

Apparate.

H. Siedentopf, *Über ein neues physikalisch-chemisches Mikroskop (Mikroskopie bei hohen Temperaturen)*. Es wird ein App. demonstriert und beschrieben, der die mikroskopische u. auch ultramikroskopische Beobachtung stark erwärmter Präparate (bis 800°) gestattet. Die Einzelheiten sind im Original u. den diesem beigegebenen Zeichnungen zu ersehen. Der App. eignet sich besonders zur Unters. der flüssigen u. der scheinbar lebenden Kristalle nach LEHMANN. (Z. f. Elektroch. **12**, 593–96. 10/8. [21/5.*]. Jena. Optische Werkstätte v. KARL ZEISS. Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

Aufhäuser, *Hitzdraht zur konstanten Umwandlung von Stromarbeit in Wärme*. Um bei kalorimetrischen Bestst. genau meßbare Wärmemengen zu erzeugen, wird ein Konstantanbandwiderstand konstruiert, dessen einzelne Windungen durch Glimmerplättchen isoliert sind. Der ganze Widerstand befindet sich in einem Probierrohr aus Glas, das, in das Kalorimeter gebracht, nur etwa den Raum eines Thermometers einnimmt. (Z. f. chem. Apparatenkunde **1**, 584–85. 15/8.) BRILL.

F. Dolezalek, *Über ein hochempfindliches Zeigerelektrometer*. Ein elektrostatisches Voltmeter, wie es besonders für radioaktive Messungen gefordert wird, muß, um den Vergleich mit den elektromagnetischen Präzisionsinstrumenten aushalten zu können, gut gedämpft u. bequem transportabel sein. Diesen Bedingungen genügt ein THOMSONSches Quadrantelektrometer, dessen Nadel nicht in einer rechtwinkligen Quadrantenschachtel, sondern in einer kugelförmigen schwingt. Dann kann die Entfernung zwischen Nadel u. Quadranten verkleinert u. die Empfindlichkeit auch bei stärkerem Faden gesteigert werden. Das Instrument ist mit einem Zeiger versehen, dessen Ausschlag proportional der angelegten Spannung ist. Der App. ist aus den optischen Werkstätten von BARTELS in Göttingen für 50 Mark zu beziehen. (Z. f. Elektroch. **12**, 611–13. 10/8. [22/5.*] Göttingen. Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

Carl Zeiss, *Neuer Natriumbrenner*. (Chem.-Ztg. **30**, 835. — C. 1906. I. 1591.) BLOCH.

B. Kržízan, *Ölpipette*. Der Vf. beschreibt eine leicht anzufertigende Vorrichtung, welche zum Abwägen von Ölen dient. Je nach der gewünschten Größe des App. wird ein passendes Glasrohr zu einer feinen Spitze ausgezogen. Als Verschluss der Öffnung wird von innen ein Glasstab mit Hilfe von etwas feinem Smirgelpulver und Wasser eingeschliffen. Das andere Ende des Glasrohres wird etwas verengt und dient einmal als lose Führung für den Glasstab und ferner als Träger eines weiten Gummischlauches, an dem zwecks Füllung der Pipette angesaugt wird. Durch leises Lüften des Ventilstabes kann man jede beliebige Menge Öl ausfließen lassen und als Gewichts Differenz bestimmen. Nach Ermittlung der

Tropfengröße des App. oder durch Anbringung einer Teilung an dem Glasrohr läßt sich die ausgeflossene Ölmenge auch durch die Tropfenzahl oder volumetrisch bestimmen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußsm. 12. 212—13. 15/8. Prag. K. K. Unters.-Anst. f. Lebensmittel. Dtsch. Univ.) FRANZ.

Allgemeine und physikalische Chemie.

B. Luther, *Räumliche Fortpflanzung chemischer Reaktionen*. Es handelt sich um das Problem, eine chemische Erklärung für die Fortpflanzung eines Reizes im Nerven zu finden. Ein Analogon ist z. B. eine mit einer Mischung von Oxalsäure und Permanganat gefüllte Röhre. Bei Abwesenheit von Manganosalz bleibt die Farbe des Gemisches längere Zeit unverändert. Wird aber eine Stelle mit dem katalytisch wirksamen Manganosalz geimpft, so wird die Rk. eingeleitet, das entstehende Mn-Salz wirkt autokatalytisch, diffundiert weiter u. pflanzt die Rk. räumlich fort. Die Geschwindigkeit beträgt einige ccm in der Stunde, u. zwar gilt für sie die Gleichung: $v = a\sqrt{K \cdot D \cdot C}$. a und K sind Konstanten, D der Diffusionskoeffizient des Autokatalysators und C eine Konzentration. Da K bei manchen Rkk. sehr große Werte annehmen kann, so steht prinzipiell nichts im Wege, daß v die großen Werte erreicht, die der Nervenfortpflanzung zukommen. Andere solche Rkk. im homogenen System, die sich räumlich durch Diffusion des Autokatalysators fortpflanzen, sind die Spaltung von Äthylsulfat, die Reduktion der Halogensäuren durch As_2O_3 u. andere mehr. Man kann solche Rkk. als „isotherme Explosionen“ bezeichnen, ihr Studium kann daher bei der Unters. der Explosionsvorgänge von praktischer Bedeutung werden. (Z. f. Elektroch. 12. 596—98. 10/8. [22/5.*] Leipzig. Votr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

E. H. Büchner, *Die beschränkte Mischbarkeit von Flüssigkeiten: Das System Diphenylamin und Kohlensäure*. Vom Standpunkt der Phasenregel wird an der Hand von zahlreichen Diagrammen und Raumfiguren mit Druck, Temperatur und Konzentration als Achsen eine Übersicht über die möglichen Gleichgewichte in Systemen von 2 Stoffen von begrenzter Mischbarkeit gegeben unter der Voraussetzung, daß die Stoffe im fl. oder fl. und dampfförmigen Zustand sind. Es lassen sich dann 3 Klassen unterscheiden: I. Die Mischbarkeit nimmt mit steigender Temperatur ab. Es gibt zwei „kritische Endpunkte“, das sind solche, wo zwei Phasen in Ggw. einer dritten identisch werden. — II. Die Mischbarkeit nimmt mit steigender Temperatur zu; die beiden Fl. werden identisch. — III. Die Mischbarkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Die eine der fl. Phasen wird mit dem Dampf identisch. In beiden letzten Fällen gibt es nur einen kritischen Endpunkt. In diesen 3 Klassen sind noch die Fälle zu unterscheiden, ob ein Maximaldruck existiert oder nicht.

Wenn eine der Komponenten als feste Phase auftritt, ist es notwendig, 4 Klassen zu unterscheiden. Die einzelnen Fälle werden eingehend diskutiert, doch ist eine kurze Wiedergabe ohne die zahlreichen komplizierten Figuren des Originals nicht möglich.

Das System *Diphenylamin-Kohlensäure* wird als Beispiel mit Hilfe einer CAILLETET'schen Pumpe untersucht, und Druck p und Temperatur t , bei denen festes Diphenylamin im Gleichgewicht mit seiner Lsg. u. mit fester CO_2 u. deren Dampf ist, bestimmt. Die Vers. werden in einem Rohr vorgenommen, dessen Inhalt mittels eines elektromagnetischen Rührers gerührt wird, und der Druck mit einem geschlossenen Luftmanometer gemessen. Ein Vergleich der erhaltenen Kurve mit der Dampfspannungskurve für reine CO_2 zeigt, daß sie fast zusammenfallen. Für

den kritischen Endpunkt wird t 31,6, p 74,1—74,5 Atm. erhalten. Die Löslichkeit von *Diphenylamin* bei diesem Punkt wird zu 0,0013 Mol. pro 100 g CO_2 berechnet. Die Dreiphasenkurve hat die durch die Theorie verlangte Lage.

Verss. zur Best. der Mischungsdrucke bei veränderlicher Temperatur deuten darauf hin, daß die Mischbarkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Mit Hilfe der $v\alpha$ -Kurve werden für die Zus. der koexistierenden fluiden Phasen wegen der ungünstigen Konzentrationsverhältnisse nur angenäherte Werte erhalten. (Z. f. physik. Ch. 56. 257—318. 31/7. Amsterdam. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.) BRILL.

Wilhelm Biltz, *Notiz zu den Arbeiten von Herrn C. Jones über Hydrate in wässriger Lösung*. Vf. protestiert dagegen, daß JONES (cf. S. 1) seine in einer ausführlichen Polemik (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3036; C. 1904. II. 1089) gegen eine Arbeit von JONES und GETMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1511; C. 1904. II. 1089) dargelegten Entwicklungen über die Hydrattheorie nicht berücksichtigt. Die wesentlichsten Punkte der von JONES vertretenen Theorie sind vom Vf. bereits früher (Z. f. physik. Ch. 40. 185; C. 1902. I. 967) aufgestellt worden. Darauf, daß die Molekülzahl des addierten W. mit der Verdünnung steigt, wie JONES nunmehr zugibt, hat Vf. schon lange vorher aufmerksam gemacht. Dagegen gebührt JONES die Priorität für die Methode der Berechnung der Hydratzus. aus Leitfähigkeitsmessungen, die nach Ansicht des Vfs. unrichtig ist, da die BILTZsche Hydrattheorie eine plausible, aber zunächst nur rohe, nicht zu solchen Berechnungen geeignete Hypothese ist. (Z. f. physik. Ch. 56. 463—64. 17/8.) BRILL.

Robert Beckett Denison und **Bertram Dillon Steele**, *Eine neue Methode zur Messung der Hydrolyse in wässrigen Lösungen auf Grund einer Betrachtung über die Beweglichkeit der Ionen*. (J. Chem. Soc. London 89. 999—1013. Juni. HERIOT-WATT-College. Edinburgh. — C. 1906. II. 291.) SACKUR.

B. Zsigmondy, *Über Teilchengrößen in Hydrosolen*. Mit Hilfe des TYNDALLschen Vers. hat man die Hydrosöle als optisch inhomogen erkannt. Mit dem Ultramikroskop gelingt es, die Anzahl der Teilchen in einem gegebenen Vol. zu zählen, wenn ihre Größe einen gewissen Wert überschreitet. Solche Teilchen werden „Submikronen“ genannt, kleinere dagegen „Amikronen“. Doch auch deren Zählung gelingt unter Umständen nach einer indirekten Methode. Kolloidale Goldteilchen haben z. B. die Eigenschaft, Übersättigungen in gold- u. silberhaltigen Reduktionsgemischen auszulösen u. dadurch zu größeren Gebilden heranzuwachsen, die ihrerseits als Submikronen zählbar sind. Auf diese Weise kann man die Eigenschaften von Goldlsgg. als Funktion der Teilchengröße studieren. Diese Unterss. werden an der Hand von Verss. und Tafeln demonstriert (cf. auch des Vfs. Monographie: „Zur Erkenntnis der Kolloide“, Jena 1905). Die Farbe ist bei einer mittleren Teilchengröße (10—100 $\mu\mu$) am intensivsten. Lsgg., deren Teilchen kleiner als 1 $\mu\mu$ sind, erscheinen optisch homogen. Es erscheint nicht möglich, aus dem chemischen Verhalten von Hydrosolen, aus der Stabilität oder Farbe, Rückschlüsse auf die Teilchengröße zu ziehen. (Z. f. Elektroch. 12. 631—35. 17/8. [22/5.*] Jena. Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

A. Lottermoser, *Das Verhalten der irreversiblen Hydrosöle Elektrolyten gegenüber und damit zusammenhängende Fragen*. Der Vf. gibt eine eingehende und kritische Übersicht über die bisherigen Forschungen, besonders über die Fragen nach den elektrischen Ladungen der Kolloide u. ihrer Adsorptionsfähigkeit Elektrolyten gegenüber. Diese letztere kommt sowohl den Hydrogelen wie den Hydrosolen zu. Ihre Erklärung bedarf noch weiterer Unterss. (Z. f. Elektroch. 12. 624—30. 17/8. [12/5.*] Dresden. Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

H. Riesenfeld, *Über Knallgasvoltameter mit Nickelelektroden und die Bildung von Nickelsuperoxyd*. Gelegentlich einer früheren Arbeit hatte der Vf. gefunden (Z. f. physik. Ch. 40. 84; 45. 461; C. 1902. I. 904; 1903. II. 1357), daß Knallgasvoltameter mit Ni-Elektroden auch bei Anwendung chlorfreier NaOH nicht immer dem FARADAYSchen Gesetz entsprechende Gasmengen entwickeln. Zur näheren Unters. wurden mehrere Knallgasvoltameter mit Ni- u. Pt-Elektroden und Cu- und Ag-Voltameter hintereinander in ein u. denselben Stromkreis geschaltet. Während die Pt-Voltameter stets gut stimmende Werte ergaben, entwickelte sich an den Ni-Elektroden zu wenig Knallgas, und zwar relativ um so weniger, je kleiner die Stromstärke war. Die Differenzen betragen bei 0,15 Amp. bis 6%. Zur Erklärung könnte man annehmen, daß die Ni-Elektroden katalytisch auf den abgeschiedenen H_2 u. O_2 einwirken, und daher ein Teil der Stromarbeit durch Wasserbildung verloren geht. Andererseits wurde jedoch beobachtet, daß die Ni-Anoden sich mit einem brannen Überzug bedecken, der kathodisch wieder verschwindet. Derselbe Überzug entsteht auf einer Pt-Anode, die in $Ni(OH)_2$ taucht, welches durch Fälln von $NiSO_4$ -Lsg. mit NaOH entstanden ist. Die Analyse des bei 100° getrockneten Stoffes ergab die Formel $Ni_2O_3 \cdot 4H_2O$. Bei 200° gibt er 2 Mol. H_2O ab. (Z. f. Elektroch. 12. 621—23. 17/8. 1906. [Juni 1905.] Breslau. Anorg. u. physik. Abteilung des Univ.-Lab.) SACKUR.

Gilbert Newton Lewis u. Richard Fay Jackson, *Galvanische Polarisation an einer Quecksilberkathode*. Die Polarisation an einer Quecksilberkathode bei der elektrolytischen Abscheidung von H aus n. H_2SO_4 wird mittels eines einfachen, im Original eingehend beschriebenen App. untersucht, indem die EMK. zwischen den beiden Elektroden bei Durchgang eines bestimmten Stroms u. darn bei unendlich kleinem Strom gemessen wird. Als unpolarisierbare Elektrode wird eine plattinierte Platinblechspirale, die von H umspült wird, verwendet. Der H, die H_2SO_4 u. das Hg werden sehr sorgfältig gereinigt. Man erhält vollständig reines Quecksilber durch Erhitzen von auf nassem Wege hergestelltem HgO im luftverd. Raum. — Es wurde die Polarisationskurve bis zu 0,7 Volt hinauf aufgenommen, dieselbe zeigt keinen Knickpunkt. Die Beziehung zwischen Potential E und Strom I läßt sich sehr genau durch $E = A \log I + B$ wiedergeben, worin A und B Konstanten sind. Die Punkte auf dem Rückweg vom hohen Potential liegen alle oberhalb dieser Linie, was sich durch eine Art Autokatalyse erklären ließe. Daß E eine einfache logarithmische Funktion ist, ist nur möglich, wenn die Polarisation nur durch die Ansammlung eines einzigen chemischen Rk.-Prod. bedingt ist, das rein chemisch nach dem Massenwirkungsgesetz entfernt wird. Nach Ansicht der Vf. ist also die Polarisation nicht durch die Langsamkeit der Diffusion der Wasserstoffionen oder des H von der H-Elektrode weg bedingt, sondern durch irgend eine Zwischenrk. — Nach TAFEL (Z. f. physik. Ch. 34. 200; C. 1900. II. 553) verläuft die Rk. $2H^+ + 2\ominus = H_2$ nicht in einer einzigen Stufe, sondern in den beiden: $H^+ + \ominus = H$ und $2H = H_2$. Die langsame Geschwindigkeit dieser zweiten Rk. ist es vielleicht, welche die Polarisationserscheinungen verursacht.

Mit steigender Temperatur wird bei gegebenem E der Strom kleiner, doch ist dieser Einfluß der Temperatur auf die Polarisation sehr gering. Bei höheren Potentialen als 0,7 Volt begann der Strom zu schwanken, was vielleicht auf die B. eines unbeständigen H-Amalgams zurückzuführen ist. (Z. f. physik. Ch. 56. 193 bis 211. 17/7. Cambridge, Mass. HARVARD College.) BRILL.

H. v. Steinwehr, *Über den Einfluß der Korngröße auf das Verhalten des Merkursulfats in den Normalelementen*. Normalelemente, die mit Merkursulfaten verschiedener Herkunft hergestellt werden, zeigen dauernde Differenzen bis zu

0,5 Millivolt. Eine Verunreinigung kann nicht die Ursache dieser Abweichungen sein, da der absichtliche Zusatz von Fremdstoffen nur eine vorübergehende Änderung der EMK. hervorruft. Vielmehr erscheint es wahrscheinlich, daß die *Korngröße* des Präparates einen maßgebenden Einfluss auf seine elektromotorische Wirksamkeit ausübt. Tatsächlich zeigten auch 2 von KAHLBAUM u. MERCK bezogene Präparate, die im Normalelement eine Differenz von 0,5 Millivolt besitzen, u. Mk. die erwarteten Unterschiede in der Kristallgröße. Grobkristallinische Präparate müßten sich demnach identisch verhalten. Durch sehr langsame Fällung von Mercuronitrat mit Natriumsulfat dargestelltes Merkursulfat gab jedoch ganz unregelmäßige Resultate, offenbar, weil die relativ großen Kristalle nicht im Stunde sind, an der Elektrode dauernd Sättigung zu erhalten. Die Korngröße muß daher einen geeigneten Mittelwert besitzen. Dieser wird erhalten, wenn man etwa molekular normale Lsgg. in dünnem Strahl sich mischen läßt. Nach dieser Methode kann man unter den verschiedensten Umständen Normalelemente aufbauen, die nur um wenige Hunderttausendstel Volt voneinander differieren. Weitere Verss. zeigen, daß eine etwaige Beimengung isomorpher Stoffe [Na_2SO_4 oder $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$] keinen nennenswerten Einfluss ausüben kann. (Z. f. Elektroch. 12. 578—81. 10/8. [21/5.*] Berlin. Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

P. Massoulier, *Über die Beziehung zwischen dem elektrischen Widerstand und der Viskosität von Elektrolytlösungen.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 773; C. 1900. I. 894.) Es wurden die Leitfähigkeiten u. die innere Reibung von Lsgg. von HCl in Mischungen von W . und Glycerin bei 0° bestimmt. Widerstand u. Viskosität nehmen bei allen Konzentrationen in demselben Sinne zu, doch sind beide Größen einander nicht genau proportional. Dasselbe gilt für Lsgg. von Zucker in W . bei 25° . (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 218—20. [23/7.*]) SACKUR.

L. Bloch, *Über die Beweglichkeit der durch die Nernstlampe erzeugten Ionen.* Die Beweglichkeit der Gasionen, die durch die Nernstlampe erzeugt werden, wird nach der üblichen elektrischen Methode bestimmt. Der erhaltene Mittelwert beträgt 0,30 mm, wenn die Messungen bei hohen Temperaturen in der Nähe des Glühkörpers ausgeführt werden. Werden dagegen die ionisierten Gase erst abgekühlt und dann der Messung unterworfen, so wurden Beweglichkeiten von 0,02 mm gefunden. Dieselbe Größenordnung gilt für die Ionen in Flammgasen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 213—15. [23/7.*]) SACKUR.

A. Schtschukarew, *Über die Korrektur für die Wärmestrahlung bei kalorimetrischen Versuchen.* Die für die Berechnung des Wärmeverlustes bei solchen Verss. allgemein benutzte PFAUNDLERSche Formel wurde von diesem Forscher selbst (POGGEND. Ann. 129. 114) unter der Voraussetzung abgeleitet, daß der Wärmeverlust des Kalorimeters nur von der Strahlung abhängig sei. Vf. weist nach, daß diese Formel auch gilt, wenn man den von der Strahlung unabhängigen Wärmeverlust durch Verdampfung des W . berücksichtigt. Mathematisch wird abgeleitet, daß die Korrektur für den Wärmeverlust den möglichst kleinsten Wert annimmt, wenn $v/v' = 2n - 1$, worin n die Zahl der Zeitintervalle der Hauptperiode, v und v' die beobachteten Wärmeverluste pro Zeitintervall in der Anfangs- und in der Hauptperiode bedeuten. Durch Vorverss. läßt sich die Anfangstemperatur des Kalorimeters so einstellen, daß diese Bedingung erfüllt ist.

Für die annähernde Berechnung des Wärmeverlustes wird die vereinfachte Korrektionsformel $\Delta t = nv + (2n - m)(v' - v) \cdot \frac{1}{2}$ vorgeschlagen, worin m die Anzahl der Intervalle bedeutet, in denen sich die Temperatur rasch ändert. (Z. f. physik. Ch. 56. 453—66. 17/8. Moskau. Physik. Inst. d. Univ. Therm. Lab.) BRILL.

O. Sackur, *Passivität und Katalyse*. Nach der Theorie des Vfs. sind die Metalle dann passiv, wenn ihre anodische Auflösung, d. h. ihre Rk. mit den entladene Anionen, langsam erfolgt (Z. f. Elektroch. **10**. 841; C. 1904. II. 1589). Diese anodische Auflösung verläuft über eine Zwischenrk., nämlich über die Verbrennung des intermediär abgeschiedenen Wasserstoffs, nach dem Schema z. B.:



Rk. I. verläuft rasch, II. dagegen bei den passiven Metallen langsam. Demnach können nur solche Metalle passiv werden, die eine geringe katalytische Wirksamkeit für die Wasserstoff-Sauerstoffvereinigung entfalten. Zur Prüfung der Theorie mußte die katalytische Kraft der verschiedenen Metalle verglichen werden; hierzu diente die Messung des *Reststromes* an kleinen Kathoden der verschiedenen Metalle in lufthaltiger Na_2CO_3 -Lsg. Solange die Spannung unterhalb des Zersetzungspunktes des W. bleibt, ist die Stromstärke unmittelbar ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der der zur Kathode geführte Wasserstoff von dem Sauerstoff der Lsg. depolarisiert wird.

Die Versuchsanordnung war der früher vom Vf. benutzten nachgebildet (Z. f. physik. Ch. **54**. 641; C. 1906. I. 1220), die Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. Es ergab sich, daß die katalytische Kraft der Metalle in der Reihenfolge Ag, Pt, Cu, Pb, Zn, Ni, Sn, Fe, Cr abnimmt; in derselben Folge nimmt ihre Passivierbarkeit zu. Das Sn steht unter den typisch passiven Metallen; dementsprechend wird nachgewiesen, daß es sich in NaOH-Lsg. wie eine unangreifbare Anode verhält. Ferner ergab sich, daß kathodische Polarisation, also Aktivierung des Metalls, den Reststrom vergrößert, also die katalytische Kraft steigert, anodische Polarisation oder Passivierung sie herabmindert. Alle diese Vers. lassen sich durch die Annahme erklären, daß die Verbrennung des H_2 in der festen Metallphase stattfindet, und zwar nach den bekannten Gesetzen der Rk.-Kinetik. Die Passivierung besteht dann nur in einer Verminderung der H_2 -Konzentration im Metall u. einer dementsprechenden Verlangsamung seiner Verbrennungsgeschwindigkeit. (Z. f. Elektroch. **12**. 637—41. 17/8. [22/5.*] Breslau. Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.)

SACKUR.

Paul Rohland, *Über die Ursache der katalytischen Wirkung der Wasserstoff- und Hydroxylionen auf hydrolytische Reaktionen*. Vf. hat (Z. f. physik. Ch. **41**. 739; C. 1902. II. 1029) die Hypothese aufgestellt, daß die Ursache der Hydratationsbeschleunigung die B. von nichtdissociiertem W. aus dem OH' des W. u. dem H' -Ion der S. oder dem H' des W. u. dem OH' der Base sei, das im status nascendi befindlich u. daher sehr reaktionsfähig sei. Vf. polemisiert gegen ein kritisches Ref. dieser seiner Arbeit im *Jahrb. f. Elektroch.*, worin gegen die Hydratation der Ionen des W. der Einwand erhoben wird, daß diese wegen ihrer größeren Beweglichkeit wahrscheinlich wenig hydratisiert sind. Nach der obigen Hypothese ist aber die Hydratation der Ionen des W. gar keine dauernde, indem das entstehende nichtdissociierte W. sich ja sogleich mit dem zu hydratisierenden Stoffe verbindet. Vf. ist der Ansicht, daß sich alle beobachteten Tatsachen durch seine Hypothese deuten lassen. Vielleicht hängen Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit und Auftreten eines im status nascendi befindlichen W. allgemein auch bei anderen Rkk. ursprünglich zusammen. (Z. f. physik. Ch. **56**. 319—20. 31/7. Stuttgart. Techn. Hochschule.)

BRILL.

A. Coehn, *Demonstration elektrischer Erscheinungen beim Zerfall von Ammonium* (cf. S. 409). Beim Zerfall von Ammoniumamalgam treten elektrische Erscheinungen auf, derart, daß ein negativ geladenes Elektroskop entladen wird; ist dasselbe positiv

geladen, so ist kein Zusammenfallen der Blättchen zu beobachten. Es werden also beim Zerfall des Ammoniums positiv geladene Teilchen fortgeschleudert. Diese Erscheinung wird durch einen einfachen Vers. demonstriert (vgl. Original), und zwar schon mit Bruchteilen eines mg NH_4 . (Z. f. Elektroch. 12. 609—10. 10/8. [25/5.*] Göttingen. Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

A. Chassy, *Einfluss des Druckes und der Form der Entladung auf die Bildung von Ozon*. In einem BERTHELOTSchen Ozoniseur hängt die Geschwindigkeit der Ozonbildung von der elektrischen Spannung ab, die maximale Ausbeute an Ozon jedoch nicht. Je kleiner der Druck ist, um so größer ist am Anfang die Bildungsgeschwindigkeit des Ozons. Bei 10 cm Druck u. 15° bildet sich etwa der $\frac{1}{15}$ Teil der bei 76 cm entstehenden Menge, doch sind die maximalen Ausbeuten schwer mit Genauigkeit zu bestimmen. Unterhalb 6 cm Druck entsteht überhaupt kein Ozon. Verd. man jedoch ozonisierten Sauerstoff bis unterhalb eines Druckes von 6 cm, so bleibt das Ozon unzers., zers. sich jedoch unter der Einw. der Entladung. Möglicherweise bleibt die Ozonbildung dann aus, wenn die Geschwindigkeit der bei der Entladung gebildeten Ionen zu groß wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 220—22. [23/7.*]) SACKUR.

Leo Grunmach, *Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung von verflüssigtem Sauerstoff und verflüssigtem Stickstoff*. Die Best. wurden nach der vom Vf. angegebenen Kapillarwellenmethode (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1901. 914) in gleicher Weise wie die früheren Verss. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1904. 1198; C. 1904. II. 875) ausgeführt, nur dass eine mit Platinspitzen versehene Stimmgabel verwendet wurde. I. Verflüssigter Sauerstoff. Der $Kp_{762.32}$ wird mittels Pentanthermometers zu $-182,65^\circ$ bestimmt (HOLBORN fand Kp_{760} $-182,7^\circ$), für $D^{-182,65}$ wird nach früheren Best. 1,135 angenommen. Aus zahlreichen gut übereinstimmenden Best. ergibt sich die Oberflächenspannung $\alpha = 13,074 \text{ dyn/cm} \pm 0,066$, die spezifische Kohäsion $a^2 = 2\alpha/\sigma = 23,038$ und daraus das Mol.-Gew. des fl. Sauerstoffs zu 41,51. — II. Verflüssigter Stickstoff. $Kp_{749,1}$ $-195,9^\circ$; für $D^{-195,9}$ wird als Mittel aus älteren Werten 0,791 angenommen. In einer Reihe von Verss. wird $\alpha = 8,514$, $a^2 = 21,527$ bestimmt. Diese Werte sowie die für Sauerstoff reihen sich gut an die früheren Messungen des Vfs. über die Oberflächenspannung von fl. Luft von verschiedenem O-Gehalt an. Das Mol.-Gew. des fl. Stickstoffs berechnet sich danach zu 37,30. Danach verhalten sich Sauerstoff und Stickstoff wie associierende Fl.

Es scheint, dass alle chemisch einfachen Körper beim Übergang in den fl. Zustand Association erfahren, zusammengesetzte Körper aber nicht. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1906. 679—86. [14/8.*]) BRILL.

John Kenneth Harold Inglis u. **Joseph Edward Coates**, *Die Dichten von flüssigem Stickstoff und flüssigem Sauerstoff und ihrer Mischungen*. (J. Chem. Soc. London 89. 886—92. Juni. Chem. Departm. Univ. College London. — C. 1906. II. 487.) SACKUR.

Robert Whytlaw Gray, *Eine mögliche Fehlerquelle in Stas' Stickstoffwerten*. Der höhere Wert für das Atomgewicht des Stickstoffs von STAS ist sehr unwahrscheinlich. Nicht nur die Unterss. von RAYLEIGH, LEDUC, BERTHELOT, GUYE u. vom Vf. bestätigen den niedrigeren Wert, sondern auch eine indirekte Vergleichung

der Atomgewichte des Stickstoffs u. des Silbers nach den Resultaten von MABIGNAC, SCOTT u. RICHARDS führen zum gleichen Ergebnis. Wenn man nun für die von STAS gefundenen Verhältnisse $\text{Ag}:\text{NH}_4\text{Cl}$ und $\text{Ag}:\text{NH}_4\text{Br}$ dieselben Irrtümer annimmt, wie sie von RICHARDS u. WELLS für $\text{Ag}:\text{NaCl}$ nachgewiesen worden sind, so wird der Wert für Stickstoff 14,011. Auch die möglichen Fehlerquellen für die übrigen benutzten Verhältnisse werden diskutiert. (Proceedings Chem. Soc. 22. 197. 18/7.; J. Chem. Soc. London 89. 1173—82. Juli.) POSNER.

W. Spring, Über ein Hydrat des Schwefels. Lässt man schweflige Säure in W. u. Schwefelwasserstoff aufeinander wirken, so bilden sich Polythionsäuren und Schwefel, welch letzterer nach DEBUS (Chem. News 57. 87) eine neue allotropische Modifikation mit der Fähigkeit, mit W. eine kolloidale Lsg. zu bilden, sein soll (Schwefel δ). Die angebliche *Pentathionsäure* zeigt sich bei intensiver Belichtung nicht als ein homogener Körper, sondern als eine kolloidale Lsg., und der Schwefel δ von DEBUS ist nicht eine allotropische Modifikation, sondern ein *Hydrat* $\text{S}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Man erhält es, wenn man aus dem bei obiger Rk. gebildeten S die Säure durch monatelanges Dialysieren mit täglich frischem W. entfernt und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum trocknet, als eine gelbliche, zum Teil durchscheinende Masse von muscheligen Bruch; es gibt beim Waschen mit CS_2 51,6% Schwefel ab. Der in CS_2 unl. Teil entläßt von ca. 80° an W., beim F. des S eine der Formel $\text{S}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprechende Menge (S_8 = Molekulargröße des festen S!). Die D. des in Cylinderform geprefsten Hydrats beträgt bei 19°, bezogen auf W. von 4°, 1,9385; das wiese nach $\frac{93,6}{2,07} + \frac{6,4}{1} = 51,6$; $\frac{100}{51,6} = 1,9380$ auf oktaedrischen S hin, wenn der nach Entfernung des W. verbleibende S nicht unl. in CS_2 wäre. Das gepulverte Hydrat verliert bei 7-monatlichem Stehen über H_2SO_4 2,41% H_2O , das geprefste 1,33%; es hat also eine Dampfension. Ein Teil des Hydrats wird zerstört; gleichzeitig hat seine D. zugenommen. Bleibt der entwässerte Körper mit W. in Berührung, so vermindert sich die D. wieder; es existiert also ein Zustand des S, welcher sich mit W. direkt verbindet, u. welcher das W. im trockenen Mittel wieder abgibt. Der im Exsikkator partiell dehydratisierte S gibt in Pulverform 3,1%, im geprefsten Zustand 5,8% an CS_2 in Lsg. Druck begünstigt also den Übergang der Materie in einen Zustand größerer Dichte. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 253—59; Bull. Acad. roy. Belgique 1906. 452—59. [Juli.] Lüttich. Inst. f. allgem. Chemie.) BLOCH.

M. Dukelski, Über Borate. Vf. hat ein Studium der Gleichgewichte in Systemen $\text{Me}_x\text{O}_y \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ vorgenommen u. berichtet über K- u. Na-Borate bei 30°. Zur Best. der koexistierenden Phasen diente die „Restmethode“ SCHREINEMAKERS'. In 120-stündiger Digestion wurde zumeist Gleichgewicht erzielt. Die Zus. der Lsg., der ursprünglichen Mischung u. der ausgeschiedenen festen Phase mit einem Teil der Lsg. (Rest) wurde in Gewichtsprozenten in ein Diagramm eingetragen und dadurch die Zus. der festen Phase ermittelt (vgl. SCHREINEMAKERS, Z. f. physik. Ch. 11. 81; C. 93. I. 507 u. Z. f. physik. Ch. 50. 171; C. 1905. I. 198). Die Borsäure wurde nach Zusatz von genügenden Mengen Mannit mit NaOH -Lsg. titriert. Die Salze werden in der Abhandlung in abgekürzter Weise geschrieben. Na_{1-1-4} bedeutet $1\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, K_{1-5-8} das Salz $1\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

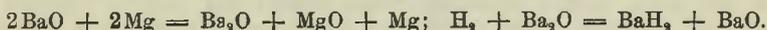
Kaliumborate bei 30°. Gegenüber den über ein Dutzend beschriebenen Salzen ergab die Unters. des Gleichgewichts bei 30° nur die Existenz der Salze $\text{K}_{1-1-2,5}$, K_{1-3-4} , K_{1-5-8} (vgl. Tabellen u. Diagramme des Originals). Von dem Diborat hat Vf. noch zwei Hydrate, K_{1-2-5} und K_{1-2-8} , in guten Kristallen erhalten.

