylenamide unter Austritt von NH_3 die gleichen Pyrazolone, wie sie aus den Acetylenestern und β-Ketonsäureestern erhalten werden.

Eine dritte Pyrazolonsynthese besteht in der Einw. der Hydrazine auf die β-Oxalkylakrylsäureester. Hydrazinhydrat und Phenyläthoxyakrylsäureester, $C_6H_5\cdot C(OC_2H_5):CH\cdot COOC_2H_5$, liefern unter Austritt von 2 Mol. A. ein *Phenylpyrazolon* vom F. 237°, welches mit demjenigen aus dem Acetylenester, β-Ketonester und Acetylenamid gewonnenen identisch ist. Dagegen entsteht bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Phenyläthoxyakrylsäureester ein *Diphenylpyrazolon* vom F. 256°, während das Diphenylpyrazolon aus Phenylpropiolsäureester und Benzoylessigester bei 136° schm. Ebenso ist das *Amylphenylpyrazolon* aus Amyläthoxyakrylsäureäthylester (F. 280°) und das *Hexylphenylpyrazolon* aus Hexyläthoxyakrylsäureäthylester (F. 270°) verschieden von den oben genannten Amyl- u. Hexylphenylpyrazolonen vom F. 96°, bezw. 84°.

Da das Diphenylpyrazolon vom F. 237° mit demjenigen identisch ist, welches KNORR durch Erhitzen des Zimtsäurephenylhydrazids, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$, erhalten hat, so mufs sich die B. der Pyrazolone aus den β-Oxalkylakrylsäureestern in 2 Phasen vollziehen:

$$C_6H_5\cdot C(OC_2H_5):CH\cdot COOC_2H_5 + C_6H_5\cdot NH\cdot NH_2 = C_6H_5\cdot C(OC_2H_5):CH\cdot CONH\cdot NH\cdot C_6H_5 + C_2H_5OH,$$

$$C_6H_5\cdot C(OC_2H_5):CH\cdot CONH\cdot NH\cdot C_6H_5 = C_2H_5OH + C_6H_5\cdot \overline{C:CH\cdot CO\cdot NH\cdot N}\cdot C_6H_5.$$

Demnach geht die Einw. der Hydrazine auf die Acetylenester in folgender Weise vor sich:

$$C_6H_5\cdot C\vdots C\cdot COOC_2H_5 \longrightarrow C_6H_5\cdot C(NH\cdot NH\cdot C_6H_5):CH\cdot COOC_2H_5 \longrightarrow C_6H_5\cdot \overline{C:CH\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot NH}.$$

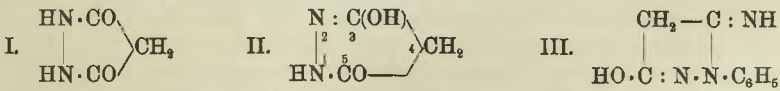
(C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1534—37. [25/6.*].) DÜSTERBEHN.

M. Conrad und **A. Zart**, *Über 1-Phenyl-3-oxy-5-pyrazolonverbindungen.* Die B. von Pyrazolidon- und Pyrazolonderivaten, welche aus α,β-ungesättigten Säureestern und β-Ketonsäureester mit Hydrazin und Phenylhydrin, leicht erfolgt, geht bei der Malonsäure (vgl. E. FISCHER, PASSMORE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2734; FREUND, GOLDSMITH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1240; MICHAELIS, BURMEISTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1504; ASHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1024; C. **97**. I. 1159) nur unter besonderen Bedingungen vor sich. Nach v. ROTHENBURG (J. f. pr. Chem. [2] **51**. 78; C. **1905**. I. 684; vergl. MICHAELIS, BURMEISTER, l. c., und

Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3003; C. **99**. I. 197) ist es für die B. von Pyrazololidonen (I., bezw. II.) erforderlich, dafs die beiden Carbonylgruppen der Malonsäure durch ungleichartige Substitution verschieden intensive Reaktionsfähigkeit gegen Hydrazin besitzen, da sonst symm. Disubstitutionsprodd. entstehen. Den Vff. ist es jetzt gelungen, direkt Malonsäure- u. Dialkylmalonsäureester mit Phenylhydrazin in Ggw. von Na-Alkoholat, Natriumamid oder metallischem Na in einer Operation zu Pyrazolonderivaten zu kondensieren.

Das *1-Phenyl-3-oxy-5-pyrazolon* (*1-Phenyl-3,5-pyrazololidon*, MICHAELIS, l. c.), $C_6H_5 \cdot C_3H_3O_2N_2$, wird durch Zugabe von 20 g Malonsäurediäthylester und 13,5 g Phenylhydrazin zu einer Lsg. von 5,8 g Na in 100 ccm A., Abdestillieren des A. u. 12-stdg. Erhitzen des Rückstandes auf 110—120° erhalten. — Bei der Reduktion des Nitrosoderivats des Oxypyrazolons (MICHAELIS, l. c.) mittels 10%ig. Ammoniumsulfidlsg. bei 30—40° entsteht das *1-Phenyl-3-oxy-4-amino-5-pyrazolon*, $C_6H_5 \cdot C_3H_2O_2N_2 \cdot NH_2$. Hellgelber Nd. aus verd. NH_3 durch Essigsäure, zers. sich bei 320°; ll. in Pyridin, unl. in SS., frisch gefällt ll. in A., nach längerem Stehen wl. — Na-Salz. In W. wl. — K-Salz. In W. wl. — Beim Kochen der Nitrosoverb. mit Schwefelammoniumlsg. entstehen Hydroxylamin und Phenyloxypyrazolon. — Aus Diäthylmalonester, Phenylhydrazin und Na-Alkoholat bei 120—130° wurde das *1-Phenyl-3-oxy-4,4-diäthyl-5-pyrazolon*, $C_6H_5 \cdot C_3HO_2N_2(C_2H_5)_2$, dargestellt. Prismatische Nadeln aus h., wss. A. F. 114—115°, ll. in sd. A., PAe., Bzl., Essigester, A. und Methylalkohol; l. in Alkalien und Na_2CO_3. 100 Tle. W. lösen bei 20° ca. 0,15 g. Die verd., alkal. Lsg. kann längere Zeit ohne Zers. gekocht werden. — Zur Darst. des Diäthylpyrazolons kann Na oder Natriumamid statt Na-Alkoholat, Diäthylmalonaminsäureester statt Diäthylmalonsäureester gebraucht werden. — Das *1-Phenyl-3-methoxy-4,4-diäthyl-5-pyrazolon*, $C_{18}H_{15}ON_2 \cdot OCH_3$, wird aus der Oxyverb. in alkal., wss. Lsg. durch Dimethylsulfat erhalten. Perlmutterglänzende Blättchen, F. 94—95°, ll. in A., Ä., Essigester und PAe.; wl. in W. — Beim Kochen mit Alkalien gibt die Methoxyverb. die *Verb.* $C_{14}H_{18}O_2N_2 + 2H_2O$; Prismen mit abgeschrägten Endflächen aus wss. A.; Blättchen aus W.; erweicht lufttrocken bei 100°, gibt W. ab und schm. schliefslich bei 166°. Die erstarrte Schmelze zeigt den F. der Methoxyverb. (74—75°). Die Verb. verliert bei 80° 1 Mol. Kristallwasser. Das zweite Mol. W. ist als Konstitutionswasser anzusehen. — Das *1-Phenyl-3-acetoxy-4,4-diäthyl-5-pyrazolon*, $C_{15}H_{18}O_3N_2$, aus dem Diäthylpyrazolon, Acetanhydrid und Na-Acetat bei 130—135° dargestellt, kristallisiert aus verd. A. in Blättchen, F. 97°; ll. in Bzl. u. Essigester; 100 ccm W. lösen bei 20° 0,0083 g. — *1-Phenyl-3-benzoyloxy-4,4-diäthyl-5-pyrazolon*, $C_{20}H_{20}O_3N_2$, aus der Diäthylverb. u. Benzoylchlorid bei 150°. Flache Prismen, F. 110°; unl. in W., NaOH und SS.; ll. in A., Ä., PAe. und Bzl.

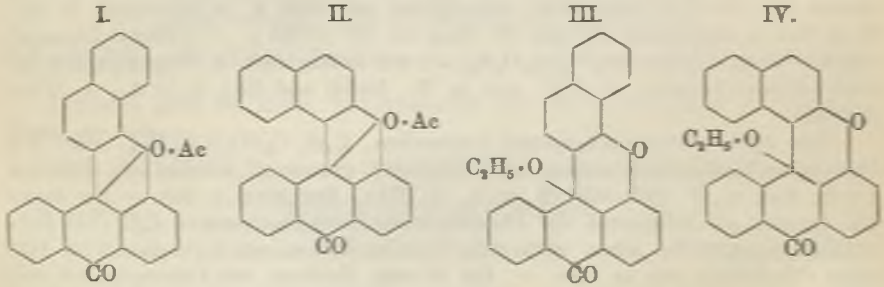
Das *1-Phenyl-3-oxy-4,4-dipropyl-5-pyrazolon*, $C_6H_5 \cdot C_3HO_2N_2(C_3H_7)_2$, wird aus Dipropylmalonsäureester analog der Diäthylverb. gewonnen; prismatische Stäbchen aus h., wss. A., F. 103—105°; ll. in A., Ä., PAe., Essigäther u. Bzl. — Bei dieser Rk. entsteht als Nebenprod. die *Phenylhydraziddipropylmalonsäure*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_3H_7)_2 \cdot COOH$; schm. nach dem Umkristallisieren aus h., wss. A. bei 148° unter CO_2-Entw.; unl. in PAe. — Bei 20-stdg. Erhitzen von Cyanessigester und Phenylhydrazin mit einer Lsg. von Na-Alkoholat auf 120—130° wird das *1-Phenyl-3-oxy-5-pyrazolonimid* (III.) erhalten. Prismen, F. 219°; l. in Mineralsäuren, Alkalien



und Na_2CO_3; unl. in PAe., wl. in Ä., ll. in sd. Essigester, Bzl. und A. — *Nitrosoverb.* $C_9H_7ON_3$: NOH. Rotviolette Kristalle; schm. bei 223° unter Zers.; unl. in Ä.,

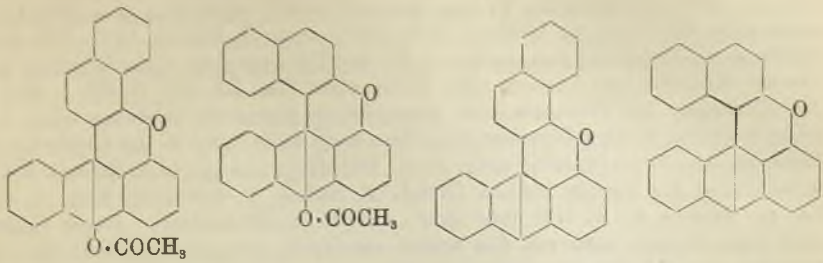
PAe. und BzL, wl. in W., ll. in sd. A.; wird aus den Lsgg. in Alkalien und NH_3 durch SS. gefällt. — Aus Cyandiäthylessigester entsteht das *1-Phenyl-3-oxy-4,4-diäthyl-5-pyrazolonimid*, $C_9H_7ON_3(C_2H_5)_2 + 2H_2O$; Kristalle aus h. W., F. 211—213°, l. in SS. und Alkalien, unl., bezw. wl. in Ä., Essigester und PAe., ll. in k. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2282—88. 7/7. [21/6.] Aschaffenburg. Chem. Lab. d. forstlichen Hochschule.) SCHMIDT.

Ed. Laube, *Benzocoeroxoniumverbindungen.* Im Anschluſs an die von DECKER und LAUBE ausgeführte Synthese der Coeroxoniumsalze, über welche demnächst berichtet werden soll, hat der Vf. die Benzocoeroxoniumverbb. (I. und II.) dargestellt. — Werden 50 g KOH und 180 g α-Naphtol, die durch 1-stünd. Erhitzen auf 150° entwässert sind, mit 20 g α-anthrachinonsulfosaurem K ca. 8 Stdn. auf 150—160° und dann eine Stunde auf 180° erhitzt, so entsteht der *α-Naphtoläther des Erythrooxyanthrachinons*, $C_{24}H_{14}O_3$; gelbe Kristallaggregate aus Lg., F. 275 bis 276°; ll. in Bzl., Pyridin, Eg., schwerer in Ä. und Lg. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist nach dem Erwärmen purpurrot, die in rauchender H_2SO_4 braunrot u. nach dem Erwärmen auf 100° schmutzig braunrot. — Beim Erhitzen der Schmelze auf 200° erhält man nur geringe Mengen Äther neben einem Gemisch der Reaktionsprodd. der Oxyanthrachinone. — *β-Naphtoläther des Erythrooxyanthrachinons*, $C_{24}H_{14}O_3$, in der gleichen Weise wie die α-Verb. gewonnen. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist violettrot, die in rauchender H_2SO_4 violett und beim Erwärmen auf 100° braunrot. — Neben dem Äther entsteht Anthrachinon. — Die Base, die bei 3—4-stünd. Erhitzen des α-Naphtoläthers mit der 15-fachen Menge 70%ig. H_2SO_4 auf 150° gewonnen wird, gibt beim Kochen mit A. den *α-Benzocoeroxonoläthyläther* (III.); Blättchen aus A., F. 197—198°. — *Benzocoeroxoniumsalze.* $C_{24}H_{13}O_2Cl \cdot FeCl_3$. Rotbraunes Pulver aus Eg., schm. und zers. sich bei 240°; l. in Eg. mit dunkelroter Farbe. — Die Salze der α-Verb. sind in W. leichter l., als die der β-Verb.; die Lsgg. der ersteren sind purpurrot, die der letzteren violettrot. — Chlorid. In W. ll. — Sulfat. In 10%ig. H_2SO_4 ll.; wird aus der Lsg. durch NaCl ausgesalzen. — Basisches Sulfat. Braune Flocken. — Nitrat. Tiefdunkelblauer, wl. Nd. — Polyjodid. Braun, wl. — Die Lsgg. der Salze in rauchender H_2SO_4 sind braunrot und werden beim Erwärmen auf 100° unter B. einer Sulfosäure braun gefärbt. — *β-Benzocoeroxonoläthyläther* (IV.), F. 193—194°. — $C_{24}H_{13}O_2Cl \cdot FeCl_3$, F. 240°; die Lsg. in Eg. ist



violettrot. — Das aus den Salzen der α-Base durch Zinkstaub und Eg. gewonnene Benzocoeroxenol gibt beim 2-stünd. Erhitzen mit Acetanhydrid u. einigen Tropfen konz. H_2SO_4 auf 140° das *Acetyl-α-benzocoeroxenol* (V.); gelbe Flocken aus A.; ll. in allen organischen Lösungsmitteln; die Lsgg. fluoreszieren stark; ll. in Alkalien mit gelber Farbe. — *Acetyl-β-benzocoeroxenol* (VI.) Bräunlichgelbe Flocken, F. 195 bis 200°. — Bei 2-stünd. Kochen der Benzocoeroxenole mit HJ vom Kp. 126° entstehen die Benzocoeroxene, denen die Formeln VII. und VIII. zukommen würden,

V. VI. VII. VIII.



nur in sehr geringer Menge; sie sind ll. in A. u. Bzl., weniger in Lg. Als Hauptprod. wird ein in Bzl. unl. Körper erhalten, der aus seiner violetten Lsg. in konz. H_2SO_4 durch W. in violetten Flocken ausfällt, teilweise in Chlf. mit gelbgrüner Fluoreszenz und teilweise in Nitrobenzol mit rotvioletter Farbe l. ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2245—49. 7/7. [20/6.] Genf. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

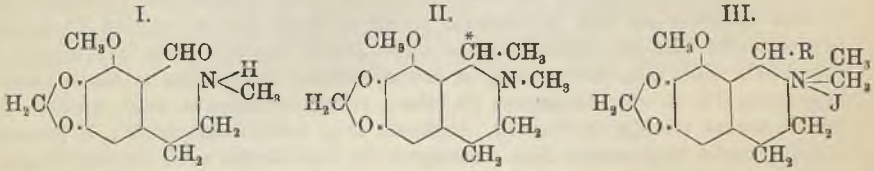
E. Besthorn u. J. Ibele, *Zur Kenntnis der Chinaldinsäure.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1236; C. **1904**. I. 1361.) Gegenüber den Befunden H. MEYERS (Monatshefte f. Chemie **25**. 1198; Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2488; C. **1905**. I. 381; II. 636) geben Vff. eine genaue Vorschrift zur Darst. der Chinaldinsäure und des Chinaldinsäurechlorids. — Das Verf. zur *Darst. der Chinaldinsäure* beruht auf der Beobachtung von KOENIGS, dafs sich die Methylolverbb. des Chinaldins mit HNO_3 leicht zu Chinaldinsäure oxydieren lassen. Man erwärmt 20 g Chinaldin (KAHLBAUM) und 30 g 40%ig. Formaldehydlsg. 48 Stdn. im Rohr auf 100°, befreit den Rohrinhalt (Methylolverbb. des Chinaldins) vom überschüssigen Chinaldin und vom W., löst in 450 ccm HNO_3 (D. 1,4), verteilt die Lsg. in zwei geräumige Kolben und leitet durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade die stürmische, aber gefahrlose Rk. ein. Ist diese vorüber, so vereint man die Fll. wieder, erhitzt bis zum Aufhören der roten Dämpfe (ca. 8—10 Stdn.) auf dem Wasserbade, verdampft zur Trockne ebenfalls auf dem Wasserbade (nicht kochen!) und bringt den Rückstand (salpetersaures Salz der Chinaldinsäure) unter Zusatz von HNO_3 zur Kristallisation. Dieses Salz führt man mittels NH_3 in chinaldinsaures Ammonium u. dieses mittels essigsauren Pb in chinaldinsaures Pb über, reinigt letzteres u. setzt aus ihm die Chinaldinsäure mit H_2S in Freiheit. Ausbeute 18 g, kristallisiert aus W., F. (wasserfrei) 156° unter beginnender Zers. Bezüglich der Einzelheiten mufs auf das Original verwiesen werden.

Bei der *Darst. des Chinaldinsäurechlorids* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2127; C. **1905**. II. 261) erhält man bisweilen ein in organischen Lösungsmitteln fast unl. Prod. (salzsaures Salz des Chinaldinsäureanhydrids?), wenn man frisches Thionylchlorid verwendet. Läfst man jedoch überschüssiges Thionylchlorid (KAHLBAUM) auf dem Wasserbade auf Chinaldinsäure einwirken, bis kein HCl mehr entweicht, destilliert den Überschufs bei 130° ab und verwendet dieses Destillat zur Darst. des Chlorids, indem man es auf neue Chinaldinsäure in gleicher Weise einwirken läfst, so geht letztere schon bei gewöhnlicher Temperatur in Lsg., um sofort zu einem meist violetten Kristallbrei zu erstarren. Dieser löst sich auf dem Wasserbade unter Entw. von viel HCl. Nach ¼ Stde. destilliert man das überschüssige $SOCl_2$ bei 130° ab, trocknet den Rückstand im Vakuum über zerstofsenem KOH u. kristallisiert aus trocknem Ä. um. Flache Nadeln, F. 97—98°, frisch dargestellt in organischen Lösungsmitteln leicht und klar löslich. Mit W. wird nach längerer Zeit Chinaldinsäure regeneriert.

Chinaldinsäuremethylester, farblose Nädelchen aus Lg., F. 85° (nach H. MEYER 78°). — *Chinaldinsäureamid*, F. (aus Bzl.) 132—133°, nach REISSERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1612; C. **1905**. I. 1563) 133°, nach H. MEYER 123°. Mit KOBr wurde *α-Aminochinolin* dargestellt. — Bei der Nitrierung der Chinaldinsäure nach der von KOENIGS und LOSSOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 717; C. **99**. I. 933) für die Nitrierung der Cinchoninsäure angegebenen Vorschrift entstehen zwei noch nicht bekannte isomere *Mononitrochinaldinsäuren*, $C_{10}H_6O_4N_2$, F. des Gemisches der Isomeren (aus W.) 174—175° unter Zers. Die Trennung geschieht mittels $BaCO_3$, wobei zuerst das weniger lösliche Ba-Salz *A*, Nadeln, F. 203° unter Zers., u. dann das sll. Ba-Salz *B*, F. 177° unter Zers., aus W. auskristallisiert. Durch Erhitzen über ihren F. kann man von den beiden, mit H_2SO_4 frei gemachten SS. unter Abspaltung von CO_2 zu den entsprechenden, schon bekannten Nitrochinolinen gelangen, und zwar von der S. aus *A* zum Nitrochinolin vom F. 71°, entsprechend dem Bz-5-nitrochinolin, und von der S. aus *B* zum Nitrochinolin vom F. 89°, entsprechend dem Bz-8-nitrochinolin. Demnach wäre die S. aus *A* als Bz-5- oder ana-, die S. aus *B* als Bz-8- oder o-Nitrochinaldinsäure anzusprechen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2329—34. 7/7. [28/6.] München. Chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wissensch.) HAHN.

Martin Freund u. Hans Hermann Reitz, *Zur Kenntnis des Cotarnins: Verhalten desselben gegen Grignardsche Lösungen.* Wie FREUND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4257; C. **1904**. I. 382) gezeigt hat, verhält sich *Cotarnin* (I.) gegen Methylmagnesiumjodid wie ein substituierter Benzaldehyd: es entsteht zunächst ein sekundärer Alkohol, der dann spontan H_2O abspaltet und unter Ringschlufs in *α-Methylhydrocotarnin* (II.) übergeht. — Vff. haben nunmehr mit Äthyl-, Propyl- *i*-Propyl-, Butyl-, *i*-Butyl-, Benzyl-, Phenyl-, p-Methoxyphenyl- u. *α*-Naphtylmagnesiumsalzen eine ganze Reihe von *Analogen der Verb.* II. synthetisiert; dies sind zumeist schön kristallisierende, tertiäre Basen, die mit SS. gut charakterisierte Salze bilden. Da das in Formel II. mit * bezeichnete C-Atom asymmetrisch ist, so dürften sie sich in die optischen Isomeren spalten lassen. Ihre *Jodmethylate* (III.) werden von H_2O_2

I. II. III.

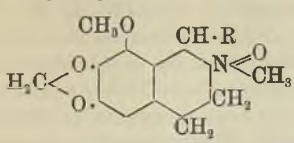


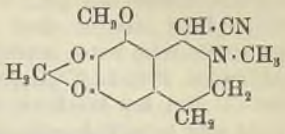
in *Aminoxyde* (IV.) umgewandelt. — Wegen ihrer genetischen Beziehungen zum Laudanosin, Papaverin, Hydrastin, Narcotin und anderen Alkaloiden waren die Methoxyderivate des *α*-Benzylhydrocotarnins von besonderem Interesse; ihre Synthese scheiterte jedoch an der Indifferenz (DECKER, KOCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1741; C. **1905**. I. 1651), bezw. der geringen Reaktionsfähigkeit des Piperonylchlorids und ähnlicher Verbb. gegen Mg u. der anomalen Wirkungsweise der nur in geringer Menge erhältlichen substituierten Benzylmagnesiumsalze (vgl. weiter unten). Vff. mufsten deshalb versuchen, die gewünschten Methoxyverbb. auf anderem Wege zu gewinnen: Nach BLAISE (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 38; **133**. 1217; C. **1901**. I. 298; **1902**. I. 299) kann man aus Nitrilen und Alkylmagnesiumsalzen leicht Ketone darstellen:

$$R{\cdot}C{:}N \longrightarrow R{\cdot}C\leqslant^{R'}_{N\cdot MgHlg} \longrightarrow R{\cdot}C\leqslant^{R'}_{NH} \longrightarrow R{\cdot}C\leqslant^{R'}_{O}.$$

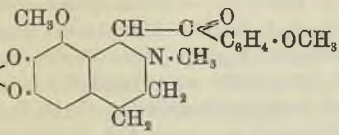
Demgemäfs war zu erwarten, dafs *Cyancotarnin* (V.) mit dem ohne Schwierig-

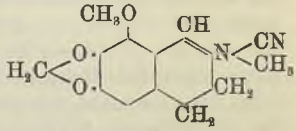
keit erhältlichen p-Methoxyphenylmagnesiumchlorid die Verb. VI. liefern würde; es zeigt sich jedoch, dafs das Cyancotarnin sich in der Nebenform VII. (FREUND, PREUSS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 383; C. **1900**. I. 610) als Ammoniumcyanid mit dem Alkylmagnesiumsalz umsetzte und das entstehende Additionsprod. VIII.

IV. 

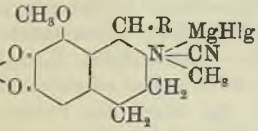
V. 

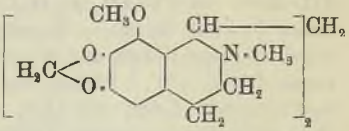
von W. dann unter Abspaltung von *Blausäure* die nämlichen Produkte ergab wie Cotarnin selbst (vgl. über den analogen Reaktionsverlauf bei Alkylidenbasen: BUSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2691; C. **1904**. II. 519). Ebenso wie bei dem ätherl. Cyanid verlief die Umsetzung mit GRIGNARDschen Lsgg. dann auch bei dem in Ä. unl. Cotarninchlorhydrat, das die Gruppe —CH : N(CH$_3$)(Cl)— enthält. — Die *Umsetzung des Cotarnins mit den Mg-Derivaten des Äthylenbromids u. seiner Homologen*

VI. 

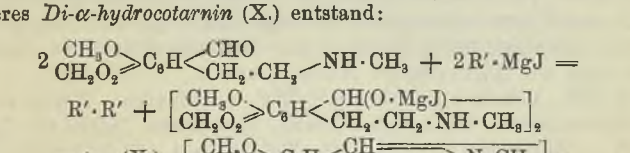
VII. 

(AHRENS, STAPLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1296; C. **1905**. I. 1366 u. BISCHOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2078; C. **1905**. II. 211) führte nicht zu den erwarteten α-Alkylidencotarninen (IX.); die betreffenden Verbb. wirkten vielmehr sämtlich in völlig gleicher Weise, und zwar lediglich reduzierend ein, wie dies auch schon in anderen Fällen (SABATIER, C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 298 ff.; C. **1905**. I. 752;

VIII. 

IX. 

FRANZEN und DEIBEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2717; C. **1905**. II. 1090) beobachtet worden ist. Den Alkylidenmagnesiumsalzen schlossen sich ferner die Mg-Derivate aus Piperonylchlorid u. Allyljodid an, so dafs in allen diesen Fällen eine mit der von BANDOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1745; C. **97**. II. 495) beschriebenen Verb. isomeres *Di-α-hydrocotarnin* (X.) entstand:



Auffälligerweise addiert diese Verb. nur ein Mol. CH$_3$J, während man auf Grund ihrer symm. Struktur die B. eines Dijodmethylates erwarten sollte.

Das *α-Äthylhydrocotarnin*, C$_{14}$H$_{19}$O$_3$N, entsteht bei Anwendung eines sehr grofsen Überschusses äth. C$_2$H$_5$MgJ-Lsg. in nahezu theoretischer Menge. Rhombische Doppelpyramiden aus verd. A.; lange Säulen aus Lg.; F. 59—60°; ll. in Alkoholen, Chlf., Essigester, Lg. Chlorhydrat, C$_{14}$H$_{19}$O$_3$N·HCl. Nadelbüschel aus wenig W.; F. 215—216°. — Dichromat, C$_{14}$H$_{19}$O$_3$N·H$_2$Cr$_2$O$_7$. Rhombische Platten. — *Jodmethylat*, C$_{15}$H$_{22}$O$_3$NJ. Sechsseitige Platten aus A.; F. 188—189°; wird beim

Kochen mit konz. Alkali nicht angegriffen. — Bei der Einw. von Bromdampf auf die fein zerriebene Base entsteht unter Ersatz des letzten, noch im Benzolkern vorhandenen H-Atoms durch Halogen ein *Brom-α-äthylhydrocotarnin*, $C_{14}H_{18}O_3NBr$, das auch durch Umsetzung von *Bromcotarnin* mit C_2H_5MgJ zu erhalten ist. Achtseitige, ll. Platten aus Lg.; F. 104°. — Bromhydrat. Kristalle aus A.; F. 209 bis 210°. — Fügt man zu einer Acetonlsg. des α-Äthylhydrocotarnins 30%ig. H_2O_2-Lsg., so entsteht unter Aufschäumen das ölige, basische *α-Äthylhydrocotarnin-N-oxyd*, dessen Pt-Salz, $(C_{14}H_{19}O_4N \cdot HCl)_2PtCl_4$, quadratische Tafeln vom F. 196—197° bildet. — Die bei der Einw. von C_2H_5MgJ auf Cotarnincyanid entstehende äther. Schicht gibt beim Zutropfen von W. eine starke *Blausäure*entw.; da die Ausbeute an α-Alkylhydrocotarninen hier wie auch in anderen Fällen eine sehr reichliche ist, und das Cyancotarnin durch Lösen von Cotarnin in SS. und Zufügen von KCN leicht dargestellt werden kann, so empfiehlt sich die Verwendung der Cyanverb. zur Gewinnung der alkylierten Basen sehr. — Beim Lösen des *Cotarnincyanids* in k. konz. HCl scheidet sich ein kristallisiertes *Chlorhydrat* aus, das beim Erwärmen mit W. KCN abspaltet. — *α-n-Propylhydrocotarnin*, $C_{15}H_{21}O_3N$. Vierkantige Säulen mit abgestumpften Ecken aus Lg.; F. 66—67°. — Chlorhydrat, Bromhydrat und Sulfat sind sirupös. — Jodhydrat, $C_{15}H_{21}O_3N \cdot HJ$. Rhombische Platten aus verd. HJ oder A.; F. 165—166°. — *Jodmethylat*, $C_{16}H_{24}O_3NJ$. Vierkantige, oft beiderseitig zugespitzte Kristalle aus A.; F. 165—166°; wird durch Kochen mit konz. SS. oder Alkalien nicht verändert. — *α-i-Propylhydrocotarnin*, $C_{15}H_{21}O_3N$. Gelbliches Öl. — Jodhydrat, $C_{15}H_{21}O_3N \cdot HJ$. Blättchen aus verd. HJ, rhombische Tafeln aus wenig A.; F. 196—197°. — *Jodmethylat*, $C_{16}H_{24}O_3NJ$. In A. ll. Nadeln; F. 144 bis 145°. — *α-i-Butylhydrocotarnin*, $C_{16}H_{23}O_3N$. Vierkantige Säulen aus Lg.; F. 46 bis 47°; auch in A., Chlf. und CS_2 l. — Das äufserst ll. Chlorhydrat, $C_{16}H_{23}O_3N \cdot HCl$, wird am besten durch Fällen einer äth. Lsg. der Base mit trockenem HCl-Gas bereitet; kristallisiert aus W. sehr langsam in achtseitigen, gedrungenen Formen; F. 217—218°. — Pt-Salz, $(C_{16}H_{23}O_3N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Rhomboeder; F. 208—209° unter Zers.; ll. in W. — Bromhydrat, $C_{16}H_{23}O_3N \cdot HBr$. Rhomboeder mit zuweilen abgestumpften Ecken aus W.; F. 205—206°. — *Jodmethylat*, $C_{17}H_{26}O_3NJ$. Dicke, sechsseitige, in W. l. Platten aus A.; F. 189—190°. — Das schon bekannte *α-Methylhydrocotarnin* liefert mit H_2O_2 ein *N-Oxyd*, das durch das Pt-Salz, $(C_{13}H_{17}O_4N \cdot HCl)_2PtCl_4$ (langgestreckte Tafeln aus A.; F. 198°) und Jodhydrat (F. 116°) charakterisiert wurde und mit SO_2 die ursprüngliche Base zurücklieferte.

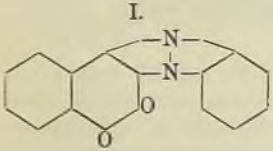
α-Phenylhydrocotarnin, $C_{18}H_{19}O_3N$, wurde aus Cotarnincyanid u. -chlorid mit der äquimolaren Menge $C_6H_5 \cdot MgJ$ in nahezu theoretischer Menge erhalten. Säulen aus Lg. oder 50%ig. Alkohol; F. 97—98°. — Das *α-p-Methoxyphenylhydrocotarnin*, $C_{19}H_{21}O_4N$, aus Cotarninchlorhydrat + $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot MgJ$ blieb dagegen ölig u. gab auch keine kristallisierbaren Salze. — *α-α-Naphtylhydrocotarnin*, $C_{22}H_{21}O_3N$, aus Cotarnincyanid und $C_{10}H_7 \cdot MgBr$; Kristalle aus A.; F. 120—122°. — Bromhydrat, $C_{22}H_{21}O_3N \cdot HBr$. Würfel aus verd. A.; F. 253°. — Jodhydrat. Würfel aus verd. A. — *α-Benzylhydrocotarnin*, $C_{19}H_{21}O_3N$. Derbe, rhombische Tafeln aus Lg. oder verd. A.; F. 70°. — Jodhydrat, $C_{19}H_{21}O_3NHJ$. Tafeln aus A.; F. 217—218°. — Das *Di-α-hydrocotarnin* (X.) entstand beim Zufügen von Cotarnin zu der durch 10—12-stdg. Kochen vom *Acetylentetrabromid* mit Mg in Ä. erhaltenen GRIGNARDschen Lsg. u. vorsichtiger Zers. der so gewonnenen graugrünen M. mit W., ferner auch aus den Mg-Derivaten des *Allyljodids*, *Methylenchlorids*, *Benzalchlorids*, *Äthylenbromids* und *Piperonylchlorids*. Bei Verwendung von C_3H_5J bildet sich gleichzeitig eine zweite Base, die wahrscheinlich *α-Allylhydrocotarnin* ist, aber nicht ganz gereinigt werden konnte. Am besten war die Ausbeute beim Äthylenbromid. — Das Piperonylchlorid reagierte mit Mg nur äufserst langsam u. wenig glatt; gleichzeitig trat *Di-p-methoxydibenzyl*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ (Kristalle aus A.; F. 125°) auf. — Das

Di-α-hydrocotarnin kristallisiert am besten aus A., u. zwar in gedrungenen Rhomboedern mit zugespitzten Ecken vom F. 163—164°; läfst man Brom auf die Eg.-Lsg. einwirken, so fällt ein Perbromid als gelblicher, kristallinischer Nd. aus. — Bromhydrat, $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot 2HBr + 2H_2O$. Zugespitzte rhombische Nadeln aus W.; F. 233 bis 234°. — Chlorhydrat, $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot 2HCl + 2H_2O$. Lange, rhombische Blättchen aus W.; F. 231—232°; wl. in W., leichter in A. — Jodhydrat, $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot 2HJ$. Nadeln aus A.; F. 234—235°. — Sulfat, $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot 2H_2SO_4 + 2H_2O$. Rhomboide Säulen aus W.; F. 236—237° unter Zers. — *Jodmethylat*, $C_{25}H_{31}O_6N_2J$. Nadeln aus W.; F. 232—234°; besitzt noch basische Eigenschaften: beim Eindampfen der essigsauren Lsg. kristallisiert das bei 196—198° unter Zers. schm. Acetat. — Als *o-Nitrobenzylchlorid* oder *-jodid* mit Mg in Ä. behandelt wurde, entstand eine braune M., die mit Cotarnin nicht reagierte; ebenso verhielt sich *p-Cyanbenzylchlorid*. — Das aus letzterem durch Digerieren mit KJ in w. A. gewonnene *Jodid*, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot J$ (Nadeln; F. 143—144°; ll. in A., Ä., unl. in W.) war mit Mg überhaupt nicht zur Umsetzung zu bringen.

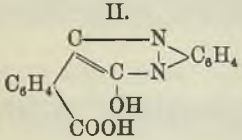
Heinz (Erlangen): *Physiologisches Verhalten der α-Alkylhydrocotarninsalze.* Die 5%ige, neutral reagierende, wss. Lsg. des *α-Äthylhydrocotarninchlorhydrats* bewirkt am Auge geringe Reizung und starke Herabsetzung der Sensibilität; 0,002 g töten einen Frosch, wobei zunächst Krämpfe, dann Lähmungen und Herzschwäche auftreten. Auch für Warmblüter ist das Salz ein starkes Krampfgift. Der Blutdruck wird beim Äthyl-, wie auch beim Phenyl- u. Benzylderivat anfänglich etwas herabgesetzt u. dann mäfsig gesteigert; doch tritt die Gefäfsverengung erst bei Mengen ein, die gleichzeitig Krämpfe hervorrufen. — Das *Propylderivat* verhält sich ebenso wie die Äthylbase; *Phenyl-* u. *Benzylhydrocotarninchlorhydrat* zeigen dagegen eine auffallend schwächere Wrkg. — Das *Di-α-hydrocotarninchlorhydrat* ist eine stark giftige Substanz, von welcher bereits 0,02 g ein kleines Kaninchen töten. Nach Eingabe von 0,005 g sank der Blutdruck von 100 mm Hg auf 94, um dann wieder auf 102 zu steigen; 0,01 g brachten den Blutdruck zu raschem Sinken bis auf 0, ohne dafs die auftretenden Krämpfe eine auch nur vorübergehende Steigerung zur Folge hatten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2219—37. 7/7. [14/6.] Frankfurt a/M. Chem. Lab. d. Physikal. Vereins u. d. Akad.) STELZNER.

Otto Fischer und **Erich Schindler**, *Über die Oxydation des Naphtophenazins mit Chromsäure. II.* Durch Kochen mit konz. NaOH hat O. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3624; C. **1903**. II. 1382) aus dem α,β-Diketonaphtophenazin (I.) die in W. ll. Indophenazinglykolsäure und eine in W. fast unl. S. vom F. 275° erhalten. Die Vff. haben die Rk. eingehend untersucht. Sie erhielten neben geringen Mengen der oben erwähnten Glykolsäure als Hauptprodd. zwei SS. vom F. 237° (II. oder III.) und 275° (IV.), die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in W.

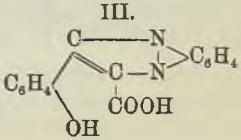
I.



II.



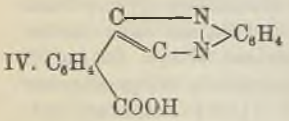
III.

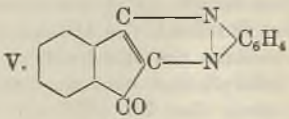


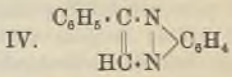
trennen liefsen. Aufserdem waren in der Schmelze stets geringe Mengen eines Ketons (s. u.) u. einer bei ca. 250° schm. S. vorhanden. — Das *α,β-Diketonaphtophenazin* (I.) wurde zweckmäfsig durch Erwärmen von 5 g Naphtophenazin, 40 ccm Eg. und 10—15 ccm Acetanhydrid auf dem Wasserbade u. Zugabe von einer Lsg. von 15 g CrO_3 in 75 ccm sd. Eg. innerhalb 10—15 Min. dargestellt. Als Nebenprodd. entstanden ein bei 207—208° schm. Lakton (s. u.) und ein bei 187° schm.

Keton (s. u.). — Bei mehrstündigem Kochen von 7 Tln. Diketonaphtophenazin mit 30 Tln. NaOH und 30 ccm W. bildet sich unter Ersatz des verdampfenden W. zur Vermeidung zu starken Eindickens hauptsächlich die ll. *Phenyloxychinoxalincarbonsäure* (II. oder III.), bei intensivem Schm. ohne Wasserersatz vorwiegend die wl. *Phenylchinoxalincarbonsäure* (IV.). — Die *Phenyloxychinoxalincarbonsäure* kristallisierte aus W. in flachen Prismen oder Blättchen, schm. bei 237° und ging hierbei in ihr Lakton über; sie war in h. W. und A. ll.; ihre Lsg. in konz. H_2SO_4 war gelb gefärbt. — K-Salz. Blättchen. — Na-Salz. Nadeln. — NH_4-Salz. Nadeln. — $Ba \cdot C_{30}H_{16}O_6N_4 + 4H_2O$. Nadelbüschel. — Ihr *Lakton*, $C_{15}H_8O_2N_2$, entstand aus der S. beim Erhitzen über ihren F., sowie beim Kochen mit Eg. oder Acetanhydrid. Nadeln aus Acetanhydrid; lange Prismen aus Bzl. oder Aceton, die sich beim Stehen innerhalb des Lösungsmittels in sechsseitige, derbe, schwach gelbliche Kristalle verwandeln; F. 207—208°; ll. in Bzl., Chlf., A., Aceton und Ä.; wl. in PAe.; unzers. flüchtig; ging beim Kochen mit W., schneller mit NH_3 oder Na_2CO_3 in die S. über.

Wurde die Oxydation des Diketonaphtophenazins in Eg. mittels CrO_3 in 50%ig. Essigsäure bis zum Verschwinden des Azins fortgeführt, so entstand neben obigem Lakton in sehr geringer Menge das *Ketoindophenazin* (V.). Es wurde von dem Lakton durch Kochen mit Na_2CO_3 getrennt. Gelbe Prismen aus Eg., F. 187°; seine Lsg. in konz. H_2SO_4 ist braunrot. — *Phenylhydrazon*, $C_{21}H_{14}O_4$. Rote Nadeln aus A., F. 216—217°. — Die *Phenylchinoxalincarbonsäure* (IV.) kristallisierte aus verd. A. in verfilzten Nadeln oder Büscheln, schm. bei ca. 275° unter Zers.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 war gelb gefärbt. — NH_4-Salz. Kristallinisch, verlor beim Trocknen NH_3. — Na-Salz. Sternförmig verwachsene Nadeln. — Beim Erhitzen auf 320 bis 350° ging die S. in das *Phenylchinoxalin* (VI.) über, das vielleicht mit dem von







HINSBERG (LIEBIGS Ann. **292**. 246) dargestellten *6-Phenylchinoxalin* identisch ist. Feine Nadeln oder derbe Prismen aus PAe., F. 78°; sll. in Ä., A., Bzl., Chlf. etc., schwerer nur in PAe. und W.; die Lsgg. in konz. H_2SO_4 und konz. HCl sind gelb gefärbt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2238—44. 7/7. [18/6.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

W. P. Dreaper und **A. Wilson**, *Absorption von Gallussäure durch organische Kolloide.* Vorliegende Veröffentlichung bringt die genauen experimentellen Daten zu der schon kurz mitgeteilten Arbeit (Proceedings Chem. Soc. **22**. 70; C. **1906**. I. 1621). Bezüglich der Einzelheiten mufs auf das Original verwiesen werden. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 515—18. 15/6.) POSNER.

Physiologische Chemie.

F. G. Kohl, *Die assimilatorische Funktion des Karotins und das zweite Assimilationsmaximum bei F.* Der in etiolierten Blättern beschriebene Farbstoff *Etiolin* existiert nicht. Neben Karotin finden sich nur Spuren von Xanthophyll. Es ist möglich, dafs letzterer Farbstoff aus dem Karotin hervorgeht. Trotz Fehlens von Chlorophyllfarbstoff können etiolierte Blätter unter bestimmten Bedingungen assimilieren und dabei den zur Chlorophyllbildung nötigen Sauerstoff erzeugen.

Auch späterhin kann unter Umständen das Karotin in Funktion treten und Kohlensäure zerlegen und O abspalten. Karotin und Xanthophyll nützen blauviolettes Licht am besten aus. Hierauf ist wohl die Beobachtung ENGELMANNS zurückzuführen, dafs bei F eine zweite auffallende Erhöhung der Assimilationskurve auftritt. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 222—29. 27/6.) ABDERHALDEN.

E. A. Schäfer u. P. T. Herring, *Die Wirkung von Hypophysenextrakten auf die Niere.* Intravenöse Injektion der Extrakte aus dem Infundibulärteil der Hypophyse hat eine diuretische Wrkg., die anfangs mit einer Vermehrung, dann mit einer Verminderung des Blutdruckes verbunden ist. Behandlung der Extrakte mit peptischem Verdauungssaft oder mit H_2O_2 vernichtet die anfängliche Steigerung des Blutdruckes, ohne die diuretische Wrkg. zu stören. Beide Wrkgg. werden durch Kochen nicht verändert. Die Träger derselben sind in absol. A. und Ä. unl. — Subkutane Injektionen haben ähnliche, nur viel schwächere Wrkg. — Intravenöse Injektion des Extraktes aus dem vorderen drüsigen Teile der Hypophyse verursacht keine Diurese. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie B. 571—72. 25/6. [3/5.*] Edinburgh. Physiolog. Lab. der Univ.) RONA.

Philip Henry Mitchell, *Der Einflufs der Autolyse auf den Pentosengehalt des Pankreas.* Die Verss. zeigen, dafs in Abwesenheit von Bakterien während langdauernder Autolyse der Pentosengehalt des Pankreas (von Schafen) gleich blieb. Ebenso fand keine Verminderung in dem Pentosengehalt statt durch peptische Verdauung des Gewebes. (Journ. of Biol. Chem. **1**. 503—6. Juni. 31/1. Yale Univ. Scheffield Lab. f. Physiol. Chemie.) RONA.

Ernst J. Lesser, *Zur Kenntnis der Katalase.* Blutarten verschiedener Tierarten verhalten sich hinsichtlich der Intensität der Katalasewrkg. sehr verschieden. Froschblut z. B. besitzt nur ca. $^1/_{75}$ der Wrkg. des Kaninchenblutes. Mit steigendem O_2-Verbrauch nimmt hier auch der Gehalt des Blutes an Katalase zu. Gleiches Verhalten zeigen innerhalb der Säugetiere Kaninchen, Pferd u. Rind; Hammel u. Hund weichen dagegen ab. Beim Frosch u. Karpfen geht der Katalasenreichtum des Blutes dem O_2-Verbrauche etwa parallel. Taubenblut ist aufserordentlich katalasearm. — Vf. untersuchte ferner verschiedene Gewebe verschiedener Organismen auf ihre Katalasewrkg. — Ausbleiben der Guajakrk. beweist keineswegs immer das Fehlen der Oxydase. Bläuung der Guajaktinktur durch Oxydasen gelingt nur dann, wenn die Körper, auf die die Oxydase normalerweise im Gewebe den Sauerstoff überträgt, fehlen oder nicht in genügender Menge vorhanden sind. Für die Auffassung, das der aktive Sauerstoff, bevor er die Guajaktinktur bläuen kann, von äufserst leicht oxydablen Substanzen absorbiert wird, sprechen die im Original mitgeteilten Verss. des Vf. — Bei Zerlegung des H_2O_2 durch Katalase wird Fett und Traubenzucker nicht oxydiert. (Z. f. Biolog. **48**. 1—18. München u. Halle a. S. Physiol. Inst.) RONA.

Pierre Fauvel, *Wirkung der Leguminosen auf die Harnsäure.* (Vgl. S. 263.) Von den Purinkörpern der Bohnen erscheinen 46—66% im Harn, u. zwar ist die Vermehrung der Harnpurine weniger bedeutend als die der Harnsäure (88% statt 73—75% der Gesamtpurinmenge). Von dieser Harnsäure ist mehr als die Hälfte (53—58%) leicht durch SS. fällbar, während bei purinfreier Nahrung diese Fällung nur in Spuren oder gar nicht eintritt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 72—74. [2/7.*].) RONA.

A. J. Carlson, *Chemische Bedingungen der Herztätigkeit mit besonderer Berücksichtigung des Herzens von Limulus.* An Hand zahlreicher Verss. bespricht Vf.

eine Theorie der Herztätigkeit, die sich auf die stimulierende und hemmende Wrkg. verschiedener Verbb. gründet. Es stehen einer Erklärung auf dieser Basis mannigfache Schwierigkeiten entgegen, indem z. B. manche Verbb. auf die Ganglienzellen in anderer Weise wirken als auf den Muskel. (Amer. Journ. of Physiology **16**. 378—408. 2/7. Chicago. Hull Physiol. Lab. of the Univ.) ABDERHALDEN.

Ernst Weinland, *Über den anaeroben (anoxybiotischen) Abschnitt der intermediären chemischen Prozesse in den Puppen von Calliphora.* Die Hauptergebnisse der Arbeit, bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden mufs, sind die folgenden. Im Brei der Puppen von Calliphora findet konstant eine (nicht durch Bakterien veranlafste) Gasbildung statt. Das gebildete Gas besteht aus zwei Volumen CO_2 u. einem Volumen H_2 u. wird sicher nicht aus dem im Brei enthaltenen Kohlehydrat gebildet, sondern teilweise, wenn nicht vollständig, aus den Fettsäuren des Fettes, etwa nach dem Schema $C_{15}H_{31}COOH = C_{15}H_{31} + CO_2 + H$. Ein anorganisches Beispiel für diese Wrkg. ist die Zers. der Ameisensäure durch feinverteiltes Rhodium und Iridium. — Wird der Tierbrei mit Luft bezw. O geschüttelt, so wird ebenfalls CO_2 gebildet, H tritt jedoch nicht oder nur in sehr geringem Mafse auf. — Der tierische Organismus, der befähigt ist, Wasserstoff zu bilden, besitzt in diesem Wasserstoff in statu nascendi ein sehr starkes Reduktionsmittel. (Z. f. Biolog. **48**. 87—140. München. Physiolog. Inst.) RONA.

F. Peters, *Die Wirkung des Kondenswassers aus menschlicher Atemluft und aus Verbrennungsgasen einiger Leuchtmaterialien auf das isolierte Froschherz.* Das Kondenswasser menschlicher Atmungsluft schwächt, wenn auch in geringem Grade, die Tätigkeit des isolierten Froschherzens, und zwar infolge der Ggw. von Stoffen, die man noch nicht kennt. Auch durch das Kondenswasser, das Vf. aus den Verbrennungsprodd. von Auer-, Argand- und Bunsenbrenner bereitete, liefs sich eine Schädigung des Froschherzens herbeiführen. Das isolierte Froschherz ist ein geeignetes Mittel, um kleinste Mengen solcher Stoffe, die einer anderweitigen Analyse Widerstand entgegensetzen, aufzufinden und annähernd zu charakterisieren. (Arch. f. Hyg. **57**. 145—60. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Herm. Walbaum, *Die Gesundheitsschädlichkeit der schwefligen Säure und ihrer Verbindungen unter besonderer Berücksichtigung der freien schwefligen Säure.* Die Verss. lieferten den Beweis, dafs sowohl die wss. Lsg. der freien SO_2, ebenso wie die gasförmige wasserfreie SO_2 eine heftig reizende, die Gewebe, mit denen sie zusammentrifft, mehr oder weniger schädigende Substanz ist. Ihre Wrkg. läfst sich zunächst grob anatomisch nachweisen, indem sie noch bei einer Konzentration von 0,1 % sichtbare Reizerscheinungen am Katzendarm und -magen hervorruft. Weit darüber hinaus ist die wss. freie SO_2 noch im Stande, an gesunden Katzen mehr oder weniger schwere Störungen im Befinden zu veranlassen, die sich bis zu einer Konzentration von 0,04 % SO_2 in einer Gesamtmenge von 40 mg SO_2 noch objektiv nachweisen lassen. Am Menschen treten subjektive Symptome schon bei weit kleineren Gaben ein. Vielleicht können schon 4—5 mg in 0,02 %, sicher aber 10 mg in 0,04 %iger Lsg., solche zur Folge haben. Endlich zeigt die freie wss. SO_2 gegenüber isolierten Zellen in ihrer Wrkg. einen Grad, der dem bei der gasförmigen SO_2 beobachteten recht nahe kommt, indem bereits eine 0,006 %ige Lsg. lebende Flimmerzellen abzutöten vermag. — Überall da, wo freie wss. SO_2 Gelegenheit findet, im menschlichen Körper in solchen Konzentrationen zu wirken, werden wir demgemäfs auch mit einer event. Schädigung der Organismen zu rechnen haben.

Die Wrkg. der Sulfite ist — abgesehen von der allen Salzen zukommenden osmotischen Wrkg. konz. Lsgg. — eine zweifache. Zunächst kommt ihnen eine

allgemeine spezifische Giftwrkg. als zentral lähmendes Gift nach der Resorption zu, die man als bedingt durch die bei der Dissociation entstandenen SO_2-Ionen angesehen hat. Eine hygienische Bedeutung kommt dieser Ionenwrkg. jedoch bei den in Nahrungsmitteln im allgemeinen in Frage kommenden kleinen Mengen nicht zu, da die zur Hervorrufung einer solchen Wrkg. nötigen, grofsen Sulfitmengen, welche im Blute kreisen müssen, infolge der leichten Oxydierbarkeit der SO_2-Salze u. bei der relativ langsamen Resorption derselben vom Magendarmkanal aus, sich im Blute bei Zufuhr geringer Mengen per os nicht anhäufen können. Neben dieser Allgemeinwrkg. der SO_2-Ionen kommen dann aber auch noch in Betracht die lokalen Reizwrkgg., welche die aus den Salzen unter Einw. anderer SS., — speziell der Magensalzsäure — abgespaltene freie SO_2 hervorzurufen vermag. Da die Möglichkeit zum Freiwerden der SO_2 zum mindesten im Verdauungstraktus, im Magen u. Dickdarm, stets gegeben sein kann, so sind deshalb mit Rücksicht auf die Seite ihres Wirksamwerdens die SO_2-Salze hygienisch qualitativ ebenso zu beurteilen, wie die freie SO_2, quantitativ aber wird die Stärke der Wrkg. ganz von den jeweiligen Bedingungen für das Freiwerden von SO_2 abhängen.