Natriumborate bei 30°. In der Literatur sind ebenfalls ungefähr ein Dutzend Na-Borate beschrieben, während sich beim Studium des vollständigen Gleichgewichts nur die Salze Na_{1-1-4} , Na_{1-1-8} , Na_{1-1-10} , Na_{1-5-10} als feste stabile Phasen bestätigen ließen (vgl. wieder Figur und Tabelle des Originals). Das Gebiet des Hydroxyds $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist hier größer als das von $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Das Monoborat bildet zwei Hydrate. (Z. f. anorg. Ch. 50. 38—48. 9/7. [26/5.] Leiden. Anorg. Lab.)
MEUSSER.

H. Siedentopf, *Über kolloidale Alkalimetalle.* (Vorläufige Mitteilung.) Der Vf. hat gezeigt, daß sich ultramikroskopische, färbende Zerteilungen in wasserfreien NaCl-Kristallen herstellen lassen (Physikalische Ztschr. 6. 855; C. 1906. I. 388). Diese Färbung ändert sich gesetzmäßig mit steigender Temperatur, indem sich das Absorptionsmaximum vom blauen bis zum roten Ende des Spektrums verschiebt. Das verdampfte Metall bildet amikroskopische Teilchen. Die Teilchengröße wird durch auffallendes und absorbiertes Licht verändert. Bei 500° sind die Präparate optisch leer, emittieren aber bei 550° noch rotes Licht. Bei 580° entfärben sie sich dadurch, daß das Na herausdestilliert. (Z. f. Elektroch. 12. 635—36. 1718. [22/5.*] Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.)
SACKUR.

Oettel, *Über merkwürdige Kristallformen.* Der Vortragende demonstriert einige sehr merkwürdige Bromkaliumkristalle, wie sie in einem größeren Betriebe erhalten wurden. Einige stellen schraubenförmige Gebilde dar; über die Bedingungen ihres Entstehens läßt sich nichts aussagen. (Z. f. Elektroch. 12. 604. 10/8. [22/5.*] Radebeul. Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.)
SACKUR.

Guntz, *Über die Darstellung von reinem Barium aus dessen Suboxyd.* Wird Mg mit der äquimolekularen Menge BaO in einem eisernen Tiegel im Porzellanrohr eine Stunde auf 1100° erhitzt, so destilliert etwa die Hälfte des vorhandenen Mg zusammen mit Spuren von Ba ab, während der schwärzliche Rückstand bei der Einw. von W. so viel H entwickelt, als annähernd der Hälfte des im BaO enthaltenen Ba entspricht. Dieses Resultat deutet auf die B. eines bei dieser hohen Temperatur wieder zerfallenden Suboxyds von der Zus. Ba_2O hin. Das gleiche schwärzliche Prod. entsteht, wenn man Ba mit BaO in der eben angegebenen Weise erhitzt; es zers. W., absorbiert bei Rotglut N unter B. von Ba_2N_2 , H unter B. von BaH_2 . Die Rk. von WINKLER und die Einw. von H auf das Reduktionsprod. finden durch folgende Gleichungen ihre Erklärung:



Das gebildete BaH_2 umhüllt das BaO und verhindert so die weitere Einw. des Mg. Bei der Analyse verhält sich das Gemisch von BaH_2 und BaO wie ein Hydrür von der Zus. BaH , dessen B. WINKLER angenommen hatte.

Erhitzt man BaO mit 10% seines Gewichte an Al im Vakuum auf 1200°, so scheidet sich auf dem der Porzellanröhre vorgelagerten, gekühlten Eisenrohr kristallinisches Barium mit 98,8% Ba ab, welches durch eine zweite Dest. im Vakuum absolut rein erhalten wird. SrO liefert auf analoge Weise metallisches Strontium. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 339—40. [13/8.*])
DÜSTERBEHN.

N. Orlow, *Notiz über die Reindarstellung der Ceriumverbindungen.* Die vom Vf. gezeigte Rk. des vierwertigen Ce, eine leicht zersetzliche Verb. von oxalsaurem Ceriumdioxyd mit oxalsaurem Ammonium einzugehen, bietet eine bequeme Methode zur Isolierung des Ce von Tb, La, Pr, Nd u. den Elementen der Yttriumgruppe. Man löst die unreinen Oxyde in warmer H_2SO_4 , verdünnt mit W., gießt in einen großen Überschufs von Ammoniumoxalatlg. ein und filtriert rasch vom ausfallenden

Nd. ab, der aus Oxalaten von La, Nd, Pr, Y und etwas Ceresquioxid besteht. Das dunkelorange farbige Filtrat, worin die Doppeloxalate von Thoriumdioxid und Cerdioxid enthalten sind, entfärbt sich beim Stehen allmählich, indem ein Nd. von oxalsaurem Ceroydul entsteht, und nur Thoriumoxalat in Lsg. bleibt. Reduzierende Mittel, wie Natriumsulfid, beschleunigen die B. des Nd., der beim Erhitzen vollkommen reines, weißes, leicht gelbstichiges Ceriumdioxid gibt. Das Th fällt auf Zusatz von HCl als Oxalat aus der Lsg. Auch andere organische SS. vermögen mit vierwertigem Ce ähnliche Doppelverbb. zu geben. *Salicylsäure* z. B. gibt mit Na und Ce ein Doppelsalz und kann statt Oxalsäure zur Reingewinnung der Ce-Verbb. verwendet werden. Käufliches Dymal (*Didymium Salicylicum*) gibt mit NaOH Hydroxyde von Ce, La, Nd, Pr; das zuerst gebildete Cerohydroxyd verwandelt sich an der Luft allmählich in ein höheres Oxyd, das sich in der NaOH unter B. eines Doppelsalicylats mit oranger Farbe auflöst. Auf Zusatz von H₂O₂ fällt aus dieser Lsg. rotes Cerperoxyd. — Für die Reindarst. der Ce-Verbb. ist letztere Methode weniger brauchbar als die Oxalatsmethode. (Chem.-Ztg. 30. 733. 28/7. St. Petersburg. Lab. des kais. gynäkolog. Inst.)

BLOCH.

G. Urbain, *Kathodische Phosphoreszenzspektren des in Kalk aufgelösten Terbioms und Dysprosiums.* (cf. S. 410.) Das Phosphoreszenzspektrum der in Kalk aufgelösten seltenen Erden ist am intensivsten, wenn der Gehalt an Erde etwa 1% beträgt. Unter Innehaltung dieser günstigsten Bedingungen hat der Vf. Fraktionen, die der Aufarbeitung von seltenen Erden entstammen, untersucht und beschreibt 2 Spektren, die dem *Terbium* und dem *Dysprosium* zukommen. Das Element von LOBBY DE BOISBAUDRAN Z_a (C. r. d. l'Acad. des sciences 103. 113) ist identisch mit dem *Dysprosium*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 229—31. [23/7.*])

SACKUR.

Henri Moissan und **Otto Hönigschmid**, *Über die Darstellung des Thoriums.* (Monatshefte f. Chemie 27. 685—96. Juli. [31/8.] Paris. Lab. f. allgem. Chemie an d. Sorbonne. — C. 1906. II. 853.)

BLOCH.

O. Hahn, *Über den Ionisationsbereich der α-Strahlen des Aktiniums.* Die Abhandlung stellt die Fortsetzung früherer Unterss. des Vfs. über die entsprechenden Größen beim *Thorium* dar (cf. S. 491). Die Methode war die früher benutzte elektrische, mit dem Unterschiede, daß stets das Präparat zur Ausschaltung der Emanation mit einem dünnen Glimmerblättchen bedeckt war, und die Resultate entsprechen der Erwartung. Zur Verwendung kamen zwei von GIESEL u. DEBIERNE dargestellte Präparate. Für den maximalen Wirkungsbereich der α-Strahlen wurden die folgenden Werte erhalten (in cem Luft):

Radioaktinium	4,8	cem
Aktinium B	5,5	„
Aktiniumemanation	5,8	„
Aktinium X	6,55	„

Die Stoffe sind nicht nach ihrer Abstammung, sondern nach der Durchdringungsfähigkeit der α-Strahlen geordnet. Für die Zerfallsprodd. des Thoriums gilt dieselbe Reihenfolge, nur daß bei diesen der aktive Beschlag 2 verschiedener Sorten von α-Strahlen aussendet, also aus 2 Stoffen, B und C, besteht. Von Interesse ist, daß das vom Vf. kürzlich entdeckte *Radioaktinium* (S. 96) α-Strahlen aussendet, deren Durchdringungsvermögen sich von dem der anderen Umwandlungsprodd. deutlich unterscheidet, und daß demnach die Aufnahme der Ionisierungskurve ein wichtiges Mittel für die radioaktive Analyse darstellt. (Physikalische Ztschr.

7. 557—63. 15/8.; Philos. Mag. [6] 12. 244—54. Sept. [Juni.] MACDONALD Physics Building, Mc GILL-Univ. Montreal.) SACKUR.

Jean Danysz fils, *Über das radioaktive Blei aus Pechblende*. Das radioaktive Blei aus Pechblende läßt sich in HCl-Lsg. derart fraktionieren, daß die löslicheren Teile die größere Aktivität behalten. Die durch häufige Fraktionierung inaktiv gewordenen Kristalle erhalten jedoch allmählich die ursprüngliche Aktivität wieder. Dies steht im Einklang mit der Auffassung, daß Radium E u. F (Polonium) in den löslichen Teil gehen, während das strahlenlose Radium D, aus dem E und F entstehen, schwerer löslich ist. Die quantitativen Messungen der durchdringenden Strahlen zeigen, daß die Aktivität des Ra E nach dem Exponentialgesetz abnimmt, u. zwar nach 4,72 Tagen um die Hälfte; das Gesetz, nach welchem die gesamte Aktivität (der α -Strahlen und der durchdringenden Strahlen) sich ändert, setzt sich, wie zu erwarten, aus zwei Exponentialfunktionen zusammen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 232—34. [23/7.*]) SACKUR.

G. Bredig, *Über heterogene Katalyse und ein neues Quecksilberoxyd*. Gemeinsam mit **J. Teletow** wurde die katalytische Zers. von H_2O_2 an platinieren Pt-Bleichen studiert. Ein solches System wird als makroheterogenes bezeichnet, im Gegensatz zu den kolloidalen Metallsgg., welche mikroheterogene Systeme darstellen. Im makroheterogenen System verläuft die Zers. des H_2O_2 genau so, wie es NERNST-BRUNNER für solche heterogene Rkk. vorausgesagt haben, bei denen die Rk. an der Grenzfläche rasch verläuft gegen die Diffusion des reagierenden Stoffes. Dementsprechend wächst auch die Geschwindigkeit der Rk. mit der $2/3$ Potenz der Rührgeschwindigkeit. Die Wirksamkeit der katalytischen Pt-Oberfläche nahm unter Umständen ab; manchmal konnte sie durch Erwärmen mit konz. H_2SO_4 wieder hergestellt werden, manchmal jedoch nur durch frische Platinierung. Im mikroheterogenen System gelten nicht ganz dieselben Gesetzmäßigkeiten, weil die Rührung der Fl. durch die Eigenbewegung der Kolloidteilchen in unberechenbarer Weise verändert wird. Daher ist im mikroheterogenen System der Temperaturkoeffizient größer als im makroheterogenen (1,7 gegen 1,3) und ebenso der Einfluß von Zusätzen (z. B. Rohrzuckerlsg.), die die Viskosität der Lsg. vergrößern. Dieselben Unterschiede sind auch bei der Deutung der Fermentreaktionen in Betracht zu ziehen (cf. V. HENRI, Z. f. Elektroch. 11. 790. 948; C. 1906. I. 7).

Gemeinsam mit **A. v. Antropow** ist es dem Vf. gelungen, bei der periodischen Kontaktwirkung des Hg auf H_2O_2 (Z. f. physik. Ch. 42. 601; C. 1903. I. 685) ein instabiles Superoxyd des Hg zu isolieren, und zwar in einer Kältemischung unter Zusatz einer Spur H^+ -Ionen. Aus rotem, auf trockenem Wege dargestelltem HgO und 30%ig. H_2O_2 -Lsg. erhält man einen tief rotbraunen Körper, der mit W. gewaschen H_2O_2 abspaltet. Bei raschem Trocknen hält er sich eine Zeitlang. Die Analyse erhält man am besten aus der Synthese, indem man feststellt, wie viel O aus einer H_2O_2 -Lsg. durch eine gewogene Menge HgO gebunden wird. Auf diese Weise wurde die Formel HgO_2 erhalten. Eine einwandfreie Feststellung des W.-Gehaltes ist noch nicht gelungen, doch scheint die Verb. kein Konstitutionswasser zu besitzen. Bei raschem Erhitzen explodiert das HgO_2 sehr heftig. Die neue Verb. scheint das dem BaO_2 entsprechende Hg-Salz der schwachen Wasserstoffsuperoxydsäure zu sein. Es dürfte sich empfehlen, für diese Körperklasse den Namen „*Peroxydate*“ einzuführen. (Z. f. Elektroch. 12. 581—87. 10/8. [21/5.*] Heidelberg. Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

L. Moser, *Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Wismutsalze*. JANNASCH hat den durch ammoniakalisches H_2O_2 entstehenden Nd. in saurer Wis-

mutlsg. als Bi-Superoxyhydrat angesprochen. RUPP und SCHAUMANN haben gefunden, daß auf diese Weise nur ein Hydroxyd fällt, HAUSER und VANINO beobachteten, daß der Nd. nur dreiwertiges Bi enthält. Der Vf. verfolgte die Rk. und fand die Beobachtung RUPPS u. HAUSERS bestätigt, u. daß der entstandene Nd. annähernd dem basischen Hydroxyd $\text{BiO}\cdot\text{OH}$ entspricht. Er ist in geringer Menge durch basisches Bi-Nitrat verunreinigt, wenn die Bi-Salze in saurer Lsg. mit Alkali versetzt werden. (Z. f. anorg. Ch. 50. 33—37. 9/7. [19/5.] Wien. Lab. für analyt. Chem. d. K. K. techn. Hochsch.) MEUSSER.

L. Marino, *Einige Beobachtungen über die elektrolytische Darstellung der Vanadosalze und über die Eigenschaften der Vanado- und Vanadisalze*. Aus einer Mitteilung RUTTERS (Z. f. Elektroch. 12. 230; C. 1906. I. 1324) ergibt sich, daß es ihm nicht gelungen ist, mit einer Pt-Kathode nach dem Vorgang PICCINIS und des Vfs. festes Vanadosalz darzustellen, er empfiehlt dafür eine Hg-Kathode. Damit gelang die Darst. des Doppelsulfats $\text{VSO}_4\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Vf. stellt dem gegenüber fest, daß sich die Reduktion an einer Pt-Kathode bewirken läßt mit einer 5—60%igen Vanadylsulfatlsg. und einer Badspannung von 4—5 Volt. Vermeidung der Erwärmung der Lsg. und eines Säureüberschusses ist eine weitere Bedingung, daß man nach Zusatz von Alkalisulfat die entsprechenden Doppelsalze erhält. Bei chlorwasserstoffsaurer Lsgg. geht die violette Farbe bald in Grün über, während stürmische H_2 -Entw. einsetzt. Aber die violetten Lsgg. halten sich, wenn die allmählich sich erschöpfende S. ergänzt wird. RUTTERS Beobachtungen bestätigen die des Vfs. im wesentlichen. RUTTER empfiehlt aber, statt des CuSO_4 zur Identifizierung der Vanadosalze Ag_2SO_4 anzuwenden, das noch empfindlicher ist, besonders in Ggw. von etwas CuSO_4 . Nach dem Vf. reagiert Ag_2SO_4 mit zwei- u. dreiwertigem Vd-Ion und gibt auf die Frage, welche Oxydationsstufe vorliegt, keine Antwort. Mit CuSO_4 kann man aber eine quantitative Best. des Vd^{IV} -Ions ausführen. Vf. ist daher der Ansicht, daß die von RUTTER empfohlene Rk. auf Vanadosalze nicht annehmbar ist. (Z. f. anorg. Ch. 50. 49—52. 9/7. [27/5.] Florenz. Lab. di chim. Farmac.) MEUSSER.

Ernst Cohen u. J. W. Van Heteren, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über Silber und Gold*. JUL. THOMSON hat aus thermochemischen Unterss. gefolgert, daß es drei verschiedene allotrope Modifikationen des Goldes gibt. Die nach seinem Verf. hergestellten Proben weisen jedoch keine Potentialdifferenz gegeneinander auf, sind daher nicht als allotrop, sondern als identisch aufzufassen. Ähnlich verhält es sich mit dem Silber, für das BERTHELOT fünf verschiedene Modifikationen angenommen hatte. Die Allotropien der Elemente sind wichtig für ihre Anordnung im periodischen System. (Z. f. Elektroch. 12. 589—91. 10/8. [21/5.*] Utrecht. Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

Bernh. Neumann, *Studien zur elektrolytischen Fällung des Goldes aus Cyanidlösungen*. In der Technik elektrolysiert man die goldhaltigen Cyanidlsgg. gewöhnlich mit Pb-Kathoden und Fe-Anoden. Da die Angaben über die Stromausbeute erheblich differieren, werden Verss. zu ihrer Best. ausgeführt, bei einer Stromdichte von 0,25 und 0,5 Amp./qdm und mit Lsgg., die 0,05% KCN und 3—10 mg Au im Liter enthalten. Während eines Verss. steigt die Ausbeute mit der Zeit, bis sie nach Stunden einen konstanten maximalen Grenzwert von einigen Prozenten erreicht. Die Durchschnittstromausbeute bei dem Dauerbetriebe der Praxis bleibt jedoch unterhalb 1%. Der Gebrauch von Fe-Anoden hat den Nachteil, daß sich an ihnen Berliner Blau u. Eisenoxyd bilden kann. Die von mehreren Seiten vorgeschlagenen Bleisuperoxydanoden bewähren sich jedoch nicht, weil sie stets Risse aufweisen,

durch die die Anionen zum Blei gelangen und mit diesem Cyanblei bilden können. Besser eignen sich Elektroden aus Kohle (Achesongraphit), auch als Kathoden. Dann wird die Abtreibung des Bleies überflüssig, und man kann von diesen Kohleelektroden aus das Gold elektrolytisch raffinieren. Hierzu eignen sich saure Chlorgoldlösungen, aus denen die Abscheidung mit guter Stromausbeute gelingt. (Z. f. Elektroch. 12. 569—78. 10/8. [11/7.] Darmstadt. Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule.) SACKUR.

L. Quenessen, *Über die Abnutzung des Platins durch die Schwefelsäure.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 619—21. 5/8. — C. 1906. II. 220.) DÜSTERBEHN.

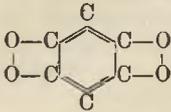
B. E. Curry, *Elektrolytische Korrosion von Bronzen.* Proben von Kupfer-Zinnlegierungen wurden als Anoden der elektrolytischen Auflösung in Lsgg. von Na_2SO_4 , NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{H}_2\text{O}_2$, NaCl , CuSO_4 , alkal. Na-Tartrat und saurem NH_4 -Oxalat ausgesetzt. Zur Unters. gelangten die Legierungen 5—95% Cu, in Intervallen von je 5%, die nach dem Schmelzen zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes längere Zeit bei höherer Temperatur angelassen und dann rasch abgekühlt wurden. Die Anoden wurden stark rotiert. Außerdem wurde die rein chemische Korrosion mittels Durchleiten von Luft durch Lsgg. von Na-Persulfat, Na_2CO_3 und NaCl untersucht. Nach Beendigung des Vers. wurde die Legierung abgespült, getrocknet, im H-Strom reduziert u. zurückgewogen. In der Lsg. wurde das Cu elektrolytisch, das Sn aus der Differenz bestimmt; die Lsgg. waren in Bezug auf die gelösten Salze meist 7%ig. In Na_2SO_4 -Lsg. werden die Legierungen mit 95—75% Cu beträchtlich angegriffen, u. zwar um so mehr, je mehr Cu sie enthalten. Es geht fast nur Cu in Lsg. Von 70—40% Cu werden die Legierungen kaum angegriffen, die Cuärmeren jedoch wieder reichlicher, jedoch vornehmlich unter Auflösung von Sn. Die Kurve, welche den %-Gehalt der Legierung als Abszisse, die Stromausbeute als Ordinate enthält, besteht aus vier deutlichen Ästen, entsprechend der Konstitution der Legierungen, wie sie von SHEPHERD und UPTON festgestellt wurde (The Journ. of Physical Chem. 9. 441; C. 1905. II. 538). Die von diesen mit ϵ , δ und Cu_3Sn bezeichneten Legierungen sind praktisch unangreifbar, sie sind passiv. Ähnliche Ergebnisse wurden in den anderen sauerstoffhaltigen Elektrolyten erhalten. Am widerstandsfähigsten bewährt sich stets die ϵ -Legierung, die aber wahrscheinlich nicht die Verb. CuSn , sondern eine feste Lsg. darstellt. In der sauren Oxalatlsg. und der Chloridlsg. tritt keine Passivität auf. Während sich reines Cu und Sn in Salzlsgg. anodisch quantitativ nach dem FARADAYSchen Gesetz auflösen, ist dies bei den Legierungen nicht der Fall. Die Ursache dieser Differenz beruht auf der B. einer schützenden Haut, die, wie die Analyse ergab, aus Stannioxyd bestand u. je nach den Umständen mehr oder weniger Cu okkludiert enthielt. Die chemische Korrosion durch Oxydationsmittel ist der elektrolytischen analog. (The Journ. of Physical Chem. 10. 474—99. Juni. [Mai.] CORNELL-Univ.) SACKUR.

Organische Chemie.

Herbert Jackson und Dudley Northall Laurie, *Das Verhalten der Dämpfe des Methylalkohols und Acetaldehyds gegen elektrische Entladungen von hoher Frequenz.* (J. Chem. Soc. London 89. 1190—93. August. — C. 1906. II. 858.) POSNER.

Walter Noel Hartley, *Das Studium der Absorptionsspektren in Beziehung zur chemischen Struktur farbloser und gefärbter Substanzen.* (Schluß von S. 594.) Eine Substanz, welche ein Spektrum mit Absorptionsband im Ultraviolett zeigt, ist ein

Chromogen u. kann durch geeignete Rkk. in eine farbige Verb. übergeführt werden. Auf Grund dieses Satzes wird die Entw. der Farbe aus farblosen Stoffen, wie z. B. den *Ureiden*, erklärt (vgl. J. Chem. Soc. London 87. 1791; C. 1906. I. 456). Auch der Übergang des kürzlich entdeckten *Kohlenstoffsuboxyds* (DIELS u. WOLF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 689; C. 1906. I. 1005) in ein gefärbtes Prod. wird besprochen. Vf. hält es für wahrscheinlich, daß diese rote Verb. nebenstehende Struktur besitzt. (Chem. News 94. 40—41. 27/7. Vortrag gehalten beim 6. Internationalen Kongress für angewandte Chemie in Rom. [27/4.*].)



POSNER.

H. Fournier, *Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf die gesättigten primären und sekundären Alkohole*. Zum Zweck der Esterifizierung der gesättigten primären und sekundären Alkohole durch HBr ist ein Erhitzen unter Druck unnötig. Zur Erzielung eines regelmässigen HBr-Stromes läßt man Brom in Toluol eintropfen, welches 2% seines Gewichts Klavierdraht enthält. Das HBr-Gas leitet man zunächst durch ein U-Rohr, welches ein Stückchen weissen P und etwas W. enthält, und sodann in den Kolben, in welchem sich der zu esterifizierende Alkohol befindet. Der Kolben wird in einem Paraffinbade erhitzt; er trägt einen VIGREUXschen Kugelaufsatz und ist durch diesen mit einem absteigenden Kühler verbunden. Während die erste Hälfte der zur HBr-Gewinnung nötigen Brommenge in das Toluol eintropft, wird die Temperatur des Alkohols einige Grade unter seinem Kp. gehalten, um weiterhin bis zur beginnenden Dest. des Bromids gesteigert zu werden. Nachdem sämtliches Brom eingetragen ist, erhöht man die Temperatur des Toluols, um die HBr auszutreiben, und diejenige des Paraffinbades, um die Dest. des Bromids zu beendigen. Dargestellt wurden auf diese Weise Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Amyl-, Isoamyl- und Isohexylbromid. Die zur Darst. der Bromide notwendigen Alkohole wurden nach dem Verf. von GRIGNARD aus den Mg-Verbb. der nächstniederen Alkylbromide und Trioxymethylen gewonnen. — *n.-Amylbromid*, Kp. 127—129°. — *Isoamylbromid*, Kp. 117—119°. — *Isohexylbromid*, Kp. 143—145°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 621—25. 5/8. Chem. Lab. d. École normale sup.)

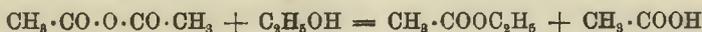
DÜSTERBEHN.

Millicent Taylor, *Die Konstitution des Acetons*. Das sogenannte „*Acetonatrium*“, das bei der Einw. von Natrium auf sehr verd. Aceton entsteht, ist ein Gemisch von NaOH mit einer kleinen Menge von Natriumverbb. des Isopropylalkohols und eines Kondensationsprod. Dies wurde bestätigt durch das Verhalten gegen Säurechloride. Bei der Einw. von Chlorameisensäureester u. p-Nitrobenzoylchlorid auf das „*Acetonatrium*“ entstanden nur Ester des *Isopropylalkohols*, niemals solche des *Isopropenylalkohols* oder andere Ester. Bei der Einw. von Aceton auf Magnesiummethyljodid bei gewöhnlicher Temperatur und bis zu 140° entsteht kein Methan. Diese Ergebnisse zeigen, daß Aceton weder gegen Natrium, noch gegen GRIGNARDS Reagens als *Isopropenylalkohol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2$, reagiert, und daß es kein durch Natrium direkt ersetzbares Wasserstoffatom besitzt. — *Isopropyl-p-nitrobenzoat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, das zum Vergleich synthetisch aus Kaliumisopropylat und p-Nitrobenzoylchlorid dargestellt wurde, bildete Kristalle aus Ä., die nach zweimaliger Sublimation bei 108° schm. Auch auf anderem Wege konnten Ester des Isopropenylalkohols nicht erhalten werden. (Proceedings Chem. Soc. 22. 173. 29/6.; J. Chem. Soc. London 89. 1258—67. August. Cheltenham. Ladies' Coll.) POSNER.

A. und L. Lumière und H. Barbier, *Über die Beständigkeit der wässerigen und alkoholischen Lösungen des Essigsäureanhydrids*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 783; C. 1905. II. 465.) Die Möglichkeit, mittels Essigsäureanhydrids in

Ggw. von W. zu acetylieren, ist bereits von HINSBERG (Ber. Dtsch.-chem. Ges. 23. 2962; C. 90. II. 876) beobachtet worden. Die Löslichkeit des Essigsäureanhydrids in W. beträgt etwa 12%. Die Hydratation einer 5%ig. wss. Anhydridlg. stieg bei 15° von 9,2% (zu Beginn) in je 10 Minuten auf 52,5, 74,2, 89,7, 95,7, 100%, bei 0° von 4,6% auf 35,0, 48,4, 60,8, 69,0, 76,2, 80,4, 85,5, 89,6, 93,8, 96,9, 100%, diejenige einer 10%ig. wss. Lsg. bei 15° von 11,5% auf 58,2, 71,0, 78,9, 86,6, 91,7, 93,3, 94,6, 96,4, 97,9, 100%, bei 0° von 9,8% auf 34,6, 51,1, 60,0, 67,0, 73,3, 77,9, 81,5, 85,1, 88,9, 92,8, 94,8, 95,8, 97,4, 98,5, 99,4, 100%. Die Hydratation ist also zu Beginn eine ziemlich rasche; man hat daher bei Acetylierungen die wss. Essigsäureanhydridlg. sogleich nach ihrer Herst. zu benutzen und einen gewissen Überschuss von Anhydrid anzuwenden.

Die Esterifizierung des absol. A. durch Essigsäureanhydrid im Sinne der Gleichung



ist eine sehr langsame. In einer 10%ig. Lsg. des Anhydrids in absol. A. waren nach 1 Tag 25,3, nach 2 Tagen 51,6, nach 3 Tagen 66,2, nach 5 Tagen 79,5, nach 15 Tagen 88,0, nach 30 Tagen 91,6%, in einer äquimolekularen Lsg. (102 Tle. Anhydrid auf 46 Tle. A.) nach 1 Tag 28,7, nach 2 Tagen 57,4, nach 3 Tagen 67,0, nach 5 Tagen 83,5, nach 15 Tagen 92,2, nach 30 Tagen 95,6% Anhydrid esterifiziert. Essigsäure blieb während dieser Zeit auf den A. ohne Wrkg.

Beim Titrieren der alkoh. Anhydridlgg. mittels n. Natronlauge beobachteten Vff., dafs der Farbenumschlag eines jeden Indikators früher eintrat, als die Theorie erwarten liefs. Auf Zusatz wachsender Mengen von W. stieg auch die zur Neutralisation erforderliche Menge NaOH, um bei einem Zusatz von 300 ccm W. zu 10 ccm einer 10%ig. alkoh. Anhydridlg. annähernd die Theorie (19 ccm anstatt 19,6) zu erreichen. Ein Zusatz von absol. A. anstatt W. erniedrigte dagegen die zum Farbenumschlag erforderliche Menge NaOH noch mehr. Da diese anormalen Erscheinungen auch in ganz frischen Anhydridlgg. auftraten, können sie nicht auf eine Esterifizierung des A. durch das Essigsäureanhydrid zurückgeführt werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 625—29. 5/8.) DÜSTERBEHN.

M. Bodenstein und Dietz, *Fermentative Bildung und Verseifung von Estern*. Die Vff. untersuchten das System: *Amylalkohol* + *Buttersäure* \rightleftharpoons *Amylbutyrat*, u. zwar das Gleichgewicht wie die Geschwindigkeiten der beiden inversen Rkk. unter dem katalytischen Einflufs von *Pankreasgewebe*. Da dieses in Alkohol unlöslich ist, so stellt das Ganze ein heterogenes System dar. Da die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein ist, so ist der Einflufs der Diffusion zu vernachlässigen; es gilt also die Gleichung im homogenen System, und zwar im Ferment:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C_{\text{Säure}} \cdot C_{\text{Alk.}} - k_2 C_{\text{Ester}} \cdot C_{\text{Wasser.}}$$

Die Konzentrationen von W. und A. bleiben während des Versuchs konstant, die von S. und Ester im Ferment nach dem Verteilungsgesetz proportional denen in der wss. Lsg. Man erhält also die einfache Gleichung:

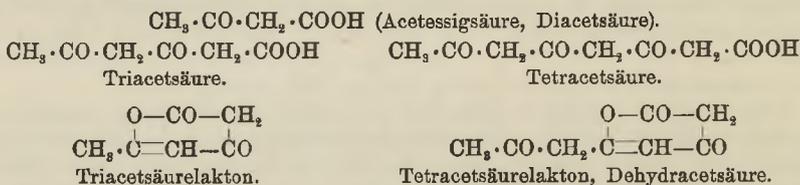
$$\frac{dx}{dt} = k_1 C_{\text{Säure}} - k_2 C_{\text{Ester.}}$$

In reinem Amylalkohol geht die Esterbildung praktisch vollständig vor sich, bei höherem Wassergehalt stellt sich jedoch ein von beiden Seiten zu erreichender Gleichgewichtszustand ein, der eine gute Massenwirkungskonstante zeigt. Für die Esterbildung ist auch der Theorie entsprechend die Geschwindigkeitskonstante unabhängig von der Anfangskonzentration, für die Verseifung jedoch nicht. Doch

gelingt es, die Verss. mit der Theorie in Einklang zu bringen, wenn man annimmt, dafs die Verteilung des Esters zwischen Ferment u. Lsg. nicht nach dem einfachen Verteilungssatz erfolgt, sondern nach der Gleichung: $C_{\text{Ferment}} = \alpha C^{1/2}_{\text{Lösung}}$.

Der Endzustand ist jedoch auffälligerweise nicht identisch mit demselben, der sich im homogenen System infolge der katalytischen Wirksamkeit von SS. einstellt. Möglicherweise liegt das nur an der Analysenmethode, da stets die durch das Ferment getrübe Lsg. analysiert wurde. Andernfalls könnte man nämlich ein perpetuum mobile darstellen, in dem man nach Erreichung des Gleichgewichts das Ferment absitzen läfst, das Gleichgewicht sich unter Arbeitsleistung einstellen läfst, wieder mit dem Ferment schüttelt und so fort. (Z. f. Elektroch. 12. 605—8. 10/8. [22/5.*] Leipzig. Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

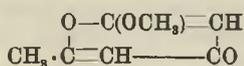
Foster Sproxton, *Die Ester des Triacetsäurelaktons und der Triacetsäure*. Vf. bezeichnet als „Triacetsäure“ die zwischen Acetessigsäure und dem Grundkörper der Dehydracetsäure liegende S. und untersucht ihre Derivate, wegen des nahen Zusammenhangs mit der Dehydracetsäure:



Die Ester des Triacetsäurelaktons verhalten sich wie diejenigen der Dehydracetsäure. Sie sind in W. l. u. zeigen saure Rk., die aber auf partielle Hydrolyse zurückzuführen ist. Die von PERKIN (J. Chem. Soc. London 51. 484) aus Dehydracetsäuremethylester und Natriumäthylat erhaltene, gefärbte Verb. hält Vf. nicht wie PERKIN für das Na-Salz des Esters, sondern für ein kompliziertes Anhydroprod.

Triacetsäureäthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, entsteht am besten aus dem Triacetsäurelakton beim Erhitzen mit trockenem A. im Rohr auf 100—110° und wird durch Zersetzen der Cu-Verb. mit H_2S rein erhalten. Hellgelbes Öl von acetessigesterartigem Geruch; l. in W. mit neutraler Rk., gibt mit FeCl_3 tiefe Rotfärbung. Spaltet beim Erhitzen für sich CO_2 und A. ab und hinterläßt ein alkalilösliches Öl. Das Absorptionsspektrum zeigt ein ähnliches Enol-Ketoband wie Acetylaceton. — Cu-Salz, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{Cu}$, entsteht aus der beim Erhitzen des Laktons mit A. erhaltenen Lsg. mit alkoh. Cu-Acetat und wenig NH_3 . Hellblaue Nadelchen. F. 183—184° unter Zers. Die entsprechende Darst. des Äthylesters der Tetraacetsäure aus Dehydracetsäure gelang nicht.

Äthylester des Triacetsäurelaktons entsteht aus dem Silbersalz des Laktons in A. mit trockenem $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Bildet beim Kochen mit W. das Lakton zurück. —



Methylester, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_8$, von nebenstehender Struktur entsteht analog. Farblose Nadeln aus trockenem Ä. F. 81°. Verhält sich wie der Äthylester.

(Proceedings Chem. Soc. 22. 202. 18/7; J. Chem. Soc. London 89. 1186—90. August. London. Univ. Coll. Organ. Lab.) POSNER.

J. Stuhetz, *Über die Einwirkung von Natriumhypobromit auf einige Aminoverbindungen*. Von den untersuchten Verb.: Glykokoll, Alanin, Leucin, Glutaminsäure, Tyrosin, Lysin, Histidin und Arginin wird keine der Monoaminosäuren von der Bromlauge in nennenswerter Weise angegriffen und auch von den Hexonbasen entwickelt nur das Arginin etwa $\frac{1}{8}$ des N. Die dabei entstehende Verb. konnte

auch unter Anwendung größerer Mengen von Arginin nicht isoliert werden. Bei Harnstofflsgg. wurde niemals der berechnete Wert von 46,6%, manchmal sogar nur $\frac{2}{3}$ dieses Wertes erreicht. (Monatshefte f. Chemie 27. 601—5. 31/8. [10/5.*] Graz. Chem. Inst. der Univ.)

BLOCH.

Thomas Purdie u. Robert Evstafieff Rose, Die Alkylierung der l-Arabinose.

Durch Methylierung von FISCHERS α -Methylarabinosid entsteht Trimethyl- α -methylarabinosid und aus diesem durch Hydrolyse Trimethylarabinose. Letztere liefert bei der Methylierung ein Gemisch der beiden isomeren Trimethylmethylarabinoside, u. zwar mit Methylalkohol hauptsächlich α -Form, mit Ag_2O hauptsächlich β -Form. Bezüglich des Drehungsvermögens verhalten sich die angegebenen Verb. ähnlich den entsprechenden Derivaten der Glucose.

Bei der Darst. des α -Methylarabinosids nach FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1156) wurde aus der Mutterlauge durch Zusatz von Ä. β -Methylarabinosid, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$, erhalten. Prismen aus Essigester. F. 115—117°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in W. = +73,24° (c = 8,1575). — α -Methylarabinosid. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in W. = +245,7° (c = 10,01). Letzteres ergab bei dreimaliger Methylierung mit 6 Mol. Ag_2O und 12 Mol. CH_3J Trimethyl- α -methylarabinosid, $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}(\text{OCH}_3)_4$. Farblose Fl. vom Kp_{14} . 124—124,5°; die langsam erstarrt. GroÙe Kristalle aus PAe. F. 43—45°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in W. = +250,78° (p = 9,897); in Methylalkohol = +223,08° (p = 12,134). Liefert mit 8%ig. wss. HCl bei 70—100° Trimethylarabinose, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2(\text{OCH}_3)_3$. Farbloser Sirup. Kp_{19} . 148—152°; sll. in W. und allen organ. Lösungsmitteln auÙer PAe.:

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in	anfangs	schließlich	c
Methylalkohol	+98,69°	+102,68°	7,528
W.	+122,33°	+127,22°	7,978

(Proceedings Chem. Soc. 22. 201—2. 18/7.; J. Chem. Soc. London 89. 1204—10. August. St. ANDREWS Univ. St. SALVATOR & St. LEONARD Coll.) POSNER.

Thomas Purdie und Charles Robert Young, Die Alkylierung der Rhamnose.

Durch erschöpfende Methylierung von Acetonrhamnosid und Methylrhamnosid mit Ag_2O u. CH_3J entstehen Dimethylacetonrhamnosid, bezw. Trimethylmethylrhamnosid und durch Hydrolyse dieser Verb. Dimethylrhamnose, bezw. Trimethylrhamnose. Diese beiden Körper zeigen die gewöhnlichen Eigenschaften der reduzierenden Zucker. Trimethylrhamnose läÙt sich sowohl durch Kondensation mit Methylalkohol als auch durch Alkylierung mit Silberoxyd in Trimethylmethylrhamnosid zurückverwandeln. Im ersteren Fall entsteht hauptsächlich die α -Form des Aldosids, im letzteren ein Gemisch mit viel β -Form. Die Ggw. der β -Form wurde aus dem Rotationsvermögen u. aus der Verseifungsgeschwindigkeit bestimmt.

Dimethylacetonrhamnosid, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5(\text{OCH}_3)_2$. Aus 1 Mol. Acetonrhamnosid, 4 Mol. CH_3J u. 2 Mol. Ag_2O durch mehrfache Methylierung. Farblose, bewegliche, stark lichtbrechende Fl. Kp_{23} . 121—124°; ll. in organ. Lösungsmitteln; unl. in W. Reduziert FEHLINGsche Lsg. nicht. D^{20} . 1,0795; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ = -33,43°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in Methylalkohol = -31,10° (p = 11,0260), in Aceton = -35,32° (p = 12,4781). — Dimethylrhamnose entsteht aus vorstehender Verb. beim Erhitzen mit 3%ig. wss. HCl auf 100°. Bernsteinengelber, glasartig erstarrender Sirup von schwacher Rechtsdrehung; ll. in W. u. A.; wl. in Ä. LäÙt sich nicht reinigen. — Phenylhydrason, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$. Farblose Prismen aus A. F. 159—160°. Kondensiert man Dimethylrhamnose wieder mit Methylalkohol, so erhält man eine farblose Fl. vom Kp_{19} . 158—161°, die teilweise kristallisiert. Der feste Anteil bildet farblose Nadeln aus PAe. vom F. 53

bis 56°; $[\alpha]_D$ in A. = -95°; hiernach liegt *Dimethyl- α -methylrhamnosid* vor. Durch wiederholte Methylierung von Methylrhamnosid mit 3 Mol. Ag₂O und 6 Mol. CH₃J wurde *Trimethylmethylrhamnosid*, C₆H₅O(OCH₃)₃, erhalten. Farblose Fl. K_P11. 112°. Schmeckt süßlich bitter; l. in W. u. organ. Lösungsmitteln. D²⁰. 1,0724; $[\alpha]_D^{20}$ = -62,18°; $[\alpha]_D^{20}$ in W. = -15,54° (p = 10,6651); in A. = -54,54° (p = 13,6455). Liefert mit 8%_{ig}. wss. HCl bei 100° *Trimethylrhamnose*, C₆H₅O₂(OCH₃)₃. Sirupöse Fl.; K_P15. 151—155°; ll. in W., A., Bzl. und Ä.:

$[\alpha]_D^{18}$ in	anfangs	schliesslich	c
W.	+24,15°	+25,44°	4,638
Bzl.	+3,25°	+5,82°	5,238
A.	-4,86°	-9,52°	4,938

Phenylhydrazon, C₁₂H₁₅ON₂(OCH₃)₃. Hellgelbe Prismen aus Ä. F. 126—128° unter Zers.; wl. in W.; sl. in A.; zll. in Ä. (Proceedings Chem. Soc. 22. 201. 18/7.; J. Chem. Soc. London 89. 1194—1204. August. ST. ANDREWS Univ. ST. SALVATOR & ST. LEONARD Coll.) POSNER.

J. Wolff und A. Fernbach, *Einfluss einiger Mineralverbindungen auf die Verflüssigung der Stärke*. In einer früheren Mitteilung zeigten Vff. den Einfluss des Kalks auf den physikalischen Zustand der Stärke (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1403; C. 1905. II. 121), in der vorliegenden wird der — im allgemeinen ebenfalls erhöhende — Einfluss anderer Basen auf die Viskosität der Stärke untersucht. Behandelt man die Stärke hingegen mit Schwefel- oder Phosphorsäure bis zur nahe neutralen Rk. gegen Methylorange, so verliert sie beim Erhitzen unter Druck sehr leicht ihre Viskosität. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 363—65. [20/8.*]) RONA.

A. Fernbach und J. Wolff, *Über den Mechanismus des Einflusses der Säuren, der Basen und der Salze in der Verflüssigung der Stärke*. (Vgl. vorst. Ref.) Die gegen Methylorange neutralen Salze haben gar keinen Einfluss auf den Verlust der Viskosität unter Druck erhitzter Stärke; die alkal. Salze im Gegenteil stören sehr die Verflüssigung, und Spuren freien Alkalis genügen, um diese zu verhindern. Die diastatische Verflüssigung der Stärke ist ähnlichen Einww. unterworfen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 380—83. [27/8.*]) RONA.

Oswald Silberrad und Robert Crosbie Farmer, *Die Zersetzung der Nitrocellulose*. Über die Prodd., welche bei dem allmählichen Verderben der Nitrocellulose bei der Lagerung entstehen, ist noch wenig Sicheres bekannt. Die Vff. prüfen die Zersetzungsprodukte, die entstanden, als 100 g gelatinierter Nitrocellulose 23 Wochen lang bei 54—55° in einer feuchten Atmosphäre lagerten. Folgende Zersetzungsprodd. konnten identifiziert werden: *Äthylnitrat, Äthylnitrit, Äthylalkohol, HNO₂, HNO₃, NH₃, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Dihydroxybuttersäure, Oxalsäure, Weinsäure, Isozuckersäure und Hydroxybrenztraubensäure*. Auch *Kohlehydrate* waren zugegen. (Proceedings Chem. Soc. 22. 171—72. 29/6.; J. Chem. Soc. London 89. 1182—86. Juli. Woolwich. Royal Arsenal. Chem. Research Lab.) POSNER.

Ralph H. Mc Kee, *Über die Darstellung von Cyanaminen*. Nach der folgenden Methode lassen sich Amine leicht in *Cyanamine* überführen.

Dipropylcyanamin, (C₃H₇)₂NCN. B. 20,2 g (1 Mol.) Dipropylamin wird einer Lsg. von 69 g KCN (4,5 Mol.) in 200 cem W. zugesetzt. Dann wird kubikzentimeter-

weise unter Schütteln, bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur, eine Lg.-Lsg. von 11 ccm Brom (1,1 Mol.) in niedrig sd. Lg. zugefügt. Die Lsg. wird mit verd. NaOH gewaschen, über CaCl₂ getrocknet und nach dem Abddestillieren des Lg. im Vakuum destilliert. Kp₁₁. 95°. Da etwas HCN entwickelt wird, muß unter dem Abzuge gearbeitet werden. — *Asymmetrischer Methyl-dipropylisoharnstoff (Methylimidodipropylcarbamate)*, (C₆H₉)₂NC(:NH)OCH₃. B. Eine methylalkoh. Lsg. von 1 Mol. Dipropylcyanamid wird mit einer methylalkoh. Lsg. von 1,1 Mol. NaOCH₃ 1,5 Stdn. auf 65° erhitzt. Die abgekühlte Lsg. wird mit HCl angesäuert, nach einigem Stehen mit Ä. extrahiert, dann mit starkem Alkali alkal. gemacht u. der Isoharnstoff mit Ä. extrahiert. Öl, Kp₁₀. 98°, Kp₇₄₈. 203°, D₂₂. 0,9103. Ist in k. W. leichter l., als in warmem W., 100 Tle. W. lösen 3,5 Tle. bei 15° und 1,5 Tle. bei 50°. Ist der erste bekannte Isoharnstoff, der 2 aliphatische Gruppen, an N gebunden, enthält. — Analog der Dipropylverb. wurden dargestellt: *Diisobutylcyanamin*, (C₄H₉)₂NCN, Kp₂₅. 123°. — *Diisocamylcyanamin*, (C₈H₁₅)₂NCN, Kp₁₄. 134°. — *Diäthylcyanamin*, (C₂H₅)₂NCN (die Ausbeute ist bei den Verb. mit niedrigem Mol.-Gew. besser, wenn anstatt Lg. Essigester als Lösungsmittel verwendet und bei 5° gearbeitet wird), Kp₇₄₈. 188—189°. Wurde analog wie die Dipropylverb. in *asymm. Methyl-diäthylisoharnstoff (Methylimidodiäthylcarbamate)*, (C₂H₅)₂NC(:NH)OCH₃, übergeführt. Kp₇₄₈. 171—172°. Ist mit Wasser-, Bzl.- und auch Ä.-Dämpfen flüchtig. Ist eine starke einsäurige Base und kann mit HCl titriert werden. — *Dimethylcyanamin*, (CH₃)₂NCN, Kp₁₀₄. 98°, Kp₇₄₀. 164°, ist in W. leichter l., als in Essigester, es darf deshalb bei der Darst. nur eine geringe Menge W. angewendet werden. — *Methylcyanamin*, CH₃NHCN, und *Äthylcyanamin*, C₂H₅NHCN, wurden analog bei 0° dargestellt u. der Essigester unter vermindertem Druck bei weniger als 40° abdestilliert. Bei der Darst. von *Isoamylcyanamin*, C₆H₁₁NHCN, wurde die Lsg. auf 5—10° erhalten.

Aus Aminen, die C₆H₅ am N enthalten, führte die angegebene Methode nicht zum Ziele, dagegen konnten in guter Ausbeute *Benzylcyanamin*, C₆H₅CH₂NHCN (F. 43°, STRAKOSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 5. 694, gibt 33° an), u. *Cyanpiperidin*. C₅H₁₀NCN (Kp₁₁. 102°), erhalten werden.

Säureamide konnten nicht auf gleiche Weise in Acylcyanamide übergeführt werden. (Amer. Chem. J. 36. 208—13. Aug. Lake Forrest Univ. [Ill.]) ALEXANDER.

Hermann Grossmann und Bernhard Schück, *Über die Verbindungen der Metallrhodanide mit organischen Basen*. II. Mitteilung. (Vgl. Z. f. anorg. Ch. 46. 361; C. 1905. II. 1170.) Die Vff. beschäftigten sich in vorliegender Unters. hauptsächlich mit der Einw. von Äthylendiamin auf Rhodanide zweiwertiger Metalle. Sie fanden die maximale Additionsfähigkeit unabhängig vom Metall- und Säurerest und fanden ferner, daß beim zweiwertigen Cu und Ni 3 Reihen von Salzen, mit je 1 Äthylendiamin (en), 2 und 3 en, existieren.

Experimenteller Teil. Zunächst beschreiben die Vff. die analytischen Methoden und dann die folgenden Verb.: *Triäthylendiamin-Ni-rhodanid*, Ni(SCN)₂ · 3 (CH₂ · NH₂)₂, aus einer konz. Ni-Rhodanidlsg., der unter Umrühren die dreifach molekulare Menge en allmählich zugesetzt wurde als violette, in h. W. ll. Prismen, F. 253°, die durch SS. zers. u. mit H₂S, nicht aber mit Na₂CO₃, Ni-Rk. geben. — *Diäthylendiamin-Ni-rhodanid* existiert nach WERNER in zwei Isomeren. Die Vff. stellten zur Aufklärung dieses Falles das Salz 1. durch Einw. von en auf Ni(SCN)₂ und 2. durch Umsetzung des entsprechenden Sulfats oder Chlorids mit KSCN her. Nach 1. erhielten sie blaue und rosaviolette Kristalle. Jene sind nach Messungen Westergörds monoklin: a : b : c = 1,2371 : 1 : 1,8304. β = 94° 14', vollkommen nach {001} (eine der beobachteten Formen) spaltbar, deutlich pleochrotisch, auf

c {001} sind die Schwingungen parallel der Symmetrieebene hell lavendelblau, senkrecht dazu violett. Die Rkk. der blauen u. roten Verb. sind identisch. Die Verb. war frei von W., bei direkter Einw. von en auf Ni-Rhodanid entstanden nur blaue Kristalle. Nach der zweiten Methode entstanden die beiden verschieden gefärbten Kristalle, die beim Umkristallisieren blau wurden, mit F. 220°. — *Monoäthylendiamin-Ni-rhodanid*, Ni(SCN)₂·en, aus molekularen Mengen der Bestandteile, blau-grüne, rhombische Kristalle mit F. 275°, swl. in k., ll. in h. W. — *Triäthylendiamin-Ni-cyanid*, Ni(CN)₂·3en, aus Di-en-Ni-Rhodanid und festem KCN in konz. Lsg. rosaviolette Prismen, F. 244°. — *Diäthylendiamin-Ni-chlorid*, NiCl₂·2en·H₂O, aus NiCl₂ u. 2en in wss. Lsg. nach dem Eindampfen in hellblauen, prismatischen Kristallen. — *Triäthylendiamin-Zn-rhodanid*, Zn(SCN)₂·3en, aus Zn-Rhodanid und 3en weisse, in W. ll., rhombische Kristalle, F. 161°. — *Triäthylendiamin-Cd-rhodanid*, Cd(SCN)₂·3en, weisse Platten mit F. 138°.

Triäthylendiamin-Cu-rhodanid, Cu(SCN)₂·3en + 5H₂O, aus dem entsprechenden Bromid und KSCN tiefblaue Platten mit F. 138°. — *Diäthylendiamin-Cu-rhodanid*, Cu(SCN)₂·2en·2H₂O, aus dem Bromid + KSCN, dunkelblaue Nadeln mit F. 83°. — *Monoäthylendiamin-Cu-rhodanid*, aus dem Sulfat u. 2 Mol. KSCN hellblaue, in W. wl. Nadeln mit F. 146°. — *Monoäthylendiamin-Cu-chlorid*, CuCl₂·en·1H₂O, hellblaue Nadeln mit F. 158°. — *Triäthylendiamin-Cu-bromid*, (CuBr₂)₃·3en·5H₂O, dunkelblaue, beständige Blättchen. — *Diäthylendiamin-Cu-bromid*, dunkelblaue, prismatische, in W. ll., in A. wl. Kristalle. — *Monoäthylendiamin-Cu-bromid*, CuBr₂·1en + 1H₂O, grüne, in W. ll. Platten mit F. 217°. — *Diäthylendiamin-Cu-nitrat*, Cu(NO₃)₂·2en + 2H₂O, dunkelblaue, in W. ll. Blättchen mit F. 213°. — *Triäthylendiamin-Cu-acetat*, Cu(CH₃COO)₂·3en + 2H₂O, dunkelblaue, in W. ll. Blättchen, F. 67°. — *Diäthylendiamin-Cu-acetat*, Cu(CH₃COO)₂·2en + 1H₂O, hellblaue, rhombische Platten, F. 115°. — *Monoäthylendiamin-Cu-acetat*, Cu(CH₃·COO)₂·1en, dunkelgrüne, prismatische Kristalle. — *Monoäthylendiamin-Cu-sulfat*, (CuSO₄·1en) + 3H₂O, hellblaues, kristallinisches Pulver aus mkr.-feinen Nadeln; in W. ll., bei 260° zers. Verb. In einer Tabelle des Originals sind alle bekannten Additionsverb. der Cu-Salze mit en zusammengestellt.

Anhang. Einw. von α- und β-Naphtylamin auf Metallrhodanid führte nur beim Ni-Rhodanid zu einer Additionsverb. Durch Zusatz von 2 Mol. α-Naphtylamin in alkoh. Lsg. zur alkoh. Lsg. von Ni(SCN)₂ entstand ein moosgrüner, kristallinischer Nd., der sich bei 200° zers. — Analog entstand die Additionsverb. mit β-Naphtylamin als gelbgrüner, kristallinischer Nd. mit F. 261°. Zus. nach zwei Ni-Bestat. wahrscheinlich [Ni(β-C₁₀H₇·NH₂)₂]SCN₂. (Z. f. anorg. Ch. 50. 1—20. 9/7. [12/5.] Berlin N. Wissensch.-chem. Inst.) MEUSSER.

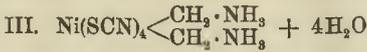
Hermann Grossmann und **Bernhard Schück**, *Über einige Äthylendiammoniumdoppelsalze*. Es werden einige Äthylendiammoniumdoppelrhodanide, einige Haloide und Sulfate beschrieben. Die Doppelsulfate des Cu und Zn kristallisierten ähnlich den Ammonium- und K-Salzen mit 6 Mol. W., die übrigen Sulfate zweiwertiger Metalle nur mit 4 Mol. Die B. der Verb. geschieht entweder durch Vereinigung der konz. Lsgg. der Komponenten, oder man neutralisiert die Lsg. des Äthylendiamins mit der entsprechenden S. und setzt die molekulare konz. Lsg. des Metallsalzes hinzu.

Äthylendiammonium-Mn-rhodanid (I.), weisse Platten, F. 186°. — *Äthylendiammonium-Fe^{II}-rhodanid* (II.), bräunliche Nadeln mit F. 105°. — *Äthylendiammo-*

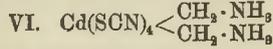
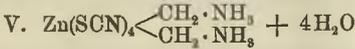


nium-Ni-rhodanid (III.), grüne, prismatische Kristalle, F. 95°. — *Äthylendiammo-*

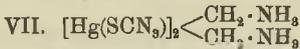
nium-Co-rhodanid (IV.), dunkelblaue Nadeln mit F. 82°. — Äthylendiammonium-



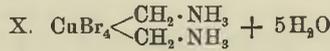
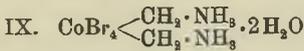
Zn-rhodanid (V.), ll., weisse Nadeln mit F. 123°. — Äthylendiammonium-Cd-rhodanid (VI.), farblose Oktaeder, F. 182°. — Äthylendiammonium-Hg-rhodanid (VII.),



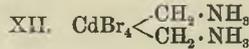
weisse Kristalle, F. 114°. — Hg(SCN)₄ $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_3 \end{array} \right.$, weisse, prismatische Kristalle, F. 120°. — Äthylendiammonium-Co-rhodanid (VIII.), hellgrüne Nadeln, wasserfrei



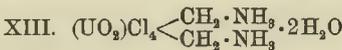
nach KURNAKOW blaue Tafeln mit F. 254°. — Äthylendiammonium-Co-bromid (IX.), hellblaue, in W. zers. Nadeln. — Äthylendiammonium-Cu-bromid (X.), schwarze



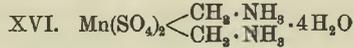
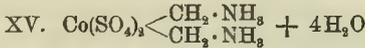
Blättchen, F. 242°, in wenig W. braun l. — Äthylendiammonium-Cd-chlorid (XI.), weisse Tafeln, F. 300° unter Zers. des Salzes. — Äthylendiammonium-Cd-bromid (XII.), weisse Säulen, die sich bei 190° zers. — Äthylendiammoniumuranylchlorid



(XIII.), gelbe, prismatische Kristalle, F. 219°. — Äthylendiammonium-Fe^{II}-sulfat (XIV.), hellgrüne, tafelförmige Kristalle, nach Steinmetz triklin a : b : c = 0,7755 :



1:0,4002. — Äthylendiammonium-Co-sulfat (XV.), hellrosae trikline Kristalle, a:b:c = 0,6018 : 1 : 0,3126. — Äthylendiammonium-Mn-sulfat (XVI.), schwachrosae trikline



Kristalle, a : b : c = 0,8620 : 1 : 0,4436. — Äthylendiammonium-Ni-sulfat (XVII.), grüne, trikline Kristalle. — Äthylendiammonium-Cd-sulfat (XVIII.), farblose, trikline



Kristalle, a : b : c = 0,8044 : 1 : 0,5161. — Äthylendiammonium-Cu-sulfat (XIX.), monokline Kristalle, a : b : c = 0,8722 : 1 : 0,8856. — Äthylendiammonium-Zn-sulfat (XX.), monokline, farblose Kristalle, a : b : c = 0,7947 : 1 : 0,8951. — Äthylendi-

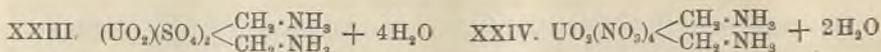


ammonium-Mg-sulfat (XXI.), weisse, in W. ll. Nadeln. — Äthylendiammonium-Al-sulfat (XXII.), weisse Blätter. — Äthylendiammoniumuranylsulfat (XXIII.), hell-



gelbes Pulver aus sechsseitigen Kristallen, zers. sich bei 285°. — Äthylendiammo-

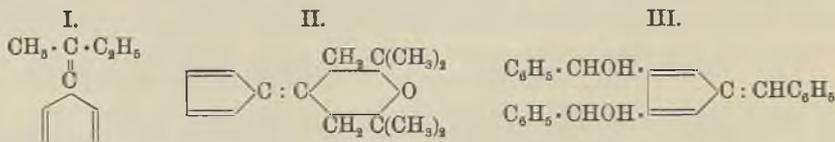
nirumuranynitrat (XXIV.), vierseitige Säulen von grünlichgelber Farbe, die stark



fluoreszieren, F. 215°; wirkt stark auf die photographische Platte ein, während Chlorit und Sulfat keine Einw. zeigten. Ebenso wie beim Sulfat liefs sich eine geringe Wrkg. auf das Elektroskop feststellen. Becquerelstrahlung ist nicht vorhanden.

Anhang. Verss. zur Darst. von Doppelsulfaten von Äthylamin mit Sulfaten zweiwertiger Metalle hatten nur Erfolg beim ZnSO_4 und führten zu weissen Kristallen der Verb. $\text{Zn}[\text{C}_2\text{H}_5(\text{NH}_3)_2]_2(\text{SO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. (Z. f. anorg. Ch. 50. 21—32. 9/7. [12/5.*] Berlin N. Wissensch.-chem. Inst.) MEUSSER.

Johannes Thiele, *Über Abkömmlinge des Fulvens*. 4. Johannes Thiele und Hans Balhorn, *Kondensationsprodukte des Cyklopentadiens*. Im Gegensatz zu Inden und Fluoren läfst sich Cyklopentadien auch mit *Ketonen* glatt kondensieren (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 666; C. 1900. I. 807), z. B. mit Äthylmethylketon zu Äthylmethylfulven (I) etc. Mit Aceton entsteht aufser Dimethylfulven eine Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$, welche wahrscheinlich so gebildet ist (vgl. THIELE und BÜHNER, S. 954), dafs die Methylgruppen des Dimethylfulvens mit 2 weiteren Mol. Aceton unter Wasserabspaltung reagiert haben (II). Dimethylfulven polymerisiert sich bei längerem Aufbewahren wie Cyklopentadien zu einem farblosen, dimolekularen Körper, der durch Erhitzen leicht wieder in Dimethylfulven zurückgeht. — Cyklopentadien kondensiert sich mit 3 Mol. mancher *Aldehyde*, z. B. mit Benzaldehyd zu einer Verb. $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (nach den Erfahrungen beim Inden, THIELE, BÜHNER, S. 954, III). Aus Anisaldehyd liefsen sich die Kondensationsprodd. mit 1 u. 2 Mol.,

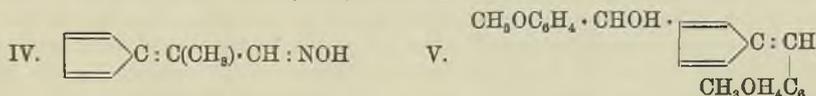


aus Zimtaldehyd Cinnamethylfulven erhalten. Alle Phenyl enthaltenden Fulvene werden von Al-Amalgam reduziert, die Reduktionsprodd. sind, wie auch die mit Br erhältlichen Bromide, sehr veränderlich. Dimethylfulven wird von Al-Amalgam nicht reduziert. — Im Cyklopentadien dürften die Doppelbindungen ebensowenig festliegen wie die Äthylenbindung im Inden.

Experimenteller Teil. *Methyläthylfulven*, C_8H_{12} (I); entsteht aus 2,4 g Na in 35 ccm A. beim Zutropfen von 6,6 g Cyklopentadien u. 7,2 g Methyläthylketon. Orangegelbes, eigentümlich riechendes Öl, Kp_{13} . 62,5°, mit Ätherdämpfen flüchtig, verharzt an der Luft, gibt mit Eg.- H_2SO_4 Färbung und helle Fällung. — *Diäthylfulven*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$. Aus 5,6 g Cyklopentadien und 7,3 g Diäthylketon beim Zufliessen einer Lsg. von 3 g Na in 40 ccm A. Farbe, Geruch und Rkk. ähnlich wie beim Dimethylderivat. Kp_{18} . 74,5—78,5°. — *Dimethylfulven* (F. des frisch destillierten, reinen 4°). Aus 6,2 g Cyklopentadien, 5,4 g Aceton u. 70 ccm konz., methylalkoh. Kali neben der Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$ (II). Letztere stellt man dar aus 7 g Dimethylfulven u. 7,8 g Aceton beim Vermischen mit einer k. Lsg. von 5 g Na in 100 ccm A. Dunkelorange gelbes Öl, Kp_{15} . 120°, Kp_{11} . 110°, verharzt leicht an der Luft. — *Bisdimethylfulven*, $(\text{C}_8\text{H}_{10})_2$, farblose, sechseckige Tafeln oder Nadeln (aus Methylalkohol oder verd. Sprit), F. 83°, ll. in den meisten Lösungsmitteln, schwerer l. in Eg., geht beim Erhitzen über den F., auch teilweise beim Erhitzen in Lsg., in Dimethylfulven

über; gibt mit konz. H_2SO_4 gelbrote Färbung, reduziert in alkoh. Lsg. Permanganat; nimmt 4 Atome Br auf; ist gegen Luftsauerstoff beständig. — *Isonitrosodimethylfulven*, C_8H_9ON (IV.); aus 3,9 g Isonitrosoacetone und 7 g Cyklopentadien, gelöst in wenig A., beim Zugeben einer Lsg. von 80 g Na in 160 ccm A. Rotbraune, glänzende, kiefernadelnähnlich riechende Nadeln oder Prismen (aus PAe.), F. 87° , l. in h. W., das bei längerem Kochen verändert, ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln l. in warmer, verd. H_2SO_4 ; reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. und FEHLINGSche Lsg. in der Wärme. — Die Kondensationsprodd. von Cyklopentadien mit Benzalacetone und Mesityloxyd sind orange bis rot gefärbt, aber sehr veränderlich.

Cinnamensäurefulven, $C_{14}H_{13}$, aus 4,9 g Cyklopentadien und 9,9 g Zimtaldehyd in 20 ccm Methylalkohol und 0,25 ccm methylalkoh. Kali von 20%. Blaurote Nadeln (aus Methylalkohol), F. 102° ; sl. mit roter Farbe in Ä., Aceton u. Chlf., ll. in den meisten anderen Lösungsmitteln, weniger l. in PAe., l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe u. blauer Fluoreszenz; nimmt Br auf; Al-Amalgam reduziert zu einem leicht verharzenden Öl. — *p-Methoxyphenylfulven*, $C_{18}H_{15}O$; aus 3,3 g Cyklopentadien und 6,8 g Anisaldehyd beim Eintragen unter gelinder Kühlung in 18 ccm methylalkoh. Kali von 4,8%. Rote, kurze Spießse (aus Lg.), F. 70° ; besonders in feuchtem Zustand sehr oxydierbar, l. in konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe; wird von Al-Amalgam reduziert zu *Anisylcyklopentadien*, $C_{13}H_{14}O$; wird dargestellt aus dem rohen Kondensationsprod. von Anisaldehyd mit Cyklopentadien mittels Al-Amalgam und feuchtem Ä. Farblose Kriställchen, F. 53° (aus wenig A.), Kp. $153-154^\circ$, werden an der Luft gelb und schmierig; ll. in Aceton und Essigester, schwerer l. in A. und Methylalkohol oder PAe., l. in konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe; nimmt Br leicht auf. — *Oxyanisylmethoxyphenylfulven*, $C_{21}H_{20}O_8$ (V.); aus 6,6 g



Cyklopentadien u. 13,6 g Anisaldehyd beim Eintragen unter Eiskühlung in 45 ccm methylalkoh. Kali von 3%. Rote, schräg abgeschnittene Prismen (aus Methylalkohol), F. 129° ; sehr oxydierbar, in konz. H_2SO_4 mit tiefblauer, beim Stehen rot werdender Farbe l. — *Dioxydibenzylphenylfulven*, $C_{26}H_{22}O_2$ (III.); dargestellt von W. Albrecht aus 28,6 g Benzaldehyd, 5,6 g Cyklopentadien und 35 g A., beim Versetzen mit einigen ccm Na-Äthylatlg. und (nach $\frac{1}{2}$ Stunde) einigen Tropfen alkoh. Kali. Rote, luftbeständige Nadeln (aus Xylol), F. $178-179^\circ$, l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe; absorbiert Br.

Dibromdiphenylfulven, $C_{18}H_{14}Br_2$; aus Diphenylfulven u. der berechneten Menge Br-Wasser. Gelbliche Täfelchen (aus Ä.), F. $102-102,5^\circ$, zersetzen sich an der Luft unter Dunkelfärbung; sl. in den meisten Lösungsmitteln außer in PAe.; mit Al-Amalgam entsteht zuerst Diphenylfulven, welches dann weiter reduziert wird, mit Br *Tetrabromdiphenylfulven*, $C_{18}H_{14}Br_4$; dargestellt aus Diphenylfulven, gelöst in Ä., und überschüssigen Br-Wasser. Gelbliche Tafeln (aus Bzl.), F. 123° , wird beim Kochen mit Anilin, A., Eg. rot, in Bzl.-Lsg. tiefgrün, gibt mit 1 Mol. alkoh. Kali gelbes Öl, mit 2 u. 4 Mol. braune Schmierer, ebenso mit Na-Äthylat; $AgNO_3$ fällt viel AgBr; in Eg.-Lsg. werden durch Kaliumacetat 2 Br-Atome durch acetylierte Hydroxyle versetzt zur Verb. $C_{22}H_{20}O_4Br_2 = C_{18}H_{14}Br_2(OCOCH_3)_2$; weißse Blättchen (aus Sprit), F. $166-167^\circ$, ll. in den meisten Lösungsmitteln. — Die von THIELE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 666; C. 1900. I. 807) als *polymeres Fulven* beschriebene Verb. aus Cyklopentadien und Formaldehyd ist O-haltig. (LIEBIGS Ann. **348**. 1-15. 9/7.)