Als organische SO_2-Verbb. kommen hier hauptsächlich Glykose- und Acetaldehyd-SO_2 in Betracht, die in Fruchtkonserven u. Mosten enthalten sein können. Wenn man annimmt, dafs im Magen unter den hier obwaltenden Bedingungen für das Freiwerden von SO_2 auch nur 50% der SO_2 aus den Früchten freigemacht werden können, so geht daraus hervor, dafs der zurzeit gestattete SO_2-Gehalt in Früchten von 125 mg auf 100 mg ganz erheblich über das Mafs dessen hinausgeht, was man als unwirksam bezeichnen mufs. Früchte dürften nicht mehr als 10 mg-%-SO_2 enthalten; durch eine derartige Vorschrift würde lediglich die zurzeit übliche Imprägnierung der Früchte mit SO_2 verhindert werden. Mit Rücksicht auf die geringere Spaltungsfähigkeit der Aldehyd-SO_2 im Verdauungstraktus wäre beim Wein ein mäfsiger SO_2-Gehalt als weniger bedenklich anzusehen, und das übliche Ausschwefeln der Fässer erscheint deshalb nicht beanstandbar; dagegen mufs man sich gegen die übermäfsige Schwefelung der Fässer u. des Weines mit SO_2 nachdrücklich wenden. (Arch. f. Hyg. **57**. 87—144. Göttingen. Pharmakolog. Inst. der Univ.) PROSKAUER.

J. **Pohl** und E. **Münzer**, *Über Entgiftung von Mineralsäuren durch Aminosäuren und Harnstoff.* Im Gegensatz zu EPPINGER (Wien. klin. Wchschr. Nr. **5**. 1906) kommen Vff. zu dem Resultate, dafs eine Entgiftung von Mineralsäuren durch Aminosäuren oder Harnstoff nicht gelingt. (Centr.-Bl. f. Physiol. **20**. 232—33. 30/6. Prag. Pharmak. Inst. der deutschen Univ.) ABDERHALDEN.

F. **Brailsford Robertson**, *Studien über den Chemismus der Ion-Proteïdverbindungen. 3. Mitteilung. Über den Einflufs der Elektrolyte auf die Toxicität der Alkaloide.* (Vgl. PFLÜGER's Arch. **110**. 610; C. **1906**. I. 380 und Journ. of Biol. Chem. **1**. 297; C. **1906**. I. 1791.) Vf. untersuchte den Einflufs verschiedener Salze auf die Giftigkeit von 14 Alkaloiden auf *Paramaecium*, *Tubifex und Gammarus.* Die Verss. sprechen für die Annahme der Existenz unstabiler Ionenverbb. im Protoplasma, deren Ion leicht durch andere ersetzt werden kann. Das in der gröfseren Menge vorhandene Ion bildet den gröfseren Teil der Verb., und die sauren oder basischen Eigenschaften der Verb. hängen von den sauren oder basischen Eigenschaften des Ions in der Verb. ab. (Journ. of Biol. Chem. **1**. 507—57. Juni. [3/1.]. California. R. SPRECKELS Physiol. Lab. der Univ.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Berghaus, *Die Säuerung des Nährbodens durch Bakterien und ihr Nachweis mittels Harnsäure.* Die Harnsäure ist als Indikator für die auf festen Nährboden gebildete S. besonders deshalb geeignet, weil sie das Wachstum der Bakterien nicht hemmt und durch jede andere S. ausgefällt wird. Das Aussehen der Harnsäurekristalle variiert, je nachdem eine schnelle oder allmähliche Ausscheidung stattgefunden hat. Letztere tritt bei Säuerung des Nährbodens durch Bakterien ein; die dabei ausgeschiedene Harnsäure hat das Aussehen, wie man es bei Unters. von Harnsediment zu beobachten gewohnt ist (Rosettenform). Vf. wandte für den genannten Zweck das Lithiumurat an. Er schüttelte 0,37 g Li_2CO_3 u. 1,36 g Harnsäure mit 100 ccm W. bei 30° und filtrierte. Zu 75 ccm des gewöhnlichen alkal. Fleischwasseragars (2% Agar u. 1% Traubenzucker) wurden 15 ccm obiger Lithiumuratlsg. u. 10 ccm dest. W. gegeben. Stärkere alkal. Rk. dieses Agars mufs durch verd. H_2SO_4 etwas abgestumpft werden. In dem Inneren der auf diesem Agar wachsenden Kolonien zeigen sich beim Wachstum der säurebildenden Bakterien Konglomerate von Harnsäure, die schon makroskopisch sichtbar sind. Nährbouillon eignet sich wenig für diese Rk. (Hygien. Rdsch. **16**. 573—77. 1/6. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

E. Pantanelli, *Proinvertase und Reversibilität der Invertase in Mucor.* Im weiteren Verfolg seiner Studien über die Sekretion der Enzyme (vgl. S. 143) berichtet Vf. über die Existenz einer *Proinvertase* oder eines Zymogens der Invertase in den Zellen von Mucor Stolonifer und Mucedo, das als solches secerniert wird und vielleicht infolge langsamer Oxydation in den aktiven Zustand übergeführt wird. Lüftung begünstigt in der Tat diesen Übergang, der jedoch auch in Abwesenheit von freiem Sauerstoff sich vollzieht. Beschleunigt wird er durch H-Ionen. — Im neutralen und noch mehr im schwach alkal. Medium wird das aktive Enzym schneller zerstört als im sauren, während die Proinvertase auch im alkal. Medium lange Zeit intakt bleibt. Weiterhin zeigt Vf., dafs die Invertase auch einer Synthese des invertierten Zuckers zu einem Disaccharid fähig ist. Diese Reversion ist im sauren Medium nur bei höherer Temperatur (55°) beträchtlich, sie variiert im umgekehrten Verhältnis zu der Acidität der Umgebung und wächst im alkal. Medium innerhalb gewisser Grenzen proportional der Konzentration der OH-Ionen (vgl. Original). (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 587—94. [20/5.*] Rom. Physiol. Lab. des k. botan. Inst.) RONA.

H. Thiele und **Kurt Wolf**, *Über die Abtötung von Bakterien durch Licht.* Im Verfolg früherer Unterss. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **25**. 650; Arch. f. Hyg. **34**. 43; C. **99**. I. 440; II. 216) über die Beeinflussung der Bakterien durch physikalische Vorgänge haben Vff. solche über die Frage angestellt, ob die Abtötung der Bakterien durch Licht direkt oder indirekt zu Stande kommt, insbesondere ob gewisse Oxydationsprodd. (H_2O_2) dabei nachweisbar sind, und ob die Sauerstoffggw. von Einflufs ist, ferner welche Lichtstrahlen die Bakterien abzutöten vermögen. In erster Linie kam es darauf an, eine Lichtquelle von möglichst hoher Temperatur für diese Unterss. zu verwenden, wozu sich das elektrische Bogenlicht (Temperatur ca. 3700°) eignet. Bei einigen Verss. wurde eine Quecksilberbogenlampe oder eine neuere Quarzlampe verwendet. Für Kühlung der Kulturen und Umrühren derselben in der Nährlsg. durch ein indifferentes Gas (O oder H) war Sorge getragen. Von den Ergebnissen ist hervorzuheben, dafs bei der Abtötung

der Bakterien durch Licht ein indirekter Einfluſs des Lichtes durch Oxydation des W. (H_2O_2) nicht nachweisbar war. Die Behauptung DIEUDONNÉs, wonach es bei der Abtötung der Bakterien durch Licht von bedeutendem Einfluſs ist, ob O der Luft zugegen ist oder völlig ausgeschlossen wird, konnte nicht bestätigt werden. — In einigen Fällen wurde mittels des ERDMANNschen Reagens die B. von N_2O_3 beobachtet, jedoch unterlassen es Vff. vorläufig, daraus irgendwelche Schlüsse zu ziehen. — Bezüglich der Zeit, innerhalb welcher im Quarzrohr die Bakterien der strahlenden Energie erliegen, sei bemerkt, daſs dies innerhalb 15 Minuten mit der Kohlen- und $7^1/_2$ Min. mit der Hg-Bogenlampe gelang. Dieser stärkere Effekt der letzteren kam dadurch zu Stande, daſs es möglich war, sie der Quarzscheibe bis $4^1/_2$ cm zu nähern. Bei Verwendung gewöhnlicher Bouillon als Aufschwemmungsmedium gelang es nicht, die darin suspendierten Keime selbst bei mehrstündiger Exposition irgendwie zu beeinflussen; sie hielten eine Belichtung von 3 Stunden u. mehr aus. Es liegt dies an der Absorption der ultravioletten Strahlen durch diesen Nährboden. Bei den Verss., wo die Abtötung gelang, war als Aufschwemmungsflüssigkeit Elbwasser oder physiologische NaCl-Lsg. verwendet worden. Später wurde, da auch diese Fll. wenig geeignet für gewisse Verss. erschienen, verdünnte Bouillon angewendet. — Es gelang, bei Verwendung genügend dunkel gefärbten Steinsalzes, selbst in einem Raume, der dem Auge vollkommen finster erscheint, Keime durch Lichtstrahlen abzutöten. Vff. bestimmten genauer das Spektralgebiet, das für Bakterien vernichtend wirkt. (Arch. f. Hyg. **57**. 29—55. Dresden. Hyg. Inst. d. techn. Hochsch.) PROSKAUER.

Max Rubner, *Die Beziehungen zwischen Bakterienwachstum und Konzentration der Nahrung (Stickstoff- und Schwefelumsatz).* In einer früheren Abhandlung (Arch. f. Hyg. **48**. 260; C. **1904**. I. 305) hat Vf. nachgewiesen, daſs das Bakterienwachstum mit dem Stoffwechsel der Zelle innig zusammenhänge. In vorliegender Arbeit stellte Vf. Überlegungen über das Wachstum an, die auf die Beantwortung der Frage hinausgingen, ob die Konzentration der Nährlsg. ein biologisches Moment sei, welches zeitliche Unterschiede bis zur Erzielung maximalster Ernten bedinge, oder ob sie zwar keine zeitlichen, wohl aber Intensitätsunterschiede des Lebensprozesses auslöse. Es wurde nachgewiesen, daſs man auf quantitativem Wege den Ansatz und das Wachstum der Bakterien so verfolgen kann, wie es für die Aufstellung gewisser ernährungsphysiologischer Grundregeln notwendig sei. Die Unterss. sind mit einer Proteusart ausgeführt; sie beweisen den Satz, daſs die maximalsten Ernten in gleichen Zeiten von der Konzentration der Nährlsg. abhängig sind, und zwar in absolut regelmäſsiger Weise in allen Fällen. Die Konzentration ist ein Einfluſs, der vom ersten Augenblick ab eine bestimmte fest fixierte Wrkg. äuſsert, über die die biologischen Vorgänge nicht hinauszugreifen vermögen. Wahrscheinlich beruht dies darauf, daſs wegen erleichterten Eindringens des O in weniger dichte Lsgg. qualitative Änderungen des Umsatzes eingeleitet werden. — Die Ernten stehen stets nach gleichen Zeiten in bestimmtem, von der Konzentration abhängigem, gleichbleibendem Verhältnis, woraus sich ergibt, daſs bei jeder Konzentration ein ähnlicher Wachstumsverlauf der Ernten existiert.

Das Konstante, das die Gleichheit der Verhältnisse bedingt, ist die gleiche Zellenenergie, das gesetzmäſsige Differente die Menge des Überschusses, das Hemmende und Erschöpfende der allmähliche Nahrungsmangel oder aus den Umsetzungen erfolgende Gründe oder endlich das durch den Nahrungsvorrat geförderte Verhältnis zwischen den Zellen im Nährstoffgleichgewicht und den wachsenden Zellen. — Weiter wird dargelegt, daſs die maximalsten Ernten zwar in festem, nicht aber in proportionalem Verhältnis zur Konzentration stehen. Die Wertigkeit der Bakteriennährstoffe sinkt mit zunehmender Verdünnung; sie bewirkt in ge-

wissem Sinne eine Desinfektion, d. h. Abnahme der Bakterienmasse. In den verd. Lsgg. werden die Nahrungsstoffe schlechter von den Bakterien ausgenutzt als in den konzentrierteren. Es wäre aber auch wohl möglich, dafs solche Nahrungsstoffe, wie sie für das Wachstum nötig sind, in den verdünnteren Lsgg. für andere Zwecke der Bakterien benutzt worden sind, worüber Vf. besonders berichtet (vgl. nachstehendes Referat). (Arch. f. Hyg. **57**. 161—92. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Max Rubner, *Energieumsatz im Leben einiger Spaltpilze.* Vf. hat schon im Jahre 1885 bei seinen Verss. über den Kraftwechsel der Säugetiere den Gedanken ausgesprochen, dafs die Gesetze des Energieverbrauchs auch für die niederen Lebewesen Anwendung finden müfsten, um so mehr als sie gerade im anaeroben Leben wesentlich auf Spaltungen von Nährstoffen u. Freimachen von Spannkraft angewiesen seien. Vf. geht in vorliegender Arbeit auf die Beziehungen zwischen Ansatz und Wachstum in energetischer Hinsicht näher ein. Er zeigt, dafs durch das Bakterienwachstum ein erheblicher Verlust an Energie stattgefunden hat, der zum kleinen Teil auf „Ansatz" u. „Wachstum", zum weit gröfseren Teil auf anderen chemischen Prozessen, die Vf. kurz als „Umsatz" bezeichnet, beruht. Umsatz u. Ansatz sind in ihrem gegenseitigen Verhältnis bei sonst gleichen Zellleistungen von der Temperatur der Zelle unabhängig. Die Gröfse des Energieumsatzes bei einer Spezies ist eine sehr wechselnde; auf dieselbe hat in erster Linie die Temperatur des Protoplasmas bestimmenden Einflufs. In einer wichtigen Abhängigkeit steht der Energieumsatz zum Wachstum, aber nicht in dem Sinne, dafs Wachstum die Ursache des vermehrten Energieumsatzes wäre; die Ursache des letzteren liegt im Nahrungsstrom von geeigneter Beschaffenheit. Dieser regt den Umsatz an u. bietet zugleich Material für das Wachstum.

Es folgt der Vergleich verschiedener Bakteriensorten (Bact. coli, thermophil., Staphyloc. aur., Pyocyaneus, Bac. diphtheriae, typhi, Vibris cholerae) hinsichtlich des Wachstums u. Energieumsatzes. Der Energieverbrauch tritt bei allen Keimen erheblich hinter den Stoffumsatz zurück; das, was beim Proteus (vgl. vorstehendes Referat) festgestellt wurde, ist also allgemein gesetzmäfsig. Die Temperatur ist, wie dies bei den Kalt- u. Warmblütern auch bekannt ist, nicht die einzige Ursache für die Leistungsfähigkeit des Protoplasmas.

Schliefslich berichtet Vf. über seine Verss., sich mit Hilfe der direkten Kalorimetrie über die quantitative Feststellung des Wärmehaushaltes der Bakterien zu unterrichten. Er zeigt, dafs der Bakterienumsatz stets in der Form einer steil ansteigenden Kurve verläuft, deren Form von dem Nahrungsvorrat bei gleicher Konzentration abhängig war. (Arch. f. Hyg. **57**. 193—243. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

L. Bréaudat, *Über eine neue, Aceton produzierende Mikrobe.* Vf. beschreibt einen neuen chromogenen Bacillus (*B. violarius acetonicus*), der auf peptonhaltigem Nährboden Aceton zu produzieren vermag. Die gebildeten Acetonmengen auf Bouillonkulturen mit 1% Pepton sind gering (0,2—0,4 g auf 1000 ccm), werden aber gröfser (1,3 g auf 1000 ccm), wenn der Nährlsg. Zucker und Calciumcarbonat zugefügt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1280—82. [5/6.*].) RONA.

Mary F. Leach, *Über den Chemismus des Bacillus coli communis.* Die chemische Unters. der Zellsubstanz von Bac. coli comm. (bezügl. Einzelheiten vgl. Original) kultiviert auf 2% Agar, gab ca. 8,5% Asche und 3% Phosphor. Successive Behandlung mit verd. S. und verd. Alkali löst sie vollkommen. Bei Erwärmen mit 1% H_2SO_4 gewonnene Lsg. enthält Kohlehydrate, viel phosphorhaltige N-Verb. u. Basen, aber weder Eiweifs, noch Protamin oder Nukleoproteïde. Die Zersetzungs-

prodd. weisen daraufhin, dafs die Zelle reichlich Nuklein oder Glykonukleoproteïd enthält. Aus diesem Extrakt fällt A. einen hygroskopischen, toxischen Körper. Der alkal. Auszug enthält Kohlehydrate und eine Nukleïnverb. Zellulose ist nicht gefunden worden. Bei Spaltung mit stärkeren SS. wurden Xanthin und Hexonbasen erhalten; isoliert wurde Lysin als Pikrat. (Journ. of Biol. Chem. **1**. 463 bis 502. Juni. [18/1.] Hygien. Lab. der Univ. Michigan. Ann. Arbor. Mich.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

K. Kisskalt, *Die Verunreinigung der Lahn und der Wieseck durch die Abwässer der Stadt Giefsen, mit besonderer Berücksichtigung der Brauchbarkeit der üblichen Methoden zur Untersuchung von Flufsverunreinigungen.* Nachdem Vf. den auf Grund seiner Unterss. ermittelten Grad der Verunreinigung beider Flüsse besprochen, geht er auf eine Kritik der Untersuchungsmethoden näher ein. Er teilt dieselben nach dem Zweck der Unterss. in Methoden zur Feststellung der Infektiosität, der vorhandenen Zers. und der Zersetzungsfähigkeit ein. Eine 4. Gruppe umfafst die Methoden, welche Stoffe nachweisen, die als Indikatoren für den Einflufs der Abwässer dienen, ohne direkt Zers. oder Zersetzungsfähigkeit anzuzeigen. Die Veränderungen der Zus. reiner und verunreinigter Flüsse sind von der Temperatur u. der Wassermenge in gewissem Grade abhängig. Vf. stellt hierfür ein Schema auf, für das die Lahn und Wieseck oberhalb und unterhalb Giefsen als Beispiel dient. Zum quantitativen Nachweis vorhandener Zers. gibt sehr gute Resultate die quantitative Best. der Durchsichtigkeit (Lichtabsorption, nicht die mit groben Fehlerquellen beladene Best. der „Durchlesbarkeit"), des NH_3, freien O u. der Keimzahl; weniger leistet die Best. des H_2S, der N_2O_3 und suspendierten Bestandteile. Eine vollkommene Methode zum Nachweis der Zersetzungsfähigkeit wurde nicht gefunden. Von den geprüften Verff. scheint am meisten die „Sauerstoffzehrung" zu leisten; die Best. der Oxydierbarkeit ist für Flufswasser wenig brauchbar, die des Glühverlustes völlig unbrachbar. Zur Best. der Infektiosität ist die Ermittlung des Kolititers die beste Methode. (Z. f. Hyg. **53**. 305—68. Giefsen. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

M. Siegfeld, *Die Chemie der Milch und Molkereiprodukte.* Bericht über die Veröffentlichungen im Jahre 1905. (Chem. Ztg. **30**. 469—72. 16/5.) BLOCH.

H. Droop Richmond, *Zusammensetzung von Milch.* (Vgl. The Analyst **30**. 325; C. **1905**. II. 1558.) Von den im Jahre 1905 im Laboratorium der Aylesbury Dairy Company untersuchten 31120 Proben *Milch* entstammten 14828 Proben aus Farmen. Der Fettgehalt weicht im Durchschnitt nur um 0,01% von dem von 1904 ab, ist wie gewöhnlich im Mai und Juni am geringsten und in den Wintermonaten am höchsten; der Unterschied zwischen Morgen- und Abendmilch beträgt wie früher 0,37%.

Eine Probe *menschlicher Milch* hatte folgende Zus.: Trockenrückstand: 13,97%, Fett: 5,61%, Zucker: 6,98%, Proteïde: 1,27%, Asche: 0,18%, feste Nichtfette: 8,36%; die Refraktometerzahl des Fettes betrug bei 35° 51,3, der Durchmesser der Fettkügelchen schwankte von 0,002—0,035 mm.

Rahm wird neuerdings mit fremden Fetten u. mit kondensierter Milch vermischt.

Butter wird mit Kaseïn gefälscht; letzteres läfst sich dem „Quark" durch verd. NH_3 entziehen und aus dieser Lsg. durch verd. Essigsäure wieder abscheiden; reine Butter enthält nicht mehr als 0,5% Kaseïn.

Ein neues *Konservierungsmittel* erwies sich als KHF_2. (The Analyst **31**. 176 bis 178. Juni. [7/3.*].) DITTRICH.

H. Mastbaum, *Mindestfettgehalt und Milchkontrolle in Portugal.* Während ein früheres Gesetz den Mindestfettgehalt der Milch auf 2,7 % festsetzte, werden nach einem neuen Dekret 3 % verlangt und nur für die in Ggw. des Käufers gemolkene Milch — einem in Portugal üblichen Verf. — 2 % zugelassen. Wie die seit 1886, wenn auch nicht gleichmäfsig ausgeführten Unterss. zeigen, steigt in den letzten Jahren der Fettgehalt der Milch eigentümlicherweise, je strenger die Verordnungen über die Milchkontrolle werden: 1886: 3,3 % Mittel aus 400 Proben und 2,9 % aus 206 Proben; 1901: 2,66 % aus 39 Proben; 1904: 3,17 und 3,45 % aus 95, bezw. 78 Proben und 3,6 % aus 237 Proben. Die Unters. einer Anzahl Stallproben ergab 4,1 % im Durchschnitt und aus der Butterausbeute berechnet 3,83 %. Es ergibt sich daraus, dafs der Mindestfettgehalt von 3 % für die Lissaboner Milch nicht zu hoch ist. Wenn vereinzelte Kühe oder kleine Viehstapel minderwertige Milch liefern, so ist derartige Milch als „havariert" und nicht als vollwertig anzusehen; eine Bestrafung darf jedoch nicht eintreten. (Chem.-Ztg. **30**. 603—5. 20/6. Lissabon.)

DITTRICH.

Max Rubner, *Über spontane Wärmebildung in Kuhmilch und die Milchsäuregärung.* Die Milch zeigt, wie andere gärende und bakteriell infizierte Substanzen, eine Spontanerwärmung, die aber keinesfalls nur als Milchsäuregärwärme aufgefafst werden kann. Die Gesamtbilanz der Wärmebildung in 13 Tagen berechnete sich zusammen zu 15,739 Kal., pro Tag 1,21 Kal.; für 1 l Milch würden pro Tag 4,81 Kal. geliefert worden sein (bei 37,5°). Die Menge der in der Säuerungsperiode bis zur Gerinnung entwickelten Wärme war minimal im Vergleich zu den späteren Umwandlungen der Milch. Also gerade in der Wachstumszeit der Milchsäurebacillen ist der energetische Umsatz klein; es können daher überhaupt auch die stofflichen Umsetzungen in der Milch, so lange sie nicht geronnen ist, nicht erhebliche sein. Die konstatierte Wärmebildung wird durch die Umwandlung des Milchzuckers nicht gedeckt, sondern hier hat man zweifellos noch reichlich andere Wärmequellen als die „Gärung". Es entsteht deshalb die Frage, ob der durch Umwandlung des Milchzuckers nicht gedeckte Anteil an Energieverlust etwa auf den Stoffwechsel (oder das Wachstum?) der Bakterien zu beziehen sei. Es wäre möglich, dafs die Gerinnung des Kaseïns von Wärmeentw. begleitet wird. Die Verss. erwiesen jedoch, dafs bei der Milchsäuregärung die Lösungswärme der Milchsäure u. die Wrkg. der Milchsäure auf die Milchsalze in Betracht kommt, aber nicht die Labgerinnung. Da man annehmen darf, dafs in der Säuerungsperiode fast ausschliefslich Milchsäurebildner wachsen, so folgt hieraus, dafs Milchsäuregärung nur einen Teil des Energieumsatzes der Bakterien ausmacht, und zwar weniger als die Hälfte des ganzen Umsatzes. Die Milchsäuregärung stellt wohl zumeist eine zwar äufserlich durch die Gerinnung sehr markante, aber quantitativ kaum so bedeutungsvolle Etappe in der Gesamtheit aller die Milch zers. Vorgänge dar, als man bisher angenommen hat. Die Menge der Kalorien, welche die Milch entwickelt, bis sie gerinnt, bewegte sich zwischen 0,259—0,322 kg-Kal. pro 250 ccm. Unterss. über weitere Zerss. in der Mich zeigten ebenfalls, dafs weder die Gärung, noch die sonstige Zuckerzers. die Wärmeproduktion ganz erklärt, sondern andere Materialien, Eiweifs oder Fett, mit in den Zersetzungsprozefs hineingezogen werden mufsten.

Der gewöhnliche Prozefs der Milchsäuregärung mufs — nach den kalorimetrischen Ergebnissen — komplizierter verlaufen, als bisher angenommen wurde. Die Milchsäuregleichung allein stellt keine Gleichung für den Lebensprozefs der betreffenden Bakterien dar. (Arch. f. Hyg. **57**. 244—68. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

Adolf Reitz, *Bakteriologische Untersuchungen mit der Stuttgarter Markt- und Handelsbutter.* Im Ganzen wurden 100 Butterproben mit 140 Versuchstieren auf Tuberkelbacillen untersucht, wovon aber 6 Proben in Wegfall kommen, weil die

Versuchstiere an Peritonitis starben. Die anderen 90 Proben entstammten 90 verschiedenen Bezugsquellen (88 verschiedenen Molkereien). In 8 der Proben (= 8,5 %) konnten Tuberkelbacillen gefunden werden. Der Nachweis der letzteren gelang durch Kultur auf festem Nährboden (Heydenalbuminose u. Agar) nicht; ebensowenig konnte das tinktorielle Verf., ausgeführt mit dem Bodensatz nach der ROTHschen Methode, den Tiervers. ersetzen. Auch gelang es nicht, die Tuberkelbacillen aus den Organen der kranken Tiere auf Nährböden zu isolieren. Dieser Mifserfolg deckt sich mit denjenigen vieler anderer Autoren. „Pseudotuberkulöse Veränderungen konnten bei den Versuchstieren niemals gefunden werden. Das Injektionsverf., den Bodensatz der Butter in die Muskulatur der inneren u. hinteren Fläche des Hinterschenkels einzuführen, bewährte sich bei den Butterunterss. und ist geeignet, die seither angewandte intraperitoneale Injektion zu ersetzen. Vf. spricht für die Einführung des Pasteurisierens der Milch und des Rahms in die württembergschen Molkereien. (Arch. f. Hyg. **57**. 1—28. Stuttgart. Bakt. Unters.-Stat. d. Stadt.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, *Minerogenese und Stabilitätsfelder der Minerale.* Ziel der Minerogenese mufs sein, für jedes Mineral in Bezug auf Druck, Temperatur und Konzentration die Grenzen festzustellen, innerhalb deren es sich aus einer Lsg. bilden kann. Nach einer allgemeinen Schilderung des Einflusses von Druck, Temperatur, Konzentration, Viskosität kommt Vf. ausführlich auf die Stabilitätsfelder polymorpher Verbb. zu sprechen, und zwar hauptsächlich auf die B. des Wollastonits, Orthoklas und Analcim. Für den *Wollastonit* stehen abschliefsende Unterss. noch aus. Vf. glaubt, das Stabilitätsfeld auf unter 400° (vielleicht 300°) nach unten, auf 1000—1100° nach oben abgrenzen zu sollen, u. erhielt den Rkk. nach das Mineral, indem er Calciumdicarbonat u. gefällte Kieselsäure in der SARASINschen Röhre bei 400—425° mit W. (auf 11 g Gemenge 45 g W.) 8 Tage lang digerierte. — *Orthoklas* entsteht aus reiner Schmelze der Viskosität wegen nicht, ist aber unter 1100 bis 1150° stabil, wenn F. durch viskositätsvermindernde Zusätze so weit herabgesetzt wird. Nach unten hin geht das Stabilitätsfeld für Schmelzen in das über, in dem sich das Mineral aus Lsgg. bilden kann. Vf. erhielt aus Kalihydrat, W.-haltiger Kieselsäure und Tonerdehydrat im Molekularverhältnis 4 g $KAlSi_3O_8$ bei 8tägiger Behandlung mit 45 g W. bei 400° Blättchen und Leistchen, die optisch dem Orthoklas entsprachen. Ob auch bei niedrigen Temperaturen Orthoklas entstehen kann, ist fraglich, die Naturprodd., an die gedacht werden könnte, dürften sich bei erhöhter Temperatur gebildet haben. Durch Verdünnung dürfte die Orthoklasbildung im Gegensatz zur Quarzbildung beschleunigt werden, experimentell dürften für den Feldspat 370° als untere Stabilitätsgrenze anzusehen sein, möglicherweise aber liegt der untere Bildungspunkt wesentlich tiefer. Der dem Orthoklas nahe verwandte Leucit scheint aus Lsgg. erst bei über 530° zu entstehen. — Das Stabilitätsfeld des *Analcims* liegt nach den vorliegenden Verss. zwischen 180 und 410—435°. Experimente zeigten, dafs aus Natrolithmischung bei 90° Natrolith entsteht, bei 190° aber Analcim; umgekehrt aus Analcimmischung bei 90° und Impfung mit Natrolith letzterer, bei 190° jedoch Analcim. (TSCHERMAKS Mitt. **25**. 79—112.) ETZOLD.

F. Cornu, *Fluorit als Bildung der Teplitzer Therme.* Es wurden Quarzporphyrblöcke, die von Hornsteingängen durchtrümert waren, gefunden. In Klüften eines solchen, Barytfragmente umschliefsenden Hornsteinganges wurden Krusten

von dunkelvioletten Flufsspatoktaederchen beobachtet. Auch imprägnierte Fluorit Quarzporphyrblöcke u. bildete die Hauptmasse eines porösen, sandsteinartigen Gesteines. In letzterem Falle war er farblos. Von dem Quarzporphyr waren hier nur noch die Quarzkörner unverändert erhalten, die Feldspate waren in Aggregate von Kaolintäfelchen umgewandelt. HIBSCH konnte das fluoritisierte Gestein anstehend im Quarzporphyr der Sandhöhe beobachten. (TSCHERMAKs Mitt. **25**. 234—35.) ETZOLD.

O. Mügge, *Über die Kristallform und Deformationen des Bischofits und der verwandten Chlorüre von Kobalt und Nickel.* Der *Bischofit* stammte von dem Werk der Hercynia in Vienenburg u. mufste wegen seiner Zerfliefslichkeit sehr vorsichtig behandelt, am besten im Winter bei Ostluft im scharf geheizten Zimmer untersucht werden. Bis jetzt scheinen nur künstliche, mit Firnis überzogene Kristalle von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ gemessen worden zu sein, doch herrscht mit den vom Vf. erhaltenen Resultaten genügende Übereinstimmung. Vf. konstatierte an den gestreckten bis säuligen Kristallen das monokline System, 1,38724 : 1 : 0,85427, $\beta = 93^0\,42'$. Die Kristalle gleiten sehr leicht längs {110}, die Bewegung erfolgt längs der Kante $[110 : 20\bar{1}] = [1\bar{1}2]$. Vermutlich handelt es sich nicht um blofse Translation; Messungen der verschobenen Flächen ergaben, dafs die Winkeländerungen ganz bestimmte Werte besitzen, dafs speziell $110 : 1\bar{1}1$ stets in sein Komplement zu 180° übergeführt wird. — *Kobaltchlorür*, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, bildet monokline, kurze Säulen, 1,4573 : 1 : 0,9445, $\beta = 57^0\,46'$, besitzt basische Spaltbarkeit. Die Kristalle gehen leicht durch Druck Schiebungen ein (Schiebungsrichtung die Kante $[100 : \bar{1}11] = [0\bar{1}1]$). — *Nickelchlorür*, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, monoklin, 1,4792 : 1 : 0,9468, $\beta = 57^0\,58'$. basische Spaltbarkeit, durch Druck Zwillingslamellen von analoger Orientierung wie beim Kobaltsalz. Wegen der zahlreichen mikroskopischen u. optischen Details sei auf das Original verwiesen. (N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 91—112. 30/6. Königsberg.) HAZARD.

E. Monaco, *Über den Giobertit des Val della Torre (Turin).* Das Mineral wird zur Herst. von Zement gewonnen, bildet, untermischt mit grünen Zersetzungsprodd. u. weifsem Opal, bis mehrere dm mächtige Adern im zers. Lherzolith, hat Härte 2,5, D. 2,5, muscheligen Bruch und besteht aus 11,64 SiO_2, 36,25 CO_2, 2,10 CaO, 41,35 MgO, Sp. $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, 8,73 H_2O. Die SiO_2 bleibt beim Auflösen in HCl zurück. (Portici **1905**. 5—7; Sep. v. Vf.; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 333. 30/6. Ref. BAUER.) HAZARD.

F. Cornu, *Nephelinausscheidlinge in den Tinguaitporphyrgängen von Skritin.* In dem im Trachyttuff aufsetzenden Gestein wurden reichliche, bis 1 cm grofse, fleischrote Nepheline beobachtet. (TSCHERMAKs Mitt. **25**. 235.) ETZOLD.

Juan D. Villarello, *Asbestartiges Mineral vom Rancho Ahuacatillo, Zinapecuaro, Mexiko.* Das gelblichweifse, blättrige, undurchsichtige, milde, an der Zunge hängende, bergkorkähnliche Mineral hat Härte 2,5, D. 2,18 und die Zus. 52,84 SiO_2, 19,02 Al_2O_3, 1,91 Fe_2O_3, 4,61 CaO, 1,56 MgO, 0,52 Na_2O, 0,13 K_2O, 16,75 H_2O, 2,60 CO_2. Daraus berechnet Vf. die Formel $CO_3Ca + H_{10}Al_2Si_3O_{14}$. Der Kalk ist wohl als Kalkspat blofs eine mechanische Beimengung. Das Mineral, welches aus ungemein biegsamen Lamellen besteht, gehört in die Kaolingruppe, nähert sich am meisten dem Montmorillonit (69,39 % l. in HCl), ist als Asbest wenig, dagegen zur Backsteinfabrikation sehr tauglich. (Parergones del instituto geologico de Mexiko **1**. 133—49. Nr. 5; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 342. 30/6. Ref. BAUER.) HAZARD.

V. Neuwirth, *Die Zeolithe aus dem Amphibolitgebiet von Zöptau.* Vf. beschreibt

aus einem Steinbruch zwischen Marschendorf und Stettenhof Desmin, Heulandit, Apophyllit und *Chabasit*. Letzterer kommt in bis 5 mm großen Rhomboedern vor und besteht nach SCHIERL aus 49,5 SiO_2, 20,1 Al_2O_3, 9,0 CaO, 21,2 H_2O, sowie Spuren von Na_2O, K_2O, FeO, MgO. (Zeitschr. d. mähr. Landesmuseums **5**. 152—62; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 343—44. 30/6. Ref. SLAVIK.) HAZARD.

Giovanni d'Achiardi, *Ein wahrscheinlich neuer Zeolith der Insel Elba.* Im Pegmatit von San Piero in Campo sitzen, zu Gruppen vereinigt, kleine achtseitige, farblose bis weiße, lebhaft glänzende Pyramiden mit kleiner Basis u. Härte 4—4½ bei D. 2,165. Aus den Analysenzahlen 13,51 H_2O, 61,41 SiO_2, 11,15 Al_2O_3, 5,52 CaO, 1,14 SrO, Sp. MgO, 3,31 K_2O, 2,06 Na_2O ergibt sich die Formel $3Na_2O \cdot 3K_2O \cdot 9CaO \cdot 10Al_2O_3 \cdot 90SiO_2 \cdot 70H_2O$, welche Vf. auf $(Na_2, K_2, Ca)_3Al_4Si_{18}O_{45} + 14H_2O$ (oder $13H_2O$) vereinfacht. Die Zus. ist ähnlich der des Heulandits, alle anderen Eigenschaften sprechen für ein neues Mineral. (Proc. verb. Soc. Tosc. di Sc. Nat. **1905**. 15/1. 8 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 344—45. 30/6. Ref. BAUER.) HAZARD.

Otto Schneider, *Vorläufige Notiz über einige sekundäre Mineralien von Otavi (Deutsch Südwestafrika), darunter ein neues Kadmiummineral.* Aus der Oxydationszone der von der Tschumebgrube abgebauten Kupfererzlagerstätte beschreibt Vf. kurz: Kupferlasur, Malachit, Aurichalcit, Cerussit, Pyromorphit, Linarit, Zinkspat, Olivenit, Greenockit und ein neues Mineral. Dasselbe kleidet in Form von weißen bis rötlichen Krusten Hohlräume aus u. bildet Rhomboederchen mit einem Kantenwinkel von etwa 80°. Es besitzt starken metallischen Diamantglanz und besteht aus reinem basischen Cd-Carbonat mit 61,5 % Cd. Vf. schlägt den Namen *Otavit* vor. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 388—89. 1/7. Berlin.) HAZARD.

John Eyermann, *Mineralogische Notizen.* Aus einem Steinbruche am Delaware, nahe Lambertville, New-Jersey, beschreibt Vf. schilfige, kugelförmige Aggregate von *Stilbit* (1. Zus. einer gelben Varietät, D. 2,209), bis 15 mm lange, gewöhnlich auf Kalkspat sitzende, spießige Kristalle von *Natrolith* (2., D. 2,228), nilgrünen, meist derbe, dünne Schnüre bildenden *Prehnit* (3., D. 2,952). — Milchweißer *Orthoklas* von Marble-Hill, New-Jersey, hat D. 2,609 und Zus. 4. — Silberweißer *Biotit* von Easton hat D. 2,712 u. Zus. 5, dunkelbrauner D. 2,88 bei Zus. 6. — *Prochlorit*, lichtgrün, vom Williams Bushkill-Steinbruch hat D. 2,533 und Zus. 7. — Weißer *Asbest* vom Delaware River-Steinbruch hat die Zus. 8. — *Serpentin*, weiß, meerschaumähnlich, aus Williams' Delaware-Steinbruch weist D. 2,363 u. Zus. 9, *Meerschaum* von Middletown, Delaware Co., Pa., die Zus. 10 auf. — *Turmalin* bildet bis 60 mm lange Kristalle im Quarz vom Bushkill Creek bei Easton, Zus. 11, D. 2,991.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O
1.	58,53	15,84	—	—	8,02	—	0,63	1,65	14,67
2.	47,80	27,19	—	—	1,50	—	11,62	1,68	9,99
3.	43,25	20,29	4,87	—	26,76	—	0,59	—	4,38
4.	65,73	17,21	2,58	—	2,69	—	2,41	9,59	—
5.	41,07	23,34	4,35	—	—	23,00	1,60	6,30	0,26
6.	40,32	18,03	5,80	—	0,46	24,79	—	10,50	0,25
7.	34,01	15,74	—	5,70	0,14	31,20	—	—	12,69
8.	55,25	—	—	2,18	12,66	30,19	—	—	—
9.	44,21	2,72	—	0,52	0,24	40,55	—	—	12,42
10.	44,58	Sp.	—	2,13	Sp.	39,49	—	—	12,91
11.	35,57	24,72	1,17	9,40	3,42	8,29	2,10	0,40	4,23

	TiO_2	B_2O_3	Li_2O	F.
11.	0,18	10,10	Sp.	Nicht best.

(Amer. Geologist **34**. 43; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 352—54. 30/6. Referent BAYLEY.) HAZARD.

C. Schmeifser, *Bodenschätze und Bergbau Kleinasiens.* Aus der Zusammenstellung der überall verstreuten Notizen sei hervorgehoben, dafs von Bodenschätzen Kleinasiens in Frage kommen: Meerschaum, Pandermit (Ca-Borat), Schmirgel, Chromeisenstein, Steinkohle, Manganerze, Braunkohle, lithographische Schiefer, Marmor, Salz, Seifenstein, Walkerde, Kupfer- und Bleierze, sowie später sicherlich Petroleum, Asphalt, Phosphat. (Z. f. prakt. Geologie **14**. 186—96. 19/6.) ETZOLD.

M. Gary, *Verwitterung von Marmor.* Auf Marmor wirken am schädlichsten u. für die Verwitterung kommen am meisten in Betracht: O, CO_2 und W. in Form von Ndd., ferner ist aber noch zu berücksichtigen die sehr schädliche Wrkg. der Rauchgase und des Strafsenstaubes. Zu den Verss. diente Marmor von a) Laas in Tirol, I. Qualität, b) Carrara, II. Qualität u. c) Pentelikon. Unter Befolgung der von SEIPP (Die Wetterbeständigkeit der natürlichen Bausteine, Jena 1900, S. 46) aufgestellten Grundsätze wurden aus den Marmorproben Plättchen herausgesägt, getrocknet, gewogen u. zunächst in Flaschen mit CO_2-haltigem W. durchgeschüttelt. Ferner wurden die Plättchen der Einw. des fallenden Wassertropfens, der von schwefliger S., sowie von Staub u. Sand (Sandstrahlgebläse) ausgesetzt u. schliefslich noch einer natürlichen Verwitterungsprobe auf dem Dache der Versuchsanstalt unterworfen. Die Verss. zeigen, dafs man auf diesem Wege ein Bild von der gröfseren oder geringeren Wetterbeständigkeit verschiedener Marmorsorten gewinnen kann. Am widerstandsfähigsten erwies sich Pentelikon, dann kam Carrara II, zuletzt Laaser Marmor, doch werden erst weitere Verss. entscheiden müssen, ob diese Reihenfolge stets die gleiche sein wird. Jedenfalls sollte man Marmorblöcke, die für kostbare Bildwerke bestimmt sind, vor der Verarbeitung prüfen. Die Örtlichkeit, an der der Marmor zur Verwendung kommt, wird auf seine Beständigkeit von wesentlichem Einflufs sein. Abgesehen von der Einw. der Rauchgase, wird kühle, feuchte Witterung dem Marmor weniger günstig sein als warme und trockne Luft. (Mitteilungen a. d. k. Materialprüfungsamt Grofslichterfelde-West **24**. 14—29. Abt. 2. [Baumaterialprüfung.].) ROTH-Cöthen.

J. H. Pratt, *Schwefel und Pyrit in den Vereinigten Staaten.* In Louisiana an der Golfküste bei Iberia und Calcasieu befindet sich ein mächtiges Schwefellager 350 Fufs tief unter einem von Triebsand unterlagerten Sumpf. Zur Gewinnung wurde ein weites Rohr hinabgelassen, in welchem sich engere befinden. Durch jenes hinabgeprefster Dampf schmilzt den Schwefel, der alsdann durch die engen Rohre heraufgepumpt wird. In Texas ist S als derbe, bläulichgraue M. oder in Form kleiner Kristalle in Gips eingewachsen. Der erloschene Sunset Mountain in Arizona enthält im Krater reichlich S als Sublimationsprod. In Nevada macht S 8—90% von Ca- u. Mg-haltigen Gesteinen aus. Der Pyrit wird als Nebenprod. beim Kohlenbergbau gewonnen („coal brasses"), bei Hot Springs in Arkansas hat ein 75 Fufs mächtiger, 3000 Fufs weit aufgeschlossener Quarz-Pyritgang einen 15 Zoll dicken Teil von reinem Pyrit (Min. Resources of the United States **1903**. 29; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 328—29. 30/6. Ref. BAYLEY.) HAZARD.

G. d'Achiardi, *Zinnoberlagerstätte vom Kap Kara-Barun in Kleinasien.* Zinnober kommt daselbst in einem schwarzen, schieferartigen Gestein vor, in dessen Nähe

ein Plagioklasbasalt den Hippuritenkalk durchbricht. Das erzreiche Gestein ist ein quarzitisches Zerreibungsprod. auf einer Spalte, in die, sowie in die Ruscheln bis in die feinsten Hohlräume der mit den Basalten genetisch verbundene Zinnober eindrang. Das Ausbringen beträgt jetzt 2,25—2,30 % Hg, in der Tiefe hofft man auf reichere Anbrüche. (Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Proc. Verb. **13**. 173—76; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 331. 30/6. Ref. DEECKE.) HAZARD.

Bruno Wetzig, *Beiträge zur Kenntnis der Huelvaner Kieslagerstätten.* Vf. tritt für die Auffassung der Kieslager als Sedimente ein und findet dieselbe in erster Linie bewiesen durch die Existenz aller möglichen Abstufungen von reinem Kieslager zu mehr oder weniger mit Kies imprägnierten und schliefslich völlig tauben Schiefern. Vollkommen analog verhalten sich die *Manganerzlagerstätten.* Auch sie sind durchaus parallel zur Schichtung eingelagert und bilden Lagerzüge, dabei ist das Ausgehende wie ein eiserner Hut in Jaspis u. Braunstein umgewandelt, die protogenen Mangancarbonate und -silikate aber wurden erst in der Tiefe entdeckt. Die Form aller der Lagerstätten erklärt Vf. durch die Annahme, dafs die Sedimentation in Lagunen erfolgte. (Z. f. prakt. Geologie **14**. 173—86. 19/6. Huelva.) ETZOLD.

A. Pelikan, *Über zwei Gesteine mit primärem Analcim nebst Bemerkungen über die Entstehung der Zeolithe. Analcim-Nephelin-Phonolith* von Schönfeld bei Kamnitz in Böhmen. Das grünlichgraue, uneben dünnplattig abgesonderte, deutlich porphyrische Gestein enthält Einsprenglinge von Feldspaten (Orthoklas, Natronorthoklas), Pyroxen, Magnetit. Im Dünnschliffe findet man noch Hauyn oder Nosean, Nephelin, Zirkon, Apatit und Titanit, sowie Hainit. Am interessantesten aber ist der die Zwischenräume zwischen den Feldspaten, Pyroxenen und dem Nephelin ausfüllende Analcim. Derselbe könnte nach dieser Lagerung sekundär sein, doch beweist sein Verhältnis zum Nephelin die primäre Natur. Der Analcim weist nämlich dort Kristallformen auf, wo Nephelin und Analcim aneinandergrenzen, und zwar ragt letzterer in jenen hinein. Ende der Nephelinphase und Anfang der Analcimphase griffen also übereinander, der Analcim schied sich in einem Zuge mit den übrigen Gemengteilen aus, ist nicht das Prod. einer Gesteinsumwandlung. — *Analcimphonolith* vom Kubatschkaberge nordwestlich von Praskowitz a. d. Elbe. Kurz vor der Bahnstation Radzein (Lobositz-Teplitz) steht ein lichtgraues Gestein an, das in dichter Grundmasse dünne, schwarze Pyroxensäulchen (Ägirinaugit), sowie quadratische Durchschnitte von Sodalithmineralien aufweist. Die Feldspäte (spärlich Plagioklas [$Ab_{50}An_{50}$], hauptsächlich Orthoklas [Natronorthoklas]) kommen in allen Dimensionen von Kristallen bis zu Mikrolithen vor und enthalten häufig Einschlüsse von Sodalithmineralien. Von letzteren ist augenscheinlich Sodalith und Hauyn vorhanden, welche zu den ältesten Ausscheidungen zählen. Aufserdem sind noch etwas braune Hornblende, Titanit, Apatit, Magnetit und schliefslich Zeolithe zugegen. Diese (hauptsächlich Analcim, weniger Natrolith) füllen die Zwischenräume zwischen den anderen Gemengteilen aus und durchtränken oft das Gestein so vollständig, wie es nur bei sehr weit vorgeschrittener Zers. möglich wäre, wenn die Zeolithe derselben ihre Entstehung verdankten. Gegen eine solche spricht der ganze Zustand des Gesteins, sowie der Umstand, dafs der Analcim mit Kristallflächen in den Feldspat eingreift. In beiden beschriebenen Fällen liegt also die Analcimbildung im direkten Zuge der Gesteinsverfestigung. Vf. erinnert daran, dafs GUTHRIE den kontinuierlichen Übergang von Schmelzung in Lsg. nachgewiesen hat, und meint, die Analcimbildung markiere gerade den Wendepunkt, wo die silikatische Schmelzlsg. in die wss. Lsg. im landläufigen Sinne umschlage. Bauschanalysen der Gesteine sind beigegeben. (TSCHERMAKS Mitt. **25**. 113—26. Prag.) ETZOLD.

BIBLIOTEKA GŁ. AM. Kraków

E. Becker, *Der Rofsbergbasalt bei Darmstadt und seine Zersetzungsprodukte.* Von dem frischen u. zersetzten Basalt u. Dolerit werden Analysen mitgeteilt. Hier interessiert der im Südbruche auftretende Hügel von zersetztem Basalt, der Apatit u. *Phosphorit* in derartiger Menge enthält, dafs man fast von einem Phosphoritberge sprechen könnte. Die Phosphate bilden bis kopfgrofse, weifse oder gelbliche, feinkristalline Knollen und werden aus der Auflösung des Apatits im Basaltgrus hergeleitet. Die grofse Phosphatmenge wird aus der Apatitanreicherung in den Salbändern der Nephelinitapophysen gegen den feinkörnigen Basalt hin und einer angenommenen entsprechenden Anreicherung durch pneumatolytische Vorgänge an der Grenze des Nephelinits gegen den Basalt überhaupt erklärt. Der Apatit ist F-haltiger Chlorapatit. Ein Phosphorit- (Apatit-) Knollen enthielt 60,16 SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 und, auf 100 berechnet, einen Rest von 57,70 CaO, 42,33 P_2O_5, 5,95 Cl sowie CO_2 und F. In weifsem Phosphorit wurden 47,59 CaO, 37,78 P_2O_5, 10,38 SiO_2 gefunden. Der Phosphorit ist ll. und wie das auf der Südwestseite gelegene, nach LÜDECKE 3,73 % P_2O_5 enthaltende Tufflager zur Aufbereitung auf P-haltige Düngstoffe geeignet. (N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 367—71. 30/6. Ref. MILCH.) HAZARD.

L. Duparc u. **F. Pearce**, *Geologische und petrographische Untersuchungen im Nordural in der Rastesskaya und Kizélowskaya-Datcha.* Von einem Magma werden Pyroxenite, Tilaite, Norite, Dunite, Uralitgabbros u. gangförmige Garewaite sowie Pegmatite hergeleitet. Als *Tilaite* werden Gesteine bezeichnet, die den früher als Olivingabbro bezeichneten, aber dafür eigentlich zu feldspatarmen u. basischen Gesteinen sehr nahe stehen u. auch unter den von LOWINSON-LESSING beschriebenen uralischen Typen wiederkehren. Augit und Olivin sind Hauptgemengteile, dazu kommen, namentlich in magnetitreichen, grüner Spinell mit Biotitsaum, Hypersthen, Hornblende, stets untergeordneter basischer Feldspat. Bei ihrer „kryptitischen" Struktur bilden die Augite einen vielfach von kleinen Feldspaten u. etwas Magnetit gleichsam durchlöcherten Untergrund, werden bisweilen auch einsprenglingsartig. Übergänge zu normalen Gabbros u. Pyroxeniten sind häufig. (Analyse 1.) — Beim *Garewait* liegen unregelmäfsig begrenzte Pyroxeneinsprenglinge, oft ganz schwarz von strichförmigen Einschlüssen, in einem kleinkörnigen Gemenge von Magnetit, Chromit, Olivin (reichlich), Pyroxen (wenig), Amphibol u. Feldspat (Analyse 2) (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 154—55; C. **1904**. II. 613).

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühverlust
1.	45,43	9,44	—	4,86	7,87	15,08	16,10	0,21	1,01	—
2.	42,84	3,60	3,04	5,69	8,48	11,41	24,60	0,42	0,61	1,80

(Mém. soc. phys. et d'histoire nat. de Genève **34**. 383—602; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 386—89. 30/6. Ref. MÜGGE.) HAZARD.

A. M. Ossendowski, *Die fossilen Kohlen und Kohlenstoffverbindungen des fernen Ostens Rufslands vom Gesichtspunkt deren chemischer Bestandteile.* Eine Beschreibung der den verschiedensten Formationen angehörigen Kohlenvorkommnisse der Mandschurei, des Amurgebietes, der Insel Sachalin u. der nördlichsten sibirischen Küstenstriche am Stillen Ozean. Zahlreiche Analysen u. Angaben über die Wärmekapazität sind beigegeben. *Naphta* ist auf der chinesischen Halbinsel nachgewiesen worden u. scheint auf Sachalin wirtschaftliche Bedeutung erlangen zu können. Es gehört dem Miocän an, hat D. 0,8961—0,902, bis 150° unbedeutende Spuren von Bzn., bis 270° 30,10 % Kerosin, bis 300° 14,72 % Pronaphta, bis 360° 45,78 % Mineralöle und 9,40 % Masut (Rückstände), ist demnach frei von fremden explosiblen Beimengungen u. also für die Schiffahrt das „beste, ungefährlichste Heizmaterial". —

Kyr, an der Luft kondensiertes Naphta, ist auf Sachalin sowohl ober- als unterirdisch auf weiten Strecken vorhanden, stellt eine elastische, schwarze, stark nach Naphta riechende, mit langer, leuchtender, stark rauchender Flamme verbrennende, hellgelbe Asche hinterlassende M. dar, in der nachgewiesen wurden: 0,73 Feuchtigkeit, 0,22 Asche, 8,48 aschenfreier Koks, 2,80 S, 90,57 flüchtige Bestandteile. (Österr. Z. f. Berg.-Hütt. **54**. 325—29. 339—43. 349—55. 23/6.—7/7.) ETZOLD.