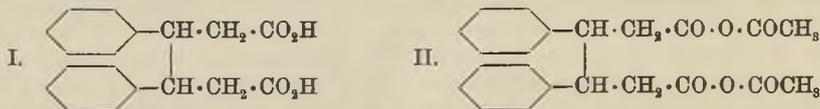
BLOCH.

Franz Henle, *Reduktion von α,β -ungesättigten Carbonsäureestern durch Alu-*

minimumamalgam. Nach THIELE (S. 954 u. vorsteh. Ref.) u. HARRIES (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 380; C. 96. I. 702) war zu erwarten, daß auch bei α,β -ungesättigten Estern die Doppelbindung C:C— durch Al-Amalgam und feuchten Ä. reduziert wird. Entgegen WISLICENUS (J. f. pr. Chem. [2] 54. 59. 65; C. 96. II. 772) geht denn auch Zimtsäuremethylester in äth. Lsg. mit Al-Amalgam bei 3- bis 4-tägigem Stehen zu 55—65% in Hydrozimtsäuremethylester:



über, desgleichen wird *Benzalmalonester* zu Benzylmalonester, *Cinnamylidenmalonester* zu einem noch nicht fälschbaren Produkt reduziert. Ob auch Körper ohne die unterstützende reaktive Wirkung des Phenyls von Al-Amalgam reduziert werden, z. B. Akrylsäureester, ist noch zu untersuchen. — Als Nebenprod. bei der Hydrierung des Zimtsäuremethylesters entstehen der pinakonartig konstituierte β,γ -Diphenyladipinsäuremethylester (I.) und dessen Isomeres, vermutlich Stereoisomeres. Die β,γ -Diphenyladipinsäure liefert beim Kochen mit nicht frisch destilliertem Acetylchlorid nicht das innere Anhydrid, sondern das gemischte Diphenyladipinacetanhydrid (II.), wohl das erste gemischte Anhydrid einer zweibasischen, organischen



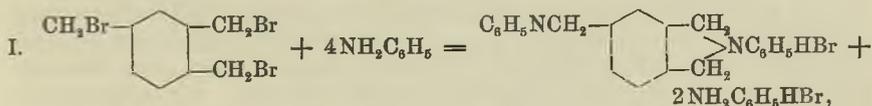
mit einer einbasischen S. Nach der Darst. dieses kristallisierten Körpers ist die Existenz des Arachinsäureacetanhydrids (TASSINARI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 2031) und des Arachinsäurevaleryl-anhydrids, sowie der Arachinsäureanhydride (entgegen BEILSTEIN, Ergänzungsband 1. 166) als chemische Individuen wohl keineswegs in Frage gestellt. — Beachtenswert ist die äußere Ähnlichkeit der β,γ -Diphenyladipinsäuren mit einigen der nur um 2H ärmeren Truxillsäuren.

Experimenteller Teil. *Dihydrozimtsäuredimethylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$; wasserhell, Kp. 225—227° (230—232° korr.). — β,γ -Diphenyladipinsäure, *Bismonohydrozimtsäure*, $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2$ (I.); farblose, glasglänzende Prismen (aus 10 Tln. absol. oder auch 75%ig. A.) mit 1 Mol. Kristallalkohol; der A. entweicht beim Erhitzen auf 105°; die alkoholfreie S. sieht verwittert aus; F. 270°, l. in Soda, unl. in W., ll. in h. A. u. Eg., unl. in anderen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln, gibt bei der Kalischmelze Benzoesäure u. Essigsäure, gibt mit nicht destilliertem, käuflichem Acetylchlorid β,γ -Diphenyladipinsäureacetanhydrid, mit destilliertem Acetylchlorid eine in Chlf. swl., in k. Soda unl., in Aceton und A. l., weiße Verb. vom F. ca. 240°. — K-Salz; weifs. — *Dimethylester*, $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$; entsteht auch aus der S. beim Kochen mit 10 Tln. Methylalkohol u. etwas konz. H_2SO_4 ; Kristalle (aus Essigester), F. 175°, wl. in h. Ä., Gasolin und A., ll. in den übrigen organischen Lösungsmitteln in der Hitze. — β,γ -Diphenyladipinsäureacetanhydrid, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (II.); schweres, weißes, geruchloses Kristallpulver (aus wenig Chlf. + 3 Vol. Gasolin), F. 100—105°, erstarrt dann und schm. bei 235—240° wieder unter Gelbfärbung; unl. in k. Soda, wl. in Gasolin und Ä., l. in A., Essigester und Bzl., ll. in k. Chlf.; verliert beim Aufbewahren, namentlich im Vakuum, Essigsäureanhydrid; gibt beim Kochen mit W. β,γ -Diphenyladipinsäure u. Essigsäure. — *Isomere Bismonohydrozimtsäure*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2$; farblose Kristalle (aus W.; aus A. mit Kristallalkohol), F. 169—170°, ll. in k. A. und Ä., kaum l. in Bzl., die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus sauer. Gibt beim Kochen mit Methylalkohol und wenig konz. H_2SO_4 den *Dimethylester*, $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$; Kristalle (aus h. Lg. + Gasolin), F. 73°, sl. in allen organischen Lösungsmitteln aufser Gasolin. (LIEBIGS Ann. 348. 16—30. 9/7. 1906. [1/3. 1904.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

BLOCH.

B. Ciusa, *Einwirkung von Brom auf das Pseudocumol*. Beim Erhitzen von 3 Mol. Brom mit 1 Mol. Pseudocumol im direkten Sonnenlicht erhielt Vf. ein *Tribromderivat*, F. 154°, das sich nach seinem Verhalten gegen Anilin (vgl. SCHOLTZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 414. 627. 1154; C. **98**. I. 842. 1108; II. 34) als das ω_3 -*Tribrompseudocumol* erwies. Bei Einw. von 3 Mol. Brom auf 1 Mol. Pseudocumol im direkten Sonnenlicht (Monat Juni), ohne Erwärmen, entstand fast quantitativ das *Tribrompseudocumol*, $C_6(CH_3)_3Br_3$ -1,2,4,3,5,6, F. 225–226°, identisch mit der von FITTIG u. LACCHINGER (LIEBIGS Ann. **151**. 264) beschriebenen Verbindung, während SCHRAMM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 216) unter diesen Bedingungen nur ein nicht erstarrendes Öl gewonnen hatte.

Experimenteller Teil. ω_3 -*Tribrompseudocumol*. Zu 60 g Pseudocumol fügt man tropfenweise 78 ccm Brom im direkten Sonnenlicht und erhitzt allmählich im Ölbade auf 160°. Nadeln (aus Lg.), $C_6H_9Br_3$ (Formel I.), F. 154°, sl. in Chlf., w. A. u. Lg., zl. in Ä.; entwickelt, besonders in der Wärme, Dämpfe, die die Schleimhäute stark angreifen. In den Mutterlaugen fanden sich Nadelchen, F. 97,5°, identisch mit dem ω_3 -*Tribrompseudocumol* von SCHRAMM (l. c.). Das ω_3 -*Tribrompseudocumol* gibt beim 4-stünd. Erhitzen von 5 g desselben in 50 ccm A. mit 6 g Anilin am Rückfluskkühler entsprechend der Gleichung:



das Bromhydrat des *Phenylaminomethyl-N-phenyl-dihydroisindols*, $C_{21}H_{20}N_2HBr$, Kristallmasse, F. 132°, wl. in W. und organischen Solvenzien. Die durch $\frac{1}{4}$ -stünd. Kochen des Salzes (1 g) mit 25 ccm Na_2CO_3 frei gemachte Base $C_{21}H_{20}N_2$ schm., aus Lg. umkristallisiert, bei 128°. (Gaz. chim. ital. **36**. H. 90–93. 13/8. [2/1.] Straßburg. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

B. Ciusa, *Über Additionsverbindungen der Trinitrobenzolderivate mit einigen aromatischen Substanzen, die die Seitenkette —CH:N— enthalten*. Die Unterss. ergaben, daß auch die aromatischen Verbb., die eine Seitengruppe —CH:N— enthalten, leicht *Trinitrobenzolderivate* geben. Ebenso entsteht beim Mischen w. alkoh. Lsgg. äquimolekularer Mengen eines *Hydrazons* mit einem *Trinitrobenzolderivat* eine dunkelrote Färbung, wobei sich das entsprechende Additionsprod. alsbald kristallinisch abscheidet. Auch *Aldazine*, aromatische SCHEFFSche Basen, ferner *Benzyliden-p-aminoazobenzol* und das *Hydrazon* der *Dehydrazetsäure* bilden ein *Pikrat*. Vielleicht hängt diese Fähigkeit, Additionsprod. mit *Trinitrobenzolderivaten* zu geben, mit der Analogie zusammen, die zwischen der Seitenkette —CH:N— u. der Propenylgruppe —CH:CH— besteht. (Vgl. BRUNI u. TORNANI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. II. 184; C. **1904**. II. 954.)

Experimenteller Teil. *Trinitrobenzolderivat des Benzaldehydhydrazons*, $C_6H_5CH:N_2HC_6H_5C_6H_3(NO_2)_3$. B. bei ganz kurzem Kochen eines Gemisches äquimolekularer Mengen der beiden Komponenten in möglichst wenig A. Dunkelrote Kristalle, F. 134°. — *Trinitrotoluolderivat des Benzaldehydhydrazons*, $C_6H_5CH:N_2HC_6H_5C_6H_2(NO_2)_3$. B. aus einer sd. Lsg. von 1 g Hydrazon in möglichst wenig A. durch eine alkoh. Lsg. von 1,2 g Trinitrotoluol. Dunkelrote Nadeln, F. 84°. — *Pikrat des Benzaldehydhydrazons*, $C_6H_5CH:N_2HC_6H_5C_6H_3O_7N_5$. Violette Nadelchen, F. 117°, am Licht sich allmählich zers. — *Pikrat des m-Nitrobenzaldehydhydrazons*, $NO_2C_6H_4CH:N_2HC_6H_5C_6H_3O_7N_5$. B. aus 1 Mol. Hydrazon durch $1\frac{1}{2}$ Mol. Pikrinsäure. Dunkelrote Nadelchen, F. 118°. — *Benzalazintrinitrotoluol*, $C_6H_5CH:N:N:C_6H_5C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$. B. bei ganz kurzem Kochen äquimolekularer Mengen der Komponenten

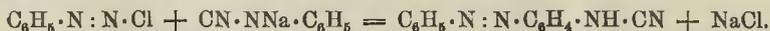
in möglichst wenig A. Hellgelbe, lange Nadeln, F. 97—98°. — Das entsprechende *Pikrat* bildet kleine, gelbe Nadelchen, $C_6H_5CH:N \cdot N:CHC_6H_5C_6H_5O_7N_3$, F. 148°, wl. in A., zl. in Bzl., Ä. u. Essigäther, fast unl. in W. u. Lg. — *Pikrat des Furfuralazins*, $C_4H_3OCH:N \cdot N:CHC_4H_3OC_6H_5O_7N_3$. Dünne Nadelchen (aus viel A.), bei 155° sich bräunend und bei 157° unter Zers. schm., wl. in organischen Lösungsmitteln. — *Pikrat des Benzylidenanilins*, $C_6H_5CH:NC_6H_5C_6H_5O_7N_3$. Dieses bereits von BETTI u. SPERONI (Gaz. chim. ital. 30. II. 309; C. 1900. II. 1179) beschriebene Pikrat bildet goldgelbe Nadelchen, F. 183°. — *Pikrat des Salicylidenanilins*, $OHC_6H_4CH:NC_6H_5C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln, F. 153—154°. — *Pikrat des Zinnamylidenanilins*, $C_6H_5CH:CH \cdot CH:NC_6H_5C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln, bei 139° zu einer roten Fl. schmelzend, fast unl. in A., Ä. und kaltem Chlf., wl. in w. Chlf. (Gaz. chim. ital. 36. II. 94—98. 13/8. [2/1.] Sassari u. Strafsburg. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

R. Ciusa, *Chemische Wirkungen des Lichts*. Nach CIAMICIAN und SILBER gehen unter Einw. des Lichtes die *Nitrobenzalantioxime* (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 12. II. 528; C. 1904. I. 450) — und zwar nach neueren Unterss. auch das m-Isomere — in die entsprechenden Nitrobenzalsynoxime über. Nach HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1702; 28. 1734; C. 94. II. 320; 95. II. 487) bestehen nun die engsten Beziehungen zwischen den Isomeren bedingt durch Doppelbindung zwischen C und N, wie zwischen denen bei Doppelbindung von N und N. Derartige Diazoverbb. können daher in zwei stereoisomeren Formen, von denen die labile Syn-Form in die stabile Anti-Form übergeht, auftreten. Wie vorauszusehen war, begünstigt das Licht den Übergang der weniger stabilen Form in die stabilere, ein Beweis dafür, daß es sich bei den Diazoverbb. um geometrische Isomerie handelt. Zu den Verss. dienten die *Cyanide der Diazoverbb.* Zur Darst. des *Cyanids des s-Tribromdiazobenzols* wurden 5 g s-Tribromanilin in 25 g absol. A. suspendiert, mit etwas mehr als der berechneten Menge H_2SO_4 versetzt, unter Eiskühlung mit HNO_3 diazotiert und das Sulfat des gebildeten s-Tribromdiazobenzols (vgl. SILBERSTEIN, J. f. pr. Chem. [2] 27. 113) in wss. Lsg. mit K_2CrO_4 in das Chromat, $Br_3C_6H_2N_2HCrO_3$, hellgelbe, nadelförmige Kriställchen, l. in A., unl. in anderen Solvenzien, beim Erhitzen oder bei Berührung mit rauch. HNO_3 heftig explodierend, übergeführt. Aus der wss., alkoh. Lsg. des Sulfats wurde durch eine wss., alkoh. Lsg. von KCN bei niederer Temperatur das entsprechende Syn-Cyanür, gelbe Schuppen, F. 59° (vergl. HANTZSCH und SCHULZE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 666; C. 95. I. 921) erhalten. 3 g des Syn-Cyanürs wurden in 20 g trockenem Bzl. 3 Tage lang dem Sonnenlicht ausgesetzt. Es kristallisiert nach dem Verjagen des Bzl. im Vakuum eine kristallinische rote M., die, aus A. umkristallisiert, dunkelrote Nadelchen des Anti-s-tribromdiazobenzols, $Br_3C_6H_2N_2CN$, F. 149° (HANTZSCH u. SCHULZE: F. 147°) darstellt. Im Dunkeln blieb die Probe der Syn-Verb. unverändert, wenn auch die ursprünglich gelbe Lsg. eine Rotfärbung angenommen hatte. (Atti. R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 136—38. Bologna. Agrikulturchem. Univ.-Lab.)

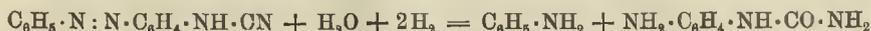
ROTH-Cöthen.

P. Pierron, *Über die aromatischen Azocyanamine*. Löst man aromatische Cyanamine mit freier p-Stellung in Form ihrer Alkalisalze in 5%ig. wss. Lsg. auf möglichst neutrales Diazobenzolechlorid einwirken, so scheidet sich das primäre Cyanamin der korrespondierenden p-Aminoazoverb. als gelber oder roter Nd. ab:

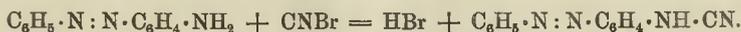


Wahrscheinlich entsteht zunächst eine Diazocyanaminoverb. $C_6H_5 \cdot N : N \cdot N(CN) \cdot C_6H_5$, die sich alsdann in die Azo-p-cyanaminoverb. $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CN$ lagert. Diese Cyanaminoverbb. besitzen sauren Charakter, bilden Alkalisalze, nehmen in saurer Lsg. H_2O unter B. der entsprechenden Harnstoffe auf, bilden bei

der Einw. von Benzoylchlorid auf die trockenen Alkalisalze neutrale Benzoylderivate, färben Seide, Wolle und tannierte Baumwolle gelb, werden durch $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ in Anilin und p-Aminoharnstoff gespalten:



und durch Hydroxylamin in ein Gemisch der p-Aminoazoverb. und des korrespondierenden Harnstoffs verwandelt. Die Cyanaminoverbb. lassen sich daher auch durch Einw. von Brom- oder Chloreyan auf die p-Aminoazoverbb. in alkoh. Lsg. in Ggw. von Alkalidicarbonat darstellen:

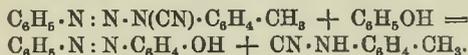


Benzolazo-p-phenylcyanamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$, gelbe, etwas kupferfarbene Nadeln, F. 163° , zl. in A., etwas l. in Bzl., weniger in Ä., kaum l. in W., l. in Alkalien mit gelber Farbe. *Harnstoff*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, gelbe, grünlich schillernde Nadeln aus A., F. 231° , unl. in W., wl. in Ä., Chlf. und Bzl., leichter in A. *Benzoylderivat*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{COC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$, orangegelbe, harte Prismen, F. 161° , l. in A., wl. in Ä. und Bzl. — *Benzolazo-o-tolylcyanamin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$, F. 159° , gleicht in Aussehen und Eigenschaften der vorhergehenden Verb.; *Harnstoff*, F. 207° ; *Benzoylderivat*, F. 141° . — *Benzolazo-m-tolylcyanamin*, hellgelbe Nadeln, F. beim langsamen Erhitzen $118-119^\circ$, beim raschen Erhitzen gegen 105° ; *Harnstoff*, F. 152° ; *Benzoylderivat*, F. 134° . — *Benzolazo- α -naphthylcyanamin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$, rotviolett, grün reflektierendes, amorphes, stark hygroskopisches Pulver, F. $176-180^\circ$; *Harnstoff*, Kristalle aus Pyridin, F. 253° . — *Benzolazo-o-äthoxyphenylcyanamin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$, orangegelbe Nadeln aus Lg. + Bzl., F. 121° ; *Harnstoff*, hellgelbe Nadeln, F. 206° .

In den Fällen, wo die p-Stellung in den aromatischen Cyanaminen bereits besetzt ist, entsteht bei der Kuppelung mit Diazocyanolchlorid ein höchst unbeständiger Körper, welcher sich sofort unter Entw. von N zu einer teerigen, später erhärtenden M. zers. Die Rk. verläuft hier in der Weise, daß zunächst eine Diazocyanaminoverb. gebildet wird, welche sofort in Phenol, N und Cyanamin zerfällt:



Das Phenol zers. alsdann eine neue Menge der Diazocyanaminoverb. unter B. von p-Oxyazobenzol:



Das Cyanamin geht seinerseits zum Teil unter Aufnahme von H_2O in den korrespondierenden Harnstoff über. — Das β -Naphthylcyanamin nimmt eine Sonderstellung ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 340—44. [13/8.*]) DÜSTERBEHN.

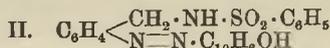
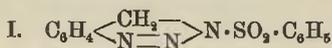
Gilbert Thomas Morgan u. Frances Mary Gore Micklethwait, *Die Diazoderivate der gemischt aliphatisch-aromatischen ω -Benzolsulfonylaminobenzylamine*. Die Vff. untersuchen in Fortsetzung ihrer bisherigen Arbeiten (J. Chem. Soc. London 89. 4; C. 1906. I. 937) die Einw. von salpetriger S. auf die Benzolsulfonylaminobenzylamine, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Es zeigt sich, daßs aus den o- und m-Verbb. *Diazoimide* entstehen, nicht aber aus der p-Verb. Die erhaltenen Diazoimide verdanken ihre B. der Ggw. von Wasserstoff in der Acylaminogruppe $-\text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, denn die Rk. findet nicht statt, wenn dies Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt ist.

Die drei als Ausgangsmaterial dienenden Nitrobenzylamine wurden aus den



Nitrobenzylphtalimiden durch Hydrolyse gewonnen und nach der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Methode in die Benzolsulfonylverb. übergeführt. — *Benzolsulfonyl-o-nitrobenzylamin*, $C_{13}H_{12}O_4N_2S$. Bernsteinengelbe, prismatische Kristalle aus Bzl., F. 92°. — *Benzolsulfonyl-m-nitrobenzylamin*. Farblose Nadeln oder hellgelbe Prismen aus Bzl., F. 123—124°. — *Benzolsulfonyl-p-nitrobenzylamin*. Hellorange gelbe Blättchen aus Bzl., F. 118°. Diese Verb. wurden mit Eisenfeile und verd. Eg. reduziert. — *ω-Benzolsulfonyl-o-aminobenzylamin*, $C_{13}H_{14}O_2N_2S = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Farblose, längliche Platten aus A., F. 108—110°. Platten mit 1 Mol. C_6H_6 aus Bzl., F. 95°. — *ω-Benzolsulfonyl-m-aminobenzylamin*. Lösungsmittelhaltige, gelbe Tafeln aus Bzl. oder sehr verd. A., F. 76—78°. F. nach Vertreibung des Lösungsmittels unscharf 80—85°. — *ω-Benzolsulfonyl-p-aminobenzylamin*. Farblose Nadeln aus Bzl., F. 131—133°.

Diazotiert man 1 g *ω-Benzolsulfonyl-o-aminobenzylamin* mit 9 ccm konz. HCl und 2 ccm 20%ig. $NaNO_2$ -Lsg. unter Kühlung und Zusatz von 3 g Eis u. versetzt die klare Diazoniumlsg. mit überschüssiger Natriumacetatlsg., so fällt *Benzolsulfonyl-o-benzylendiazoimid*, $C_{13}H_{11}O_2N_3S$ (I). Kleine, farblose Blättchen. Zers. sich heftig



bei 130°. Liefert in der Kälte mit HCl und Eg. das Diazoniumsalz zurück. Die Lsg. gibt mit alkal. β -Naphthollsg. einen roten Nd. von *Benzolsulfonyl-ω-aminotoluol-2-azo-β-naphthol*, $C_{23}H_{19}O_3N_3S$ (II). Scharlachrotes, kristallinisches Pulver aus Bzl., F. 161—163°. — *Benzolsulfonyl-m-benzylendiazoimid*, $C_{13}H_{11}O_2N_3S$. Entsteht analog, fällt aber nur auf Zusatz von Natriumbicarbonat als hellgelber, amorpher Nd. Wird von k. konz. S. unter Stickstoffentw. und B. eines harzigen Prod. zers. und verhält sich überhaupt verschieden von dem o-Diazoimid. Es ist vielleicht bimolekular. Das Filtrat vom Diazoimid liefert mit alkal. β -Naphthol *Benzolsulfonyl-ω-aminotoluol-3-azo-β-naphthol*, $C_{23}H_{19}O_3N_3S$. Rote Nadeln aus Bzl., F. 170—172°. — *ω-Benzolsulfonyl-p-aminobenzylamin* liefert nach der Diazotierung kein Diazoimid, wohl aber mit β -Naphthol *Benzolsulfonyl-ω-aminotoluol-4-azo-β-naphthol*, $C_{23}H_{19}O_3N_3S$. Orangerote bis dunkelrote Nadeln oder Prismen aus Eg., Bzl. oder A., F. 188°.

Benzolsulfonylmethyl-o-nitrobenzylamin, $C_{14}H_{14}O_4N_3S = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Aus Benzolsulfonyl-o-nitrobenzylamin beim Erhitzen mit A., KOH und CH_3J . Farblose Nadeln aus Bzl. oder A., F. 140—141°. — *Benzolsulfonylmethyl-m-nitrobenzylamin*. Farblose Platten aus verd. A., F. 128°. Beide Nitroverb. werden mit Eisenfeile und verd. Eg. reduziert. — *ω-Benzolsulfonyl-ω-methyl-o-aminobenzylamin*, $C_{14}H_{16}O_2N_2S = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Farblose Blättchen oder Platten aus verd. A., F. 108—110°, sl. in A., wl. in W. — *ω-Benzolsulfonyl-ω-methyl-m-aminobenzylamin*, $C_{14}H_{16}O_2N_2S$. Blättchen aus A., F. 128—129°. Beide Verb. liefern nach der Diazotierung keine Diazoimide, wohl aber Azo-β-naphthole. — *Benzolsulfonylmethyl-ω-aminotoluol-2-azo-β-naphthol*, $C_{24}H_{21}O_3N_3S$. Scharlachrote Blätter aus Bzl., F. 188—189°. — *Benzolsulfonylmethyl-ω-aminotoluol-3-azo-β-naphthol*. Rotbraune Platten aus Bzl. mit 1 Mol. C_6H_6 , das bei 100° entweicht. F. benzolfrei 150—160°. (Proceedings Chem. Soc. 22, 174, 29/6.; J. Chem. Soc. London 89, 1158—67, Juli. London. Royal Coll. of Science.) POSNER.

Heinrich Goldschmidt und Einar Sunde, *Über die Reduktion von Nitrokörpern durch Zinnhalogenüre. (Zweite Mitteilung.)* Die früher (Z. f. physik. Ch. 48, 435; C. 1904, II, 431) gefundenen Gesetzmäßigkeiten werden an einer Reihe von weiteren Nitrokörpern geprüft und die Geschwindigkeitskonstanten k für die Reduktion derselben bestimmt. Die Verss. werden in gleicher Weise vorgenommen wie die früheren. — A. *m-Nitrophenol* k für 1-n. HCl 1,42; *o-Nitrophenol* k 1,26

Von den 3 Isomeren zeigt die *m*-Verb. den größten, die *p*-Verb. den kleinsten *k*-Wert. *m*-Nitrobenzaldehyd. Die Löslichkeit in W. bei 25° wird zu 0,01075 bestimmt, durch Zusätze wird dieselbe wenig beeinflusst. *k* 4,78. — Diese 3 Verb. zeigen die bereits früher gefundenen Gesetzmäßigkeiten: die Reduktion ist bezüglich der Konzentration des Nitrokörpers und des Zinnchlorürs von zweiter Ordnung, und die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Säurekonzentration.

o-Nitrobenzolsulfosäure. Als Mittel aus einigen Verss. mit 1-n. HCl ist *k* 3,15. *p*-Nitrobenzolsulfosäure. *k* 7,74. Diese beiden SS. folgen den erwähnten Regeln nicht, bei größeren Säurekonzentrationen wächst die Reaktionsgeschwindigkeit nicht proportional der Säurekonzentration, sondern stärker. — Von den 3 Isomeren zeigt die *p*-Verb. den größten, die *o*-Verb. den kleinsten *k*-Wert. Die Stärke der 3 SS. wird durch Messung der Geschwindigkeit, mit der sie Methylformiat verseifen, verglichen und annähernd gleich gefunden. — *o*-Nitrobenzaldehyd reagiert nur mit zwei Mol. Zinnhalogenür, statt wie die anderen Nitrokörper mit drei, und geht in *Anthranil* über. Dieses Verhalten ergibt einen Beweis für das HABERSche Reduktionschema, wonach die Reduktion in 3 Stufen vor sich geht: 1. aus $R \cdot NO_2$ entsteht mit endlicher Geschwindigkeit (derjenigen, die wirklich gemessen wird) der Nitrosokörper $R \cdot NO$, der mit unendlicher Geschwindigkeit in $R \cdot NHOH$ umgewandelt wird. Während sonst diese Verb. zu $R \cdot NH_2$ weiter reduziert wird, geht im Falle von *o*-Nitrobenzaldehyd die Hydroxylaminverb. mit einer Geschwindigkeit, die die der weiteren Reduktion übersteigt, in ihr Anhydrid, das *Anthranil*, über. — Die Löslichkeit bei 25° in W. wird zu 0,01534 bestimmt, Säurezusatz wirkt auf die Löslichkeit etwas erhöhend. *k* wird aus Verss. mit 1-n. HCl zu 14,77 bestimmt. Auch hier versagt die Regel der Proportionalität von *k*. Eine ausreichende Erklärung dieser Abweichungen wird ebenso wie bei den Nitrobenzolsulfosäuren nicht gegeben.

B. Der Einfluss von Salzzusätzen auf die Reduktionswirkung von Zinnhalogenüren wird an den Beispielen von *m*-Nitrobenzolsulfosäure u. *o*-Nitrobenzaldehyd studiert. Die Geschwindigkeit ist dieselbe, ob die Lsg. 1-n. an HCl oder 0,5-n. an NaCl ist. *o*-Nitranilin zeigt Abweichungen von dieser Regel, weil es als salzsaures Salz in der Lsg. enthalten ist. Aus diesen Verss. geht hervor, dass NaCl mit $SnCl_2$ zu $SnCl_3Na$ zusammentritt, und das Ion $SnCl_3'$ der bei der Reduktion reagierende Stoff ist.

C. Die Reduktionsgeschwindigkeit von Nitroso- und N-Hydroxylaminverb. Durch Reduktion der Lsgg. der Salze der drei Nitrobenzolsulfosäuren und der 1,2,4-Nitrotoluolsulfosäure mit Zinkstaub und Essigsäure werden Lsgg. der Salze der entsprechenden Hydroxylaminsulfosäuren erhalten. Diese können durch Oxydation mit J-KJ-Lsg. in die Salze der betreffenden Nitrosoverb. übergeführt werden. Die Reduktion dieser Nitrosokörper zu den Hydroxylaminverb. wird gemessen und gezeigt, dass der Übergang $R \cdot NO \rightarrow R \cdot NHOH$ mit unendlich großer Geschwindigkeit vor sich geht. Dagegen erfolgt, wie an den gleichen Beispielen gezeigt wird, die weitere Reduktion $RNHOH \rightarrow RNH_2$ mit einer zwar großen, aber doch messbaren Geschwindigkeit. Die Rk. ist bezüglich des Hydroxylaminokörpers und des Zinnchlorürs von zweiter Ordnung; die Reduktionsgeschwindigkeit ist aber nicht immer proportional der Säurekonzentration. Die S. lässt sich auch hier zum Teil durch Metallechloride ersetzen; es scheint also auch hier das Ion $SnCl_3'$ das Wirksame zu sein. $SnBr_2 + HBr$ reduzieren 4 mal so rasch als $SnCl_2 + HCl$.

Durch diese Verss. ist der vollständige Beweis erbracht, dass die Reduktion in saurer Lsg. nach dem erwähnten HABERSchen Reduktionschema vor sich geht. (Z. f. physik. Ch. 56. 1—42. 17/7. Christiania. Univ.-Lab.) BRILL.

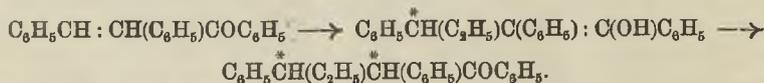
Ernesto Puxèddu, *Reduktion mit Phenylhydrazin. Neue Methode zur Darstellung des 5-Aminoderivats der Salicylsäure*. I. Mitteilung. Die von ODDO u. PUXEDDU (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2752; C. 1905. II. 1173) angegebene Methode zur Reduktion der Oxyazoverbb. mittels Phenylhydrazins eignet sich auch zur Darst. des neuerdings für die Farbenindustrie so wichtigen 5-Aminoderivates der Salicylsäure.

Experimenteller Teil. Das *Azoderivat* der *Salicylsäure*, $(\text{COOH})(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$: NC_6H_5 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 716 u. LIEBIGS Ann. **263**. 224) wurde am besten aus 14 g Salicylsäure in 45 ccm 20%ig. NaOH, zu 200 ccm verd., durch die Diazolsg., bereitet aus 9 g Anilin in 30 ccm 40%ig. HCl mit 50 ccm 20%ig. NaNO_2 , gewonnen. 5 g dieses Diazoprod., gelbe Nadeln, F. 211°, werden mit überschüssigem Phenylhydrazin bis auf 100° auf einer Asbestplatte erhitzt und dann vom Feuer genommen. Das Thermometer steigt noch bis auf 185°, und die Reduktion ist in etwa 10 Min. beendet. Bei reinem Ausgangsprod. erhält man sofort schon nach einfachem Waschen mit Bzn. reines *Aminoprod.*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$, in quantitativer Ausbeute, das so rasch und einfach nach keinem der bisher bekannten Verff. erhalten werden konnte. Das Aminoderivat, dessen Konstitution sich aus seiner B. ergibt, bildet eine weisliche Kristallmasse ohne F., die sich an der Luft braun färbt, l. in verd. Alkalien u. SS. ist. Chlorhydrat, lange, farblose Nadeln, wl. in sd. W. unter rascher Verbarzung, wl. in A., Ä. und Bzl. Das Aminoderivat gibt mit FeCl_3 in Ä. oder Bzl. eine blutrote Färbung. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 87—89. 13/8. 1906. [30/12. 1905.] Cagliari. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

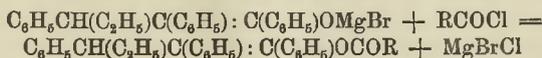
E. P. Kohler, *Die Reaktion zwischen ungesättigten Verbindungen und organischen Magnesiumverbindungen*. IX. *Reaktionen mit Stereoisomeren*. In der letzten Abhandlung (S. 46) hat Vf. gezeigt, daß immer zwei racemische Prodd. entstehen, wenn eine organ. Mg-Verb. an ein ungesättigtes, zwei ungleiche asymmetrische C-Atome enthaltendes Nitril angelagert wird. Die meisten 2 ungleiche asymmetrische C-Atome enthaltenden Verb. sind bisher nach einer von 2 Methoden dargestellt worden, u. zwar entweder durch Addition an Äthylenderivate oder durch Wechselwirkung zwischen zwei Substanzen, von denen jede ein asymmetrisches C-Atom enthält. Bei der ersten der beiden Methoden werden beide asymmetrischen C-Atome gleichzeitig gebildet, zwei racemische Modifikationen entstehen aber in der Regel nur in sehr ungleichen Mengenverhältnissen. Die zweite Methode (vergl. KIPPING und SOLWAY, J. Chem. Soc. London **85**. 438) liefert gleichfalls 2 racemische Modifikationen.