E. Ludwig, Th. Panzer u. E. Zdarek, *Über die Vöslauer Therme.* Von der wiederholt analysierten Therme wurde erneut eine Analyse angefertigt. Das auf der Scheide zwischen alpiner Trias (Hauptdolomit, Dachsteinkalk, Kössener Schichten) und mediterranem Miocän (Strandkonglomerate, Breccien, Badener Tegel) hervorquellende W. hat 23,3° und lieferte für 10000 g 0,040 K_2O, 0,148 Na_2O, 1,434 CaO, 0,018 SrO, 0,681 MgO, 0,003 Fe_2O_3, 0,002 MnO, 0,001 Al_2O_3, 0,151 Cl, 1,274 SO_3, 0,002 P_2O_5, 0,004 B_2O_3, 2,483 CO_2, 0,115 SiO_2, aufserdem Spuren von Li, Cs, Rb, As, J, Br und Ameisensäure bei $D^{18,4}$. 1,001084. Es ist eine Akratotherme, deren Gehalt sich, soweit die alten Analysen einen Vergleich gestatten, nicht geändert hat. (TSCHERMAKs Mitt. **25** 157—78.) ETZOLD.

Friedrich Berwerth, *Das Meteoreisen von Kodaikanal und seine Silikatausscheidungen.* Das Eisen fällt dadurch auf, dafs die Eisenmasse ein wenig beobachtetes Gemenge von oktaedrischen Eisenkörnern darstellt, zwischen denen ungewöhnlich kugelig geformte Silikatmassen ausgeschieden liegen. Letztere zerfallen in Sphärokristalle u. in Glaskugeln. Die Sphärokristalle bestehen (dem abnehmenden Mengenverhältnis nach geordnet) aus: Weinbergerit, Diopsid, Bronzit, Apatit und Chromit. Der *Weinbergerit* ist ein neues Silikat, das radial strahlige Aggregate zusammensetzt, schalige Zus. nach der Basis aufweist, optisch negativ ist, schwache Licht- u. Doppelbrechung besitzt u. sich wahrscheinlich an die Stelle eines anderen Minerals gesetzt hat. Die Analyse:

SiO_2	TiO_2	P_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
42,00	0,70	0,88	28,75	9,42	0,98	Sp.	3,87	4,47	2,57	3,19	2,17

führt, wenn man das Eisenoxyd auf Oxydul umrechnet u. die dem Apatit u. Chromit entsprechenden Mengen an Kalk u. Eisenoxydul herausnimmt, sowie den Wassergehalt vernachlässigt u. schliefslich TiO_2 zu SiO_2 schlägt, auf 51 Tle. des Pyroxenkerns RSi u. 18 Tle. des Nephelinkernes NaAlSi, oder in der Molekularformel ausgedrückt: $9(2SiO_2 \cdot Al_2O_3[KNa]_2O) + 51(Fe, Mg, Ca)SiO_3$. Wird ferner Kalk u. Magnesia auf Eisenoxydul und Kali auf Natron umgerechnet, so lauten die Analysenzahlen: 45,31 SiO_2, 39,44 FeO, 10,04 Al_2O_3, 5,21 Na_2O u. die Formel: $NaAlSiO_4 + 3FeSiO_3$ oder $6(SiO_2,FeO) + (SiO_2)_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O$. Bezüglich der feineren Struktureigentümlichkeiten sei auf das Original verwiesen. (TSCHERMAKs Mitt. **25**. 179—98.) ETZOLD.

August Becker, *Die Radioaktivität von Asche und Lava des letzten Vesuvausbruches.* Alle Berechnungen führen zu dem Schlufs, dafs sich die radioaktiven Substanzen nur bis zu einer gewissen Erdtiefe finden. Daher ist eine Best. der Radioaktivität von aus der Tiefe kommenden Mineralien von Interesse. Vf. untersucht in Ischia und Torre Annunciata gesammelte Asche vom letzten Ausbruch. Eine zeitliche Änderung liefsen die Präparate nicht erkennen. Pro g Substanz ist die Zerstreuung $\frac{\text{Volt}}{\text{Stunde}}$ nach Berücksichtigung der natürlichen Luftleitung für zwei Asche- und vier Lavaproben 0,0115—0,0193, während die Zahlen für Uranpecherz und Urankaliumsulfat 462 und 84,4 sind. Vergleich mit Gartenerde zeigt, dafs die Radioaktivität der Asche und Lava kleiner ist, als diejenige der meisten Schichten

der Erdoberfläche. 1 ccm Lava mufs ca. 2×10^{-11} g Ra enthalten. Der F. der Lava ist 1150°. Danach müfste die Lava aus ca. 30 km Tiefe stammen. Von 30 bis 75 km Tiefe scheint die Radioaktivität der Erdmasse dem Nullwert zuzustreben. Jedenfalls rührt die hohe Temperatur in den Vulkanen nicht von einer Anhäufung radioaktiver Substanzen her. (Ann. der Physik [4] **20**. 634—38. 26/6. [5/6.] Kiel.) W. A. ROTH-Greifswald.

Silvestro Zinno, *Analyse von Aschen, die während des letzten Ausbruches des Vesuvs gefallen sind.* Die Aschen der Tage vom 4—7. April 1906 waren schwarz, sehr schwer, sandig, geruchlos von D. 4,73, wenig magnetisch, bei 15° ca. zu 2,32 % in W. l., reagierten weder basisch, noch sauer. Nach der Analyse enthielten sie SiO_2, Al_4SiO_8, Fe_2SiO_4, NaCl, KCl, $CaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, Fe_3O_4, $FeTiO_3$ (?). Die Aschen, welche nach dem 7. April fielen, waren rötliche, unfühlbare Pulver, erschienen u. Mk. als kleine Kristalle, enthielten wenig H_2SO_4 u. HCl u. im wesentlichen die obigen Bestandteile, jedoch mit gröfserem Gehalt an Al_4SiO_8 u. Fe_2O_3 u. aufserdem etwas Mn und NH_4Cl. (Mon. scient. [4] **20**. II. 519. Juli. [1/5.] Neapel.) MEUSSER.

Arrien Johnsen, *Vesuvasche vom April 1906.* Die am 5. April in Neapel gefallene Asche liefs Leucit, Augit, Plagioklas (Ab_3An_7), Magnetit, Apatit, hellbraunes Glas erkennen, bestand aus 48,8 SiO_2, 17,7 Al_2O_3, 4,8 Fe_2O_3, 4,9 FeO, 4,3 MgO, 10,2 CaO, 0,6 Na_2O, 8,7 K_2O, entspricht also einem Leucittephrit. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 385—87. 1/7. Königsberg.) HAZARD.

Analytische Chemie.

M. Tswett, *Zur Ultramikroskopie.* Vf. erinnert daran, dafs er bereits 1901 (Z. f. physik. Ch. **36**. 450; C. **1901**. I. 870) einen App., das *Luminoskop*, beschrieben habe, welcher der Vorläufer des Ultramikroskops genannt werden, dieses noch jetzt in manchem Falle ersetzen kann, und welcher bei physiologisch-chemischen Unterss., z. B. der Chlorophyllpigmente, wo man sich beständig über Reinheit oder Echtheit der Lsgg. oder über etwaige spurweise Anwesenheit von fluoreszierenden Stoffen zu unterrichten hat, unentbehrlich sein dürfte. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 234. 27/6. [16/5.].) BLOCH.

Pankrath, *Zur Malzuntersuchung in geschlossenen Bechern.* Die vom Vf. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 141; C. **1906**. I. 1186) für die Unters. des Malzes konstruierten geschlossenen Becher setzt er zu 4 Stück in den Deckel eines Wasserbades und treibt die Rührwerke gleichzeitig elektrisch; die Geschwindigkeit des Rührwerkes läfst sich leicht regulieren, der Stromverbrauch ist sehr gering, und die Wrkg. eine sehr gute. Der ganze App. ist von LEOP. SCHMIDT & CIE. Nachf., Frankfurt a. M., Mainzerlandstr. 14, zu beziehen. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 377—78. 22/6. Frankfurt a. M. Brauerei HENNINGER.) DITTRICH.

G. Magnanini, *Bemerkung über die Bestimmung der Härte von Wasser.* Schon SCHNEIDER (Z. f. anal. Ch. **1871**) hat nachgewiesen, dafs bei der Prüfung mit titrierter Seifenlsg. die Ggw. geringer Mengen Magnesia in den WW. die Richtigkeit der Ergebnisse beeinträchtigt. Vf. hat WW. mit wechselnden Mengen von CaO, BaO und MgO versetzt und die Härte in der Weise bestimmt, dafs die Fl. einmal sofort nach Zusatz der Seife geschüttelt oder aber nach jedem Zusatz erst einige Minuten mit dem Schütteln gewartet wurde. Die Verss. ergaben, dafs bei WW., die CaO oder BaO, bezw. diese beiden Erdalkalien enthielten, die verschiedene Arbeitsweise ohne Belang ist. Bei Ggw. von MgO erhält man dagegen nur dann

übereinstimmende und richtige Resultate, wenn man nach dem Seifenzusatz noch einige Minuten wartet und dann erst durchschüttelt. Denn sonst kann die B. des Schaumes bereits eintreten, bevor das MgO in Rk. gegangen ist, da die Ca- u. Ba-Salze weit schneller mit der Seifenlsg. reagieren als die Mg-Salze. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 369—73. 14/6. 1906. [Jan. 1905.] Modena. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Paul Drawe, *Beitrag zur Salpetersäurebestimmung im Wassser.* Das von FRERICHS (Arch. der Pharm. **241**. 47; C. **1903**. I. 735) angegebene und von UTZ (Chem.-Ztg. **29**. 177; C. **1905**. I. 957) erweiterte Verf. zur Best. von HNO_3 im W. hat den Nachteil, bei gröfserer Menge l. Carbonate keine genauen Resultate zu geben, da diese Carbonate durch blofses Eindampfen nicht entfernbar sind. Vf. ändert deshalb das Verf. in folgender Weise ab: er dampft 100 ccm W. erst mit überschüssiger rückstandfreier HCl und sodann mehrere Male mit W. zur Trockene und titriert in der Lsg. das Chlor. Die Anzahl der hierbei verbrauchten ccm wird nun vermindert, um die Anzahl der bei der Titration des Chlors in der gleichen Menge des ursprünglichen W. verbrauchten ccm $^1/_{10}$-n. Silberlsg. und um die Anzahl ccm $^1/_{10}$-n. S, die gelegentlich der Best. der Carbonathärte von den im W. enthaltenen kohlensauren Salzen gebunden wurden. Die erhaltenen ccm $^1/_{10}$-n. S. und auf NO_3 umzurechnen. (Chem.-Ztg. **30**. 530—31. 30/5.) DITTRICH.

John Hughes Davies und **Edgar Philipp Perman**, *Rückreaktion bei Jodtitrationen.* Bei quantitativen Beststs. des aus KJ freigemachten Jods durch Titration mit $Na_2S_2O_3$ oder arseniger S. ist der Endpunkt der Rk., wenn Stärke als Indikator verwendet wird, oftmals unsicher infolge Wiedererscheinens der blauen Färbung nach kurzer Zeit. Das Auftreten dieser „Rückreaktion" hängt von der Konzentration des Kaliumjodids in der Lsg. ab; sie ist besonders bemerkenswert, wenn Jod mittels $CuSO_4$ oder $K_2Cr_2O_7$, nur wenig auffällig, wenn es mittels Chlorkalk oder Permanganat freigemacht worden ist. — Die Ursache des Wiedererscheinens der Färbung liegt augenscheinlich in der Langsamkeit und Unvollständigkeit des Freiwerdens von J aus KJ in verd. Lsg. durch die genannten Mittel. Durch genügende Steigerung der Konzentration erfolgt die Rk. fast augenblicklich, und eine Rückreaktion wird vermieden. Man löst also 1 g KJ in 10 ccm W. für 25 ccm $^1/_{10}$-n. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. und 2 g in 20 ccm W. für 1 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in 50 ccm W. (Chem. News **93**. 225. 18/5. Cardiff. Univ.-Coll.) BLOCH.

L. Medri, *Bemerkungen über die quantitative Bestimmung einiger oxydierender Substanzen mittels Hydrazinsulfat.* Nach ROBERTO und RONCALI (L'Industria Chimica **6**. 178; C. **1904**. II. 616) sollen beim Erhitzen von $KMnO_4$ mit Hydrazinsulfat für je 4 Mol. $KMnO_4$ 5 Mol. N in Freiheit gesetzt werden. Aber nicht einmal die Angaben der genannten Autoren entsprechen, wie Vf. nachweist, den daselbst aufgestellten Gleichungen, wie sie auch in Widerspruch mit früheren Mitteilungen von PETERSEN (Z. f. anorg. Ch. **5**. 3) stehen. Vf. fand nun bei Zusatz 5%ig., bezw. 16,14‰ig. $KMnO_4$-Lsgg. zu überschüssigen 3%ig. Hydrazinsulfatlsgg. bei Ggw. von 10-, bezw. 50%ig. H_2SO_4. I. Bei Einw. einer $KMnO_4$-Lsg. auf überschüssige, mit H_2SO_4 angesäuerte Hydrazinsulfatlsg. wird diese nicht vollständig oxydiert. N entwickelt sich entsprechend der von PETERSEN aufgestellten Gleichung:

$$17N_2H_4H_2SO_4 + 13O = 13H_2O + 7(NH_4)_2SO_4 + 10N_2 + 10H_2SO_4.$$

II. Die Menge der H_2SO_4 kann innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken, ohne die Resultate zu beeinflussen, jedoch ist ihre Ggw. durchaus erforderlich. — III. Bei Abwesenheit von freier H_2SO_4 nimmt der Oxydationsgrad des Hydrazinsalzes zu, ohne jedoch die von ROBERTO und RONCALI angegebene Stufe zu er-

reichen. Man kann also weder das Hydrazin mit $KMnO_4$ bestimmen, weil die dabei erforderliche H_2SO_4 auf das $KMnO_4$ wirken kann unter B. von O, noch auch $KMnO_4$ mit Hydrazin. Dagegen oxydiert $K_2Cr_2O_7$ im Gegensatz zum $KMnO_4$ vollständig Hydrazin, wie bereits PURGOTTI (Gaz. chim. ital. **26**. II. 559; C. **97**. I. 487) angegeben hat. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 373—78. 14/6. 1906. [August 1905.] Bologna. Scuola d'Applicazione per gli Ingegneri.) ROTH-Cöthen.

W. Holtschmidt, *Methoden zur Bestimmung der Kohlensäure.* Nach dem STUTZER-HARTLEBschen Verf. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 448; C. **99**. I. 1295) erhält man nicht nur den Gehalt an Carbonaten, sondern auch den an event. vorhandenen Ätzalkalien. Zur ausschliefslichen Best. der CO_2 verwendet Vf. den Weinstein, welcher erst bei Siedehitze auf Carbonate wirkt, dann aber quantitativ in Rk. tritt; selbst das recht schwer zersetzliche $BaCO_3$ läfst sich damit glatt zerlegen. Für diesen Zweck beschreibt Vf. verschiedene kompliziertere App., welche im Original nachzusehen sind; mit Hilfe derselben ist es möglich, die CO_2 nicht nur gewichtsanalytisch, sondern auch mafsanalytisch zu bestimmen, auf letzterem Wege in verhältnismäfsig so einfacher Weise, dafs sich die Methode sehr wohl auch für Massenunterss. eignet, da mehrere App. gleichzeitig nebeneinander gehen können, ohne allzuviel Beaufsichtigung zu erfordern. Die damit ausgeführten Analysen reiner Substanzen gaben sehr gut stimmende Zahlen. (Chem.-Ztg. **30**. 621—25. 23/6.) DITTRICH.

W. Mc Kim Marriott u. C. G. L. Wolf, *Die Bestimmung von kleinen Eisenmengen.* Zur Best. von Fe in einer unbekannten Lsg. fügt man dieser 2 ccm einer 5-n. HCl hinzu u. füllt die Lsg. in einem Cylinder von 50 ccm mit W. auf 15 ccm auf. 10 ccm n. NH_4CNS und 50 ccm Aceton werden hinzugefügt. In einem zweiten Cylinder befinden sich 2 ccm 5-n. HCl und 0,5—2,0 ccm einer Standardlsg.: 0,00001 g Fe pro ccm enthaltend, 10 ccm n. NH_4CNS und 50 ccm Aceton. Der Inhalt beider Tuben wird in Vergleichsröhren von 200 mm Länge und 15 mm Weite gefüllt und die Farbe verglichen. Die schwächer gefärbte Lsg. wird wieder in den Cylinder gefüllt und mit der Eisenlsg. bis zur Farbengleichheit versetzt. Vorteilhafter war zur Verdünnung die Anwendung einer Lsg. von Aceton (100 ccm) 5-n. HCl (8 ccm), n. NH_4CNS (40 ccm) und W. zu 200 ccm. — Was die Empfindlichkeit der Rk. in verschiedenen Lösungsmitteln anlangt, so gaben 0,00002 g Fe in wss. Lsgg., 0,25 g NH_4CNS in 50 ccm enthaltend, eine blasse Strohfarbe; eine schwache Rosafarbe tritt erst auf, wenn die Lsg. 0,0001 g Fe enthält. — 0,000001 g Fe kann mit Ä. nachgewiesen werden, wenn 10 ccm W. mit dieser Fe-Menge und 0,25 g NH_4CNS mit 40 ccm Ä. geschüttelt werden. — Im selben Volumen der Lsg. kann 0,0000005 g Fe leicht nachgewiesen werden, wenn 25 ccm einer wss. Lsg., S. und NH_4CNS enthaltend, mit 40 ccm Aceton verd. werden. Unterschied zwischen 0,000025 g und 0,000027 g ist sehr deutlich, wie auch zwischen 0,000002 g und 0,000003 g. — Der störende Einflufs der Phosphate auf die Rk. kann durch Erhöhung der Konzentration von HCl bei der Ansäuerung der Lsg. vollkommen vermieden werden. Über die Anwendung der Methode auf Gewebe u. organische Fll. cf. Original. (Journ. of Biol. Chem. **1**. 451—61. Juni. [9/2.] New-York. City. Chem. Lab. CORNELL-Univ. Med. College.) RONA.

P. Guarnieri, *Nachweis von Benzoesäure und Salicylsäure in Tomatenkonserven.* Bei der Prüfung einiger Tomatenextrakte auf die Ggw. von Antisepticis beobachtete Vf. die Ggw. von *Benzoesäure*kristallen. Zu ihrem Nachweis neben *Salicylsäure* u. event. auch neben *Gerbsäure* verd. Vf. den Extrakt mit W., säuert die so erhaltene Fl. mit H_2SO_4 (1 : 3) an, schüttelt mit etwa dem $^1/_2$ Volumen eines Gemisches gleicher Teile Ä. + PAe. aus, wiederholt event. diese Operation noch einmal mit

Ä., erhitzt den von Ä. fast völlig befreiten Rückstand nach Zusatz von etwa 10 ccm schwach ammoniakal. W. einige Minuten auf dem sd. Wasserbade und verdampft die über frisch geglühter Kohle filtrierte Fl. auf etwa 2—3 ccm bis zur neutralen Rk. gegen Lakmus ein, wobei schon event. Geruch nach Benzoesäure auftritt. Die erkaltete Probe versetzt man mit einem Tropfen einer 1%ig. $FeCl_3$-Lsg., wobei ein rotbrauner Nd. die Ggw. von Benzoesäure anzeigt. Eine Violettfärbung, die beim Schütteln in Blutrot übergeht, zeigt Salicylsäure, eine Braunfärbung, die beim Schütteln einen grünen Nd. gibt, die Ggw. von Tannin an. Im letzteren Falle fällt man das ganze Tannin unter fortwährendem Schütteln der Fl. als Eisentannat u. erkennt im Filtrat die Salicylsäure an der Violettfärbung. Zur Prüfung auf Benzoesäure löst man bei Ggw. von Tannin den Nd. in HCl, verd. mit W., schüttelt mit Ä. aus u. läfst die äth. Lsg. langsam verdampfen. Die sich in charakteristischen, baumartigen Kristallen abscheidende Benzoesäure prüft man noch mit der Rk. auf Anilinblau, indem bei ganz kurzem Kochen der Kriställchen mit einer Lsg. von Rosanilinchlorhydrat in Anilin die Granatrotfärbung in Blau übergeht. (Staz. sperim. agrar. ital. **38**. 906—8. [30/9. 1905.] Parma. Agrikulturchem. Lab.) ROTH-Cöthen.

Arthur W. Thorp, *Nachweis von Kokosnufsöl in Butter.* Infolge des Zusatzes von Kokosnufsöl zu Butter erhöht sich der Gehalt von unl. flüchtigen, fetten SS. beträchtlich. Zu ihrer Best. destilliert Vf., um gleichzeitig die REICHERT-WOLLNYsche Zahl zu ermitteln, 110 ccm ab auf dem Sandbade (nicht mit freier Flamme), bringt durch Abkühlen vorhandenes Kokosnufsöl zur Abscheidung, filtriert und titriert das Filtrat wie üblich. Nun fügt er nochmals 110 ccm W. hinzu, destilliert wieder 110 ccm ab, filtriert durch dasselbe Filter und titriert das Filtrat. Jetzt spült er den App. mit 50 ccm A. aus, giefst diesen durch das Filter, bringt durch weitere 50 ccm warmen 90%ig. A. die SS. in Lsg. u. titriert sie mit $^1/_{10}$-n. NaOH und Phenolphtaleïn. Reine Butter verbraucht nur höchstens 8,4 ccm, während Kokosnufsöl 34,0 ccm erfordert; Mischungen von Butter und Kokosnufsöl geben dazwischen liegende Zahlen. (The Analyst **31**. 173—75. Juni. [7/3.*].) DITTRICH.

H. Dunlop, *Der Nachweis von Rindsfett in Schweineschmalz.* Zur einwandsfreien Beurteilung stellte sich Vf. aus den verschiedenen Teilen der Tiere Schweine-, Rinds- und Hammelfett, sowie auch reines Baumwollsamenöl her und bestimmte darin die Jodzahl, die Refraktometerzahl, das Gewicht des in Ä. unl. Teiles, E. und F. Er fand, dafs in den Fetten die Refraktometerzahl steigt und fällt mit der Jodzahl; die Menge der Ä. unl. Stoffe wächst aber nicht mit dem F., bei Ggw. von fremden Fetten in Schweineschmalz erhöht sich die Menge des in Ä. unl. Teiles und E. erst bei Anwesenheit von über 15% der ersteren. Die HALPHENsche Probe zum Nachweis des Baumwollensamenöles ist unsicher, da Schweinefett von Tieren, welche mit Baumwollensamenkuchen gefüttert sind, ebenfalls eine positive Rk. gibt. Die Unters. des „Stearins" der verschiedenen Fette erschien Vf. wichtig; er löste das Fett in Ä., liefs diesen verdunsten, wusch die ausgeschiedenen Kristalle mit Ä. und bestimmte deren Jodzahl, F. und die Löslichkeit in PAe. und Ä., letzteres indem er je 0,5 g mit Ä., bezw. PAe. bei 12—13° 4 Stunden stehen liefs u. die abgegossene Lsg. verdampfte. Die Löslichkeit des Schweinestearins ist besonders in Ä. erheblich geringer als die der anderen; sein F. ist dagegen der höchste 64°; reines Stearin schmilzt dagegen bei 71,6°, ein Zeichen, dafs dem untersuchten „Stearin" noch andere Stoffe, namentlich ungesättigte Glyceride, beigemengt waren, wofür auch die Jodzahl spricht. Die mikroskopische Unters. der „Stearine" erscheint Vf. am wichtigsten, da die Stearinkristalle aus Schweine- und Rindsfett sehr verschieden sind; eine Mischung beider zeigt aber nicht beide Kristallformen nebeneinander, sondern nur eine dem Schweinestearin ähnliche Form, bei

geringer Vergröfserung sind es „Federgruppen", welche, wie durch Abbildungen gezeigt wird, bei stärkerer, 3—400facher Vergröfserung sich in schmale, an den Enden abgeschrägte Platten auflösen. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 458—61. 31/5. [27/3.*] Glasgow.) DITTRICH.

Philip Schidrowitz und **Frederick Kaye**, *II. Die Bestimmung der höheren Alkohole in Spirituosen.* In Fortsetzung ihrer Unterss. (The Analyst **30**. 190; C. **1905**. II. 276) stellen Vff. zunächst die Mengen höherer Alkohole fest, welche nach dem Verf. von ALLEN-MARQUARDT bei Oxydation mit CrO_3 in CCl_4-Lsg. der Best. entgehen, und finden, dafs bis 0,15 % — dem gewöhnlichen Gehalt von Whisky u. Brandy an Amylalkohol — ein kaum nennenswerter Verlust entsteht, bis 0,3 % ist schon 10-stünd. Kochen notwendig, über 0,3 % erhält man stark abweichende Zahlen, und es ist da eine Abänderung der Methode erforderlich, vielleicht durch Anwendung von Druck bei der Oxydation; auch empfiehlt es sich, schon bei 0,14 % eine weitere Best. nach Verdünnung der Probe durch reinen A. auszuführen.

Die *kolorimetrische Methode* gründet sich darauf, dafs höhere Alkohole beim Erhitzen mit starker H_2SO_4 ihrer Menge entsprechend mehr oder minder intensive Färbungen geben. Die Färbung ist jedoch abhängig von der Art des A., und die nach dieser Methode erhaltenen Resultate stimmen nur selten mit der nach ALLEN-MARQUARDT überein; auch ist die Art des Erhitzens (freie Flamme oder Wasserbad) und das angewandete Aldehydentfernungsmittel (HEWITTs Reagens = phenylhydrazinsulfosaures Ca oder m-Phenylendiamin-HCl) von Einflufs auf das Resultat. (The Analyst **31**. 181—94. Juni.) DITTRICH.

A. Schmid, *Über die Verwendbarkeit der Ackermannschen Schnellmethode für Nahrungsmittelchemiker.* Vf. verwendet neben den gebräuchlichen Methoden zur *Best. des Alkohol- u. Extraktgehaltes von Bier* die ACKERMANNsche Schnellmethode (Z. f. ges. Brauw. **28**. 259; C. **1905**. I. 1672) und hat mit letzterer gute, mit der ersteren übereinstimmende Resultate erhalten, so dafs er sie besonders für die Zwecke der Nahrungsmittelkontrolle nur empfehlen kann, im Gegensatz zu MATTHES (Chem.-Ztg. **30**. 101; C. **1906**. I. 785), welcher sie verwirft; in gerichtlichen Fällen dürfen freilich derartige Schnellmethoden nicht zur Anwendung kommen. (Chem.-Ztg. **30**. 608—9. 20/6. Frauenfeld.) DITTRICH.