Bei den 2 asymmetrische C-Atome enthaltenden Substanzen, die durch Addition von GRIGNARDS Reagens an ungesättigte Verb. gebildet werden, entsteht die Asymmetrie in zwei Stadien entsprechend dem Schema:



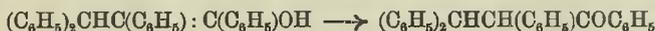
Zur Erklärung des Mechanismus der 1,4-Addition ist es von Wichtigkeit, so weit als möglich die Art zu bestimmen, in der die B. der Asymmetrie erfolgt. Es sind drei Fälle möglich, und zwar: 1. Die Addition des Reagens führt zur B. von 2 Äthylisomeren, die bei der Umlagerung in die entsprechenden optischen Antipoden übergehen. Das Prod. der Addition würde in diesem Falle aus 4 Substanzen bestehen, da jedes Äthylisomere eine, ein asymmetrisches C-Atom enthaltende, racemische Modifikation darstellt. — 2. Das Additionsprod. enthält nur ein racemisches Äthylenderivat, die beiden Komponenten bilden 2 Paare von Antipoden bei der Umlagerung. — 3. Als Resultat der gesamten Rk. entsteht nur eine race-

mische Modifikation, die zweite wird durch Autoracemisierung gebildet, die sehr leicht erfolgt, wenn ein asymmetrisches C-Atom beweglichen H enthält. Zur Prüfung dieser 3 Möglichkeiten sind die früher (l. c.) beschriebenen Nitrile wegen der dreifachen Bindung in der CN-Gruppe ungeeignet. Vf. wählte für diesen Zweck das best bekannte Paar stereoisomerer Ketone: *Benzal-* und *Isobenzaldehydoxybenzoin*. Werden gleiche Mengen beider Ketone in gut gekühlter oder in sd. äth. Lsg. mit C_6H_5MgBr versetzt, und die entstandenen Mg-Derivate, die direkt nicht untersucht werden können, in äth., mit Kältemischung gekühlter Lsg. entsprechend der Gleichung:



in Acylderivate übergeführt, so wird aus beiden Ketonen in berechneter Menge das gleiche Acylderivat erhalten. Dies spricht dafür, daß nur ein Mg-Derivat gebildet wird, da es unwahrscheinlich ist, daß bei den gegebenen Versuchsbedingungen während der Einw. von Säurechlorid eine Umlagerung erfolgt. Bei der Hydrolyse geht sowohl das Mg-, als auch die Acylderivate in *Diphenylvalerophenon* über, von dem früher (l. c.) zwei racemische Modifikationen beschrieben worden sind. Wird das Mg-Derivat in üblicher Weise mit Eiswasser zers., so bestehen 80% des Prod. aus der niedrig, 20% aus der hochschmelzenden Modifikation, während das Acetyl- und Benzoylderivat bei der Hydrolyse sowohl mit SS., wie mit Basen nur oder hauptsächlich die hochschmelzende Modifikation gibt. Der scheinbare Widerspruch dieser Resultate erklärt sich daraus, daß, wie sich zeigte, die niedrig schmelzende Modifikation so leicht in die hochschmelzende übergeht, daß beim Kochen der Acylderivate mit SS. oder Basen nur die letztere erwartet werden kann. Vf. zieht aus den Resultaten dieser Verss. den Schluss, daß bei der Zers. des Mg-Derivates als einziges Prod. das niedrig schmelzende Keton gebildet wird, und daß die verhältnismäßig kleine Menge des hochschmelzenden Ketons seine Entstehung einer darauffolgenden Racemisierung verdankt (Fall 3). Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht auch der Umstand, daß die Ausbeute an hochschmelzendem Keton, bei den für die Racemisierung ungünstigsten Versuchsbedingungen, weniger als 0,5% betrug.

Bei der Unters. von Oxymethylenverb. kam CLAISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 1761) zu der Schlussfolgerung, daß die Ggw. von Phenylgruppen in bestimmten Stellungen die B. von Enolmodifikationen begünstigt. Er erteilt z. B. dem Diphenylacetaldehyd, zur Erklärung von dessen anormalem Verhalten, die Formel $(C_6H_5)_2C:CHOH$. Auf gleichen Gründen erteilt BILTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 650; C. 99. I. 838) der vorher als Diphenylacetophenon angesehenen Verb. die Formel $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)OH$. Dies veranlaßte den Vf. zu dem Vers., einige der Enolverbb. zu isolieren, die nach seiner Meinung primär entstehen, wenn die aus ungesättigten Verb. erhaltenen Mg-Derivate mit W. zers. werden. Nur beim *Tetraphenylpropenol* gelang es, die Enolform rein in kristallinischer Form zu erhalten und deren Umlagerung in das isomere *Triphenylpropiophenon*:

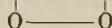


zu verfolgen. In anderen Fällen, wo die Enolform nicht in kristallinischer Form erhalten werden konnte, gelang es, die Anwesenheit des Enols in der Lsg. nachzuweisen. Diese ungesättigten AA. sind besonders durch die ausgesprochene Tendenz charakterisiert, sich mit freiem O_2 zu *Peroxyden* zu vereinigen. Autoxydation von Äthylenverb. ist schon wiederholt beobachtet worden, aber es ist bisher noch nicht gelungen, Peroxyde zu erhalten, deren Struktur festgestellt werden konnte. Die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Peroxyde sind kristallisierte

Verbb., die so beständig sind, daß sie direkt analysiert u. die Mol.-Geww. bestimmt werden konnten. Ihre Struktur entspricht der allgemeinen Formel I. In Lsg. oder bei hohen Temperaturen zers. sie sich entsprechend der Gleichung:



Experimentelles. Die beiden isomeren *Benzaldesoxybenzoin*e wurden nach der von STOBBE u. NIEDENZU (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3900; C. 1902. I. 199) angegebenen Methode dargestellt. Es erwies sich als vorteilhaft, die Kondensation bei 100° auszuführen. Es wird dann kein HCl-Additionsprod. gebildet, überschüssiger Benzaldehyd braucht nicht durch Disulfit entfernt zu werden, und das Prod. kann durch Dest. unter vermindertem Druck gereinigt werden. Bei 230—260° (14 mm) geht das Gemisch der isomeren Ketone über. Die Zus. desselben hängt von der Dauer des Erhitzens während der Kondensation ab. Bei 2-stdg. Erhitzen bestanden 56%, bei 5-stdg. Erhitzen 86% des Ketongemisches aus hochschmelzendem Keton. Wenn das aus 100 g Desoxybenzoin bei 2-stdg. Erhitzen erhaltene Prod. nicht durch Dest., sondern durch Kristallisation gereinigt wurde, so wurden 72 g niedrig schmelzendes Keton erhalten. — *Triphenylpentenylbenzoat*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{OCOC}_6\text{H}_5$. B. durch Einw. der berechneten Menge $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ auf eine durch eine Kältemischung gekühlte, äth. Lsg. des aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ und Benzal- oder Isobenzaldesoxybenzoin entstehenden Mg-Derivats. Lange Nadeln (aus absol. A.), F. 143°, ll. in Aceton, Chlf., wl. in A., Lg. Scheint die stabile Form darzustellen, da bei 40-stdg. Erhitzen auf 150° keine Veränderung eintritt. Nach 5-stdg. Stehen mit der berechneten Menge KOH im Eisschrank ist es vollkommen verseift. Dabei wird nur die hochschmelzende Modifikation des Diphenylvalerophenons gebildet. Beim Verseifen durch Erhitzen mit konz. HCl auf 150° entsteht gleichfalls nur hochschmelzendes Diphenylvalerophenon. Beim Kochen mit alkoh. HCl dagegen wurden 10%, bei der Einw. k., alkoh. HCl 14% niedrig schmelzendes Keton erhalten. Die Vermutung, daß das niedrig schmelzende Diphenylvalerophenon das primäre Prod. der Hydrolyse ist, wurde durch Verss. mit niedrig schmelzendem Keton bestätigt. Bei Ggw. von KOH geht dieses sehr schnell und vollständig, auch in einer Kältemischung, in das hochschmelzende Isomere über. Die gleiche Umwandlung geht langsamer, aber ebenso vollständig, bei Ggw. von HCl vor sich. — *Triphenylpentenylacetat*, $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_2$, feine Nadeln (aus A.), F. 120°, ll. in Aceton, Chlf., sd. A. Verhält sich bei der Verseifung vollkommen wie das Benzoat. — Verss. das bei Einw. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ auf Benzaldesoxybenzoin als Mg-Derivat entstehende Triphenylpentenol zu isolieren, verliefen negativ. Daß es in Lsg. vorhanden ist, folgt daraus, daß es gelang, *Triphenylpentenolperoxyd*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$,



in zwei stereoisomeren Modifikationen zu erhalten. Zur Darstellung desselben wird das Magnesiumderivat aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ und Benzaldesoxybenzoin auf Eisstückchen gegossen, die mit alkoholfreiem Äther bedeckt sind. Das basische Magnesiumsalz wird in einem gefrierenden Gemisch aus Eis und HCl gelöst und die äth. Schicht mit kleinen Mengen Eiswasser gewaschen. Durch die feuchte, äth. Lsg. wird dann einige Stunden lang in einem durch eine Kältemischung gekühlten Filtrierkolben ein schneller Luftstrom geleitet, unter Ersatz des verdunstenden Ä. durch wasserfreien Ä. oder niedrig sd. Lg. Aus einer Lsg. des öligen Reaktionsprodukt in Lg. kristallisiert zuerst in dicken Nadeln die *hochschmelzende Modifikation* (F. 166°) und dann die *niedrigschmelzende* in großen Prismen (F. 109°). Molekulargewichtsbestimmungen in sd. Aceton ergaben, daß beide Modifikationen monomolekular sind. Die Peroxyde sind beständig u. werden in vollkommen reinem

Zustande an der Luft u. im direkten Sonnenlicht nicht verändert. Mit H_2O_2 geben sie kein W., aus Jodiden machen sie kein Jod frei und geben an Indigo keinen O_2 ab. Beim Erhitzen einer gröfseren Menge zers. sie sich unter Flammerscheinung, aber ohne Detonation. Bei der Einführung kleiner Mengen in auf 170° erhitze Flaschen wurden als Zersetzungsprodd. Äthyldeoxybenzoin, $C_2H_5CH(C_6H_5)COC_6H_5$, u. Benzoesäure erhalten. Dies entspricht der Art, wie sich Ozonide (vgl. HARRIES, LIEBIGS Ann. 343. 311; C. 1906. I. 542) beim Erhitzen zers. — Wirkt C_6H_5MgBr auf Benzaldehyd in äth. Lsg. ein, u. wird das Reaktionsprod. in der üblichen Weise isoliert, so entsteht *Triphenylpropiofenon* (vergl. Amer. Chem. J. 34. 568; C. 1906. I. 347). Wirken die Substanzen in Ligroin aufeinander ein, so kann aus der Lg.-Lsg., nach der Zers. mit Eis-HCl-Gemisch *Tetraphenylpropenol*, $(C_6H_5)_2 \cdot CHC(C_6H_5) : C(OH)C_6H_5$, in kristallinischer Form isoliert werden. Farblose Nadeln, deren F. nicht genau bestimmt werden kann, da sie unterhalb ihres F. in das Keton übergehen. Der wirkliche F. liegt wahrscheinlich zwischen 95 und 100° . Es ist so empfindlich gegen O_3 , dafs alle Operationen in einer N_2 - oder CO_2 -Atmosphäre ausgeführt werden müssen. Durch Einleiten von Luft in eine alkoh. Lsg. des Enols wird es in *Tetraphenylpropenolperoxyd*, $(C_6H_5)_2CHC(C_6H_5)C(OH)C_6H_5$, überge-



führt. Kleine, glänzende Prismen, F. 127° . Wird beim Erhitzen in Benzoesäure und *Diphenylacetophenon* gespalten. Die letztere Verb. unterscheidet sich deutlich von den in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Enolverbb. Sie ist vollkommen beständig u. vermag sich nicht mit O_3 zu verbinden. Einen Beweis für seine Annahme, dafs dieser Verb. nicht die ihr von BILTZ (l. c.) zugeschriebene Enolformel zukomme, sondern dafs sie ein wirkliches Keton sei, erblickt Vf. ausserdem darin, dafs Diphenylacetophenon mit C_2H_5MgBr nicht wie Enolverbb. (unter Gasentw.), sondern unter B. des *Alkohols* $(C_6H_5)_2CHC(C_6H_5)(C_2H_5)OH$ (Nadeln, aus Methylalkohol, F. 91° , ll. in organ. Lösungsmitteln) reagiert. Im Gegensatz zu DELACRE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 13. 859) und BILTZ (l. c.) gelang es dem Vf., auch das *Oxim des Diphenylacetophenons*, $C_{20}H_{17}ON$, darzustellen, und zwar durch 1-stdg. Kochen eines Gemisches aus 1 Mol. Keton, 3 Mol. $NH_2(OH) \cdot HCl$ u. 9 Mol. KOH. Platten (aus Aceton), F. 182° , ll. in Aceton, wl. in A. — *Bromtriphenylpropiofenon*, $(C_6H_5)_2CHCBr(C_6H_5)COC_6H_5$, wurde durch Einw. von Brom auf das Mg-Derivat des Tetraphenylpropenols erhalten. Große Prismen (aus Chlf. + A.), F. 124° , ll. in Chlf., l. in Aceton, swl. in A.; geht durch Abspaltung von HBr in ein neues ungesättigtes Keton über, das weiter untersucht wird. (Amer. Chem. J. 36. 177—95. Aug. [Mai.] Bryn Mawr Coll. Chem. Lab.)

ALEXANDER.

John Theodore Hewitt und Herbert Victor Mitchell, *Die Beweglichkeit von Substituenten in Derivaten des β -Naphthols*. Die Vf. haben gefunden, dafs *p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid* mit einer alkal. Lsg. von *1-Brom-2-naphthol* sofort kuppelt, dafs aber das Prod. *p-Nitrobenzolazo- β -naphthol* ist, d. h. dafs das Bromatom verdrängt worden ist. Die Allgemeinheit dieser Rk. wurde an dem Verhalten der entsprechenden *Chlor-* und *Jod- β -naphthole* gezeigt. Andererseits wurde *Bromnaphthol* auch mit den Diazoniumlsgg. folgender Verb. mit dem gleichen Resultate behandelt: *o-*, *m-* u. *p-Toluidin*, *o-* u. *m-Nitranilin*, *2,4-Dinitranilin*, *p-Phenetidin*, *o-* und *p-Aminobenzoessäure*, *β -Naphthylamin* und dessen *6-* und *8-Monosulfonderivate*. Auch die Nitrosogruppe in *Nitroso- β -naphthol* ist beweglich, indem beim Behandeln mit HNO_3 *1,6-Dinitro-2-naphthol* entsteht.

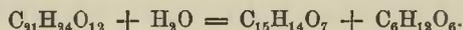
p-Nitrobenzolazo- β -naphthol, $C_{15}H_{11}O_3N_3$. 13,8 g fein gepulvertes *p-Nitranilin* werden mit 30 cem rauchender HCl verrührt und mit 7,2 g $NaNO_2$ in möglichst wenig W. diazotiert. Die Lsg. wird in eine Lsg. von 22,3 g *1-Brom-2-naphthol* in

verd. NaOH und überschüssiger Natriumacetatlg. eingegossen. Dunkelrote Kristalle mit grünem Metallglanz. F. 246°. Analog wurden erhalten: *o*-Nitrobenzolzolo- β -naphthol. Rote Nadeln aus Eg. F. 203°. *m*-Nitrobenzolzolo- β -naphthol. Rote Kristalle aus Eg. F. 186°. Bei Gelegenheit dieser Unters. wurde auch das schon von CANZONERI (Gaz. chim. ital. 12. 431) als Öl beschriebene Brom- β -naphtylacetat, C₁₂H₉O₂Br, dargestellt und kristallinisch erhalten. Prismen aus A. F. 56°. L. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. (Proceedings Chem. Soc. 22. 170 bis 171. 29/6.; J. Chem. Soc. London 89. 1167—73. Juli. East London College.)

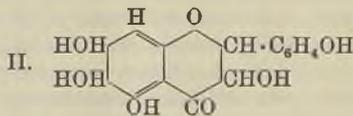
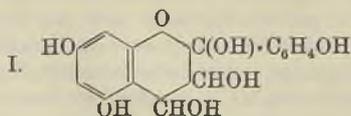
POSNER.

George Barger, *Saponarin*, ein neues, durch Jod blau gefärbtes Glucosid. Gelöst im Zellsaft der Blattepidermis verschiedener Pflanzen findet sich eine Substanz, die durch Jod blau gefärbt wird und von den Botanikern als „lösliche Stärke“ bezeichnet wird. Diese Substanz wurde aus Saponaria officinalis isoliert und ist ein Glucosid, das vom Vf. als *Saponarin* bezeichnet wird. Die Isolierung geschieht durch Auskochen mit W. und Umfällen aus alkal. Lsg. durch S. Saponarin bildet mkr. Nadeln von der Zus. C₂₁H₂₄O₁₂, 2H₂O. F. bei langsamem Erhitzen 231—232°, bei schnellem Erhitzen 236°. Das W. entweicht im Exsikkator langsam, die wasserfreie Verb. ist hygroskopisch. Unl. in k. W., swl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, ll. in Alkali und Alkalicarbonat mit gelber Farbe, fällt beim Ansäuern erst nach längerer Zeit. Die „Pseudolösung“ gibt mit Jod Blaufärbung, die beim Erhitzen verschwindet, beim Erkalten wiederkehrt. FeCl₃ färbt rotbraun. Basisches Bleiacetat gibt einen gelben Nd. $[\alpha]_D = -7,90^\circ$ (0,924 g in 100 ccm Pyridin). — C₂₁H₂₀O₁₂Pb₂. Aus der Lsg. des Glucosids in verd. NH₃ mit neutralem Bleiacetat. — *Enneacetyl*saponarin, C₂₁H₁₅O₁₂(C₂H₃O)₉. Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und wenig H₂SO₄. Mkr. gekrümmte Nadeln aus A. F. 183 bis 185°. Sl. in Bzl. und Chlf. $[\alpha]_D = -5,33^\circ$ (0,915 g in 10 ccm Essigester). Keine Blaufärbung mit Jod oder Braunfärbung mit FeCl₃.

Kocht man Saponarin mit verd. Mineralsäuren, so zerfällt es in Glucose und Vitexin (PERKIN, J. Chem. Soc. London 77. 416; C. 1900. I. 669. 1027):



Gleichzeitig entsteht ein anderer, anscheinend mit Vitexin isomerer oder nahe verwandter Farbstoff, der als *Saponaretin* bezeichnet wird. Beide Körper liefern beim Kochen mit KOH Phloroglucin und p-Hydroxyacetophenon. Vitexin kristallisiert in hellgelben, mkr. Platten. F. 260°. L. in W., wl. in A. Gibt mit FeCl₃ rotbraune Färbung, aber keine Blaufärbung mit Jod. PERKINS Formel C₂₁H₂₀O₁₀ muß in C₁₆H₁₄O₇ geändert werden. Vitexin unterscheidet sich daher von Apigenin um 2 Mol. H₂O und ist wahrscheinlich ein Flavanonderivat, das entweder einen reduzierten Pyronring oder einen reduzierten Phloroglucinkern enthält. Es hat demnach vielleicht die Konstitution I. oder II. Es würde der Repräsentant einer neuen



Klasse von Farbstoffen sein, zu der auch Skoparin, das PERKIN als Methoxyvitexin ansieht, gehören würde. *Acetyl*vitexin, C₁₅H₉O₇(C₂H₃O)₆. Durch kurzes Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wenig H₂SO₄. Mkr. Kristalle aus Eg. F. 257—258°. *Saponaretin*, C₁₅H₁₄O₇. Feste, gelbe, teils gelatinöse, teils sphärokristallinische M. Nach völligem Trocknen im Vakuum Zers. über 200°, ohne bestimmten F. L. in W., sl. in Alkohol. Verliert bei 130—160° zuerst W. entsprechend der Formel

$C_{15}H_{13}O_6, \frac{1}{2}H_2O$, zers. sich aber dann bei derselben Temperatur vollständig. Vielleicht ist es identisch mit PERKINS Homovitexin. (Proceedings Chem. Soc. 22. 194—95. 18/7.; J. Chem. Soc. London 89. 1210—24. August. London. The Wellcome Physiolog. Research Lab.)
 POSTNER.

A. Vila und M. Piettre, *Die Fluoride und das Oxyhämoglobin*. Über die hier wiederholten Ansichten der Vf. über die Einw. der Fluoride auf Oxyhämoglobin vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1350; C. 1905. II. 49 und Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1083; C. 1905. II. 1346. Die Wanderung des Bandes λ 634 im Oxyhämoglobinspektrum nach λ 612 nach Zusatz einer Spur von Fluorverbb. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1707; C. 1905. II. 341) erfolgt auch bei Anwendung mancher in W. praktisch unl. Verbb., wie $BaF_2 \cdot SrF_2$, $CaF_2 \cdot MnF_2$, Kryolithe, Fluoride, Topase, nicht hingegen bei der von Apatit, Amblygonit, Turmalin, Smaragd, wie auch bei der von Knochenasche, was wohl der Ggw. von Phosphaten zuzuschreiben ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 685—88. 5/8.)
 RONA.

Treat B. Johnson und Elmer V. McCollum, *Untersuchungen über Pyrimidine: Die Einwirkung von Kaliumthiocyanat auf Imidchloride*. (15. Mitteilung.) WHEELER u. BRISTOL (Amer. Chem. J. 33. 448; C. 1905. I. 1711) haben gezeigt, daß bei der Einw. von Kaliumthiocyanat auf gewisse cyclische Imidchloride (2-Äthylmerkapto-6-chlorpyrimidin, 2-Äthylmerkapto-5-brom-6-chlorpyrimidin und 2-Äthylmerkapto-5-methyl-6-chlorpyrimidin) die entsprechenden Isothiocyanate entstehen. Anzeichen für die B. von Thiocyanaten als Zwischenprodd. wurden nicht beobachtet. Dies entspricht der von WHEELER und MERRIAM (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 287; C. 1901. II. 274) ermittelten Tatsache, daß bei Halogeniden der acyclischen Reihe eine doppelte Bindung in 2,3-Stellung (Allyljodid, 1,2-Dichlorpropylen) die B. von Isothiocyanaten bei der Einw. von KCNS begünstigt. Die von WHEELER und BRISTOL untersuchten Chlorpyrimidine enthalten in 2,3-Stellung zum Cl gleichfalls eine doppelte Bindung. Vf. haben die Einw. von KCNS auf das den oben erwähnten Chlorpyrimidinen vollkommen analog konstituierte 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin (vergl. S. 890) untersucht. Es zeigte sich, daß dieses Chlorid in alkoh. Lsg. glatt mit KCNS reagiert und ein normales Rhodanid (I, R = SCN) gibt. (Beim Kochen in Toluol wirken die Substanzen nicht, oder nur sehr langsam, aufeinander ein.) Daß das primäre Reaktionsprod. ein Thiocyanat ist, geht daraus hervor, daß es mit NH_3 und organischen Basen keine Thioharnstoffderivate gibt, u. daß es mit Thiobenzoesäure und Thioessigsäure quantitativ unter Bildung von 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-thio-pyrimidin (II.) reagiert. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigt das Thiocyanat keine



Tendenz, sich umzulagern, geht aber beim Erhitzen auf über 100° quantitativ in das Isothiocyanat (I, R = NCS) über. Aus A. kann das Thiocyanat umkristallisiert werden, ohne daß es sich verändert. Bei langem Kochen geht es aber teilweise in das Isothiocyanat über, das sich sofort mit dem A. zu einem Urethan (I, R = NHCSOC₂H₅) vereinigt. Vf. sind der Meinung, daß auch die von WHEELER und BRISTOL untersuchten Chlorpyrimidine unter geeigneten Versuchsbedingungen Thiocyanate geben, und daß das verschiedenartige Verhalten dieser vier Imidchloride auf den verschiedenen negativen Charakter der Substituenten in 5-Stellung zurückzuführen ist. Weitere Unterss. sind im Gange.

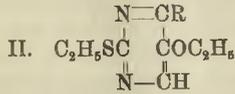
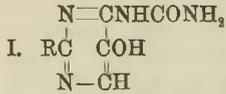
Experimentelles. 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-thiocyanpyrimidin, $C_8H_{11}ON_2S_2$ (I, R = SCN). B. 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin wird in alkoh. Lsg. mit überschüssigem KCNS 6 Stdn. lang gekocht. Der Verdampfungsrückstand wird durch W. von KCl und überschüssigem KCNS befreit und aus A. umkristallisiert. Citronengelbe Prismen, F. 66—67°, ist unl. in Alkali und wird beim Erwärmen mit wss. NH_3 nicht verändert. Löst sich in konz. HCl und wird aus der sauren Lsg. durch Alkali oder W. unverändert wieder ausgefällt. Wird das Thiocyanat in der äquimolekularen Menge Thiobenzoesäure oder Thioessigsäure gelöst, so wird unter starker Wärmeentw. 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-thiopyrimidin, $C_8H_{11}ON_2S_2$ (II) gebildet. Die gleiche Verb. wurde aus 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin durch Kochen mit alkoh. KSH-Lsg. erhalten. Gelbe Prismen (aus A.), F. 144 bis 145°. Bei 3-stünd. Erhitzen des Thiocyanats auf 105—110° wird 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-isothiopyrimidin, $C_8H_{11}ON_2S_2$ (I, R = NCS), als nicht kristallisierendes Öl erhalten. Wird das Thiocyanat der Dest. unter vermindertem Druck unterworfen, so geht unter beträchtlicher Zers. bei 228—235° (20—23 mm) das Isothiocyanat über. Diese Fraktion erstarrt beim Stehen im Exsikkator über H_2SO_4 . Sehr hygroskopische Kristallmasse, F. 45—50°, sl. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln. Mit wss. NH_3 reagiert das Isothiocyanat sofort und geht dabei quantitativ in 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-thioharnstoffpyrimidin (I, R = NHCSNH₂), über. Schlanke, gelbe Prismen (aus A.), F. 172°. — Das bei längerem Kochen von KCNS und 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin in mit der Dauer des Erhitzens wachsender Menge neben dem Thiocyanat entstehende 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-thioäthylurethanpyrimidin, $C_{11}H_{17}O_2N_3S_2$ (I, R = NHCSOC₂H₅), kann dem Gemisch der Reaktionsprodd. leicht durch verd. NaOH entzogen werden. Aus der alk. Lsg. wird es durch HCl ausgefällt. Lange, hellgelbe Prismen (aus A.), F. 93 bis 94°, ll. in h. A., unl. in W. Werden KCNS und 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin in n. propylalkoh. Lsg. 6 Stdn. lang gekocht, so wird kein Thiocyanat, sondern nur 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-thiopropylurethanpyrimidin, $C_{12}H_{19}O_2N_3S_2$ (I, R = NHCSOC₃H₇), erhalten. Kleine Prismen (aus A.), F. 56—57°.

2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-phenylthioharnstoffpyrimidin, $C_{15}H_{18}ON_4S_2$ (I, R = NHCSNHC₆H₅). B. Das 6-Thiocyanpyrimidin wird zur vollkommenen Umlagerung in das Isothiocyanat 30 Min. lang im Ölbade auf 150—160° erhitzt und dann mit etwas Bzl. und der äquimolekularen Menge Anilin versetzt. Verschobene Prismen (aus A.), F. 82—83°, l. in h. A., unl. in W. Analog wurden dargestellt: 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-p-tolylthioharnstoffpyrimidin, $C_{16}H_{20}ON_4S_2$ (I, R = NHCSN¹H·C₆H₄C⁴H₃) (Krusten von Nadeln aus A., F. 115°, l. in h., unl. in k. A.), 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-o-tolylthioharnstoffpyrimidin, $C_{16}H_{20}ON_4S_2$ (I, R = NHCSN¹H·C₆H₄C³H₃) (rhombenförmige Prismen aus A., F. 129—130°, l. in w. A., unl. in W.), 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-p-anisylthioharnstoffpyrimidin, $C_{18}H_{20}O_2N_4S_2$ (I, R = NHCSN¹HC₆H₄O⁴CH₃) (rhombische Prismen aus A., F. 122—123°) und 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-m-nitrophenylthioharnstoffpyrimidin, $C_{15}H_{17}O_3N_5S_2$ (I, R = NHCSN¹HC₆H₄N³O₂), schlanke Prismen (aus Bzl.), F. 161°, wl. in A., unl. in h. W. (Amer. Chem. J. 36. 136—48. August. [5/5.] New-Haven, Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.)

ALEXANDER.

Treat B. Johnson u. Elmer V. Mc Collum, *Untersuchungen über Pyrimidine: Über die Bildung von Purinen aus Harnstoffpyrimidinen*. 16. Mitteilung. Von verschiedenen Autoren ist gezeigt worden, daß sich 5-Harnstoffpyrimidine, bei denen sich in 4- und 6-Stellung O befindet, beim Erhitzen mit Oxalsäure oder HCl zu Purinen kondensieren. Die Kondensation von 2,4,6-Trioxo-5-harnstoffpyrimidin (Pseudoharnsäure) zu Harnsäure (FISCHER und ACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2473) stellt den einfachsten Fall dieser Methode der Purinbildung dar. 2,6-Dioxy-

5-harnstoffpyrimidin (Oxyxanthin) u. 2,6-Dioxy-4-methyl-5-harnstoffpyrimidin (Methyl-oxyxanthin) konnten von BEHREND (LIEBIGS Ann. 229. 40; 231. 248. 251; 240. 1) unter verschiedenen Versuchsbedingungen nicht zu Purinderivaten kondensiert werden. Bei dieser auffallenden Verschiedenheit des Verhaltens von 4,6-Dioxy-5-harnstoffpyrimidinen und 6-Oxy-5-harnstoffpyrimidinen erschien es den Vff. angebracht, das Verhalten von 5-Oxy-6-harnstoffpyrimidinen (I.) zu untersuchen. Als Vertreter dieser



neuen Klasse von Oxyharnstoffpyrimidinen wurde 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-harnstoffpyrimidin (II., R = NHCONH₂) dargestellt. Wird 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-

thioäthylurethanpyrimidin (vgl. das vorst. Ref.) mit äquimolekul. Mengen NaOC₂H₅ und C₂H₅Br behandelt, so entsteht 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-iminothio-kohlensäureäthylester [II., R = N : C(OC₂H₅)SC₂H₅]. Dieses Iminothiocarbonat geht beim Einleiten von NH₃ in eine alkoh. Lsg. praktisch quantitativ unter Entw. von C₂H₅SH in 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-pseudoäthylharnstoffpyrimidin [II., R = N : C(OC₂H₅)NH₂] über, und dieser Pseudoharnstoff wird durch k. konz. HCl in den normalen Harnstoff umgewandelt. Verss., den Pseudoharnstoff oder den normalen Harnstoff zu einem Purinderivat zu kondensieren, verliefen negativ.

Wirkt Na in sd. Bzl. auf das Pseudoharnstoffpyrimidin ein, so wird C₂H₅OH abgespalten und ein Cyanaminopyrimidin (II., R = NHCN) gebildet. Der normale Harnstoff bleibt bei gleicher Behandlung unverändert. Das 5-Äthoxyradikal ist bei diesen Harnstoffpyrimidinen ebenso fest gebunden, wie das 5-Bromatom bei den von WHEELER und BRISTOL (Amer. Chem. J. 93. 448; C. 1905. I. 1711) untersuchten 5-Brom-6-harnstoffpyrimidinen, das gleichfalls weder durch Digerieren mit Na in Bzl. noch durch Erhitzen mit Pyridin entfernt werden kann.

In der vorliegenden Abhandlung werden noch eine Reihe substituierter 6-Aminopyrimidine beschrieben, die durch Erwärmen von 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin (S. 890) mit organ. Basen erhalten werden. Diese Verbb. zeichnen sich durch eine auffallende Beständigkeit gegen sd. SS. aus.

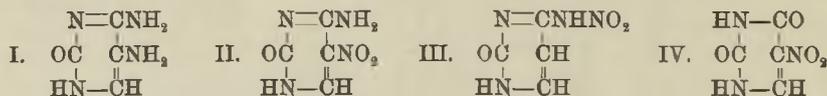
Experimentelles. Äthylformylglykolsäureäthylester, C₂H₅OCH(CHO)CO₂C₂H₅, wird als farbloses Öl erhalten, wenn eine wss. Lsg. des von JOHNSON u. MC COLLUM (S. 890) beschriebenen Na-Salzes dieses Esters mit HCl angesäuert wird. Kp₇₅. 115—118°. — 2,6-Dioxy-5-äthoxy-6-iminothio-kohlensäureäthylester, C₁₃H₂₁O₂N₃S₂ [II., R = N : C(OC₂H₅)SC₂H₅], nicht erstarrendes Öl. — 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-pseudoäthyl-harnstoffpyrimidin, C₁₁H₁₉O₂N₄S [II., R = N : C(OC₂H₅)NH₂]. Kristalle (aus Lg.), F. 77°, ll. in A., Bzl. Bleibt der Pseudoharnstoff, in konz. HCl gel., einige Tage lang stehen, so scheidet sich auf Zusatz von W. 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-harnstoffpyrimidin, C₉H₁₄O₄N₄S (II., R = NHCONH₂), aus. Prismatische Kristalle (aus A.), F. 166—167° unter geringem Aufbrausen, ll. in b., wl. in k. A. — 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-cyanaminopyrimidin, C₉H₁₂ON₄S (II., R = N : C : NH), Prismen, F. 167—168° unter geringem Aufbrausen, l. in h. W. und A., unl. in der Kälte, löst sich in Alkali und wird durch SS. aus der alkal. Lsg. unverändert ausgefällt. Aus einer Lsg. in konz. HCl scheidet sich beim Stehen das Hydrochlorid des 6-Harnstoffpyrimidins (schlanke Prismen, F. 175—180° unter starkem Aufbrausen) aus.

2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-anilidopyrimidin, C₁₄H₁₇ON₃S (II., R = NHC₆H₅), grofse Prismen (aus Lg.), F. 60°, sll. in A., unl. in W. — 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-p-toluidinopyrimidin, C₁₆H₁₉ON₃S (II., R = N⁺HC₆H₄(C⁺H₃)), lange Prismen (aus

Lg.), F. 72°. Hydrochlorid, $C_{15}H_{19}ON_3S \cdot HCl$, F. 105—106° unter Aufbrausen. Bleibt bei 12-stündigem Kochen mit HCl unverändert. — *2-Äthylmerkpto-5-äthoxy-6-otoluidinopyrimidin*, $C_{15}H_{19}ON_3S$ (II., R = $N^1HC_6H_4C^2H_5$), flache Prismen (aus A.), F. 80°, sl. in A., unl. in W. und Lg. Hydrochlorid, $C_{15}H_{19}ON_3S \cdot HCl$, Prismen (aus A.), die sich bei 140—145° zers., wird durch W. dissoziiert. — *2-Äthylmerkpto-5-äthoxy-6-p-anisidinopyrimidin*, $C_{16}H_{19}O_2N_3S$ (II., R = $N^1HC_6H_4O^4CH_3$). Wird zunächst als nicht erstarrendes Öl erhalten. In kristallinischer Form kann es aus Hydrochlorid $C_{15}H_{19}O_2N_3S \cdot HCl$ (prismatische Kristalle aus Aceton oder Essigester, unl. in Bzl., Lg.) gewonnen werden, das beim Einleiten von trockenem HCl in eine Lsg. des Öles in trockenem Bzl. entsteht. Gedrungene Prismen (aus A.), F. 68—69°, unl. in W. — *2-Äthylmerkpto-5-äthoxy-6-m-nitroanilidopyrimidin*, $C_{14}H_{16}O_3N_4S$ (II., R = $N^1HC_6H_4N^3O_2$), lange Nadeln (aus A.), F. 125°, unl. in W. Hydrochlorid, F. 125—135° unter Aufbrausen. (Amer. Chem. J. 36. 149—59. Aug. [5/5.] New-Haven, Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.)
ALEXANDER.

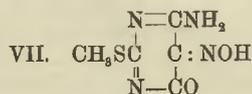
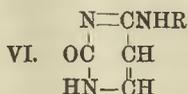
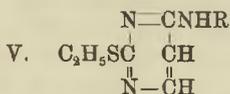
Treat B. Johnson, C. O. Johns u. Frederick W. Heyl, Untersuchungen über Pyrimidine: Über 5-Nitrocytosin und dessen Reduktion zu 2-Oxy-5,6-diaminopyrimidin. 17. Mitteilung. Von den fünf Monoxydiaminopyrimidinen, die möglich sind, wenn sich O in 2- oder 6-Stellung befindet, und die NH_2 -Gruppen an C gebunden sind, sind bisher drei dargestellt worden, und zwar 2,4-Diamino-6-oxypyrimidin von TRAUBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1371; C. 1900. I. 1272), 2-Oxy-4,6-diaminopyrimidin von WHEELER und JAMESON (Amer. Chem. J. 32. 342; C. 1904. II. 1413) und 6-Oxy-2,5-diaminopyrimidin von JOHNSON und JOHNS (Amer. Chem. J. 34. 554; C. 1906. I. 370). Ein viertes der möglichen Isomeren, das *2-Oxy-5,6-diaminopyrimidin* (I.) haben Vff. durch Reduktion von *5-Nitrocytosin* (II.) mit Aluminiumamalgam erhalten.

WHEELER u. JOHNSON (Amer. Chem. J. 31. 591; C. 1904. II. 240) haben gezeigt, daß bei Einw. eines Gemisches von HNO_3 u. H_2SO_4 auf Cytosin ein Nitrocytosin entsteht. Die Struktur dieser Verb. wurde nicht festgestellt, doch hielten die genannten Autoren, wegen der Unbeständigkeit der aus dem Prod. entstehenden Reduktionsprodd., es für wahrscheinlicher, daß ein Nitramin (III.), als daß ein 5-Nitropyrimidin vorläge. Das gleiche Nitroprod. haben Vff. durch Auflösen von *2-Äthylmerkpto-6-aminopyrimidin* in einem Gemisch aus konz. HNO_3 und H_2SO_4 erhalten. Daß dieses Nitroderivat *2-Oxy-5-nitro-6-aminopyrimidin* (II.) und kein Nitramin ist, geht aus folgendem hervor: Beim Erhitzen mit 20%ig. H_2SO_4 auf 185—197° wird es, wie Cytosin in Uracil u. 5-Methylcytosin in Thymin (WHEELER und JOHNSON, l. c.) in *5-Nitrouracil* (IV.) übergeführt. Dieselbe Verb. entsteht



beim Erwärmen mit einer salzsauren Lsg. von Nitrosylchlorid. Daß dabei eine Wanderung der NO_2 -Gruppe aus der NH_2 -Gruppe in die 5-Stellung des Pyrimidinringes erfolgt, erscheint besonders im letzteren Falle als ausgeschlossen, da dabei die intermediäre B. von 2-Oxy-5-nitro-6-chlorpyrimidin anzunehmen ist. Daß 2-Merkpto-6-aminopyrimidine, bei denen die 5-Stellung besetzt ist, keine Tendenz zeigen, Nitramine zu bilden, geht daraus hervor, daß 2-Äthylmerkpto-5-brom-6-aminopyrimidin beim Auflösen in einem HNO_3 - H_2SO_4 -Gemische glatt in *5-Bromcytosin* übergeht. Brom wirkt auf 5-Nitrocytosin nicht ein. Dies ist ein weiterer Beweis für die Konstitution der Verb., weil Pyrimidine, die in 5-Stellung H besitzen, diesen leicht gegen Br austauschen.

In der Abhandlung werden auch eine Reihe substituierter 2-Äthylmerkapto-6-aminopyrimidine (V.) beschrieben, die durch Erhitzen von 2-Äthylmerkapto-6-chlorpyrimidin mit aromatischen Basen gehalten wurden. Beim Kochen mit Mineralsäuren spalten diese Merkaptopyrimidine Merkaptan ab u. gehen in Cytosinderivate (VI.) über.



Experimentelles. *2-Oxy-5-nitro-6-aminopyrimidin* (5-Nitrocytosin), $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_4$ (II.). B. Einem Gemisch von 19 ccm konz. H_2SO_4 u. 37 ccm HNO_3 (D. 1,5) werden langsam 12,5 g 2-Äthylmerkapto-6-aminopyrimidin zugesetzt. Nach 16-stündigem Stehen wird auf Eis gegossen und die SS. mit konz. NH_3 neutralisiert. Mkr. Kristallpulver. Aus einer Lsg. in warmer verd. HCl scheidet sich das Hydrochlorid, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$, in Krusten nadelförmiger Prismen aus. Zers. sich nicht unterhalb 300° — *5-Bromcytosin*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{ON}_3\text{Br}$, mkr. Kristalle, die sich beim Erhitzen auf über 230° zers., ohne zu schm. — *2-Oxy-5-nitro-6-phenylharnstoffpyrimidin*, $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_6$, entsteht, wenn ein Gemisch äquimolekularer Mengen von fein gepulvertem 5-Nitrocytosin und Phenylisocyanat mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt wird. Ist praktisch unl. in allen Lösungsmitteln und zers. sich langsam beim Erhitzen auf mehr als 215° zers., ohne zu schm. — Mit Essigsäureanhydrid reagiert das 5-Nitrocytosin nicht in glatter Weise. Meist werden Gemische des Mono- und Diacetylderivates erhalten. Beim Auflösen von 0,5 g Nitrocytosin in 8 ccm sd. Anhydrids und schnellem Abkühlen der Lsg. entstand in einem Falle das *Monoacetylderivat des 5-Nitrocytosins*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_4$, Prismen, aus W., die bei 205° sich zu bräunen beginnen und bei ca. 260° ohne Aufbrausen zers. Bei einem anderen Vers. wurden 1,7 g 5-Nitrocytosin in 10 ccm frisch destilliertem Anhydrid suspendiert u. bis zur völligen Lsg. gekocht. Beim Abkühlen der Lsg. schieden sich 1,3 g *Diacetylderivat des 5-Nitrocytosins*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_4$, aus. Nadelförmige Prismen, die sich bei $273\text{--}275^\circ$ unter heftigem Aufbrausen zers. — Die Reduktion des 5-Nitrocytosins zum *2-Oxy-5,6-diaminopyrimidin*, $\text{C}_4\text{H}_8\text{ON}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I), mittels Aluminiumamalgam verläuft glatt, doch bereitet die Isolierung der Base große Schwierigkeiten, weil sie sich in wss. Lsg. unter B. amorpher Substanzen leicht zers. Zum Ziele führte die folgende Darstellungsweise: 3 g fein gepulvertes 5-Nitrocytosin werden in k. W. suspendiert und unter ständigem Rühren Aluminiumamalgam zugesetzt. Während der Reduktion darf die Temperatur nicht über 35° steigen. Nach ca. 30 Minuten ist das Nitrocytosin vollkommen gelöst, und die Reduktion beendet. Die vom Aluminiumhydroxyd abfiltrierte strohgelbe (an der Luft sich dunkel färbende) Lsg. wird bei vermindertem Drucke und einer 50° nicht übersteigenden Temperatur, unter Einleiten von H_2 , auf ca. 10 ccm eingedampft. Die dunkel gefärbte Lsg. wird dann abfiltriert und 2 Tage lang im Eisschrank stehen gelassen. Neben amorphen Substanzen hat sich dann die Base in Form Krusten bildender Prismen ausgeschieden. Diese werden mechanisch von den amorphen Substanzen getrennt und mit k. W. gewaschen. Die Base ist im trockenen Zustande sehr beständig, sie zers. sich beim Erhitzen auf über 230° . Ihr Verhalten entspricht in jeder Beziehung dem eines o-Diamins. Die wss., gegen Lakmus und Kurkuma alkal. reagierende Lsg. gibt mit Kaliumwismutjodid und Phosphorwolframsäure Ndd., reduziert Platin- u. Goldchlorid zu den Metallen, reduziert sofort FEHLINGSche Lsg. und gibt bei Zusatz zu ammoniakalischer AgNO_3 -Lsg. einen Silberspiegel. Mit HNO_3 , HCl u. H_2SO_4 bildet sie keine wl. Salze, gibt aber ein swl. Pikrat, $\text{C}_4\text{H}_4\text{ON}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, mkr. Prismen (aus W.), die sich bei ca. 170° bräunen, bei weiterem Erhitzen langsam zers., ohne

beim Erhitzen bis auf 300° aufzubrausen. Mit HgCl_2 gibt sie ein Doppelsalz $\text{C}_4\text{H}_6\text{ON}_4 \cdot \text{HgCl}_2$. — 2-Methylmerkpto-4-oxy-5-nitroso-6-aminopyrimidin (VII.) entsteht, wenn eine Lsg. von 28 g 2-Methylmerkpto-4-oxy-6-aminopyrimidin (JOHNSON und JOHNS, l. c.) und 7,2 g NaOH in 450 ccm W. mit einer konz. Lsg. von 14 g NaNO_2 und dann allmählich mit 24 g Eg. versetzt wird. Gelber, kristallinischer Nd., unl. in k. W., A., Ä. Geht bei der Reduktion mit Schwefelammonium in 2-Methylmethylmerkpto-4-oxy-5,6-diaminopyrimidin, $\text{C}_8\text{H}_6\text{ON}_4\text{S}$, über. Nadelförmige Prismen (aus A.), F. 215–216° unter Aufbrausen, sl. in A., zers. sich an der Luft allmählich unter Rotfärbung.

2-Äthylmerkpto-6-p-toluidinopyrimidin, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$ (V., R = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$). B. Äquimol. Mengen 2-Äthylmerkpto-6-chlorpyrimidin u. p-Toluidin werden in trockenem Bzl. gelöst u. einige Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Prismatische Kristalle (aus PAe.), F. 104°, sl. in A., Bzl. Hydrochlorid, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S} \cdot \text{HCl}$, Nadeln (aus verd. HCl), die sich bei 198–207° unter Aufbrausen zers. Geht beim Kochen mit konz. HCl in 2-Oxy-6-p-toluidinopyrimidin, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_3$ (VI., R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), über. Kristallinischer Nd., beginnt bei 280° sich zu zers. u. schm. bei 288–289° unter heftigem Aufbrausen zu einem dunkel gefärbten Öle, unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Hydrochlorid, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_3 \cdot \text{HCl}$, mkr. Prismen (aus A.), die sich bei 180–190° unter Aufbrausen zers., l. in h. W. — 2-Äthylmerkpto-6-o-toluidinopyrimidin, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$ (V., R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), Prismen (aus A.), F. 87°. Hydrochlorid, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S} \cdot \text{HCl}$, körnige Kristalle (aus verd. HCl), F. 230–232° unter Aufbrausen. — 2-Oxy-6-o-toluidinopyrimidin, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_3$ (VI., R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), Prismen (aus W.), die sich bei 262° zers. Hydrochlorid, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_3 \cdot \text{HCl}$, linsenförmige Kristalle (aus A.), die sich bei 227–231° unter Aufbrausen zers., sl. in W., unl. in Aceton, Bzl. — 2-Äthylmerkpto-6-p-anisidinopyrimidin, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}_3\text{S}$ (V., R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), nicht erstarrendes Öl. Hydrochlorid, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}_3\text{S} \cdot \text{HCl}$, Nadeln (aus W.), F. 200–201° unter Aufbrausen. — 2-Oxy-6-p-anisidinopyrimidin, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ (VI., R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), amorphe M., F. 262°. Hydrochlorid, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$, kleine Nadeln (aus HCl-haltigem A.), die sich bei 145–165° unter Aufbrausen zers. — 2-Äthylmerkpto-6-m-nitranilidopyrimidin, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$ (V., R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$), F. 175°, l. in A., unl. in W. Hydrochlorid, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_4\text{S} \cdot \text{HCl}$, Nadeln (aus verd. HCl), die sich bei 140 bis 155° unter Aufbrausen zers. Spaltet im Gegensatz zu den entsprechenden Merkptopyrimidinen beim Kochen mit konz. HCl kein Merkptan ab. Dagegen entsteht das 2-Oxy-6-m-nitranilidopyrimidin, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$ (VI., R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$), beim Kochen mit HBr. Nadelförmige Prismen, zersetzt sich beim Erhitzen über 275°. Hydrobromid, zers. sich bei 160–180° unter Aufbrausen. (Amer. Chem. J. 36. 160 bis 177. Aug. [1/6.] New-Haven, Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.) ALEXANDER.

H. Stendel, Über die Oxydation der Nucleinsäure. I. Mitteilung. Übergießt man lufttrockenes, nucleinsaures Kupfer (100 g) mit 100 ccm HNO_3 von D. 1,4 (oder 200 ccm HNO_3 von D. 1,2), ohne zu kühlen, so tritt unter Erwärmung und Schäumen Zers. ein, unter Gasentw. geht die Nucleinsäure in Lsg. Sie ist nach 24 Stdn. fast vollständig verschwunden, und an ihrer Stelle findet sich ein reichlicher kristallinischer Bodensatz, der von der Fl. getrennt, mit verd. HNO_3 gewaschen, mit A. und Ä. getrocknet werden kann u. fast ganz aus den Nitraten des Guanins und Adenins besteht. Hypoxanthin und Xanthin konnten nicht gefunden werden und entstehen in diesem ersten Stadium der HNO_3 -Wirkung wahrscheinlich noch nicht. Die Kristallisation der Alloxurbasen gelingt außerordentlich leicht, auch mit den kleinsten Spuren nucleinsaurer Salze. Läßt man u. Mk. einen Tropfen starker HNO_3 oder HCl zu einem Körnchen nucleinsaurer Na oder zu der freien S. auf dem Objektträger fließen, so beginnt nach wenigen Augenblicken reichliche Abscheidung von (doppelbrechenden) Kristallen. — Die von den Nitraten

der Alloxurbasen abgetrennte Fl. gibt bei längerer Digestion bei 45—50° einen weiteren grünlichweissen in W. unl. Nd. von *oxalsaurem Kupfer*. Bei weiterer Verarbeitung der Reaktionsfl. konnte Vf. neben einer Kristallfraktion, die *Xanthin* und *Hypoxanthin* enthielt, eine solche erhalten, die aus einem Gemenge von *Thymin* und *Uracil* bestand. — Vf. untersuchte ferner das Verhalten der Purinbasen gegen Diazobenzolsulfosäure in sodaalkal. Lsg. und konnte die Angabe BURIANS, daß das *Guanin* sich noch in Spuren mit dem Reagens rot färbt (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 708; C. 1904. I. 1563; Ztschr. f. physiol. Ch. 42. 297; C. 1904. II. 996) bestätigen, hingegen hält er die Angabe, daß beim *Adenin* die gleiche Färbung eintritt (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 696; C. 1904. I. 1560) nicht für richtig. Hat man das Adenin z. B. durch wiederholte Kristallisation des Sulfats gereinigt, so verschwindet mit dem positiven Ausfall der Murexidprobe auch die Diazork. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 425—29. 6/8. [9/7.] Heidelberg. Physiol. Inst.) RONA.

A. u. L. Lumière u. Seyewetz, *Einwirkung der Alaune und der Tonerdesalze auf die Gelatine*. Vf. haben den Einfluß der Natur der Tonerdeverbindungen auf die Erhöhung des E. der Gelatinelösungen, sowie den Einfluß der Menge dieser Verb. und der Konzentration der Gelatinelsg. auf den E. und endlich die Konstitution und Eigenschaften der tonerdehaltigen Gelatine studiert und folgendes gefunden. 1. Die verschiedenen Tonerdesalze und die nasierende Tonerde selbst besitzen, wie der Alaun, die Eigenschaft, den E. der Gelatinelsgg. zu erhöhen. Diese Eigenschaft scheint einzig und allein eine Wrkg. der Tonerde zu sein, da mit ganz verschiedenen Mengen der einzelnen Salze die gleichen Resultate erhalten wurden, wenn diese Salzmenge die gleiche Menge Tonerde enthielten. — 2. Von allen Tonerdesalzen ruft, gleiches Gewicht vorausgesetzt, der Alaun die geringste, das wasserfreie Aluminiumchlorid die größte Erhöhung des E. der Gelatinelsg. hervor. — 3. Der E. der Gelatinelsg. steigt proportional der Menge Tonerde, welche ihr zugesetzt wird, bis zu einem Gehalt von etwa 0,64 g Al_2O_3 pro 100 g Gelatine, ohne Rücksicht auf die Natur des angewandten Tonerdesalzes. Bei einer Überschreitung dieser Tonerdemenge bleibt der E. der Gelatinelsg. zuerst konstant, um weiterhin wieder zu sinken. — 4. Die Erhöhung des E. wechselt ebenfalls mit der Konzentration der Gelatinelsg. — 5. Die Gelatine scheint pro 100 g im Maximum etwa 3,6 g Tonerde zu fixieren und die an die Tonerde gebundenen SS. und Salze beim Auswaschen mit W. an dieses abzugeben, demnach mit der Tonerde eine bestimmte Verb. einzugehen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 676—81. 5/8.) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Konr. Wedemeyer, *Über das Öl der Javaoliven*. Die Javaolive ist der Samen einer Sterculiacee; aus der Schale lassen sich 9,8% eines gelben, butterartigen, weichen Fettes, aus den fleischigen Kotyledonen 46,6% eines flüssigen, hellgelben Öles u. aus dem ganzen Samen 30,3% eines flüssigen, hellgelben Öles extrahieren. Das ausgepresste Öl sieht wie Olivenöl aus, ist mit Ä. und PAe. in jedem Verhältnis mischbar und mischt sich nicht mit 95% ig. A. Am ausgepressten Öl wurden folgende Bestst. gemacht: Freie S. 2,6%, ber. auf mittleres Mol.-Gew. der S. des Öles; D^{16} . 0,9260; Brechungsindex 1,4654 (40°); sehr geringe optische Aktivität; Viskositätsgrad 16,52 (20°); MAUMENÉsche Probe: 158°; Jodzahl 76,6; Verseifungszahl 187,9; HEHNERSche Zahl 95,6; REICHERT-MEISSLSche Zahl 0,8; Acetylzahl nach BENEDIKT-ULZER 23,5; Gehalt an Unverseifbarem 0,17%. Wird das Öl auf 240—245° erhitzt, so verwandelt es sich unter Wärmeentw. in eine zähe, gummy-

artige, völlig unl. M.; während der Umwandlung muß gekühlt werden, da sonst Zers. oder gar Selbstentzündung eintritt. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 210 bis 212. 15/8. Großgerau-Bremen. Lab. der Ölfabr.) FRANZ.

Konrad Wedemeyer, Über das Owalaöl. Dies Öl ist bereits kurz in SCHAEDELERS Technologie der Öle und Fette, S. 510, erwähnt. Die vom Vf. untersuchten *Owalasamen* stammten von der Westküste Afrikas und enthielten etwa 20,6% Schalen und 79,4% Fleisch. Das Gewicht der Samen schwankt zwischen 8—20 g. Die dunkelbraune Schale läßt sich leicht vom Samen ablösen. Samen mit Schale ergab 30,4% Öl, mit Ä. extrahiert, und 29,39% Protein. Der Samen selbst hat eine braune Oberfläche mit Netzadern; auf dem Querschnitt erscheint das Fleisch weiß mit grünen und braunen Färbungen. Das Samenfleisch enthielt 41,6% Fett und das extrahierte Fleisch 48,25% Protein. Das extrahierte, schwach gelbliche Öl, D²⁵. 0,9119, l. in den gewöhnlichen Solvenzien, zeigte aromatischen Geruch u. angenehmen, hinterher etwas kratzenden Geschmack. Bei 18—19° scheiden sich bereits weiße Flocken aus, bei +4° wird das Öl butterartig fest, geht aber bei +8° in einen flüssigen Brei über. Jodzahl des Öles 99,3, VZ. 186,0, HEHNERSche Zahl 95,6%, REICHERT-MEISSLSche Zahl 0,6, Maumenézahl 100°, Refraktion im ZEISSschen Refraktometer bei 40° 59,2°, n_D = 1,4654, Acetylzahl 37,1, Säurezahl 9,0, Unverseifbares 0,54%. Die Fettsäuren des Öles zeigen E. 52,1°, F. (Kapillarröhrchen) 53,9° und Sättigungszahl 185,7. (Chem. Rev. Fett- u. Harz.-Ind. 13. 210—11. September. Bremen.) ROTH-Cöthen.

J. Vintilesco, Nachweis und Bestimmung des Syringins in den verschiedenen Organen der Flieder und Liguster. Zur Darst. des Syringins trug Vf. 1000 g frischer, zerkleinerter Flieder- oder Ligusterblätter oder -rinde in 3 l sd. W. ein, welches etwas CaCO₃ enthielt, kochte die Fl. einige Min. lang, ließ sie erkalten, presste den Auszug ab, filtrierte ihn, dampfte das Filtrat unter vermindertem Druck zum weichen Extrakt ein, zog letzteres mit h., wasserhaltigem Essigester aus und kristallisierte das sich beim Erkalten abscheidende Syringin aus W. um. Das so gewonnene Glucosid zeigte alle Eigenschaften des KOERNERSchen Syringins, C₁₇H₂₄O₉, besafs in wasserfreiem Zustande das $[\alpha]_D^{17} = -17^\circ$ und lieferte bei der Spaltung mittels Emulsin 48,387% Glucose. — In Bezug auf die *Spaltung der Glucoside durch die Enzyme* stellte Vf. fest, dafs die reinen Glucoside durch die Enzyme, wenn auch langsam, so doch völlig hydrolysiert werden, wenn man die schädliche Wrkg. der Spaltungsprodd. auf die Enzyme in geeigneter Weise vermeidet, u. dafs die Enzyme sich gegen die in den Pflanzensäften gel. Glucoside anders verhalten, als gegen die in reinem W. gelösten. So bedarf es zur völligen Hydrolyse des in Thymolwasser gelösten Syringins eines wiederholten Zusatzes von Emulsin, was bei syringinhaltigen Pflanzenauszügen in der Mehrzahl der Fälle unnötig ist, selbst wenn letztere 3—3,6% Glucosid enthalten. Reines W. löst im Gegensatz hierzu bei gewöhnlicher Temperatur nur etwa 1,4% Syringin.

Die Best. des Syringins in den einzelnen Organen des Flieders und Ligusters nach dem kürzlich von BOURQUELOT beschriebenen Verf. (J. Pharm Chim. [6] 23. 369; C. 1906. I. 1622) ergab folgendes. Die Blätter und Rinde der Liguster (*Ligustrum vulgare* L., *L. japonicum* Thunb., *L. spicatum* Buch-Ham., *L. lucidum* Buch-Ham.) und Flieder (weißes und persischer Flieder) enthalten Rohrzucker und Syringin, und zwar findet sich das Glucosid am reichlichsten in den Blättern. Die Syringinmenge schwankt mit der Art, der Zeit, dem Organ und anscheinend auch mit der Bodenart, Belichtung etc. Das sich in den Winterblättern in ziemlich großer Menge vorfindende Syringin nimmt, ebenso wie der Rohrzucker, mit dem Herannahen des Zeitpunktes ab, wo die Blätter abzufallen beginnen. Das Syringin

ist also, wie der Rohrzucker, als ein Reservestoff zu betrachten, welchen die Pflanze in gewissem Maße ausnutzt. Die Blätter insbesondere enthalten nicht nur Invertin, sondern auch Emulsin oder ein analoges Enzym, welches das Syringin zu spalten vermag. (J. Pharm. Chim. [6] 24. 145—54. 16/8. [6/6.*] Lab. von BOURQUELOT.)

DÜSTERBEHN.

J. Duclaux, *Über eine Eigenschaft der Diastasen*. In Analogie mit dem Verhalten der Kolloide im allgemeinen, die aus einem dem Gewichte nach vorherrschenden nicht reaktionsfähigen (dem Kolloidnetz) und aus einem aktiven Teil besteht, welcher letzterer nach den besonderen Gesetzen des Gleichgewichtes reagiert, und dessen Zustand je nach der Natur der das Kolloidnetz umgebenden Körper wesentlich variiert, muß man auch bei den Diastasen beachten, daß die Menge des aktiven Stoffes in einer Versuchsreihe in gar keinem konstanten u. notwendigen Verhältnis zu der Gesamtmenge der Rohdiastase steht, und so die verschiedenen Vers., selbst einfach bei verschiedenen Verdünnungen angestellt, nicht miteinander vergleichbar sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 344—46. [13/8.*])

RONA.

J. Tarchanoff und **T. Moldenhauer**, *Über die induzierte und die natürliche Radioaktivität der Pflanzen und ihre wahrscheinliche Rolle beim Wachstum der Pflanzen*. Keimende Samen von Getreidesorten, über die ein Luftstrom, der Radiumemanation enthält, hinübergeführt wird, werden stark radioaktiv, wie durch die Entladung eines Elektroskops und durch die Einw. auf die photographische Platte nachgewiesen wird, und zwar ist immer dasjenige Ende des Samenkorns, an dem die Wurzel der künftigen Pflanze entspringt, stärker radioaktiv als das andere. Die jungen Pflänzchen zeigen gleichfalls induzierte Radioaktivität, und zwar sind die Wurzeln am stärksten, der Stengel weniger und die entstehenden Blüten gar nicht aktiv.

Was die natürliche Radioaktivität betrifft, so ist sie an trocknen Samenkörnern sehr schwach; entfernt man aber die äußersten Hüllen und nähert die inneren durchsichtigen Häutchen dem Elektroskop, so zeigt sich rasch Entladung desselben. Diese natürliche Radioaktivität wird beim Wachstum immer geringer und ist schließlich in der entstehenden Pflanze schwächer, aber ebenso verteilt wie die induzierte Radioaktivität. Diese natürliche Radioaktivität kann in anderen Körpern, Papierblättern oder dgl. induzierte Aktivität hervorrufen.

Auch die Häutchen bereits abgestorbener Pflanzen, z. B. von Stroh, zeigen deutliche natürliche Radioaktivität, die also nicht durch den Lebensprozeß der Pflanze hervorgerufen sein kann. Daß sie aber bei der Entw. der Pflanzen eine Rolle spielt, ist wahrscheinlich, wenn auch noch unbewiesen. (Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905. 728—34. [6/11. 1905.*])

BRILL.

Determann, *Klinische Untersuchungen der Viskosität des menschlichen Blutes*. Viskositätsbestst. des menschlichen Blutes haben hohes klinisches Interesse, weil zur Beurteilung der Hämodynamik neben der Prüfung der treibenden Kräfte und der Widerstände im Kreislauf die Kenntnis der „Flüssigkeit“ des Blutes wichtig erscheinen muß, und man dem Verständnis der osmotischen Spannung des Blutes näher tritt; in der Beeinflussung der Viskosität durch gewisse Maßnahmen ist möglicherweise ein neuer therapeutischer Faktor gegeben. — Die Viskosität ist eine physikalische Eigenschaft des Blutes für sich, und nur in lockere Beziehung zu anderen Eigenschaften des Blutes zu bringen. Die Eigenschaft des Blutes als Suspension von Formelementen in Fl., also das Aneinandergleiten von Formelementen, beeinflusst die Brauchbarkeit der Viskositätsprüfungen mittels Glaskapillaren wahrscheinlich nicht in nennenswertem Grade. Beim Gebrauch von engen Glaskapillaren ist der Viskositätskoeffizient des Blutes nicht größer, wie bei dem von

weiten. Lackfarbenes, also zu homogener Fl. gemachtes Blut ist sogar visköser als deckfarbenes. In den Blutkörperchen sind hochvisköse Substanzen enthalten, welche bei Austritt aus jenen den Viskositätskoeffizienten des Gesamtblutes erhöhen.

Als einfache und einwandfreie Methode der Viskositätsbest. empfiehlt Vf. die Gewinnung des Blutes durch Ohrfläppchenstich u. direkte Ansaugung in ein kleines Viskosimeter von 0,2 ccm Inhalt des Maßgefäßes nach Hirudinzusatz in trockener Form. Die übrige Prüfung geschieht in der bekannten Weise.

Nach den Unterss. des Vfs. schwankt die Viskosität bei Gesunden je nach der Tageszeit, Nahrungsaufnahme, Muskelarbeit. Bei Bluterkrankungen findet man erhebliche Änderungen des Viskositätsgrades, meist eine Herabsetzung. Bei CO₂-Überladung des Blutes steigt die innere Reibung; in einer Reihe von Fällen mit erhöhtem Blutdruck war sie relativ gering. Vf. prüfte auch die Viskosität nach warmen und kalten Bädern und Lichtbädern. (Z. f. klin. Med. 59. 283—321. Freiburg i. Br. Med.-klin. u. physiol. Inst.)

PROSKAUER.

R. Lépine und Boulud, *Über den Ursprung von Kohlenoxyd das im normalen und besonders im Blute gewisser Anämischer enthalten ist.* Die Quelle des CO im Blute ist in der Oxalsäure zu suchen. Zusatz von Natrium- oder Kaliumoxalat in vitro zu defibriniertem Blut kann dessen Gehalt an CO vor dem Zusatz vervierfachen. Intravenöse Injektion von 0,02 g genau neutralisierter Oxalsäure pro kg beim Hund vermehrt den CO-Gehalt des Blutes bedeutend, ebenso Injektion von Weinsäure (nicht die von Milchsäure), ferner die einer Glucose- oder Lävuloselsg. (4 g pro kg). (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 374—75. [27/8.*])

RONA.

R. Krimberg, *Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln.* IV. Mitteilung. *Über das Vorkommen des Carnosins, Carnitins und Methylguanidins im Fleisch* (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 30. 565 und Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1902; C. 1900. II. 344 und 1157; Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 326; C. 1905. II. 689). Um die Frage über das V. der drei im Titel genannten Körper im Muskelgewebe als dessen präformierte Bestandteile endgültig zu entscheiden, versuchte Vf., diese direkt aus dem Fleische zu gewinnen. Frisches Ochsenfleisch (4,5 kg) wurde in sd. W. geworfen, 1/2 Stde. gekocht, dann fein zerhackt und wiederholt mit W. ausgekocht. Die wss. Auszüge (ca. 25 l von amphoterer Rk.) werden auf 2 l eingengt, mit 20% ige Lsg. von neutralem essigsäuren Blei gefällt, das Filtrat entbleit, auf ca. 3/4 l eingengt und mit einer konz. Lsg. von Phosphorwolframsäure ausgefällt, der Nd. abgesaugt und mit Barythydrat zersetzt. Das durch CO₂ vom überschüssigen Baryt befreite Filtrat wurde mit HNO₃ neutralisiert, auf ca. 1/2 l eingedampft u. mit 20% AgNO₃-Lsg. versetzt, bis kein Nd. mehr entstand, zum Filtrat weitere Mengen AgNO₃ hinzugefügt, die Fl. mit einer w. gesättigten Barythydratlsg. ausgefällt, der Nd. abgesaugt, mit H₂S behandelt, Ag₂S abgesaugt, die Fl. mit CO₂ gesättigt, filtriert, eingengt, mit HNO₃ neutralisiert. Die eingengte Fl. erstarrt bald zu einer aus sternartigen Drüsen von nadelförmigen Kristallen bestehenden M. 2,4 g. Nach N-Best. u. spez. Drehung ($[\alpha]_D^{15} = +22,6^\circ$) liegt das salpetersaure Salz des Carnosins vor. Aus den Mutterlaugen ließen sich weitere 5 g Carnosinnitrat (F. 210—212°) gewinnen, im ganzen also 7,4 g oder 5,8 g reines Carnosin (auf frische, feuchte Muskeln berechnet 1,3‰ reines Carnosin). — Das Filtrat vom Carnosinsilber wurde mit CO₂ gesättigt, der Nd. abgesaugt, aus dem Filtrat das Carnitin nach GULEWITSCH und dem Vf. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 327; C. 1905. II. 689) isoliert; zur Fällung des Carnitins wurde Goldchlorwasserstoffsäure angewandt, vor dieser Fällung wurde das Carnitin durch fraktionierte Kristallisation seines Phosphorwolframsäure aus h. W. gereinigt. Die Goldverb. schmilzt bei 153—154° zu einer klaren, roten Fl., die nach dem Erkalten kristallinisch erstarrt. Dunkle, orangefarbene Plättchen oder

citronengelbe bis ca. 1 cm lange Nadeln. — Aus dem Filtrat von der das Carnitin enthaltenden Sublimatfällung wurde der A. verjagt, der Rückstand mit H_2S zers., das Filtrat mit Soda neutralisiert, eingeengt, mit Phosphorwolframsäure gefällt, der Nd. mit Barythydrat zerrieben, die vom Baryt befreite, stark alkal. reagierende Fl. mit verd. HNO_3 neutralisiert, stark eingeengt. Es schieden sich bald glänzende Täfelchen des *Methylguanidinnitrats* (F. 150°) aus. Die Unterss. zeigen also, daß die im Fleischextrakt gefundenen Körper, Carnosin, Carnitin, Methylguanidin, im tierischen Muskel schon *intra vitam* vorhanden sind. Zum Schluß spricht Vf. die Vermutung aus, daß das *Novain* (vergl. Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 10. 533; C. 1906. I. 152) höchstwahrscheinlich mit dem Carnitin identisch ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 412—18. 6/8. [1/7.] Moskau. Med.-chem. Lab. der Univ.) RONA.