Hans Helch, *Eine Modifikation meiner Pilocarpinreaktion.* Vf. ändert seine Methode (Pharm. Post **35**. 289; C. **1902**. II. 146; vgl. auch Pharm. Post **35**. 498; C. **1902**. II. 963) dahin ab, dafs er nunmehr Kaliumdichromat nicht in Lsg., sondern in Substanz zusetzt. Er gibt ein kleines Körnchen $K_2Cr_2O_7$ in die Eprouvette, giefst darauf 1—2 ccm Chlf., dann Pilocarpin in Substanz oder Lsg. u. etwa 1 ccm des offizinellen 3 %igen H_2O_2 und schüttelt kontinuierlich einige Minuten um. Das anfangs gelbliche Reaktionsgemisch wird allmählich dunkler und schliefslich, nach etwa 5 Minuten, schwarzbraun. Das Chlf. erscheint dann, je nach der Menge des Pilocarpins, blauviolett bis dunkelblau (indigoblau) gefärbt, während die über dem Chlf. stehende wss. Fl. verblafst. Ist mehr als 0,01 g Pilocarpin vorhanden, so ist es nicht nötig, sofort mit Chlf. auszuschütteln, sondern erst nach der Rk. — Mengen von 0,01 g Pilocarpin färben das Chlf. (oder Benzol-Toluol) intensiv blau, solche von 0,001 g und weniger blauviolett. Die Empfindlichkeitsgrenze ist 0,0005 g, die Färbung hält stunden- bis tagelang. — Apomorphin (0,01 g) gibt blauviolette Färbung des Chlf. schon ohne H_2O_2, unterscheidet sich auch sonst leicht von Pilocarpin; Strychnin gibt dem Chlf. einen kaum merkbaren bläulichen Stich, verfärbt sich auch schon binnen wenigen Minuten vollständig. Antipyrin bringt nur beim

Ansäuern des H_2O_2 eine Färbung im Chlf. hervor. (Pharm. Post **39**. 313—14. 20/5. [9/5.*] Wien.) BLOCH.

William Colebrook Reynolds und **Robert Sutcliffe**, *Die Trennung des Brucins vom Strychnin. Einfluſs der salpetrigen Säure bei der Oxydation durch Salpetersäure.* Wenn Salpetersäure unter geeigneten Bedingungen auf ein Gemisch von Strychnin und Brucin einwirkt, wird das Brucin in nicht basische, stark gefärbte Substanzen zers., während Strychnin unverändert bleibt. Auf diese Weise können beide Alkaloide genauer als bisher bestimmt werden. Da die Angaben über die Ausführung dieser Methode bei verschiedenen Autoren stark variieren, untersuchen die Vff. die Einw. verd. HNO_3 auf Brucin und Strychnin, insbesondere den Einfluſs von Temperatur, Zeit und Konzentration. Reine salpetrige S. scheint ohne Einw. auf Brucin zu sein, bei Ggw. von HNO_3 beschleunigt sie dagegen dessen Oxydation. Für die Ausführung der Best. ergibt sich folgendes. Auf eine Gesamtmenge von 0,4 g Alkaloid soll die einwirkende Lsg. wenigstens 7% HNO_3 enthalten. Die Rk. muſs nach 10 Minuten unterbrochen werden. Die Temperatur soll 25° nicht übersteigen. Zum Ausfällen des Strychnins muſs NaOH oder KOH benutzt werden, nicht Na_2CO_3 oder NH_3. Die Salpetersäure soll als S. von der D. 1,42 zugesetzt werden. Bei Anwendung verdünnterer S. muſs eine Spur Nitrit zugesetzt werden. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 512—15. 15/6.) POSNER.

Technische Chemie.

John J. Royle, *Die Einrichtungen zum Weichmachen des Wassers.* Vf. bespricht an der Hand von Zeichnungen einen von REISERT konstruierten App. zum Weichmachen des Kesselspeisewassers etc. durch Kalk und Soda, der besonders vorteilhaft arbeiten soll. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 452—56. 31/5. [6/4.*].) POSNER.

Herm. Thiele, *Zur Bestimmung des Luftgehaltes des Dampfes von Dampfkesseln.* In das Dampfrohr *a* (Fig. 23) wird ein dünnes Kupfer- oder Messingrohr eingesetzt, das durch einen Hahn oder ein gut regulierbares Ventil geschlossen werden kann. Der entstehende Dampf wird in einem mit Wasserkühlmantel umgebenen Rohr *g* über Quecksilber aufgefangen. Nach Füllung desselben mit W. u. Gas wird das Volumen beider gemessen, die im W. enthaltene CO_2 titriert u. event. noch das Gas selbst analysiert. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 185—88. 30/5. [9/5.] Dresden.) DITTRICH.

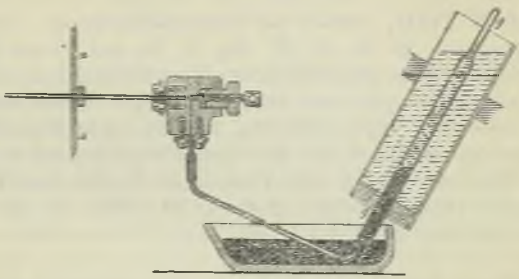


Fig. 23.

Otto A. Böhler, *Die molekularen Vorgänge beim Härten.* In dem Vortrage wird die Definition entwickelt: Der *gehärtete Stahl* ist eine feste Lsg., u. diese feste Lsg. ist deshalb härter, weil sich in ihr ein osmotischer Druck entwickelt. (Österr. Z. f. Berg.-Hütt. **54**. 334—37. 30/6.) ETZOLD.

E. Heyn und **O. Bauer**, *Über den inneren Aufbau gehärteten und angelassenen*

Werkzeugstahles. Beiträge zur Aufklärung über das Wesen der Gefügebestandteile, Troostit und Sorbit. Zu den Verss. diente ein Werkzeugstahl mit 0,95% C, dessen Gefüge im geschmiedeten und geglühten Zustand ausschliefslich aus *Perlit* besteht. Nach dem Abschrecken von Scheiben von 6—10 mm Dicke bei 900° in W. von Zimmerwärme oder von 0° war das Gefüge im wesentlichen aus reinem *Martensit*, gebildet, zu dem, je nach den bei der Abschreckung obwaltenden Umständen Troostit hinzutrat oder nicht.

Vff. stellen am Schlufs die Ergebnisse ihrer Verss. folgendermafsen zusammen: 1. Der Übergang des *Martensits* in den *Perlit* durch gesteigerte Anlafshitzen ist nicht stetig, sondern er durchläuft eine bestimmte, gut gekennzeichnete Zwischenstufe, für die der Name *Osmondit* vorgeschlagen wird. Der Osmondit hat von allen Zwischenstufen zwischen Martensit und Perlit die gröfste Löslichkeit gegenüber verd. H_2SO_4. Nach beiden Seiten, sowohl nach der des Martensits, wie nach der des Perlits, nimmt die Löslichkeit ab. Der Osmondit entspricht einer Anlafshitze von etwa 400°. Die Übergangsstufen von Osmondit zu Martensit sollen den Gattungsnamen *Troostite*, und diejenigen von Osmondit nach Perlit die Gattungsbezeichnung *Sorbite* erhalten. — 2. Bei der Lsg. in 10%ig. H_2SO_4 unter Luftabschlufs liefern die Troostite keinen Carbidrückstand, wohl aber freien Kohlenstoff C_f. Carbidrückstand tritt erst bei den Sorbiten auf. Zwischen beiden bildet der Osmondit die Grenze. Er scheidet den Höchstbetrag an freiem Kohlenstoff C_f aus. Dieser Betrag nimmt sowohl nach dem Martensit, wie nach dem Perlit ab. — 3. Die Färbung angelassener Stähle mit alkoh. S., ebenso die Färbung des Troostits, bezw. Osmondits in gehärteten Stählen rührt von der Auscheidung der Kohle C_f her. Da der Osmondit den höchsten Betrag abscheidet, bekommt er auch die dunkelste Färbung. — 4. Jede Abschreckung ist in ihrer Wrkg. gleichbedeutend mit einer idealen Unterkühlung des Stahles zu reinem Martensit nebst darauffolgender mehr oder weniger ausgeprägter Anlafswrkg. Der Betrag der letzteren hängt von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab. Das Auftreten von Troostit u. Osmondit in gehärteten Stählen wird dadurch erklärt. (Mitteilungen a. d. k. Materialprüfungsamt Grofslichterfelde-West **24**. 29—59. [11/2.] Abt. 4 [Metallographie].)

ROTH-Cöthen.

J. H. Pratt, *Metalle zur Hartstahlfabrikation.* Der Bericht schildert die Anwendung von Ni, Co, Cr, W, Mo, U, Va und Ti zur Hartstahlfabrikation und beschreibt die Erze dieser Metalle. Von Wolframerzen kommt namentlich *Hübnerit* mit kleinen Mengen von *Scheelit* in Frage. Dieses Erz wird zu einem Prod. von der Zus.: 70,22 WO_4, 0,30 SiO_2, 1,90 Fe, 19,82 Mn, 4,87 CaO, 3,40 Mg konz. und stammt hauptsächlich aus der Gegend von Dragoon in Colorado und aus Arizona. Das Molybdän wird in den Vereinigten Staaten aus Wulfenit und Molybdänit gewonnen. (Min. Resources of the U. St. **1903**. 30; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 355. 30/6. Ref. BAYLEY.)

HAZARD.

Pierre Breuil, *Untersuchungen über die Kupferstahle.* Die Härte von Stahlen nimmt bis zu einem Gehalte von 32% *Kupfer* beträchtlich zu. Ferner wurden nach dem Verf. von OSMOND die singulären Punkte der Abkühlungskurven von Cu-Stahlen bestimmt; die Temperaturen wurden mit Hilfe eines Thermoelements und eines selbstregistrierenden Galvanometers aufgezeichnet. Es ergab sich, dafs der Haltepunkt, der bei Cu-freiem Stahl bei 720° liegt, mit steigendem Cu-Gehalt erniedrigt und schärfer ausgeprägt wird. Das Gleiche gilt für den Punkt bei 780°. Alle Legierungen zeigen einen Haltepunkt bei 975—980°, der wahrscheinlich der Ausscheidung von Zementit entspricht. Alle Legierungen, selbst die von 32% Cu, sind in der Kälte magnetisch, allerdings um so weniger, je mehr Cu sie enthalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1421—24. [18/6.*].)

SACKUR.

L. Friderich, Ed. Mallet u. Ph. A. Guye, *Neues Verfahren zur Darstellung von Bleisuperoxyd.* Nach vorläufigen Verss. mit Soda konnten die Vff. auf folgendem Wege PbO_2 aus $PbSO_4$ erhalten. $PbSO_4$, das relativ billig zu haben ist, wird in Mischung mit pulverisiertem MgO in ein Mischgefäfs gegeben und mit h. W. suspendiert. Dann läfst man einen Cl_2-Strom bis zur Sättigung unter Druck eintreten. Ist dieser Zustand erreicht, wird die Fl. abgelassen u. das PbO_2 auf einem Filterapp. gesammelt u. mit k. W. gewaschen. Der Rk.-Verlauf ist folgender:

$$PbSO_4 + 2MgO + Cl_2 = MgSO_4 + MgCl_2 + PbO_2.$$

Der Umsatz geschieht in zwei Phasen:

1. $PbSO_4 + MgO = MgSO_4 + PbO$; 2. $PbO + MgO + Cl_2 = PbO_2 + MgCl_2$,

Bleiglätte liefs sich jedoch unter entsprechenden Verhältnissen nicht oxydieren. Bei basischem $PbSO_4$ braucht man weniger MgO. Die Messungen über den Einflufs der verschiedenen Faktoren auf die Ökonomie des Verf. ergaben etwa folgendes: (vergl. die Tabellen mit den Zahlen im Original.) Als normale Beschickung des Mischgefäfses gelten 5 kg $PbSO_4$. Wegen des hinzuzufügenden W. mufs das Gefäfs für jedes kg $PbSO_4$ 5 l Inhalt haben, im ganzen also 25 l; an W. werden dazu 13 l, an MgO 1,2 kg u. ebensoviel Cl gebraucht. Das dann erhaltene rohe PbO_2 enthält im Durchschnitt 90—96% PbO_2, 0,2—0,4% Cl; der Gehalt an $PbSO_4$ ist immer viel kleiner als der an PbO. Ein Überschufs von 5% MgO genügt, um die Lsg. des Pb sehr klein zu machen.

Die Vff. behandeln das Rohprod., um es zu reinigen, zunächst mit einer kochenden Lsg. 10%ig. NaOH u. dann mit h. HNO_3 u. beseitigen Cl', SO_4' u. PbO und erhalten ein reines Prod. von mindestens 97% PbO_2. Die Kosten für 100 kg schätzen sie auf 44,05 fr. (Mon. scient. [4] 20. II. 514—18. Juli.) MEUSSER.

Frank Platten, *Ein Vergleich der englischen und amerikanischen Methoden bei der Raffinierung und Verarbeitung des Kupfers.* Vf. teilt seine Beobachtungen bei einem Besuch der amerikanischen Kupferwerke mit und betont die Überlegenheit der amerikanischen Arbeitsmethoden gegenüber den englischen. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 449—52. 31/5. [25/3.*].) POSNER.

J. Ohly, *Darstellung von Ammoniumvanadat und Natriumuranat.* Carnotitführender Sandstein aus Utah wird fein gepulvert, gesiebt, mit S. (HCl, H_2SO_4 oder HNO_3) versetzt u. das Gemisch durchgerührt, bis es rötliche Farbe annimmt; dann wird mit zirkulierendem Dampf erwärmt, bis die V- und U-Verb. in Lsg. gegangen, d. h. im Rückstande mit Hilfe einer Lupe keine gelben Punkte des Carnotits mehr nachzuweisen sind. Der Rückstand wird zur Zubereitung der künstlichen Fullererde benutzt, in die Lsg. wird partienweise eine annähernd berechnete Menge von festem Ammoniumchlorid eingetragen, auf $^1/_3$ des Volumens abgedampft und über Nacht stehen lassen. Die sich ausscheidenden Kristalle von *Ammoniummetavanadat* werden aus einer starken Salmiaklsg. umkristallisiert mit Alkohol gewaschen. Die von den echten Kristallen abgezogene Lauge wird abermals zur Kristallisation abgedampft; es entstehen dann wieder Ammoniummetavanadat u. eine fast V-freie Mutterlauge, welche zur Darst. der Uranpräparate (Natriumuranat oder Uranoxyduloxyd) dient. Das Ammoniummetavanadat wird durch Glühen bis zum Rostbraunwerden in Vanadiumpentoxyd übergeführt; wird dieses auf 440° erwärmt, so schmilzt es zu einer gelbbraunen Masse, die beim Abkühlen kristallisiert. Wird diese Verb. in diesem Zustand mit Gaskoks im Tiegel eines elektr. Ofens erhitzt, so bildet sich ein silbergrauer Regulus des metallischen Vanadins, doch kann infolge des Bestrebens des V, Carbide zu bilden, bei diesem Vorgang kein reines V-Metall erzeugt

werden. Das C-haltige V findet Verwendung zur Herst. von Vanadinstahl. Die Extraktion und Verarbeitung erfolgt nach den Gleichungen:

$$V_2O_5 + 2HCl = 2VO_2Cl + H_2O;$$
$$VO_2Cl + H_2O + NH_4Cl = NH_4VO_3 + 2HCl;$$
$$2NH_4VO_3 = V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O;$$
$$V_2O_5 + 5C = 2V + 5CO.$$

Zur Darst. von *Natriumuranat* wird die Mutterlauge mit Soda im Überschufs versetzt u. $^1/_2$ Stunde gekocht, der Nd. abfiltriert u. das Uranat aus dem Filtrate mittels NaOH gefällt:

$$UO_3 + 2HCl = UO_2Cl_2 + H_2O + Cl_2;$$
$$2UO_2Cl_2 + \text{Überschufs von } Na_2CO_3 = Na_2U_2O_7 + xCO_2 + xNaCl;$$
$$Na_2U_2O_7 + 2NaOH = 2Na_2UO_4 + H_2O.$$

Natriumuranat wird entweder direkt verbraucht oder in grünes Uranoxyduloxyd (U_3O_8) übergeführt. — Die geringe Verwendung von Ferrouran zur Verbesserung der mangelhaften Eigenschaften des Stahles dürfte auf das mangelnde Studium des Einflusses des U-Zusatzes zum Stahl zurückzuführen sein. (Nach Mines u. Minerals aus Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenwesen **54**. 232—34. 5/5.) BLOCH.

J. H. Pratt, *Platinproduktion im Jahre 1903.* In den Goldsanden bei Grant's Pafs und Kerby im südlichen Oregon wurde neuerdings Platin u. Iridosmin in beträchtlichen Mengen gefunden. Mit ihnen kommt Josephinit, die natürliche Fe-Ni-Legierung, vor. Die Gesamtausbeute an Pt für 1903 betrug 110 Unzen im Wert von 2080 Dollars. Der Pochschlamm der Kupfererze aus der Rambler Mine in Wyoming soll auch Pt-haltig sein. (Mineral Resources of the U. St. **1903**. 4; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 356. 30/6. Ref. BAYLEY.) HAZARD.

Julius Szilágyi, *Betriebskontrolle einer landwirtschaftlichen Spiritusfabrik in Ungarn.* Vf. empfiehlt auf Grund seiner Kontrollergebnisse, Melasse enthaltende Maischen aufzukochen u. mit H_2SO_4 zu neutralisieren. Überwiegt die Melasse in einer Maische, so ist Zusatz von Bierhefe eine unerläfsliche Bedingung, da die Hefezellen hier, unter anderen Ernährungsbedingungen wie in der Kartoffelmaische, leicht an Gärkraft verlieren. Werden Kartoffeln, Melasse u. Rübenköpfe verarbeitet, ist es unbedingt nötig, eine entsprechende Einrichtung mit einer Schneidemaschine und Diffusionsbatterie zu treffen, da sonst die Spiritusausbeuten zu niedrig sind. (Chem.-Ztg. **30**. 577—78 13/6. Budapest.) BLOCH.

A. H. Sabin, *Bemerkungen über die Oxydation von Leinsamenöl.* Vf. hat durch hintereinander geschaltete Flaschen mit Leinsamenöl trockene, CO_2-freie Luft geleitet und gefunden, dafs zunächst nur der Inhalt der ersten Flasche oxydiert wird, erst nach längerer Zeit der Inhalt der zweiten Flasche u. s. w. Bei der Oxydation wird also der wirksame Bestandteil der Luft, wahrscheinlich Ozon, absorbiert. Die Gewichtszunahme des Öles in den verschiedenen Flaschen differierte sehr stark (10,1—25,5 %). Die Frage, ob das Leinsamenöl beim Trocknen CO_2 und H_2O abgibt, konnte nicht entschieden werden. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 578—79. 30/6. [20/4.*].) POSNER.

Louis Edgar Andés, *Gebleichter Schellack.* Das färbende Prinzip des Schellacks ist ein Farbstoff, von dem Insekt herrührend, das den Schellack erzeugt, und als *Lac-dye* oder *Lac-lac* bezeichnet wird. Man gewinnt denselben, wenn man den Stocklack gemahlen längere Zeit mit W. behandelt und dann die Farbstofflsg. mit Alaun niederschlägt, als ein hellrotes Pulver. Dieser Farbstoff haftet den Schellacksorten

immer noch etwas an, und die dunklen Qualitäten (Rubin und Granat) liefern ausgesprochen rötlichbraune alkoh. Lsgg., so dafs der Farbstoff sehr störend in der Anwendung wirkt. In alkal. wss. oder auch alkoh. Lsgg. kann der Schellack durch Bleichmittel, besonders Chlor und schweflige S., verhältnismäfsig leicht entfärbt werden. Man unterscheidet zwei Arten gebleichten Schellacks: a) in A. klar und b) darin nur milchigtrübe l. Bei den klar l. Sorten hat man beim Verarbeiten der Schellackalkalilsg. auch das Schellackfett (Wachs) entfernt. Jedoch wird auch ein zunächst klar l. gebleichter Schellack bei längerem Lagern wl. und sogar ganz unl. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13**. 166—68. Juli.) ROTH-Cöthen.

C. Bartsch, *Einwirkung schwacher Alkalilösungen auf Pergamentpapier.* Fünf Pergamentpapiere von verschiedenem qm-Gew. wurden mit 1%ig. Lsgg. von NaOH, Na_2CO_3 und Kaliseife behandelt und dann auf Festigkeit geprüft. Die gleichen Proben wurden ferner nur mit W. behandelt, und schliefslich auch die Festigkeit der unbehandelten Papiere ermittelt. Aus den tabellarisch zusammengestellten Verss. ergibt sich, dafs die mit Alkalien behandelten Pergamentpapiere im Vergleich zu den mit W. behandelten sämtlich an Festigkeit verloren hatten. Die Einw. der verschiedenen Laugen auf dasselbe Papier ist annähernd gleich grofs; bei verschiedenen Papieren werden die dünnen wesentlich stärker angegriffen als die dicken. Der Höchstwert in der Abnahme der Reifslänge beträgt 21%, in der Dehnung 44%. Zieht man die Festigkeitswerte der 5 Pergamentpapiere im ursprünglichen Zustande zum Vergleich heran, so haben 3 eine höhere und 2 eine niedrigere Festigkeit, als die mit W. u. Laugen behandelten. Als Ursache hierfür ist der verschiedene Gehalt der Pergamentpapiere an hygroskopischen Bestandteilen (Glycerin, Zucker u. s. w.) anzusehen. Die ersten drei verloren beim Auslaugen mit W. 2,6, 1,5 u. 0,96%, die zwei letzten hingegen 10 u. 21%. (Mitt. a. d. k. Materialprüfungsamt Grofslichterfelde-W. **24**. 59—60. Abt. 3 [papier- und textiltechnische Prüfungen].) ROTH-Cöthen.

Hans Sichling, *Über die verschiedenen Verfahren zur Herstellung künstlichen Leders.* Es werden in geschichtlicher Folge die Verss. u. Möglichkeiten zur Herst. von Ledernachahmungen u. Lederersatz beschrieben, solche, bei denen die elastische und wasserdichte Firnis- oder Kautschukmasse von einem Gewebe gehalten wird (Wachstuch, heute besser als Lacktuch oder lackiertes Gewebe bezeichnet, Ledertuch) und solche, bei denen Fasermaterialien (Baumwoll-, Holz-, Lederabfälle) in losem Zustande mit geeigneten Kompositionen zusammengeklebt werden (vegetabilisches Leder, Linoleum, künstliches Leder etc.). (Chem.-Ztg. **30**. 484—86. 19/5.; Collegium **1906**. 184—88. 189—200. 201—6. Worms.) BLOCH.

Richard Kissling, *Der Schwefelgehalt der Petroleumsorten des Handels.* Nach GRAEFE (Z. f. angew. Ch. **18**. 1580; C. **1905**. II. 1394) sind die Petroleumsorten des Handels fast schwefelfrei u. enthalten kaum mehr als 0,02% Schwefel. Unter Hinweis auf eigene frühere Veröffentlichungen u. auf solche von ENGLER (Chem.-Ztg. **20**. 197. 199; C. **96**. I. 983) zeigt Vf., dafs ein Schwefelgehalt von mehr als 0,05% keineswegs als Ausnahme zu gelten habe. Die galizischen und besonders die deutschen (Elsässer) Leuchtöle sind viel schwefelreicher, als die russischen und amerikanischen. Aber z. B. auch das amerikanische Leuchtöl aus Limapetroleum ist verhältnismäfsig schwefelreich (0,04—0,05% nach ENGLER). Den geringsten S-Gehalt besitzen die sogen. Salonöle, vor allem das Kaiseröl. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13**. 157—58. Juli.) ROTH-Cöthen.

W. D. Borland, *Die Zündung von Nitroverbindungen als Explosivstoffen in kleinen Patronen.* Die Arbeit enthält eine genaue Unters. zahlreicher Zündhütchen

verschiedener Herkunft und daraus gezogene Schlufsfolgerungen über zweckmäfsige Fabrikation derselben. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 241—51. 31/3. [5/3.*].) POSNER.

Berthelot u. **G. André**, *Untersuchungen über einige Metalle und Mineralien, gefunden bei den Ausgrabungen im Tell der Akropolis von Susa, Persien.* (Ann. Chim. Phys. [8] **8**. 57—74. Mai. — C. **1906**. I. 1196.) DÜSTERBEHN.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12i. Nr. 165310 vom 19/5. 1904. [15/11. 1905].

Ernst Eger, Harburg a. Elbe., *Verfahren zur Darstellung von perchloratfreiem Natronsalpeter.* Bei den bisherigen Verss. zur Darst. von perchloratfreiem Natronsalpeter wird meist das Perchlorat mit dem Natronsalpeter, Kalisalpeter etc. des Roh(Chile-)salpeters in Lsg. gebracht, infolge dessen die Abscheidung des Perchlorats eine umständliche ist. Das neue Verf. vermeidet dies dadurch, dafs dem rohen Chilesalpeter eine nur zur Auflösung des Natriumnitrats gerade ausreichende Menge k. W. allmählich unter Rühren zugefügt wird, um ausschliefslich eine Lsg. reinen Natronsalpeters aus dem Rohprod. herbeizuführen und die Auflösung des Perchlorats gänzlich zu vermeiden. Soll perchloratfreier Natronsalpeter hergestellt werden, so engt man die Lauge durch Eindampfen bis auf 50° Bé. ein. — Soll *perchloratfreier Kalisalpeter* hergestellt werden, so erhitzt man die Lauge, setzt die berechnete Menge Chlorkalium hinzu u. gewinnt den perchloratfreien Kalisalpeter weiter nach dem sog. Konversionsverfahren.

Kl. 12o. Nr. 171588 vom 16/8. 1904. [15/6. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Urethanen der Polynitroaminoanthrachinone.* Es wurde gefunden, dafs man zu neuen *Polynitroaminoanthrachinonen*, bezw. deren Urethanen gelangt, wenn man die im Patent 167410 (C. **1906**. I. 1065) verwendeten Urethane der Aminoanthrachinone mit einem Überschufs von Salpetersäure behandelt. Man erhält so aus den Urethanen der Monoaminoanthrachinone die Urethane homonuklearer Dinitroaminoanthrachinone, aus den Diaminoanthrachinonen die Urethane von Tetranitrodiaminoanthrachinonen. Die Konstitution dieser Di-, bezw. Tetranitroaminoanthrachinone ergibt sich aus der Tatsache, dafs bei der Nitrierung intermediär ein Gemisch zweier isomerer Mononitroamino-, bezw. Dinitrodiaminoanthrachinonurethane entsteht, welches im weiteren Verlauf der Rk. ein einheitliches Di-, bezw. Tetranitroaminoanthrachinonurethan liefert. Durch Verseifen gehen die Urethane in die entsprechenden Polynitroaminoanthrachinone über, die als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe von technischer Bedeutung sind. Durch Reduktion gehen diese Nitroaminoanthrachinone in die bisher unbekannten homonuklearen Triaminoanthrachinone, bezw. in Hexaaminoanthrachinone über. Das *Urethan* aus *α-Aminoanthrachinon* liefert beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure bei 45° *1-Amino-2,4-dinitroanthrachinonurethan*, gelbe Prismen (aus Eg.); beim Erwärmen mit Schwefelsäure erfolgt Verseifung und es entsteht *2,4-Dinitro-1-aminoanthrachinon*, rote Flocken, Lsg. in Pyridin orange, in Oleum braunrot, in konz. Schwefelsäure schwach gefärbt, beim Erwärmen mit Borsäure rotviolett. Das *Urethan* aus *β-Aminoanthrachinon* liefert bei weitergehender Nitrierung *1,3-Dinitro-2-aminoanthrachinonurethan*, das sich in konz. Schwefelsäure fast farblos auflöst; bei der Verseifung entsteht

1,3-Dinitro-2-aminoanthrachinon, Lsg. in Pyridin gelb, in 40% Oleum orange, in konz. Schwefelsäure orangerot, beim Erwärmen mit Borsäure orangegelb. Das aus *1,5-Diaminoanthrachinonurethan* gewonnene *2,4,6,8-Tetranitro-1,5-diaminoanthrachinonurethan* kristallisiert aus Nitrobenzol in orangefarbenen Blättchen, beim Verseifen entsteht 2,4,6,8-Tetranitro-1,5-diaminoanthrachinon, dessen Lsg. in Pyridin ist karmoisinrot, in 40%ig. Oleum olivgrün, in konz. Schwefelsäure karmoisinrot beim Erwärmen mit Borsäure violettrot. Das *2,4,5,7-Tetranitro-1,8-diaminoanthrachinon* l. sich in Pyridin blaurot, in 40%ig. Oleum gelbbraun, in konz. Schwefelsäure ponceaurot, beim Erwärmen mit Borsäure bordeauxrot.