Kutscher und Lohmann, *Der Nachweis toxischer Basen im Harn*. II. Mitteilung. (Vergl. S. 73) Bei Unters. des Harnes nach Verfütterung von LIEBIGS Fleischextrakt an den Hund zeigte es sich, daß die zweite Silberfällung aus dem Filtrat der Ag-Verbb. der Alloxurbasen neben Kreatinin eine zweite Base, die wahrscheinlich *Dimethylguanidin* ist, enthält. Zur Trennung des Dimethylguanidins vom Kreatinin wurden die Azoverbb. in W. aufgeschwemmt, mit H_2S zers. Das Filtrat vom Ag_2S wurde stark eingeengt, mit HNO_3 schwach angesäuert, das Kreatinin durch $AgNO_3$ und Barytwasser abgeschieden, das Filtrat vom Kreatininsilber nach Zugabe von etwas $AgNO_3$ mit Barythydrat gesättigt, der Nd. abgesaugt, mit H_2S zers., filtriert, die Fl. zum Sirup, der noch Kreatininrk. gab, eingeengt, der Sirup in wenig W. gel., mit H_2SO_4 neutralisiert und mit gesättigter, wss. Pikrolonsäure gefällt. Die mit W. u. wenig A. gewaschene Fällung wird aus h. W. umkristallisiert. Kleine Drusen aus dünnen, vierseitigen Prismen. Ausbeute: aus je 2 l Harn je ca. 0,2 g Pikrolonat. Zers. unter Aufschäumen 275—278°. Zus. $NH_2 \cdot NH \cdot C(NH_2)_2 \cdot C_{10}H_8N_4O_5$. Das symm. Dimethylguanidin, das ebenfalls ein in W. swl., in glänzenden Blättchen kristallisierendes Pikrolonat liefert, schm. und zers. sich bereits zwischen 260—262°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 422—24. 6/8. [7/7.] Marburg. Physiolog. Inst.) RONA.

J. August Fries, *Darmgase beim Menschen*. Die Analyse der per rectum entleerten Gase ergab im Mittel in Vol.-% 10,3 CO_2 , 0,7 O_2 , 29,6 CH_4 , 59,4 N. Die durchschnittliche Menge täglich entleerter Darmgase bei einem gesunden, mittelgroßen Mann u. bei einfacher Nahrung kann auf 1 l veranschlagt werden. (Amer. Journ. of Physiology 16. 468—74. 1/8. Agric. Experim. Station of the Pennsylv. State Coll.) RONA.

Francis Gano Benedict, *Die Nahrungsbedürfnisse des Körpers*. Nach genauer kritischer Besprechung des vorliegenden, diese Frage betreffenden Tatsachenmaterials, namentlich der Unterss. von CHITTENDEN, kommt Vf. zu dem Schluß, daß, wenn auch die Verminderung des Eiweißgehaltes der Nahrung für einige Monate ohne schädliche Folgen vertragen werden kann, eine dauernde Reduktion desselben nicht ohne Gefahr ist. — Abnorm geringe Eiweißmenge in der Nahrung beeinträchtigt die Absorption der stickstoffhaltigen Nahrung durch den Darmtrakt. Die mit wenig Eiweiß enthaltender Nahrung genährten Tiere gedeihen nicht so gut als mit eiweißreicher. Gemeinschaften mit höherer Zivilisation und Unternehmungsgeist wählen, wie die Unterss. zeigen, auch instinktiv u. unabhängig voneinander eher reichliche als geringe Eiweißmengen. — Eine Verminderung der Energieaufnahme kann allein nur bei Verminderung der Energieabgabe oder der Muskeltätigkeit realisiert werden. (Amer. Journ. of Physiology 16. 409—37. WESLEYAN Univ. Middleton. Conn.) RONA.

V. Henriques u. C. Hansen, *Lässt sich durch Heteroalbumosen Stickstoffgleichgewicht im tierischen Organismus herstellen?* Wie die Stoffwechselverss. an weissen Ratten zeigen, ist *Heteroalbumose* wie auch *Dysalbumose* befähigt, den Organismus vor Stickstoffverlust zu schützen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 383—86. 6/8. [26/6.] Kopenhagen. Physiolog. Lab. der königl. tierärztl. u. landwirtschaftl. Hochschule.)

RONA.

A. Durig, *Beiträge zur Physiologie des Menschen im Hochgebirge. 3. Mitteilung. Über die Einwirkung von Alkohol auf die Steigarbeit* (vgl. S. 694). Bezüglich der wichtigen Ergebnisse der Arbeit muß auf das Original verwiesen werden. (PFLÜGERS Arch. 113. 341—99. 1/8. Wien. Physiol. Inst. d. K. K. Hochschule für Bodenkultur.)

RONA.

Ernst Laqueur, *Über die Wirkung des Chinins auf Fermente, mit Rücksicht auf seine Beeinflussung des Stoffwechsels.* Um die Frage zu prüfen, ob sich die elektive Wrkg. des Chinins auf den Stickstoffwechsel etwa auf eine elektive Beeinflussung gewisser Fermente zurückführen lasse, untersuchte Vf. die Wrkg. des *salzsauren Chinins* auf 6 Fermente: das autolytische Ferment der Leber, das Pepsin, das Labferment, die Lipase des Magens, die Katalase u. die Oxydase des Blutes. Die in Tabellen zusammengestellten Versuchsergebnisse (cf. Original) ergeben, daß ein Zusammenhang zwischen verringertem Eiweißumsatz nach Chiningaben u. einer elektiven Beeinflussung eines oder mehrerer Fermente, von denen möglicherweise der Stickstoffabbau abhängt, als sehr wahrscheinlich, jedoch noch nicht erwiesen betrachtet werden kann. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 55. 240—62. 28/8. Heidelberg. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

RONA.

H. Danneel, *Über die Entstehung der HCl im Magen und über die Verdauungskraft der Pflanzen.* Zur Erklärung des Vorhandenseins von HCl im Magen ist zu beachten, daß die beiden im Körper vorhandenen Stoffe NaCl u. HR (R ein organisches, z. B. Essigsäureradikal) nach der Formel $\text{NaCl} = \text{Na}' + \text{Cl}'$, $\text{HR} = \text{H}' + \text{R}'$ dissociiert sind, und die beweglicheren Ionen H' u. Cl' demnach, gleichgültig, ob durch eine durchlässige Wand oder durch reines W. oder durch eine Lsg. schneller diffundieren werden, als Na' und $\text{CH}_3\text{COO}'$, d. h. HCl diffundiert, unter teilweiser Entmischung der gemischten Lsg. in HCl und CH_3COONa . Befindet sich in der Pflanze NaCl neben einer organischen S., so muß durch die Wurzelwände HCl ausdiffundieren, die auch schwerer aufschliesbares Erdreich zu bewältigen befähigt ist. (PFLÜGERS Arch. 114. 108. 27/8.)

RONA.

M. Jaffé, *Untersuchungen über die Entstehung des Kreatins im Organismus.* Zur gleichzeitigen Best. des *Kreatins* und des *Kreatinins* im Hunde- u. Kaninchenharn benutzte Vf. folgendes Verf. Der in 24 Stdn. gesammelte Harn wurde auf dem Wasserbad zum Sirup abgedampft, mit h. A. erschöpfend extrahiert, die alkoh. Auszüge einer mehrtägigen Periode vereinigt, der A. verdunstet, in 150 ccm W. gel. nach Zusatz von 25 ccm officineller HCl 4 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Die freie HCl wird durch Abdampfen auf dem Wasserbade unter wiederholtem Zufügen von W. entfernt, der Rückstand in W. gelöst, das W. unter Hinzufügen von etwas essigsäurem Na verdunstet und der sirupöse Rückstand mit 60—100 ccm A. heiß extrahiert. Die Hälfte der so gewonnenen, klaren Lsg. dient zur Best. des *Kreatinins* mittels Fällung mit ZnCl_2 . In den meisten Fällen wurde der Chlorzinkfällung eine Behandlung des alkoh. Auszuges mit Pikrinsäure vorausgeschickt (cf. Original). Wie Kontrollverss. zeigen, konnten nach dem beschriebenen Verf. ca. 70% des dem Harn zugesetzten *Kreatins* wiedergefunden werden.

Zwecks Studiums der Entstehung des *Kreatins* im Organismus stellte Vf.

Fütterungsverss. mit *Glykocyamin* zuerst an Hunden, später ausschließlich an Kaninchen an. Was die *Chemie des Glykocyamins* anlangt, so wurde dieser Körper nach NENCKI u. SIEBER (J. f. pr. Chem. 127) dargestellt. Das *Pikrat*, in W. swl., kristallisiert in feinen, gelben Nadeln, F. 199—200° (in zugeschmolzenen Röhrcchen bei 196°) unter Braunfärbung. Mit $ZnCl_2$ gibt Glykocyamin keine Verb. Das *Chlorhydrat* bildet grofse, in W. u. A. ll. Kristalle. *Acetat*, gewonnen beim Erkalten einer heifsgesättigten Lsg. von Glykocyamin in Eg., der mit wenig W. verd. ist, farblose Nadeln und dünne Prismen. Fast unl. in k., konz. Essigsäure, ll. in W., spaltet in wss. Lsg. die freie Base (rhombische Tafeln) ab. Mit Nitroprussidnatrium und NaOH, wie mit Pikrinsäure und NaOH zeigt Glykocyamin keine charakteristische Rk. — Überführung des Glykocyamins in *Glykocyamidin* erfolgt sehr schwer; für kleine Mengen genügt jedoch lange fortgesetztes Kochen mit verd. HCl am Rückflufskühler. Zur Gewinnung der $ZnCl_2$ -Verb. wird die salzsaure Lsg. auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, in A. gel., durch Zusatz von essigsaurem Na von unangegriffenem Glykocyamin befreit; die hiervon abfiltrierte Lsg. gibt auf Zusatz von alkoh. $ZnCl_2$ kristallisierten Nd. von *Glykocyamidinchlorzink*; kleine, schmale, rhombische Täfelchen (aus unreinen Lsgg. in Form von aus feinen Nadeln bestehenden Kugeln). Zus. $(C_5H_7N_3O)_2ZnCl_2$. Das Glykocyamidin gibt mit Nitroprussidnatrium und einigen Tropfen NaOH rotgelbe oder rote Färbung, die auf Zusatz von Essigsäure in ein dunkles, beständiges Burgunderrot übergeht. Gegen wss. Pikrinsäure und NaOH verhält es sich wie Kreatinin. *Pikrat*, in W. u. A. wl., gelbe Nadeln. F. 210° (in zugeschmolzenen Röhrcchen bei 206°). — Bei Fütterung von Kaninchen mit Glykocyamin geht ein Teil (bei subkutaner Injektion in ziemlich erheblicher, bei Darreichung per os in geringerer Menge) unverändert in den Harn über und findet sich in dem bei der Herstellung des alkoh. Harnauszuges ungelöst bleibenden Rückstand. Dieser wird mit W. ausgekocht, die braune Lsg. mit Essigsäure schwach angesäuert; beim längeren Stehen scheidet sich ein Teil des Glykocyamins kristallinisch aus. Bei der Unters. des Darminhalts auf unresorbierte Glykocyaminreste wurde dessen Löslichkeit in salzsäurehaltigem A. benutzt. — Die Verss. zeigen, daß Glykocyamin im Kaninchenorganismus teilweise (4,5—14,3%) in die Methylverb. des Kreatins übergeht (bezügl. der Einzelheiten, wie auch der Diskussion über die Arbeit von CZERNECKI, Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 294; C. 1905. I. 1663, s. Original). Nicht in Übereinstimmung mit dem Befunde von CZERNECKI konnte Vf. bei subkutaner Injektion von *salzsaurem Glykocyamidin* aus dem Urin sehr beträchtliche Mengen eines kristallinischen Chlorzinkniederschlags (ein Gemenge der Zinkverb. von Glykocyamidin und von Kreatinin) darstellen. — Um festzustellen, ob die Synthese des Glykocyamins in Kreatin in den Muskeln selbst nachzuweisen ist, wurden vergleichende Unterss. über den Kreatingehalt in den Muskeln der Glykocyaminintiere und von Kontrolltieren angestellt. Die Ergebnisse der Unterss., die noch in größerer Zahl angestellt werden müssen, können mit einiger Wahrscheinlichkeit im Sinne einer Kreatinsynthese aus Glykocyamin gedeutet werden. Was die Betrachtungen des Vfs. über den normalen Entstehungsmodus des Kreatins im Organismus anlangt, so muß auf das Original verwiesen werden. Wie die Unterss. des Vfs. zeigen, gehört Arginin wahrscheinlich nicht zu den Vorstufen des Kreatins. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 430—68. 6/8. [13/7.] Königsberg i. Pr. Lab. für med. Chemie und experim. Pharmakol.)

RONA.

F. Fischler, *Eine weitere kurze Mitteilung zur Urobilinfrage.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 336; C. 1906. I. 1755.) Jede Urobilinurie ist ein Zeichen einer gewissen Insuffizienz der Lebertätigkeit, die sich entweder darin äußert, daß sie den normalen Urobilinstrom vom Darm aus nicht mehr bewältigen kann oder bei schwerer Erkrankung selbst das normal ihr zuströmende Bildungsmaterial der Galle

(das Bilirubin) nicht mehr richtig verarbeitet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 419—21. 6/8. [2/7.] Heidelberg. Lab. der med. Klinik.) RONA.

H. Lühje, *Zur Frage der Eiweißsynthese im tierischen Körper*. Vf. versuchte mit den N-haltigen, eiweißfreien Extraktivstoffen der Kartoffeln als einzigen N-Trägern der Nahrung bei einem Kaninchen N-Gleichgewicht zu erzielen, was aber nicht gelang; das mit den abiureten Spaltprodd. des Kartoffeleiweißes gefütterte Kaninchen ging an Eiweißhunger zu Grunde. Weiterhin liefs sich jedoch zeigen, dafs Kaninchen von Kartoffeln, resp. Rüben allein gar nicht leben können, was wohl auf die Eiweißarmut dieser Futterstoffe zurückzuführen ist; diese enthalten den Stickstoff bis zu 50%, und mehr in nicht eiweißartiger Form. Wurde den Kartoffeln reines Kartoffeleiweiß in entsprechenden Mengen hinzugefügt, so gelang es leicht, Kaninchen damit am Leben zu erhalten. In Übereinstimmung mit dem Befunde von O. LOEWI (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 48. 303 und Centr.-Bl. f. Physiol. 15. 590; C. 1902. I. 329) konnte auch Vf. mit einer Nahrung, die nur abiurete Spaltprodd. des Eiweißes als N-Träger enthalten hat (Pankreasverdauungsprodd.), bei Hunden N-Retentionen erzielen, diese treten aber nur dann auf, wenn gleichzeitig grofse Mengen von Kohlehydraten verabreicht werden, nicht aber, wenn daneben nur Fett verabreicht wird. Solche N-Retentionen lassen sich, wie weitere Verss. zeigen, auch mit einem Gemisch weniger Aminokörper, die jedenfalls nur einen Bruchteil der Gesamtheit des Eiweißmoleküls ausmachen, sogar mit Asparagin und Glykokoll allein erzielen, falls gleichzeitig gröfsere Mengen von Kohlehydraten verabreicht werden, nicht aber bei Fettdarreichung. Demnach ist es naheliegend, in den N-Retentionen lediglich den Ausdruck für die engen Beziehungen (vielleicht B. von Aminosukern) zwischen gewissen N-haltigen Stoffwechsellendprodd. und Kohlehydraten zu finden. Es sei noch hervorgehoben, dafs während der Verfütterung von Pankreasverdauungsprodd. der Harn des Hundes stets äußerst starke MILLONsche Rk. zeigte, und dafs sich daraus, so oft darauf untersucht wurde, reichlich Leucin und Tyrosin (bis zu 1/2 g pro Tag) und ein reichliches Reaktionsprod. mit β -Naphtalinsulfochlorid darstellen liefs. Diese Körper, vom Darm aus eingeführt, können also nicht einmal als Brennmaterial vollständig im Organismus zur Verwendung kommen, da sie unbenutzt ausgeschieden werden. (PFLÜGERS Arch. 113. 547—604. 22/8. Erlangen. Mediz. Klinik der Univ.) RONA.

W. H. Schultz, *Wirkung von Chloralhydrat auf die Eigenschaften des Herzmuskels* (vgl. E. ROHDE, Centr.-Bl. f. Physiol. 19. 503; C. 1905. II. 1544 u. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 54. 104; C. 1906. I. 253). Die charakteristischen Eigenschaften des Herzmuskels (zur Unters. kam Frosch u. Schildkröte) gehen unter der Einw. von Chloralhydrat nicht verloren. Eine bestimmte refraktäre Phase bleibt zurück und das „Alles- oder Nichtsgesetz“ behält seine Gültigkeit zu einer Zeit, da das Herz die charakteristischen Giftwrkkg., wie vollständigen Verlust spontaner Kontraktionen und die Erscheinung des Phänomens „summierter Kontraktionen“, zeigt. (Näheres cf. Original.) (Amer. Journ. of Physiology 16. 483—501. 1/8. Physiol. Lab. JOHN HOPKINS Univ.) RONA.

A. Edinger und P. Clemens, *Weitere Untersuchungen über die Bedeutung der Rhodanverbindungen im Tierkörper*. Vff. schildern die antiseptische Kraft des Chinolinwismutrhdanats (Kruvin), welches gleiches leistet, wie Protargol und das Ichthargan, obgleich es unl. ist. Die Wrkg. beruht in erster Linie auf Abspaltung von HCNS und wird noch durch das dabei mitentstehende Chinolinrhodanat unterstützt. — Die Rhodanverb., u. speziell die Rhodanalkalien, sind ferner im Stande, die Schwefel- und N-Ausscheidung im Organismus zu erhöhen, die Acidität des

Harnes herunterzusetzen. Die ungeheure Giftwrkg. analog der HCN verweisen Vf. ins Bereich der Fabel, vielmehr steht fest, daß nascierender Schwefel, welcher in das Cy-Radikal eingeführt wird, die spezifische Wrkg. der HCN aufhebt. Deshalb hat man mit Erfolg Natriumthiosulfat als Gegenmittel gegen Malonitril und aromatische Nitrile angewendet.

Mittels der RUPPSCHEN Methode zur Best. kleiner Mengen von Rhodan, die Vf. bei der Nachprüfung für sehr brauchbar fanden, wurden in den Organen einer Leiche, die kein Rhodan erhalten hatte, festgestellt: in 100 ccm Leberextrakt 0,0013 g Rhodan, im Pankreas 0,01, in den Speicheldrüsen sehr geringe Mengen, in den Nieren 0,007, in der Schilddrüse 0,002 g. Bei täglicher Darreichung von $\frac{1}{2}$ g NaCNS an einen Mann, der am 5. Tage verschied, fanden sich in der Leber 0,002 g, im Magen 0,1, im Pankreas 0,014, in den Nieren 0,011 g u. in den Speicheldrüsen so gut wie gar kein Rhodan. Ein Teil des Rhodans wird durch Exkrete ausgeschieden, ein anderer Teil kann, durch Mund-, Magen- und Darmsekrete ausgeschieden, wieder resorbiert werden, und auf diese Weise mehrfach sezerniert u. wieder resorbiert, zu einem kleinen Teil lange im Körper kreisen. (Z. f. klin. Med. 59. 218—32. Freiburg i. Br.) PROSKAUER.

H. P. T. Oerum, *Über die Einwirkung des Lichtes auf das Blut*. Als die Hauptresultate der Arbeit sei folgendes hervorgehoben. Die Größe der Blutmenge ist vom Lichte abhängig, indem die Dunkelheit die Blutmenge (normal, bei Kaninchen, $\frac{1}{14}$ — $\frac{1}{18}$, 7,3—6,4% des Körpergewichtes) zu $\frac{1}{38}$ — $\frac{1}{30}$ (3,9—3,3%) des Körpergewichtes im Laufe von 1—2 Monaten herabsetzt. Dunkelheit gibt auch eine Verminderung des Gesamthämoglobins. Rotes Licht übt ungefähr dieselbe Wrkg. auf die Blutmenge wie die Dunkelheit aus, blaues Licht veranlaßt dagegen eine Plethora vera und eine Vermehrung des Gesamthämoglobins. Lichtbad kann die Blutmenge in 4—5 Stunden mit ca. 25% vermehren. Sowohl das dunkle als das intensive Licht können eine prozentische Hämoglobinarmut geben, ersteres nach 3—4 Wochen, letzteres nach 4 Lichtstunden. — Die Blutmenge wird dadurch verändert, daß ihre Plasmamenge verändert wird, später wird auch die Konzentration des Blutes reguliert. Sowohl Mangel an Licht, als verminderter Luftdruck geben primär eine ungleiche Verteilung der Blutkörper, sekundär eine Veränderung der Blutmenge. Tiere, geboren im Dunkeln und rotem Licht, haben ein größeres Gewicht, aber eine Blutmenge von ca. der Hälfte der normalen. (Bezüglich näherer Einzelheiten cf. Original.) (PFLÜGERS Arch. 114. 1—63. 27/8. Lab. des FINSSENSCHEN Lichtinstitutes.) RONA.

H. v. Wyss, *Über das Verhalten der Bromsalze im menschlichen und tierischen Organismus*. Vf. stellte sich zunächst die Frage, ob sich bestimmte Regeln für die Bromausscheidung bei fortgesetzter Darreichung von Bromsalzen ergeben, ob im Verhalten gegenüber verschieden großen Dosen ebenfalls eine gewisse Regelmäßigkeit existiert und ob eine solche für die Ausscheidung nach Auflösen der Bromzufuhr bestehe. Zum qualitativen Bromnachweis benutzte Vf. die Methode von A. JOLLES (Wiener klin. Rundschau 1898. Nr. 12) zur quantitativen Best. das (modifizierte) Verf. von HONDO (Berl. klin. Wchschr. 1902. Nr. 10). Die in Tabellen zusammengestellten Ergebnisse der Unterss. zeigen, daß im allgemeinen einer gleichmäßigen Bromeinfuhr ein gleichmäßiges Steigen der prozentualischen Bromausfuhr im Harn entspricht, wenn auch diese Regelmäßigkeit keine ganz absolute ist. Schwankungen in der Bromeinfuhr entsprechen solche im gleichen Sinne in der prozentualischen Ausscheidung. Nach völligem Aussetzen der Bromeinfuhr sinken die Ausscheidungszahlen anfangs rascher, nachher langsamer ab, bleiben aber in den ersten 14 Tagen noch ziemlich groß. — Betrachtet man die Ausscheidungs-

zahlen ihrer absoluten Gröfse nach, so zeigt es sich, dafs sie ganz erheblich hinter den Bromeinfuhrzahlen zurückbleiben, so dafs also die Retention von Brom im Organismus eine sehr erhebliche ist. Die Totalbromausscheidungszahlen sagen über das eigentliche, gesetzmässige Verhalten von Bromeinfuhr zu Bromausfuhr nichts aus, da sie von den Diuresengröfssen abhängig ist. Was die Aufspeicherung des Br in den verschiedenen Organen betrifft, so ist diese im Gehirn keine besonders grofse; in Leber und Niere findet sie überhaupt nicht statt. Hingegen findet sich eine nicht unbedeutliche Menge Brom im Blute wieder, und zwar fast ausschliesslich im Blutserum. Bezüglich des Antagonismus zwischen Chlor- und Bromsalzen cf. Original. — Eine Ausscheidung von Brom im Magen u. Darm ist nach Unterss. des Vfs. bei subkutaner Zufuhr desselben, sicher vorhanden. Die Existenz eines für sich bestehenden Bromkreislaufes im Organismus ist damit nachgewiesen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 55. 263—87. 28/8. Zürich. Pharmak. Inst.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

J. Galimard, L. Lacomme und A. Morel, *Mikrobenkultur auf einem chemisch bestimmten Medium*. Vff. benutzten als Nährmedium für verschiedene Mikroben ein Substrat, bestehend aus 0,5 g ClNa, 0,05 g MgSO₄, 0,2—0,3 g glycerinphosphorsaures Calcium, Natriumbicarbonat bis zu leicht alkal. Rk., 1,5 g Glycerin, 100 cem W., dem im Verhältnis von 1—2 zu 100 Nährflg. folgende Aminosäuren zugefügt wurden: Glykokoll; ein Gemisch von Leucin (75%), Alanin (25%) und Spuren von Tyrosin; Tyrosin; Asparaginsäure; Arginin ClH; Lysin HCl; ein Gemisch von Monoaminosäuren mit Lysin und Ornithin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 349 bis 350. [13/8.*]) RONA.

Beck, *Über einen Fruchtlüther bildenden Mikrocooccus (Mikrocooccus esterificans)*. Bei der praktischen Bedeutung, welche die in der Milch enthaltenen aromatischen, bzw. esterbildenden Bakterien besitzen, beschreibt Vf. den oben genannten Coccus, welchen er in Gemeinschaft mit säurefesten Stäbchen schon vor 10 Jahren in einer käuflichen Marktbutter gefunden hatte. Dieser in häufchenförmiger Anordnung dem Staphyloc. pyogenes aureus ähnlicher Mikrocooccus entwickelt auf den gebräuchlichen Nährböden ein an Fruchtester erinnerndes Aroma, das nach einigen Tagen mehr in den dem frisch gebackenen Brot ähnlichen Geruch übergeht. Eigentümlich ist die B. eines orangefarbenen Farbstoffs auf Gelatine und Agar. Auf Milch wächst er ebenfalls unter B. des Fruchtesters, aber ohne Säuerung und Gerinnung hervorzurufen. Er bildet nicht Indol, Phenol und Nitrit; in zuckerhaltigen Nährböden entsteht keine CO₂, in peptonhaltigen Legg. kein H₂S. Der Coccus ist nicht tierpathogen. — Das Aroma ist in Ä., Chlf., CS₂ l.; es scheint in der Zellsubstanz, und zwar im Kern des Bakteriums enthalten und an eine Fettsubstanz gebunden zu sein. Inwieweit der Coccus für die Herst. der Butter, sei es um deren Geschmack zu verbessern, sei es um deren Haltbarkeit zu erhöhen, Bedeutung gewinnen wird, müssen weitere Unterss. zeigen. (Arbb. Kais. Ges.-A. 24. 256—63. Berlin.) PROSKAUER.

M. Otto, *Über die Giftwirkung einiger Stämme von Aspergillus fumigatus und Penicillium glaucum nebst einigen Bemerkungen über Pellagra*. Es gelang, bei zwei Stämmen von Asperg. fumigatus italienischer Provenienz und Penicillium glaucum giftige Eigenschaften nachzuweisen. Mit A. liessen sich die giftigen Substanzen ausziehen, die sowohl intraperitoneal als auch per os gegeben wirkten. Unwirksam waren die Extrakte in den Wintermonaten, gegen das Frühjahr stellte sich jedoch

die volle Giftigkeit wieder ein. Die Extrakte aus den Sporen waren sehr wenig giftig, intensiv jedoch diejenigen aus dem Mycel. — Von den Stämmen des *Penicillium* zeigten auch die 12 hier isolierten eine mäßige Giftwrkg. Die erregenden Wrkkg. der Extrakte gewisser italienischer *Penicillium*arten (Abart B. *Cenis*) fanden Bestätigung, konnten aber bei keiner der einheimischen Kulturen nachgewiesen werden. Dafs gerade die aus Pellagragenden stammenden Aspergillen u. *Penicillien* besonders heftige Gifte produzieren, macht einen Zusammenhang zwischen ihnen u. der Pellagra wahrscheinlich. (Z. f. klin. Med. 59. 322—39. Freiburg i. Br. Patholog. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

Georg Rosenfeld, *Studien über Organverfettung. II. Teil. Experimentelle Untersuchungen über Muskelverfettung.* Nach Einw. von Chlf., Phloridzin und Ol. *Pulegii* fehlt (nach Unterss. am Hunde) eine Muskelverfettung, während die beiden letzten Körper den Fettgehalt des Herzmuskels wesentlich, bis zu 25% des Anfangsbestandes, zunehmen lassen (vgl. S. 698). (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 55. 344—73. 23/8. Breslau.)

RONA.

F. Blum, *Über zwei Fälle von Pentosurie, nebst Untersuchungen über ihr Verhalten bei verschiedenen Ernährungsformen.* Bei dem einen Falle betrug die täglich ausgeschiedenen Pentosenmengen 1,27 und 1,11 g — nach der TOLLENSschen Phloroglucidmethode bestimmt —, in dem 2. Falle 1,011—1,334 g (Arabinose). Nach den angestellten Beobachtungen mufs — in Übereinstimmung mit E. SALKOWSKI — die konstitutionelle Pentosurie von der alimentären getrennt werden; erstere beruht offenbar auf einer Anomalie des intermediären Stoffwechsels der Körperzellen. (Z. f. klin. Med. 59. 244—51. Frankfurt a/M.)

PROSKAUER.

Wilhelm Hildebrandt, *Studien über Urobilinurie und Ikterus. Ein Beitrag zur normalen und pathologischen Physiologie der Leber.* Zum Nachweis des Urobilins wendete Vf. das von ihm modifizierte SCHLESINGERSche Verf. an. Es wird ein weites Reagensglas zu $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ aus gleichen Teilen von Urin und einer 10%igen Zinkacetatlg. in abs. A. 12—24 Stdn. stehen gelassen. (Die Zinklg. schüttele man vor dem Gebrauche gut um. Trüber Harn mufs ebenfalls vor dem Zusatze des Reagens aufgeschüttelt werden.) Die über dem entstandenen Nd. stehende, klare Fl. wird dann auf Fluoreszenz untersucht. Für klinische Zwecke läfst sich der Urobilingehalt spektroskopisch auf Grund der Breite des Absorptionsstreifens bei *F* abschätzen. Für die Unters. der Exsudate u. Transsudate, von Lymphe, Chylus, Galle verfährt man in analoger Weise wie beim Urin, dagegen ist die Probe für die Unters. des Blutes nicht ohne weiteres anwendbar. Der Nachweis von Urobilin u. Bilirubin im Stuhl geschieht am besten nach der von AD. SCHMIDT angegebenen Sublimatprobe. — Das *Urobilinogen*, also die Substanz, die mit dem EHRLICHschen Reagens (p-Dimethylaminobenzaldehyd) Rotfärbung mit typischem Absorptionsstreifen zwischen *D* und *E* gibt, ist in seinem V. streng an das Urobilin gebunden u. geht bei O-Aufnahme in letzteres über. Um eine sichere u. völlige Kuppelung zwischen der Gesamtmenge des Urobilinogens und dem EHRLICHschen Reagens zu erzielen, mufs man die Probe nachträglich erhitzen. Die Rk. darf nicht nach der Farbe beurteilt werden; die spektroskopische Unters. ist unbedingt erforderlich. — Die *Hämaphetnrk.*, also derjenigen Substanz, welche beim Anstellen der GMELINschen Probe das Auftreten eines braunen Ringes bedingt, während anders gefärbte,

besonders grüne Ringe fehlen, kann nicht zum Nachweis von Gallenfarbstoffen dienen.

Vf. stellte Unters. über das V. von Urobilin im gesunden, menschlichen Körper und bei den verschiedensten Erkrankungen an u. erörtert die Frage, ob Urobilin ein einheitlicher Stoff sei oder nicht. Diese Frage wird bejaht. Das Urobilinogen steht zum Urobilin im Verhältnis eines Chromogens. Man kann deshalb wohl von einer pathologisch vermehrten Urobilinausscheidung im Harn (Urobilinurie) sprechen, aber nicht von einer Ausscheidung pathologischen Urobilins. Sieht man das Bilirubin als alleinige Muttersubstanz des Urobilins an, so ergibt sich mit absoluter Gewißheit, daß die Reduktion von Bilirubin zu Urobilin nur im Darm, nicht in den anderen Geweben des Körpers stattfindet. Schließlich erörtert Vf. die Frage, wo und wie die Resorption des Urobilins erfolgt. (Z. f. klin. Med. 59. 351—441. Freiburg i/Br. Med. Klin.)

PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Allain, *Über die konservierende Wirkung des Natrium- und Calciumchlorids auf medizinisches Wasserstoffsuperoxyd.* Aus den vom Vf. angestellten Verss. geht hervor, daß sich das H_2O_2 in gelben Gläsern weit langsamer zers., als in weissen u. blauen Gläsern, u. daß, abgesehen von der Farbe des Glases, die Zers. eines medizinischen H_2O_2 , welches 1% NaCl oder $CaCl_2$ gel. enthält, eine zehnmal langsamere ist, als die solcher H_2O_2 -Proben, denen 0,1% H_3PO_4 oder H_2SO_4 , bezw. 2—3% 95% ig. A. als Konservierungsmittel zugesetzt worden sind. Die beste Wrkg. wird durch Aufbewahrung in gelben Gläsern unter Zusatz von 1% NaCl erzielt. (J. Pharm. Chim. [6] 24. 162—65. 16/8.)