Kl. 12o. Nr. 171787 vom 1/12. 1904. [18/6. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 161882 vom 30/3. 1902; frühere Zus.-Patt. 163103 u. 167304; vgl. C **1906**. I. 1065.)

Verein für chemische Industrie, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren.* Die Abänderung des durch die Patente 161882, 163103 u. 167304 (vgl. C. **1905**. II. 420. 1300; **1906**. I. 1065) geschützten Verf. zur Herst. von Anhydriden der einbasischen organischen SS. ist dadurch gekennzeichnet, dafs man die mit Sulfurylchlorid, Phosphoroxychlorid, Kohlenoxychlorid oder mit einem Gemisch von Chlor und schwefliger S. zu behandelnden Erdalkalisalze einbasicher organischer SS. nicht mit Alkalisalzen organischer SS., sondern mit Alkalisalzen anorganischer SS. vermischt. Es wird auch auf diese Weise ermöglicht, die Erdalkalisalze mit guter Ausbeute in *Säureanhydride* überzuführen. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Essigsäureanhydrid* und von *Benzoesäureanhydrid* unter Anwendung von trockenem *Natriumsulfat* oder von *Kochsalz.*

Kl. 12o. Nr. 171788 vom 23/12. 1904. [18/6. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 160273 vom 6/11. 1903; frühere Zus.-Patt. 164612 u. 165980; vgl. C. **1906**. I. 512.)

Arnold Voswinkel, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Gallussäure mit Formaldehyd und Harnstoff oder mit Formaldehyd und Urethanen.* Bei der Einw. von *Formaldehyd* (2 Mol.) auf *Gallussäure* (2 Mol.) in Ggw. von *Harnstoff* (1 Mol.) und Salzsäure entsteht *Methylen-Harnstoff-Gallussäure*, $C_{17}O_{11}H_{16}N_2$, feine Nädelchen von intensiv bitterem Geschmack, gegen 210° erfolgt Verfärbung und Zers., in A. wl., in W. fast unl., ll. in Natriumacetat oder Sodalsg. Beim Übergiefsen mit Wasserstoffsuperoxyd nimmt das Präparat nach kurzer Zeit eine scharlachrote Färbung an. Die Verb. soll insbesondere in Form basischer Wismutsalze therapeutisch verwendet werden.

Kl. 12o. Nr. 171789 vom 16/9. 1905. [18/6. 1906].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung aromatischer Sulfinsäuren.* Bekanntlich entsteht aus Benzol die Benzolsulfinsäure, wenn man Schwefligsäureanhydrid unter schwachem Erwärmen in Bzl. einleitet, das mit Aluminiumchlorid versetzt ist. Die Reaktionsmasse soll alsdann noch warm in kleinen Portionen in k. W. eingetragen und die wss. Lsg. nach dem Erkalten u. Ansäuern ausgeäthert werden. Nach diesen Angaben erhält man nur ganz geringe Mengen Benzolsulfinsäure. Es wurde nun gefunden, dafs man mit Hilfe von Aluminiumchlorid und analog wirkenden Substanzen aus allen denjenigen aromatischen Substanzen, die der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. zugänglich sind, leicht und in nahezu theoretischer Ausbeute die zugehörigen Sulfinsäuren gewinnen kann, wenn man in die aromatische Substanz, eventuell unter Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels, Aluminiumchlorid einträgt, die Umsetzung mit Schwefligsäureanhydrid, ohne zu

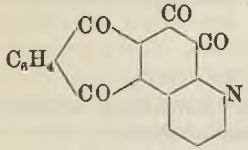
erwärmen, durch Einleiten einiger Prozente Salzsäuregas in Gang bringt, die Reaktionsmasse nach Beendigung der Umsetzung in W. eingiefst und die gebildete Aluminiumchloridverb. der Sulfinsäure mit geeigneten alkal. Mitteln, wie z. B. Natronlauge, Sodalsg. etc., unter Erwärmen zerlegt. Aus der alkal. Lsg. erhält man alsdann nach zweckmäfsiger Konzentration durch Zusatz von Mineralsäuren die entsprechende Sulfinsäure direkt in fast reinem Zustande und in nahezu theoretischer Ausbeute. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *Benzolsulfinsäure.*

Kl. 12o. Nr. 171 835 vom 25/3. 1905. [25/6. 1906].

Chemische Fabrik Güstrow Dr. Hillringhaus & Dr. Heilmann, Güstrow i/M., *Verfahren zur Darstellung von Milchsäureestern und chemisch reiner Milchsäure aus milchsauren Salzen.* Zur Darstellung der *Milchsäureester* wird ein Laktat mit dem betreffenden Alkohol unter Zusatz von Mineralsäure erwärmt, und zwar wird die S. in solcher Menge verwendet, dafs gerade die Base des milchsauren Salzes neutralisiert wird. Bringt man in der angegebenen Weise das Gemisch eines milchsauren Salzes u. Alkohol mit Schwefelsäure oder gasförmiger Salzsäure zusammen, so läfst sich das Reaktionsprod. ohne Zers. vollständig im Vakuum abdestillieren. Das Verf. ist insbesondere deshalb technisch wertvoll, weil man auch bei Anwendung roher, milchsaurer Salze, wie sie als Zwischenprodd. bei der Fabrikation technisch reiner Milchsäure gewonnen werden, bis 80% der Theorie an Milchsäureester gewinnt. Der so gewonnene *Milchsäureäthylester* kann zur Darst. chemisch reiner *Milchsäure* benutzt werden, indem man den Ester mit W., zweckmäfsig durch Einleiten von Wasserdampf, in der Weise kocht, dafs der abgespaltene Alkohol überdestilliert u. wss. Milchsäure zurückbleibt, die je nach Bedarf konzentriert wird.

Kl. 12p. Nr. 171 836 vom 31/1. 1905. [6/6. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines Oxydationsproduktes des Alizarinblaus, bezw. von salzartigen Verbindungen jenes Körpers.* Es wurde gefunden, dafs bei Einw. von Oxydationsmitteln auf Alizarinblau in neutraler oder saurer Lsg. oder Suspension zunächst leicht und glatt ein bisher unbekanntes gelbes Oxydationsprod. entsteht, welches typischen Chinoncharakter zeigt, so z. B. durch schwache Reduktionsmittel leicht wieder in *Alizarinblau*, beim Behandeln mit Ammoniak in ein *Alizarinblauamid* übergeführt wird. Der neue Körper ist somit aller Wahrscheinlichkeit nach als das Orthochinon von nebenstehender Konstitution zu betrachten.



Die neue Verb., welche als *Alizarinblauchinon* bezeichnet werden kann, entsteht, wenn man Alizarinblau mit den verschiedenartigsten Oxydationsmitteln, wie Chlor, Brom, Salpetersäure, Braunstein, Bleisuperoxyd etc., behandelt. Geschieht die Oxydation bei Ggw. von SS., so erhält man manchmal lockere, salzartige Verbb. des Alizarinblauchinons mit der betreffenden S. Aus diesen Verbb. kann das freie Chinon leicht, z. B. durch Zerlegen mit viel W. etc., gewonnen werden. Für die weitere Verarbeitung des Chinons ist aber eine derartige Zerlegung im allgemeinen nicht notwendig. Das Alizarinblauchinon bildet hellgelbe, kleine Kristalle, deren Lsg. in konz. Salzsäure rein gelb, in konz. Schwefelsäure gelbbraun ist. Die Reduktion zu Alizarinblau findet schon beim Kochen mit W. oder beim Behandeln mit verd. Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur statt. In A. und Eg. ist das Prod. auch im feuchten Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur ll. u. wird aus der Lsg. durch Wasserzusatz kristalli-

nisch abgeschieden. Beim Erwärmen der Lsgg. findet leicht Rückbildung von Alizarinblau statt.

Kl. 12q. **Nr. 170108** vom 12/4. 1903. [14/4. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Anthrarufin und Chrysazin.* Die beim Verschmelzen von Anthrachinon-α-disulfosäuren mit Alkalien bereits von LIEBERMANN und DEHNST beobachtete Aufspaltung des Anthrachinonmoleküls (vergl. nachstehend), infolgedessen oft nur Oxybenzoesäuren und keine Dioxyanthrachinone gebildet werden, wird nun vollständig vermieden, wenn man die *Anthrachinon-α-disulfosäure*, und zwar *Anthrachinon-1,5- oder 1,8-Disulfosäure* mit *Erdalkalien* oder mit Gemischen derselben mit Ätzalkalien erhitzt. Man erhält so leicht u. auf billigem Wege *Anthrarufin*, bezw. *Chrysazin.*

Kl. 12q. **Nr. 172642** vom 12/4. 1903. [22/6. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Erythrooxyanthrachinon.* Die *Anthrachinon-α-monosulfosäure* des Pat. 149801 (vergl. C. **1904**. I. 1043) läfst sich bekanntlich nicht durch die Alkalischmelze in das technisch so wichtige Erythrooxyanthrachinon überführen; dies gelingt nun aber, wenn man, statt die konzentrierten Alkalischmelzen anzuwenden, wie sie bei der Alizarindarstellung üblich sind, verdünnte Ätzalkalien anwendet oder die α-Sulfosäure mit Erdalkalien verschmilzt. Auch kann man Gemische von Erdalkalien und Ätzalkalien zur Anwendung bringen. Arbeitet man in dieser Weise, so wird die sonst stets eintretende Aufspaltung des Anthrachinonmolekuls (vgl. vorstehend) vermieden, und man erhält das Erythrooxyanthrachinon leicht in vorzüglicher Ausbeute.

Kl. 12q. **Nr. 170230** vom 27/5. 1905. [27/4. 1906].

Paul Friedländer u. Oscar Löw-Beer, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Oxybenzoesäuren aus den entsprechenden Kresolen.* Die unmittelbare Überführung der Kresole in die entsprechenden Oxycarbonsäuren gelingt bekanntlich nicht mittels der sonst üblichen Oxydationsmittel, sondern nur durch schm. Ätzkali (BARTH, LIEBIGS Ann. **154**. 360), wobei aber infolge der erforderlichen sehr hohen Temperatur der Reaktionsverlauf durchaus kein glatter ist. Die glatte Oxydation von Kresolen zu den entsprechenden Oxycarbonsäuren [ohne die Verwendung von Kresolestern (HEYMANN und KOENIGS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 704)] gelingt nun aber, wenn man auf Kresolalkalisalze in Ggw. von überschüssigen Ätzalkalien bei höherer Temperatur *Metalloxyde* und *Superoxyde*, wie *Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Eisenoxyd, Kupferoxyd* einwirken läfst. Die Patentschr. beschreibt die Darst. von *Salicylsäure* aus o-Kresol unter Anwendung von Kupferoxyd.

Kl. 12q. **Nr. 170587** vom 16/4. 1905. [3/5. 1906.]

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von o- und m-Aminobenzoesäurealkaminestern.* Wie gefunden wurde, besitzen nicht nur die Alkaminester der p-Aminobenzoesäure, sondern auch diejenigen, die sich von o- oder m-Aminobenzoesäure ableiten, ein hervorragendes Anästhesierungsvermögen u. auch zugleich die wichtige Eigenschaft, mit SS. Salze zu bilden, die sich in W. mit neutraler Rk. lösen, u. denen deshalb bei ihrer Verwendung als Anästhesierungsmittel die sonst störende Reizwirkung fehlt. Die neuen o- und m-Alkaminester werden erhalten, wenn man 1. *o-* u. *m-Nitrobenzoesäurealkaminester* reduziert, oder 2. *o- und m-Aminobenzoesäureester* mit Alkaminen erhitzt, oder 3. *o- und m-Aminobenzoesäureester* mit Alkaminen verestert, oder 4. *o- und*

m-Aminobenzoesäureester von halogensubstituierten Alkoholen umsetzt mit primären und sekundären Aminen. So wird durch Reduzieren des aus *Diäthylaminoäthanol* und o-Nitrobenzoylchlorid erhaltenen *o-Nitrobenzoylester des Diäthylaminoäthanols* (Öl) mittels Zinn u. Salzsäure der *o-Aminobenzoesäureester des Diäthylaminoäthanols* als nicht kristallisierendes Öl erhalten, dessen Monochlorhydrat aus A. in farblosen Kristallen (F. 127°) erhalten wird, die in W. mit neutraler Rk. sll. sind. — Durch Kochen von *m-Aminobenzoesäuremethylester* mit Diäthylaminoäthanol am Rückflufskühler und Neutralisieren mit Salzsäure erhält man, nach dem Umkristallisieren aus A., das salzsaure Salz des *m-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanols* in farblosen Prismen, F. 118—120°, ll. in W.; die daraus mit Alkalien ausgefällte Base ist ein in der Kälte erstarrendes Öl, das aus Lg. umkristallisiert, bei 45—47° schmilzt.

m-Aminobenzoyloxäthylpiperidin, aus m-Aminobenzoesäureäthylester u. *Oxäthylpiperidin*, erstarrendes Öl, aus Petroläther, F. 73—74°; das salzsaure Salz kristallisiert aus A. u. ist in W. ll. mit neutraler Rk. Dieselbe Verb. wird erhalten durch Verestern der m-Aminobenzoesäure mit Oxäthylpiperidin durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade.

m-Aminobenzoesäurediäthylaminoäthanolester, durch Erhitzen mit *Diäthylamin* mit *m-Aminobenzoesäurechloräthylester*, erhalten durch Ätherifizieren von m-Aminobenzoesäure mit Glykolchlorhydrin oder durch Reduktion von m-Nitrobenzoylglykolchlorhydrin in der Kälte erstarrendes Öl; das Chlorhydrat aus A. farblose Prismen, F. 118—120°.

Kl. 12q. Nr. 172301 vom 22/8. 1905. [14/6. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 170587 vom 16/4. 1905; vgl. vorstehend.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung von o- und m-Aminobenzoesäurealkaminestern.* Die wegen ihres Anästhesierungsvermögens wertvollen, vorstehend beschriebenen Aminoalkoholester der o- u. m-Aminobenzoesäure können nun anstatt aus den entsprechenden Nitroalkaminestern auch aus *o- und m-Azobenzoesäurealkaminestern* durch Reduktion hergestellt werden. Die bisher nicht bekannten o- und m-Azobenzoesäureaminoalkoholester kann man durch Erhitzen der Azobenzoesäurealkylester mit Alkaminen gewinnen. Sie bilden rote Kristalle oder rote Öle, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln und auch in verd. Mineralsäuren ll. sind. Die durch Reduktion des *m-Azobenzoylpiperidoäthanols* (orangerote Kristalle, F. 72—74°) mit Zinnchlorür und Salzsäure entstehende Base (in der Kälte erstarrendes Öl) bildet, aus Lg. umkristallisiert, Kristalle, F. 79—80°; das Monochlorhydrat des Esters schm. bei 187—189°. — Der aus *o-Azobenzoyldiäthylaminoäthanol* durch Reduktion erhaltene *Diäthylaminoäthanolester* bildet ein Öl; sein Monochlorhydrat kristallisiert aus A. und schm. bei 125 bis 126°. In entsprechender Weise erhält man andere Aminoalkoholester der o- und m-Aminobenzoesäuren, z. B. *m-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol* aus dem öligen *m-Azobenzoyldiäthylaminoäthanol;* es schm. bei 45—47°, sein Monochlorhydrat bei 118—120°.

Kl. 12q. Nr. 172447 vom 16/11. 1905. [22/6. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 170587 vom 16/4. 1905; vgl. Zus.-Pat. 172301, vorstehend.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von N-alkylierten o- und m-Aminobenzoesäurealkaminestern.* Es hat sich ergeben, dafs, wenn in dem im Hauptpat. angegebenen Verf. die o- und m-Aminobenzoesäuren oder ihre Ester durch ihre N-Alkylderivate ersetzt werden, ebenfalls Verbb., nämlich die Alkaminester jener alkylierten SS., entstehen, die durch ihr Anästhesierungsvermögen, namentlich in Form ihrer neutral l. und reizlos

wirkenden Salze, wertvoll sind. So erhält man aus *N-Dimethylanthranilsäure* und *Diäthylaminoäthanol* den Alkaminester als ein in der Kälte nur schwer erstarrendes Öl, das in A., Ä. u. Bzl. ll., in W. wl. ist; das salzsaure Salz desselben kristallisiert, F. 135—137°; es ist in W. und A. sll. — Der aus *N-Äthylanthranilsäure* und *Oxäthylpiperidin* erhaltene Alkaminester stellt ein in W. unl., in A., Ä. und Bzl. ll., in der Kälte ebenfalls nur schwer erstarrendes Öl dar, dessen salzsaures Salz sich aus wenig A. oder aus alkoh. Lsg. auf Zusatz von Ä. kristallwasserhaltig abscheidet, F. 106—108°; nach dem Trocknen bei 110° aber wird es kristallwasserfrei u. schm. dann bei 142—145°. — Der aus *m-Dimethylaminobenzoesäure* und *Diäthylaminoäthanol* erhaltene Alkaminester ist dem vorigen in seinen Eigenschaften gleich; sein Chlorhydrat schm., aus A. umkristallisiert, bei 187°. — In analoger Weise sind auch andere Alkaminester durch Kombination von alkylierten o- und m-Aminobenzoesäuren mit Alkaminen erhältlich. Man kann an Stelle der bei den vorstehenden Estern benutzten Verff. der Veresterung (Kondensation mittels konz. Schwefelsäure oder Phosphoroxychlorids) diejenigen anwenden, welche im Erhitzen der Alkylaminobenzoesäurealkylester mit Alkaminen oder in der Umsetzung der Alkylaminobenzoesäurehalogenalkylester mit Aminen bestehen.

Kl. 12q. Nr. 172568 vom 11/3. 1905. [19/6. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoesäurealkaminestern.* Es wurde weiter gefunden, dafs man die auch als Lokalanästhetika wertvollen *p-Aminobenzoesäurealkaminester* darstellen kann, indem man *p-Aminobenzoesäurealkylester* mit einem *Alkamin* einige Zeit bis zum Kp. des Alkamins erhitzt. Unter Abspaltung von A. entsteht dann der entsprechende Alkaminester. — Das aus *p-Aminobenzoesäureäthylester* und *Oxäthylpiperidin* und Versetzen mit Salzsäure erhaltene Chlorhydrat des *p-Aminobenzoesäureesters des Oxäthylpiperidins* kristallisiert aus A. rein. Versetzt man die wss. Lsg. des Salzes mit Alkali, so wird die Base als bald erstarrendes Öl gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus Lg. bildet sie farblose Nädelchen, F. 90°. Das aus *p-Dimethylaminobenzoesäuremethylester* und Oxäthylpiperidin und Neutralisieren der Reaktionsmasse mit Salzsäure erhaltene salzsaure Salz des Alkaminesters ergibt mit Soda den *Dimethylaminobenzoesäureester des Oxäthylpiperidins* als Öl, das beim Abkühlen erstarrt. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther schmilzt die Base bei 38—40°. Aus p-Aminobenzoesäuremethylester und Oxäthyldiäthylamin u. Neutralisieren der Reaktionsmasse mit Salzsäure erhält man das salzsaure Salz des entsprechenden Alkaminesters kristallisiert. Durch Umkristallisieren aus A. erhält man ihn rein. Die daraus abgeschiedene Base selbst schmilzt (wasserfrei) nach dem Umkristallisieren aus Lg. bei 59—60°.

Kl. 12q. Nr. 170630 vom 11/8. 1900. [25/4. 1906].

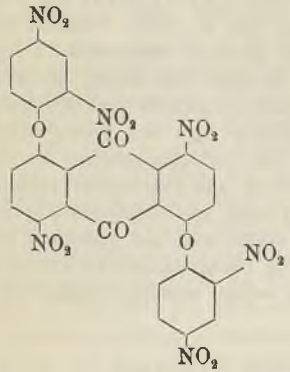
Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung der Monoalphyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäuren.* Die bisherige Darst. der alphylierten Naphtylaminsulfosäuren, welche, abgesehen von der Sulfurierung der sekundären Naphtylamine, in der Weise erfolgte, dafs die entsprechenden Naphtol- oder Naphtylaminsulfosäuren mit einem aromatischen Amin in Ggw. des salzsauren Salzes des betreffenden Amins u. von zur Förderung dieser unter Wasser- bezw. Ammoniakabspaltung vor sich gehenden Rk. beigegebenen Körpern, wie Chlorzink, Benzoesäure etc., längere Zeit im offenen Gefäfs auf höhere Temperatur erhitzt wurden, verläuft nie glatt, u. die Ausbeuten an den substituierten Naphtylaminsulfosäuren bleiben ziemlich hinter der theoretisch möglichen zurück. Es wurde nun gefunden, dafs man die *Monoalphyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäuren* in glatter Weise dadurch erhalten kann, dafs man die *α_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure* mit den entsprechenden

aromatischen Aminen und deren salzsauren Salzen in W. löst u. hierauf entweder in offenen Gefäfsen unter Rückflufs kocht oder in geschlossenen Gefäfsen auf höhere Temperaturen erhitzt. So erhält man z. B. die *Phenyl-* oder *p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure* in guter Ausbeute und in reiner Form, so dafs sie unmittelbar zur Darst. von Farbstoffen verwendet werden kann.

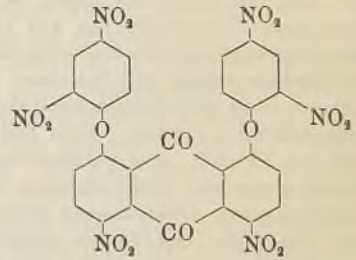
Kl. 12q. Nr. 170728 vom 20/3. 1904. [16/5. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von zur Überführung in p-Nitroderivate der α-Oxyanthrachinone geeigneten Nitrokörpern.* Die nach Pat. 158531 (vgl. C. **1905**. I. 1517) erhältlichen Oxyanthrachinonaryläther, bezw. deren Sulfosäuren (Pat. 164129, vgl. C. **1905**. II. 1476) ergeben beim Nitrieren Nitrokörper, die beim Behandeln mit verseifenden Agenzien glatt in die technisch wichtigen p-Nitroderivate der α-Oxyanthrachinone (*p-Nitrooxyanthrachinone*) übergehen, und zwar verläuft diese Nitrierung wesentlich einheitlicher, als die Nitrierung der entsprechenden Oxyanthrachinone selbst. So erhält man z. B. bei der Nitrierung des *Anthrarufindiphenyläthers* fast ausschliefslich den *Nitrophenyläther des p-Dinitroanthrarufins* (Formel I.) feine, graue Nadeln), welcher beim Verseifen glatt in *p-Dinitroanthrarufin* und *2,4-Dinitrophenol* übergeht, während man bei der Nitrierung von Anthrarufin ein komplexes Gemisch von verschiedenen Nitroanthrarufinen erhält. Die Rk. verläuft in der Weise, dafs die Nitrogruppen zunächst in die Seitenketten und dann in die p-Stellung eingreifen; sind die Seitenketten bereits stark sulfuriert, so findet unmittelbar der Eintritt der Nitrogruppe in p-Stellung statt. In gleicher Weise erhält man aus dem *Chrysazindiphenyläther* das entsprechende Nitroderivat (graue Kriställchen, Formel II.), das beim Verseifen glatt *p-Dinitrochrysazin* und 2,4-Di-

(I.)



(II.)



nitrophenol ergibt. Aus der *Sulfosäure des Anthrarufindiphenyläthers* (Pat. 164129) erhält man beim Nitrieren eine Nitrosulfosäure, deren Kaliumsalz schöne lange Nadeln bildet, und die beim Verseifen ebenfalls p-Dinitroanthrarufin ergibt.

Kl. 12q. Nr. 171024 vom 5/3. 1904. [1/5. 1906].

Anilinfarben- u. Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung von 1-Diazo-2-oxy- u. 2-Diazo-1-oxynaphtalinsulfosäuren (bezw. deren Anhydriden).* Sulfosäuren des 1-Amino-2-oxynaphtalins u. des 2-Amino-1-oxynaphtalins lassen sich nach der üblichen Methode in Ggw. freier Mineralsäure entweder gar nicht oder nur unter starker oxydierender Nebenwirkung (B. von Naphtochinonsulfosäuren) diazotieren. Es hat sich nun ergeben, dafs ohne Zusatz einer S., d. h. beim blofsen Mischen z. B. der 1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure oder ihres

Natriumsalzes mit Nitritlsg. bereits eine teilweise Diazotierung eintritt, die beim schwachen Erwärmen zunimmt, immerhin jedoch auf diese Weise sehr unvollständig verläuft und noch von starken Oxydationswirkungen des Nitrits begleitet ist, dafs aber ein verhältnismäfsig geringer Zusatz eines neutralen *Cuprisalzes* zur Nitritlsg. nicht nur eine ganz bedeutende Beschleunigung der Diazotierung bewirkt, sondern auch die Oxydation der Aminonaphtolsulfosäure völlig unterdrückt oder auf ein Minimum reduziert. Wird an Stelle eines Cuprisalzes (*Kupferchlorid oder -sulfat*) eine Cuproverb., z. B. *Kupferchlorür*, verwendet, so wird letztere nach Mischung mit dem Nitrit durch einen Teil der salpetrigen S. unter Stickoxydentw. sofort zur Cupriverb. oxydiert, und tritt somit auch in diesem Fall die nämliche katalytische Wirkung ein. In beschränktem Mafse zeigen diese auch noch *Eisensalze*, und zwar Ferro-, sowie basische Ferrisalze, doch sind beide für gewisse 2-Amino-1-naphtolsulfosäuren nicht zu gebrauchen, während bei Verwendung von *Kupfersalzen* als *Katalysator* bei allen bis jetzt untersuchten Aminonaphtolsulfosäuren die beschriebene Wirkung eintrat. Die Patentschrift beschreibt die Darst. der folgenden *Diazosulfosäuren*:

1. *1-Diazo-2-naphtol-4-sulfosäure*, erhalten durch Diazotieren der *1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure* unter Zusatz von Kupfervitriol u. Abscheiden der gel. Diazoverb. mittels konz. Salzsäure, bildet ein nicht explosives, graugelbliches kristallinisches Pulver, in reinem W. mit schwach gelber Farbe zll., auf Zusatz von Salzsäure aber gröfstenteils wieder in Form feiner gelblicher Nädelchen ausfallend. Mit Resorcin in alkal. Lsg. kombiniert sie sich sofort zu einem schwarzvioletten Farbstoff. — 2. *1-Diazo-2-naphtol-6-sulfosäure* durch Diazotieren der *1-Amino-2-naphtol-6-sulfosäure;* aus der Diazolsg. fällt auf Zusatz von Salzsäure und Chlorbarium das Bariumsalz als schwerer, goldgelber, kristallinischer Nd. — 3. *1-Diazo-2-naphtol-7-sulfosäure*, durch Diazotieren der *1-Amino-2-naphtol-7-sulfosäure;* das wie vorstehend erhaltene Bariumsalz bildet einen hellbräunlichen, kristallinischen Nd. — 4. *1-Diazo-2-naphtol-8-sulfosäure*, aus der Diazolsg. durch Salzsäure in weifsen, silberglänzenden Kristallnädelchen; kuppelt von allen Diazoverbb. dieser Klasse am schwersten. — 5. *1-Diazo-2-naphtol-4,6-disulfosäure;* das Bariumsalz bildet rötlich blafsgelbe, glänzende Kriställchen. — 6. *1-Diazo-2-naphtol-4,7-disulfosäure;* das saure Natriumsalz scheidet sich aus der Diazolsg. plötzlich als gelber, kristallinischer, in Wasser wl. Nd. ab. — 7. *1-Diazo-2-naphtol-3,7-disulfosäure;* das Bariumsalz wird als voluminöse, bräunlichgelbe, fast amorphe Fällung erhalten. Die als Ausgangsmaterial dienende *1-Amino-2-naphtol-3,7-disulfosäure* wird durch Reduktion der *1-Nitroso-2-naphtol-3,7-disulfosäure* erhalten; hierzu wird diese in Form ihres sauren Natriumsalzes (erhalten durch Ansäuern einer Lsg. von 2-naphtol-3,7-disulfosaurem Natrium, gemischt mit 1 Mol. Natriumnitrit) mit W. zur dünnen Paste angeschlämmt, in eine salzsaure Zinnchlorürlsg. eingetragen. Das sich sofort ausscheidende saure Natriumsalz der 1-Amino-2-naphtol-3,7-disulfosäure wird abfiltriert und durch Auswaschen mit angesäuertem W. vom Zinn befreit. Es bildet ein in k. W. swl., rötliches, kristallinisches Pulver, das sich in Alkalien mit grüngelber Farbe löst, welche Lösung an der Luft sich nur sehr langsam oxydiert. — 8. *1-Diazo-2-naphtol-3,6-disulfosäure;* das aus der Diazolösung mit Salzsäure und Kochsalz ausgeschiedene saure Natriumsalz bildet einen gelben, käsigen Nd.; die als Ausgangsmaterial dienende *1-Amino-2-naphtol-3,6-disulfosäure* wird durch Reduktion der *1-Nitroso-2-naphtol-3,6-disulfosäure* erhalten. — 9. *1-Diazo-2-naphtol-6,8-disulfosäure;* das Bariumsalz wird als hellgelber, kristallinischer Nd. aus der Diazolsg. mit Salzsäure u. Chlorbarium abgeschieden. — 10. *1-Diazo-2-naphtol-3,6,8-trisulfosäure;* das saure Natriumsalz scheidet sich aus der Diazolsg. beim Ansäuern als orangegelben Kristallbrei aus. Die als Ausgangsmaterial dienende *1-Amino-2-naphtol-3,6,8-trisulfosäure* wird durch Reduktion der *Benzolazo-β-naphtoltrisulfo-*

säure erhalten; dieselbe erfolgt durch Eingiefsen der konz. Farbstofflsg. in eine salzsaure Zinnchlorürlsg. Das zum gröfsten Teil sich ausscheidende saure Natriumsalz der Aminonaphtoltrisulfosäure wird durch Kochsalz noch völlig abgeschieden, sodann abfiltriert u. mit angesäuertem Salzwasser ausgewaschen. Man erhält es als gelblich kristallinisches, schon in k. W. ll. Pulver, welches aus dieser Lsg. auf Zusatz von Kochsalz wieder ausfällt. Es löst sich in Alkalien mit gelber Farbe u. grüner Fluoreszenz. — 11. *2-Diazo-1-naphtol-4-sulfosäure;* aus der gelbbraunen, schwach angesäuerten Diazolsg. wird durch Kochsalz das Natriumsalz der 2-Diazo-1-naphtol-4-sulfosäure in gelben, goldglänzenden Nädelchen ausgefällt. — 12. *2-Diazo-1-naphtol-5-sulfosäure;* aus der durch Reduktion der 2-Nitroso-1-naphtol-5-sulfosäure erhaltenen Aminosäure; Bariumsalz bildet grünlichgelbe Kriställchen. — 13. *2-Diazo-1 naphtol-4,7-disulfosäure;* das saure Natriumsalz wird aus der angesäuerten Diazolsg. durch Kochsalz als gelber, kristallinischer Nd. ausgeschieden. — 14. *2-Diazo-1-naphtol-4,8-disulfosäure;* aus der angesäuerten Diazolsg. wird durch Kochsalz das saure Natriumsalz als grünlichgelber, glänzend kristallinischer Nd. abgeschieden. — 15. *2-Diazo-1-naphtol-3,6-disulfosäure; 2-Amino-1-naphtol-3,6-disulfosäure* (erhalten durch Reduktion der *2-Nitroso-1-naphtol-3,6-disulfosäure*) ist als saures Natriumsalz so empfindlich gegen Natriumnitrit, dafs schon beim Mischen mit diesem die S. sich oxydiert und zu Grunde geht. Zum Diazotieren mufs man deshalb so viel Kupfersulfat nehmen, dafs die Gesamtmenge des Nitrits sich in Cuprinitrit umsetzt, nach der Diazotierung wird angesäuert u. ausgesalzen. Das saure Natriumsalz der 2-Diazo-1-naphtol-3,6-disulfosäure fällt in goldgelben, feinen Kriställchen aus. Die Darst. des sauren Natriumsalzes der 2-Amino-1-naphtol-3,6-disulfosäure, ausgehend von der *1-Naphtol-3,6-disulfosäure*, ist ganz analog derjenigen der 1-Amino-2-naphtol-3,7-disulfosäure unter Nr. 7. Es stellt ein in k. W. schwer, in h. ll. weifses Pulver dar, das aus seiner Lsg. durch Kochsalz sofort in seidenglänzenden Nädelchen ausgefällt wird. Löst sich mit schwach gelber Farbe in Alkalien, welche Lsgg. sich an der Luft dunkelgrün färben. — 16. *2-Diazo-1-naphtol-3,8-disulfosäure;* aus der angesäuerten Diazolsg. fällt Kochsalz das saure Natriumsalz als tieforangegelben, voluminösen Nd. Mit Resorcin in alkal. Lsg. kombiniert sie sich erst beim Erwärmen und scheint diese schwere Kupplungsfähigkeit mit Ausnahme der 2-Diazo-1-naphtol-4,8-disulfosäure all' diesen Diazoverbb. mit zur Diazo- oder Hydroxylgruppe periständigen Sulfogruppen eigen zu sein. — 17. *2-Diazo-1-naphtol-3,6,8-trisulfosäure*, aus der durch Reduktion von *Benzolazo-1-naphtol-3,6,8-trisulfosäure* erhaltenen *2-Amino-1-naphtol-3,6,8-trisulfosäure*; aus der angesäuerten Diazolsg. fällt Kochsalz das saure Natriumsalz als voluminösen, rötlichgelben, wenig kristallinischen Nd. aus. Die Reduktion der Benzol-azo-1-naphtol-3,6,8-trisulfosäure mittels Zinnchlorür findet in der schon unter Nr. 10 beschriebenen Weise statt. Das saure Natriumsalz der 2-Amino-1-naphtol-3,6,8-trisulfosäure bildet ein weifses, schwach rosa gefärbtes kristallinisches Pulver, das schon in k. W. zl., durch Kochsalz daraus leicht wieder aussalzbar ist. Seine orangegelben, alkal. Lsgg. färben sich an der Luft langsam dunkelgrün. — Die so gewonnenen sehr lichtempfindlichen Diazoverbb. sollen zur Darst. *chromierbarer Oxyazofarbstoffe* Verwendung finden. Ihre Eigenschaften u. der Grad ihrer Kombinationsfähigkeit sind in einer der Patentschrift beigegebenen Tabelle angegeben.

Kl. 12q. Nr. 172446 vom 9/8. 1904. [19/6. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 171024 vom 5/3. 1904; vgl. vorstehend.)

Anilinfarben- u. Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung von 1-Diazo-2-oxy- u. 2-Diazo-1-oxynaphtalin (bezw. deren Anhydriden).* Wie die 1,2- und 2,1-Aminonaphtolsulfosäuren lassen sich nun auch die o-Aminonaphtole selbst in ihre Diazoverbb. bezw. in deren als Diazooxyde

bezeichneten Anhydride nach dem Verf. des Hauptpat. überführen. So scheidet sich aus der filtrierten Diazolsg. des *1-Amino-2-naphtols* auf Zusatz von Kochsalz das *Naphtalin-1,2-diazooxyd* zuerst in öligen Tröpfchen aus, die sich aber bald in gelbe Kriställchen verwandeln, welche man abfiltriert, mit Salzwasser auswäscht u. im feuchten Zustande zur Darst. von Azofarbstoffen benutzt, da ein Trocknen des Diazokörpers in gröfserer Menge wegen Explosionsgefahr ausgeschlossen ist. Statt den Diazokörper in fester Form abzuscheiden, kann man die Lsg. auch unmittelbar benutzen, nachdem man sie mit überschüssiger Soda versetzt und vom Kupfercarbonat abfiltriert hat. Aus der Diazolsg. des *2-Amino-1-naphtols* scheidet sich schon in der Kälte der Diazokörper in gelblichgrünen Kriställchen aus. Beim Erwärmen geht der Nd. wieder in Lsg. Das Filtrat, rasch abgekühlt, scheidet das *Naphtalin-2,1-diazooxyd* in gelben Kriställchen aus, die man abfiltriert u. mit Salzwasser auswäscht. Diese Diazooxyde, die Verwendung zur Darst. von Oxyazofarbstoffen finden sollen, sind ungemein lichtempfindlich u. werden schon durch diffuses Licht stark gebräunt.

Kl. 12q. **Nr. 171028** vom 1/12. 1904. [16/5. 1906].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Indophenolsulfosäuren.* Während die Darst. der Indophenole selbst durch gemeinschaftliche Oxydation von p-Phenylendiamin u. Phenolen nur schwierig ist u. zu wenig haltbaren Prodd. führt, hat sich im Gegensatz hierzu ergeben, dafs sich aus p-Phenylendiaminsulfosäure und Phenolen bei gemeinsamer Oxydation in alkal. Lsg. Indophenolsulfosäuren nicht nur in aufserordentlich glatter Rk. darstellen lassen, sondern dafs diese auch eine Beständigkeit besitzen, wie sie bei dieser Körperklasse nicht erwartet werden konnte. Proben, die mehrere Jahre gelagert hatten, erwiesen sich bei erneuter Unters. als völlig unverändert u. lieferten beim Behandeln mit Schwefelnatrium die gelblichen Lsgg. der entsprechenden Diphenylaminderivate. Sie enthielten also keine Kondensationsprodd., deren Anwesenheit sich durch eine schmutzig violettbraune Farbe der mit Schwefelnatrium behandelten Lsg. verraten haben würde. Dabei ist nicht nötig, bei der Oxydation die in der Patentschrift 157288 (vgl. **1905**. I. 315) geforderte niedrige Temperatur einzuhalten, man kann auch bei + 5° arbeiten. Die aus *p-Phenylendiaminsulfosäure* u. *m-Kresol* so entstehende *Indophenolsulfosäure* wird durch Aussalzen nach dem Filtrieren und Trocknen als ein schwarzbraunes Pulver erhalten, dafs sich in W. mit blauvioletter Farbe löst. Konz. Natronlauge bewirkt Farbenumschlag nach Reinblau, verd. Salzsäure nach Schwärzlichblau. In konz. Schwefelsäure löst sich die Indophenolsulfosäure mit gelblichgrüner Farbe. Schwefelnatrium erzeugt die hellgelbe Lsg. des Diphenylaminderivates. Die entsprechende Indophenolsulfosäure aus *o-Kresol* wird in gleicher Weise dargestellt. Deren wss. Lsg. ist etwas rötlicher und wird durch konz. Natronlauge gleichfalls nach Blau verändert. Die Indophenolsulfosäure aus *Phenol* zeichnet sich durch eine aufserordentlich leichte Löslichkeit aus und kann aus der rein blau gefärbten Oxydationsflüssigkeit nur schwer ausgesalzen werden. Die Indophenolsulfosäure, die aus *α-Oxynaphtoesäure* in der oben beschriebenen Weise dargestellt werden kann, löst sich in W. mit bordeauxroter Farbe u. verhält sich obigen Indophenolsulfosäuren sehr ähnlich. Wie Hypochlorit können andere in alkal. Lsg. wirksame Oxydationsmittel benutzt werden. Die Stellung der Sulfogruppe in diesen Indophenolsulfosäuren ist noch nicht genau bestimmt, wahrscheinlich befindet sie sich in m-Stellung zum Brückenstickstoffatom. Die Indophenolsulfosäuren des vorliegenden Verf. sind wichtige Zwischenprodd. für die Darst. der Schwefelfarbstoffe, welche sich durch Reinheit der Nuance auszeichnen.

Kl. 12q. **Nr. 171790** vom 6/5. 1905. [5/6. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Alkyloxyacetylverbindungen des Guajakols, Kreosots und deren Derivaten.* Die bisher unbekannten Alkyloxyacetylverbb. des Guajakols und Kreosots sind für die externe Therapie infolge ihrer Ungiftigkeit, Geruchlosigkeit u. grofsen Resorptionsfähigkeit im Gegensatz zu den freien Phenoläthern zur äufserlichen Verwendung bei Behandlung der Tuberkulose sehr geeignet. Selbst in gröfseren Mengen auf der Haut verrieben, zeigen sie absolut keine Reizwirkung. Zur Darst. der neuen Verbb. wird *Kreosot*, *Guajakol* oder deren Derivate mit *Alkyloxyessigsäuren* oder ihren Derivaten, z. B. Äthoxyessigsäurechlorid, nach einer der für die Darst. von Acetat üblichen Methoden verestert. Das auf diese Weise erhaltene *Äthylglykolylguajakol* der Formel $CH_2<\begin{matrix}OC_2H_5\\COOC_6H_4-OCH_3\end{matrix}$ bildet ein farbl. Öl, Kp_{10}. 150°; es löst sich leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Anstatt des *Äthoxyessigsäurechlorids* kann auch die äquivalente Menge des entsprechenden Bromids oder Jodids verwendet werden. — Das aus *Guajakol* und *Methoxyessigsäure* erhaltene *Methoxyacetylguajakol* gleicht dem vorigen Derivat in Ansehen u. Eigenschaften; Kp_{10}. 170—171°. — Der aus *Kreosot* und *Äthoxyacetylchlorid* erhaltene neue *Ester* bildet ein farbloses Öl, Kp_{20}. 152—176°. — Das aus *Brenzkatechinmonoäthyläther* und Äthoxyessigsäurechlorid erhaltene *Äthylglykolylguäthol* ist ein farbloses, geruchloses Öl, Kp_{10}. 170°.

Kl. 12q. **Nr. 172105** vom 5/6. 1904. [9/6. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von chlorsubstituierten Chinizarinen.* Anscheinend auf andere Weise nicht darstellbare heteronuklearsubstituierte Chlorchinizarinderivate können nun äufserst leicht erhalten werden, wenn man *Hydrochinon* mit solchen *Chlorphtalsäuren*, welche nicht mehr als 1 Atom Chlor in o-Stellung zu den Carboxylgruppen enthalten, kondensiert. Besonders brauchbar haben sich die *4,5-Dichlorphtalsäure* und die *3-Chlorphtalsäure* erwiesen, während es z. B. nicht möglich war, Tetrachlorphtalsäure und 3,6-Dichlorphtalsäure in der entsprechenden Weise zu kondensieren. — Das aus Hydrochinon u. 4,5-Dichlorphtalsäure so erhaltene *Dichlorchinizarin* kristallisiert aus Eg. in braunroten Blättchen, Kp. 255°, die im allgemeinen in Lösungsmitteln mit etwas blauerer Farbe l. sind als das Chinizarin (gefunden 22,45% Cl, berechnet für 2 Cl 22,9%). Die Lsg. in Natronlauge ist blau, diejenige in konz. Schwefelsäure stark blaustichig rot. Auf Zusatz von Borsäure zeigt die schwefelsaure Lsg. gelbe Fluoreszenz. — In derselben Weise wird bei Anwendung von 3-Chlorphtalsäure das *5-Chlorchinizarin* erhalten. Es kristallisiert aus Eg. in braunroten Nadeln, Kp. 240°, und steht in seinen Eigenschaften in der Mitte zwischen Chinizarin und dem vorher beschriebenen Dichlorchinizarin.

Kl. 12q. **Nr. 172300** vom 19/8. 1905. [18/6. 1906].

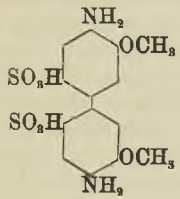
(Zus.-Pat. zu Nr. 167743 vom 19/8. 1904; vgl. C. **1906**. I. 1071.)

R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von p-Dichlorchrysazin.* Wie im Hauptpatent 167753 für Anthrarufin dargetan worden ist, geht auch das Chrysazin entgegen den Angaben des Pat. 127669 (vgl. C. **1902**. I. 338) bei 100° nicht in das p-Dichlorchrysazin über. Die Aufnahmefähigkeit für Chlor bei 100° mufs bei Chrysazin in wss. Suspension geradezu gleich Null bezeichnet werden. Arbeitet man aber in stark schwefelsaurer wss. Suspension bei erhöhter Temperatur, so tritt Chlor auch hier mit Leichtigkeit in das Molekül ein. Die innezuhaltenden Temperaturen können um etwa 120° in ziemlich weiten Grenzen variiert werden. Ein sehr reines *p-Dichlorchrysazin* in

vorzüglicher Ausbeute erhält man z. B. bei 125°. Doch ändert die Steigerung der Temperatur selbst auf 140° am Endresultat nur wenig. Das p-Dichlorchrysazin dient als Ausgangsmaterial zur Darst. wertvoller Farbstoffe.

Kl. 12q. Nr. 172106 vom 25/5. 1905.

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung einer Di-o-anisidindisulfosäure.* Während Benzidin und Tolidin sich nicht glatt in Disulfosäuren überführen lassen, läfst sich nun eine zur Darst. von Farbstoffen geeignete *Di-o-anisidindisulfosäure* von wahrscheinlich nebenstehender Konstitution glatt aus *Di-o-anisidin* durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure bei Vermeidung starker Temperaturerhöhung (nicht über +4°) darstellen. — Aus dem Reaktionsgemisch stellt man zunächst durch Übersättigen mit Kalk das Kalksalz u. aus diesem durch Umsetzen mit Soda das Natriumsalz dar, welches sich aus der eingeengten Lsg. in Form silberglänzender, kristallwasserhaltiger Blättchen nahezu völlig ausscheidet. Dieses swl., neutrale Natriumsalz löst sich in h. W. im Verhältnis von etwa 1 : 10, während die freie Disulfosäure sll. ist und aus den Lsgg. des Natriumsalzes nur durch grofsen Überschufs an Mineralsäure oder aber durch Zusatz von Kochsalz zu der angesäuerten Lsg. als weifser, kristallin. Nd. ausgefällt wird.



Kl. 12q. Nr. 172461 vom 28/7. 1904. [21/6. 1906].

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung einer 3,4-Dichloranilinsulfosäure.* Durch Erhitzen von *3,4-Dichloranilin* mit Schwefelsäure auf höhere Temperatur (215°), vorteilhaft in dem bekannten Backofen, gelangt man zu einer *3,4-Dichloranilinsulfosäure,* der wahrscheinlich die Konstitution $NH_2 : Cl : Cl : SO_3H = 1 : 3 : 4 : 6$ zukommt. Aus der erhaltenen Reaktionsmasse wird die neue Dichloranilinsulfosäure durch Auflösen in Soda und Wiederausfällen mit Salzsäure rein gewonnen. Die S. stellt in dieser Form ein weifses Pulver dar, das in 200 Teilen sd. W. und in 1000 Teilen W. von 20° l. ist und aus sd. wss. Lsg. in feinen farblosen Nadeln erhalten werden kann. Die S. liefert eine Diazoverb., welche farblos und gleichfalls in W. swl. ist; die Salze der S. kristallisieren fast sämtlich gut. Das Natriumsalz bildet grofse glänzende Blättchen, die in 1,5 Teilen sd. W. und in 5 Teilen W. von 20° l. sind. Das Kaliumsalz läfst sich in besonders schönen Kristallen erhalten und ist in 2,5 Teilen W. von 100°, aber erst in 25 Teilen W. von 20° l. Das Kupfersalz ist gelbgrün gefärbt u. in 120 Teilen W. von 20° l. Das Bariumsalz ist in 50 Teilen W., das Zinksalz in 30 Teilen W. von 20° l. Die neue Dichloranilinsulfosäure soll zur Herst. von Farbstoffen, bezw. Zwischenprodd. für die Farbstoffherst. Verwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 172569 vom 30/7. 1905. [19/6. 1906].

Max Bodenstein, Leipzig, *Verfahren zur Reduktion von Azobenzol, dessen Homologen und Derivaten.* Eine glatte Reduktion des Azobenzols etc. zu *Benzidin* etc. wird nun in technisch und wirtschaftlich vorteilhafter Weise erzielt, wenn man den Azokörper, in wss. *Salz-* oder *Schwefelsäure* suspendiert, nach Zusatz von wenig *Jod, Jodwasserstoff, Jodkalium* oder dgl. mit *schwefliger Säure* behandelt. Es wird also der bisher als Lösungsmittel benutzte A. vermieden, ein erheblicher Verlust an Jod findet nicht statt, da kein Jod durch Eintritt in die organischen Stoffe verloren geht und die Reaktionsfl. nach Abtrennung des ausgeschiedenen Benzidinsulfats etc. sofort für eine neue Operation benutzt werden kann, nachdem sie aus einer Vorratslsg. wieder auf das ursprüngliche Volumen gebracht worden.

ist. Die geringe Jodmenge, welche in Lsg. dem abgetrennten Benzidinsulfat anhängt, kann aber auch leicht wiedergewonnen werden durch Auswaschen des abgeschiedenen Benzidins mit etwas Sulfatlsg. und Überführung der geringen, in der Lauge enthaltenen Jodmengen zuerst in unl. Kupferjodür und alsdann wieder in Jod. Ein erheblicher Vorteil des neuen Verf. ist schliefslich darin zu erblicken, dafs die Ausbeute an Benzidin gegenüber der an *Diphenylin* erheblich günstiger ist, als wenn fertiges Hydrazobenzol wie bei den früher üblichen Verff. in starke Salzsäure zur Umlagerung eingetragen wird. In analoger Weise verläuft die Rk. beim *o-Azotoluol*, doch mufs hier die Temperatur etwas höher (40—50°) gewählt werden, ohne dafs die Ausbeute an *o-Toluidin* gegenüber der an *Ditolylin* erheblich verschlechtert wird. In gleicher Weise gelingt die Reduktion des *m-Azotoluols* und des *o-Azoanisols* zu *o-Dianisidin*. Die Reduktion erfolgt bei letzteren äufserst schnell, offenbar wegen der sehr erheblichen Löslichkeit des o-Azoanisols in der starken Salzsäure. Wegen der gröfseren Löslichkeit des schwefelsauren o-Dianisidins wird das aus der Reduktionsfl. abgeschiedene Dianisidinsulfat nach Suspension in w. W. zweckmäfsig durch Alkalichromat oder Dichromat in das fast unl. Chromat umgewandelt. Einen Verlust an o-Dianisidin bewirkt die stärkere Löslichkeit des Sulfats natürlich nicht, weil ja die von ihm abgesaugte Mutterlauge die Reaktionsfl. selbst ist, die immer wieder verwendet wird. Ebenso vollendet sich die Reduktion der *m-Azobenzoldisulfosäure* zu *Benzidin-2,2-disulfosäure* bei Zimmertemperatur in glatter Weise; letztere scheidet sich allmählich in kleinen, fast unl. Kristallen ab.

Bibliographie.

Dussert, P., Manuel de fabrication des Alcools. Partie II: Tables d'augmentation et de réduction des degrés alcooliques. Paris 1905. 12. 235 pg.

Gautier, A., et **Delépine, M.**, Cours de Chimie organique. 3. édition. Paris 1905. gr. in-8. XXIV et 800 pg. av. figures. Mark 15.

Henry, Y., Le Caoutchouc en Afrique Occidentale Française. Paris 1905. 8. VII et 100 pg. av. figures.

Jäger, G., Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie. Braunschweig 1906. 8. XI und 121 SS. mit 8 Figuren. Mark 3,50.

L'Industrie Frigorifique. Organe du Syndicat général de l'industrie frigorifique. Paris. 8. av. figures. — Année 1906 (12 nos.). Mark 14.

Jüptner, H. v., Lehrbuch der chemischen Technologie der Energien. Band I: Chemische Technologie der Wärme u. der Brennmaterialien. Teil 2: Technische Feuerungen u. Kälteerzeugung. Wien 1906. gr. 8. IV u. 256 SS. mit 182 Abbildungen. Mark 7.

Band I, jetzt vollständig in 2 Teilen, 1905—1906. 345 und 261 SS. mit 300 Abbildungen. Mark 14.

König, J., Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. Praktisches Handbuch. 3., neubearbeitete Auflage. Berlin 1906. Lex. 8. ca. 1100 SS. mit 1 farbigen Tafel und 352 Figuren. Leinenband. Mark 32.

Lindenberg, F., Die Asphaltindustrie. Darstellung der Eigenschaften der natürlichen und künstlichen Asphalte u. deren Anwendung. Wien 1906. 8. X u. 320 pg. mit 46 Figuren. Mark 3.

Schlufs der Redaktion: den 16. Juli 1906.