DÜSTERBEHN.

C. Bühler, *Die Sterilisation des Gummischleimes.* Die große Zersetzlichkeit des in der Kälte bereiteten Gummischleimes aus arabischem Gummi u. W. beruht auf der Ggw. einer Oxydase, die in allen Fällen durch $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen des Präparates im sd. Wasserbade zerstört wird. Die Sterilisation ruft zwar eine Trübung des klaren Schleimes hervor, doch kann dieselbe durch Filtrieren des sterilisierten, weniger zähflüssig gewordenen Präparates, wenn auch nicht aufgehoben, so doch gebessert werden. (Schweiz. Wehschr. f. Pharm. 44. 543. 18/8.)

DÜSTERBEHN.

J. Katz, *Das Henselsche physiologische Salz Makrobion.* Aus dem Ergebnis der quantitativen Unters. des als hygienischer Speisezusatz empfohlenen Nährsalzes läßt sich folgende Vorschrift berechnen: NaCl = 33,50%; $MgSO_4 + 7H_2O$ = 9,25%; $Ca_3(PO_4)_2$ = 6,03%; MgO = 1,36%; KH_2PO_4 = 8,30%; $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ = 20,30%; $NaHCO_3$ = 2,55%; Kieselgur = 18,80%. (Pharm. Zeitung 51. 758. 25/8. Leipzig. Lab. von WILLMAR SCHWABE.)

FRANZ.

M. Takahashi, *Über Carbo animalis (Tierkohle).* Die gewöhnliche gepulverte Fleischkohle, erhält man, wenn man möglichst vom Fett befreites Fleisch mit zerkleinerten Kalbsknochen gemischt in einem bedeckten eisernen Gefäße röstet, solange noch brennbare Dämpfe daraus hervortreten, u. nach dem Erkalten pulvert; sie ist fast oder vollständig totgebrannt. Röstet man aber zunächst getrocknetes Fleisch mit oder ohne Zusatz von zerkleinerten Knochen u. ohne Beachtung der sich entwickelnden Dämpfe nur so mäfsig, daß das Pulver der erhaltenen Kohle wie das des Braunsteins aussieht, so erhält man ein aktives Prod., das noch zu Heilzwecken wirksame organische Substanzen enthält. — Die in Japan am meisten gebrauchte Kohle, Carbo animalis var. Trigonoccephalis, die *Hambikohle*, (von der japanischen

Giftschlange Hanbi), gibt Rkk. des Pyrrols; ihre Bestandteile zersetzen sich mit Mineralsäuren, nicht aber mit organischen Säuren z. B. verd. Essigsäure. Der klare u. dunkelbraune alkoh. Auszug, vom Vf. *Miraculoidin* genannt, gibt Fällungen mit Alkaloidreagenzien, er ist N-, buttersäure- und benzoessäurehaltig und besteht hauptsächlich aus esterartigen Körpern. (Pharm. Centr.-H. 47. 707—9. 30/8. Tokio.)
BLOCH.

Analytische Chemie.

H. Hufs, *Eine Abänderung des Mayerschen Chlorentwicklungsapparats zum Aufhellen von Pflanzenstoffen für die mikroskopische Untersuchung.* Durch Anbringung zweier Hähne ist der App. praktischer gestaltet worden. Der eine Hahn gestattet die Regulierung des Gasstromes, mittels des zweiten kann eine Trennung zwischen dem Entwicklungsgefäß und dem Säurebehälter herbeigeführt werden, wodurch die Beschickung des App. weniger lästig wird. Schließlich ist der Glasstopfen des alten App. durch einen Gummistopfen ersetzt worden. Der App. ist bei den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin, erhältlich. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 12. 221—23. 15/8. Kiel.)
FRANZ.

Klut, *Nachweis von Humussubstanzen im Wasser.* Dieser Nachweis ist nur indirekt zu erbringen. Typische Rkk. dürften bis jetzt noch nicht existieren. Häufig charakterisieren sich Wässer mit Humussubstanzen durch schwach gelbliche bis deutlich gelbe, ja gelbbraune Farbe, durch eigenartigen dumpfigen, moorigen Geruch, zumal beim Erwärmen auf 50—60°, durch faden, unappetitlichen Geschmack und durch schwach bis ausgesprochen saure Rk. gegen Lakmuspapier. Eine quantitative Best. läßt sich also nicht ausführen. Überhaupt ist es bislang unmöglich, die Gewichtsmenge der organischen Substanz in einem W. genau zu untersuchen. Trotzdem ist diese für eingehendere Unterss. nötig, ferner die Best. des C der nicht oder schwer flüchtigen, organischen Substanzen mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 , und die Best. des durch eine alkal. $KMnO_4$ -Lsg. aus den N-haltigen organischen Substanzen abspaltbaren NH_3 , des Albuminoidammoniaks. (Pharm. Zeitung 51. 777—78. 1/9.)
BLOCH.

S. F. Acree und R. F. Brunel, *Über eine neue Methode zur Darstellung von Normallösungen.* Nach den üblichen Methoden zur Darst. von Normallsgg. für genaue acidimetrische und alkalimetrische Bestat. ist es schwierig, Lsgg. zu erhalten, deren Fehler weniger als 0,10% beträgt. Eine auf 0,01% genaue HCl-Lsg., die mit $BaCl_2$ keinen Nd. gibt und praktisch frei ist von CO_2 , Silikaten und anderen auch in der besten käuflichen HCl enthaltenen Verunreinigungen, läßt sich leicht auf folgende Weise darstellen: Eine reine Literflasche wird mit Leitfähigkeitswasser nahezu gefüllt und mit einem einfach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein in eine lange Kapillare ausgezogenes, nahezu bis zum Boden der Flasche reichendes Glasrohr geführt ist. Die Flasche wird unter Anwendung einer gleichen Flasche als Gegengewicht auf 0,001 g genau abgewogen. Dann wird trockenes HCl-Gas eingeleitet, bis die Gewichtszunahme etwas mehr als ein Grammolekül beträgt. Das HCl-Gas wird aus reinem, geschmolzenem NH_4Cl und konz. H_2SO_4 entwickelt und durch zwei konz. H_2SO_4 enthaltende WETZELsche Waschflaschen geleitet. Vor der letzten Wägung muß die Lsg. auf Zimmertemperatur abgekühlt sein. Es läßt sich leicht so einrichten, daß genau die erforderliche Menge HCl eingeleitet wird; aber auch, wenn beträchtlich mehr eingeleitet worden ist, läßt sich die Lsg. leicht auf die richtige Stärke bringen. Es wird dann mit W. bis zur Marke aufgefüllt u. das außerdem

noch nötige W. aus einer Burette zugefügt. Die Methode ist ohne weiteres auch zur Darst. kleinerer Mengen Lösung von jeder gewünschten Stärke anwendbar. Ein weiteres Einstellen der Lsg. ist unnötig, da der Wägungsfehler und der durch den äußerst geringen Feuchtigkeitsgehalt des HCl-Gases bedingte Fehler weit geringer sind, als die Fehler bei den üblichen Titrationsmethoden. Auf die gleiche Weise lassen sich auch Normallsgg. aus anderen trockenen Gasen, wie HBr, HJ, H₂S, SO₂, in irgend einem Lösungsmittel darstellen. Vf. haben die Methode auch für die Darst. alkoh. HCl-Lsg. angewendet.

THOMSEN (Z. f. physik. Ch. 13. 398) hat versucht, die Atomgewichte von Wasserstoff u. Sauerstoff durch Messung der zur gegenseitigen Neutralisation notwendigen Gewichtsmengen HCl und NH₃ zu bestimmen, hat aber dabei Werte erhalten, die von den von anderen Autoren ermittelten abweichen. Vf. sind der Meinung, daß dies auf einen geringen Feuchtigkeitsgehalt des von THOMSEN verwendeten HCl-Gases zurückzuführen sei, u. beabsichtigen, die Verss. THOMSENS unter Anwendung eines anderen Trocknungsverfahrens zu wiederholen.

Zur Best. der Stärke reiner HCl- und H₂SO₄-Lsgg. eignet sich besser als die AgCl-, bezw. BaSO₄-Methode das folgende Verf.: NaHCO₃ wird zweimal umkristallisiert und ist dann frei von Chloriden, Sulfaten und Silikaten. Ca. 4,12 g davon werden in einem hohen Becherglase, das mit einem in der Mitte durchbohrten Uhrglase bedeckt ist, mit der erforderlichen Menge der S. (Methylorange als Indikator) titriert. Für sehr genaue Bestst. muß CO₂ im Vakuum entfernt werden. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die schwache Rosafärbung der Lsg. nach einigem Stehen im Vakuum unverändert bleibt. Die Lösung wird in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand auf helle Rotglut erhitzt, bis das Gewicht des NaCl, bezw. Na₂SO₄ konstant ist. Eine gleiche Platinschale wird als Tara benutzt. Aus dem Gewichte der erhaltenen Salze und dem Volumen oder Gewicht der angewandten Säure wird die Stärke der Säure berechnet. Die Fehler betragen insgesamt nicht mehr als 0,05%, und zwar übersteigt der Titrationsfehler nicht 0,02 und der Wägungsfehler nicht 0,01%. Die Methode kann bei allen SS. angewendet werden, deren Na-Salz getrocknet und genau gewogen werden kann. Bei schwächeren SS. ist der Titrationsfehler größer. In entsprechender Weise kann die Stärke reiner NaOH- oder KOH-Lsg. durch Eindampfen einer genau bestimmten Menge (ca. 50 ccm) mit reiner HCl bestimmt werden. Die unbekanntesten Stärken einer Säure- und Alkalilsg. können gleichzeitig bestimmt werden durch Neutralisation von 50 ccm der Säurelsg. mit der Alkalilsg. und Wägung des entstandenen Salzes. Das Gewicht des trockenen Salzes und die Volumina der Säure- u. Alkalilsg. liefern alle notwendigen Daten. Die Lsgg. von S. und Alkali müssen frei sein von merkbaren Mengen von Silikaten, Chloriden, Sulfaten oder anderen Verunreinigungen.

Vf. berichten sodann über Verss. von G. H. Shadinger, aus denen hervorgeht, daß *Methylorange* empfindlicher gegen CO₂ ist, als allgemein angenommen wird. (Amer. Chem. J. 36. 117—23. Aug. [1/5.] JOHNS HOPKINS Univ. Chem. Lab.)

ALEXANDER.

W. E. Mathewson und J. W. Calvin, *Eine Methode zur Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd, Ferrosalzen und anderen reduzierenden Agenzien*. Auf der Tatsache, daß l. Titanverb. mit H₂O₂ eine tiefgelbe Verb. geben, beruhen bekannte Proben zum qualitativen Nachweis beider Substanzen, sowie die WELLERSche kolorimetrische Methode zur Best. von Titan (Z. f. anal. Ch. 23. 410). Die entstandene tiefgelbe Verb., die gewöhnlich als Titantrioxyd oder eine entsprechende S. angesehen wird, wird durch reduzierende Agenzien sofort zers. Es erschien deshalb den Verfassern möglich, reduzierende Agenzien durch Titration mit eingestellter H₂O₂-Lsg. zu bestimmen, wenn ein Titansalz als Indikator verwendet wird. Verss.

mit Ferroammoniumsulfat und mit Natriumnitrit erwiesen die Richtigkeit dieser Annahme.

Beim Ferroammoniumsulfat wurden gut übereinstimmende Resultate erhalten, als in folgender Weise verfahren wurde: Zwischen 0,1902 und 1,4645 g schwankende Mengen $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u. ca. die gleiche Menge festes $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wurden mit 5 ccm Phosphorsäure versetzt (um die Lsg. farblos zu machen), u. auf 50 ccm gebracht. Dann wurden 5 ccm einer Titankaliumsulfatlsg. zugesetzt und sofort mit ca. 0,15-n. H_2O_2 -Lsg. bis zu deutlich wahrnehmbarer Gelbfärbung titriert. Die Titanlsg. wurde dargestellt durch Schmelzen von TiO_2 mit ca. der 10-fachen Menge KHSO_4 , Auflösen der erkalteten Schmelze in k. verd. H_2SO_4 u. Filtration. Die für 1 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verbrauchten Mengen H_2O_2 -Lsg. schwankten bei 7 Verss. zwischen 16,01 und 16,26 ccm. Mit Hilfe dieser Methode läßt sich leicht die Stärke von Wasserstoffsuperoxydlsgg. bestimmen. Man verdünnt dann die zu untersuchende H_2O_2 -Lsg. so weit, daß ihre Stärke ca. 0,2-n. (0,3%) beträgt, löst ca. 2 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und einige g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in etwas W., fügt etwas Phosphorsäure u. Titanlsg. hinzu und titriert mit der H_2O_2 -Lsg. Eine H_2O_2 -Lsg., deren Stärke auf diese Weise als 0,1498-n. ermittelt worden war, zeigte bei der Titration mit KMnO_4 eine Stärke von 0,1507-n. In Anbetracht dessen, daß käufliche H_2O_2 -Lsg. verwendet wurde, die, wie SMITH (Chem. News 80. 204) gezeigt hat, infolge der Ggw. organischer Substanzen bei der Titration mit KMnO_4 zu hohe Resultate gibt, ist die Übereinstimmung befriedigend.

Bei den Verss. mit Natriumnitrit wurden ca. 0,5—0,2-n. Lsgg. verwendet. Die Resultate sind übereinstimmend etwas zu hoch, weil die Rk. in der Nähe des Endpunktes sehr langsam verläuft. Wahrscheinlich können befriedigende Resultate erhalten werden, wenn eine gegen NaNO_2 eingestellte H_2O_2 -Lsg. verwendet wird. (Amer. Chem. J. 36. 113—17. Aug. Kansas State. Agr. Coll.) ALEXANDER.

V. Hassreidter, *Bestimmung des Schwefels, der als Zinksulfat in gerösteten Blenden enthalten ist* (cf. Z. f. angew. Ch. 19. 137; C. 1906. I. 964). Um zu untersuchen, ob beim Auslaugen der gerösteten Blenden mit W. basisches Zinksulfat entsteht, hat der Vf. völlig extrahierte Blende mit einer wss. Lsg. von ZnSO_4 in der Kälte zusammenstellen lassen. Durch Analyse der ZnSO_4 -Lsg. konnte ein Verlust an ZnSO_4 festgestellt werden, der wohl durch B. von basischem Salz erklärt werden muß. Allerdings ist die Differenz so gering, daß ihr eine praktische Bedeutung nicht zukommt. (Bull. de la Soc. chim. de Belgique 20. 163—64. 25/6.)

FRANZ.

Louis Meunier, *Über die Bestimmung der Schwefelsäure im Leder. II.* In einer früheren Arbeit (Collegium 1906. 15; C. 1906. I. 702) hatte Vf. gezeigt, daß bei der Methode von BALLAND und MALJEAN ein Teil des S der Oxydation beim Einäschern des Leders entgeht. Die durch keine Verss. gestützte Annahme von COUNDLER (Collegium 1906. 26), daß die vom Vf. mehr gefundenen Sulfate auf im Leuchtgas, bezw. auch im Laboratorium vorhandene S-Verbb. zurückzuführen sind, wird dadurch hinfällig, daß nicht einmal reiner O, geschweige denn atmosphärische Luft die S-Verbb. der Haut zu oxydieren vermag, u. daß die BALLAND-MALJEANsche Methode eben zu niedrige Resultate liefert. Verss., diese Methode zu verbessern durch Anwendung eines Gemisches von Alkali und Alkalinitrat zur Oxydation des Leders, oder sie durch die Methode von NIHOUL u. KONINCK auch in verschiedenen Modifikationen zu ersetzen, ergaben kein befriedigendes Resultat. Dagegen empfiehlt es sich, das mit Alkali (3% K_2CO_3 -Lsg.) imprägnierte u. dann getrocknete Leder in der MAHLERSchen Bombe mit O unter 30 Atmosphären Druck zu verbrennen. Bei vollkommener Verbrennung, die bei einiger Übung keine 10 Min. dauert, erhält man nach dem Filtrieren eine völlig farblose Fl., die man mit HCl

ansäuert, zur Trockne verdampft, mit konz. HCl versetzt, wieder zur Trockne verdampft, mit schwach HCl-haltigem W. aufnimmt und dann mit BaCl₂ fällt. Man erhält so die im trocknen Leder enthaltene Menge SO₃. Zur Best. der H₂SO₄ der neutralen Sulfate, die durch das W. und die Gerbstoffe der Haut zugeführt worden, benutzt man eine Probe Leder, die schon zur Best. der Feuchtigkeit gedient hat. Man versacht direkt ohne Alkalizusatz bei möglichst niedriger Temperatur und bestimmt im Filtrat der mit HCl aufgenommenen Asche die H₂SO₄. (Collegium 1906. 296—300. 25/8. [31/7.])
ROTH-Cöthen.

P. Grélot, *Über die Maskierung von Jod in Gegenwart zuckerartiger Substanzen.* Rohrzucker, Glucose, Laktose u. arabischer Gummi absorbieren wechselnde Mengen von Jod, je nach der Konzentration der Lsg., der Dauer der Einw. und der Versuchstemperatur. Das maskierte Jod geht zunächst in HJ über, solange noch freies Jod vorhanden ist; später verschwindet auch die HJ, um einer noch nicht näher untersuchten Jodverb. Platz zu machen, aus welcher übrigens das Jod mit der gleichen Leichtigkeit in Freiheit gesetzt werden kann, wie aus den I. Jodiden. Ein Jodsirup wird also, selbst wenn er kein Tannin enthält, immer ärmer an freiem Jod werden. Die volumetrische Best. des Gesamtjods (J + HJ) ist so lange ausführbar, als noch freies Jod vorhanden ist, andernfalls muß das Jod gravimetrisch bestimmt werden. (J. Pharm. Chim. [6] 24. 154—61. 16/8. Nancy. École sup. de Pharm.)
DÜSTERBEEN.

A. Siemens, *Untersuchungen über roten Phosphor.* (Vgl. auch Chem.-Ztg. 30. 263; C. 1906. I. 1480.) Die MITSCHERLICHsche Probe kann nicht eindeutig zum Nachweis von nur in geringen Mengen im roten Phosphor enthaltenem gelben Phosphor dienen, wenn auch betont werden muß, daß die allergeringsten Spuren gelben Phosphors wahrscheinlich ein viel andauernderes Leuchten (ohne Zuführung von Luft in den App.) liefern, als der feinst verteilte rote Phosphor. Dadurch wird aber die Brauchbarkeit der Probe in den forensischen Fällen nicht beeinträchtigt. Es gibt überhaupt keine chemische Rk., die lediglich dem gelben Phosphor zukäme, die also der rote nicht lieferte. Der Unterschied zwischen rotem und gelbem Phosphor in ihrem chemischen Verhalten besteht darin, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des ersteren geringer ist, als die des letzteren. Die Verss. von JUNGFLEISCH über die Ursache des Leuchtens des Phosphors durch B. eines flüchtigen niederen Phosphoroxys (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 444; C. 1905. I. 851) wurden bestätigt.

Zur Prüfung des roten Handelsphosphors auf beigemengten gelben Phosphor eignet sich folgendes Verf.: 5 g roter Handelsphosphor werden am Rückflußkühler im sd. Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit 150 ccm Bzl. ausgezogen. Nach dem Erkalten der von dem roten Phosphor abfiltrierten Lsg. wird zu 1 ccm derselben im Reagenrohr 1 ccm ammoniakal. Silberlsg. (1,7 g AgNO₃ in 100 ccm n. NH₃-Lsg., D. 0,992) zugefügt und nach kräftigem Umschütteln der Lsgg. geprüft, ob eine Färbung eingetreten ist. Rote, von gelbem Phosphor freie Präparate geben bei dieser Probe schwache Gelbfärbung; stärkere Färbungen wurden nur bei vereinzelt Handelsorten beobachtet. Diese sind rötlich u. dunkelbraun, oder es bildet sich ein Nd., wenn gelber Phosphor gegenwärtig ist. Nur die während der ersten $\frac{1}{2}$ Stde. eintretende Rk. kann als maßgebend erachtet werden, da die Mischungen auch bei Anwesenheit von gelbem Phosphor nachdunkeln, wenn sie länger stehen. Die stärkste Rk., die bei Unters. von Handelsprodd. auftrat, entsprach, bei vergleichenden Prüfungen mit verschiedenen Konzentrationen und Metallsalzlsgg., mittels der AgNO₃-Rk. einem Gehalt von 0,01 mg gelbem Phosphor in 1 ccm der Bzl.-Lsg. Die Methode ist demnach unempfindlicher wie die MITSCHERLICHsche, und zwar um die

Hälfte. Von den untersuchten 5 g roten Phosphors sind durch die angewandten 150 ccm Lösungsmittel 1,5 mg Phosphor gel. worden, entsprechend 0,3 g in 1 kg rotem Phosphor. Diese Menge dürfte als die zulässige Grenze zu betrachten sein, bis zu welcher Handelsphosphor l. Phosphor enthalten darf. Bei dieser Grenze ist der Verschiedenheit der Eigenlöslichkeit des roten Phosphors Rechnung tragen.

Aus den von ROOZEBOOM über die Phasen des Phosphors angestellten Betrachtungen folgt, daß die mehrfach vertretene Ansicht, der rote Phosphor wandle sich durch Erschütterung in gelben um, unhaltbar ist. Es wurde nachgewiesen, daß der rote Phosphor durch Erschütterung u. Verreibung nur in einen feineren Verteilungszustand übergeführt wird, und daß dieser fein verteilte rote Phosphor löslicher und reaktionsfähiger als der ursprüngliche rote Phosphor ist. Daß der rote Phosphor beim Schütteln nur in fein verteilten roten, nicht gelben Phosphor übergeht, ergibt sich daraus, daß die Erzeugung des leicht löslichen Anteils nicht durch die Schwere der Verreibungskörper (große Tonkugeln), wohl aber durch ihre Scharfkantigkeit (Granaten) begünstigt wird, daß ferner auch der Farbenton heller wird und sich dem des hellroten Phosphors nähert, der seinerseits ebenfalls nur einen roten Phosphor von sehr feiner Verteilung darstellt. Außerdem ist festgestellt worden, daß der aus dem geschüttelten roten Phosphor in Lsg. gegangene Anteil sich bei anhaltender Berührung mit grobem, rotem Phosphor teilweise wieder ausscheidet, was bei Lsgg. mit gelbem Phosphor nicht der Fall ist, daß das Potential des roten Phosphors in Aceton durch die Reibung zwar erhöht wird, aber bei weitem nicht das Potential des gelben Phosphors erreicht, und endlich, daß Lsgg. von gelbem und fein verteiltem, rotem Phosphor sich auch in ihrem Verhalten gegen HNO_3 und beim Verdunsten im Vakuum unterscheiden. Versetzt man eine mit rotem Phosphor gesättigte Benzollsg. mit verd. HNO_3 und erwärmt bis zur Verdampfung des Bzl., so entsteht ein gelblicher Körper, der in Königswasser swl. und phosphorhaltig ist. In der abgegossenen Lsg. tritt mit molybdänsaurem Ammonium keine P_2O_5 -Rk. auf; NH_3 erzeugt eine tief gelbe Färbung, mit Magnesiagemisch entsteht darin kein Nd. Gelber Phosphor zeigt unter gleichen Bedingungen ein anderes Verhalten, indem sich kein gelber Körper bildet, und in der Lsg. P_2O_5 nachzuweisen ist. Die bei der Behandlung der Lsg. von rotem Phosphor in Bzl. mit HNO_3 und darauffolgender Neutralisation mit NH_3 auftretende Gelbfärbung wird anscheinend durch die Ggw. von Pikrinsäure hervorgerufen. — Im Vakuum verflüchtigt sich der gelbe Phosphor mit dem Bzl. unter Hinterlassung einer zähen, gelben, unangenehm riechenden wachsartigen M., welche, mit rotem Phosphor geimpft, unter Einw. des Lichtes in roten Phosphor sich allmählich umwandelt. — Roter Phosphor verhält sich beim Verdampfen seiner Bzl.-Lösung im Vakuum davon ganz verschieden. (Arbb. Kais. Ges.-A. 24. 264—304. Berlin.)

PROSKAUER.

E. Guerry und E. Toussaint, *Untersuchungen über die Fehlerquellen bei der Anwendung der citro-mechanischen Bestimmungsmethode der Phosphorsäure in natürlichen Phosphaten und in Thomasschlacken*. Bei der analytischen Unters. von natürlichen Phosphaten und Schlacken fanden die Vf. bei der Anwendung der Citratmethode oft höhere Werte für Phosphorsäure als bei der Benutzung des Ammoniummolybdats als Fällungsmittel und konnten feststellen, daß dann im ersteren Falle SiO_2 in den Nd. gegangen war. Besonders auffallend war es nun, daß die Unterss. der SiO_2 -reichen Schlacken viel häufiger stimmende Resultate ergaben, als die der Phosphate, obwohl bei der Behandlung mit Königswasser jene mehr l. SiO_2 abgaben, als diese. Die Erklärung dieser Erscheinung finden die Vf. in den Wrkgg. etwa vorhandenen Fluorwasserstoffs oder eines Ferrisalzes, die in zwei großen Versuchsreihen studiert wurden. In beiden Fällen kommen sie nun

zu unerwarteten Ergebnissen, deren Aufklärung zunächst nicht möglich erscheint, so daß sie sich mit der für die analytische Anwendung ihrer Erfahrungen notwendigen Ausarbeitung und einigen theoretischen Hinweisen begnügen. — Ist in der zu untersuchenden Substanz ein Fluorid enthalten, so wird dieses durch das einwirkende Königswasser zers., u. die freiwerdende HF löst eine entsprechende Menge SiO_2 auf, welche durch Zusatz von NH_3 und Ammoniumcitrat wieder gefällt werden müßte. Das trifft hier nun aber nicht zu, denn immer nur die SiO_2 , die als solche in Lsg. gegangen ist, wird niedergeschlagen, was daraus hervorgeht, daß durch allmählich vermehrten Zusatz von Fluorid zur stark sauren Lsg. die Menge der fällbaren SiO_2 entsprechend abnimmt; die Fällung bleibt ganz aus, wenn so viel HF vorhanden ist, daß die ganze SiO_2 in Kieselfluorwasserstoffsäure umgewandelt ist. Hieraus folgt, daß H_2SiF_6 bei Ggw. von Citronensäure in NH_3 -Lsg. durch NH_4 -Salze nicht zers. wird. Diese Beobachtung läßt sich analytisch nur schlecht ausnutzen, da ein weiterer Überschufs von HF auch die Fällung der Phosphorsäure durch Mg-Gemisch unvollständig werden läßt. — Die Wrkg. des Fe ist besonders bei den Schlacken beobachtet worden; sie erstreckt sich sowohl auf die SiO_2 selbst, wie auch auf die H_2SiF_6 . Quantitative Vers. ergaben, daß Ferrisalz unter den Bedingungen der Citratmethode SiO_2 in einer Menge in Lsg. zu halten vermag, welche durch die Formel $\text{Fe}_4(\text{SiO}_4)_3$ ausgedrückt werden kann, was bemerkenswert erscheint, da doch die Existenz dieses Salzes nicht angenommen werden kann. Theoretisch interessant ist, daß hier gerade das dreiwertige Fe die doch wohl kolloidal gelöste Kieselsäure vor der Fällung schützt, während sonst die Erfahrung lehrt, daß die Fällbarkeit der SiO_2 mit der Valenz des einwirkenden Metalls zunimmt. Da hier nun ein Überschufs von Fe eine Störung der Fällung der Phosphorsäure nicht herbeiführt, so kann man durch Zusatz von FeCl_3 die Abscheidung der SiO_2 durch Behandlung mit konz. H_2SO_4 ersparen, die sonst bei der Anwendung der Citratmethode unbedingt erforderlich wäre. Die Vf. empfehlen folgende Vorschrift: 2,5 g Substanz werden mit 100 ccm H_2O und 50 ccm Königswasser $\frac{1}{2}$ Stde. lang gekocht. Man füllt auf 250 ccm auf und setzt zu 25 ccm der so gewonnenen Lsg. 25 ccm einer 0,33%ig. FeCl_3 -Lsg., 50 ccm H_2O , 30 ccm Citrat (enthaltend 10 g Citronensäure) und 15 ccm NH_3 (D. 0,91). Schliesslich werden tropfenweise 50 ccm Magnesiagemisch unter ständigem Schütteln in der Maschine dazugegeben u. der Nd. in bekannter Weise behandelt. Soll hiernach auch die in Citronensäure lös. Phosphorsäure bestimmt werden, so muß zuvor der H_2S durch Oxydation mit HNO_3 zerstört werden. (Bull. de la Soc. Chim. de Belgique 20. 167—203. 25/6. Lüttich. Staatl. Anal. Lab.)

FRANZ.

B. Pajetta, Bemerkungen zu einer quantitativen Bestimmungsmethode von Kalium.

Bei einer Prüfung der von TARUGI vorgeschlagenen Methode (Gaz. chim. ital. 34. I. 324; C. 1904. II. 366) zur K-Best. fand Vf. durchweg höhere Löslichkeitskoeffizienten, als TARUGI für die Löslichkeit von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in reinem W., bezw. in $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{K}_2\text{SO}_4)$ -Lsgg. angegeben hat. Die Löslichkeit von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder besser $\text{X}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($\text{X} = \text{Na}$ und K) wird entgegen TARUGI durch die Ggw. von Na_2SO_4 bemerkenswert vermehrt, durch die Ggw. von K_2SO_4 dagegen vermindert. Da nun selbst im einfachsten Falle, nämlich bei Best. von K in K_2SO_4 , sich notwendigerweise Na_2SO_4 als Reaktionsprod. bildet, so wird man wohl der Methode von TARUGI kein Vertrauen schenken können. (Gaz. chim. ital. 36. II. 150—56. 13/8. 1906. [7/12. 1905.] Padua. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

H. Kinder, Fehlerquellen bei der titrimetrischen Bestimmung des Eisens mit

Pernanganat. Im Ref. S. 820 muß der letzte Satz lauten: Zur Titerstellung gebraucht Vf. neben metallischem Eisen ein möglichst reines Erzpulver etc. BLOCH.

A. Deckers, Über den Einfluß des freien Ammoniaks und der Ammoniumsalze auf die Titration des Zinks nach Schaffner. Ammoniumsalze in neutraler oder ammoniakalischer Lsg. zersetzen Na_2S unter Freimachung von H_2S . Die Intensität dieser Rk. ist proportional der Menge der anwesenden NH_4 -Salze. Unter gleichen Bedingungen wird frisch gefälltes ZnS um so stärker zers., je mehr NH_3 vorhanden ist. Die Wrkg. der Salze ist aber größer als die des NH_3 . Bei der Titration wird also eine größere Menge von NH_4 -Salzen und NH_3 einen größeren Verbrauch von Na_2S -Lsg. herbeiführen. Zur richtigen Anwendung dieser Bestimmungsmethode ist es daher notwendig, daß die zu untersuchenden Lsgg. die gleichen Mengen NH_4 -Salz und NH_3 enthalten wie die Lsg., die zur Titerstellung dient, und daß ein wesentlicher Überschufs an NH_4 -Salzen vermieden wird. (Bull. de la Soc. Chim. de Belgique 20. 164—67. 25/6.) FRANZ.

Adolf Kwisda, Einige Bemerkungen über die Uffelmannsche Milchsäurereaktion. Der Vf. zeigt, daß diese Rk. eine Ferrisalzk. ist, deren Empfindlichkeit durch fremde Stoffe (HCl , Phenol, Salicylsäure) herabgesetzt wird. Außer der Milchsäure geben auch andere Oxy- und zweibasische SS. diese Rk. (Z. Österr. Apoth.-V. 44. 431—32. 18/8.) FRANZ.

E. Feder, Quantitative Bestimmung der Pikrinsäure. Die Pikrinsäure läßt sich unter Benutzung ihrer starken sauren Eigenschaften acidimetrisch mit Phenolphthalein als Indikator oder jodometrisch durch die Einw. auf eine Lsg. von KJ und KJO_3 mit darauffolgender Titration des J bestimmen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußsm. 12. 216. 15/8. Aachen. Städt. Chem. Unters.-Amt.) FRANZ.

H. Haupt, Zur Fettbestimmung in Milchpulvern und Fettkäsen. Der Verfasser empfiehlt zur Unters. dieser Waren das von RÖHRIG (Z. f. Unters. Nahr.-Genußsm. 9. 531; C. 1905. I. 1734) verbesserte GOTTLIEB-RÖSESCHE Extraktionsverf. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußsm. 12. 217—21. 15/8. [9/6.] Bautzen.) FRANZ.

H. Thoms u. G. Fendler, Zur Leinöluntersuchung. Zur Ergänzung früherer, gegen NIEGEMANN gerichteter Ausführungen (Chem.-Ztg. 28. 841; C. 1904. II. 1072) werden Unterss. über den Gehalt des Leinöles an Unverseifbarem mitgeteilt, durch welche die früheren Darlegungen der Vff. bestätigt werden. (Chem.-Ztg. 30. 832. 29/8. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) FRANZ.

Constantin Kollo, Über die Säurebestimmung im Harn. Mit einer volumetrischen Kalklsg. läßt sich der Harn direkt titrieren und die Endrk. mit großer Empfindlichkeit angeben. Versetzt man klar filtrierten Harn mit Kalklsg. so lange, bis sämtliche freie im Harn befindlichen SS. und das Monophosphat neutralisiert sind, so bedingt ein noch so geringer Überschufs von freiem Kalk eine von Triphosphat herrührende Trübung. Die auftretende Trübung bedeutet das Ende der Rk.; die Kalklsg. wirkt sowohl als Titerlsg., wie auch als Indikator. — Als Kalklsg. dient ein auf Phosphorsäure genau eingestelltes Kalkwasser; die Säurezahl wird als P_2O_5 ausgedrückt. Bei der Einstellung der Phosphorsäure auf NaOH gestattete Jodeosin in äth. Lsg. als Indikator (vgl. C. GLÜCKSMANN, Z. Österr. Apoth.-V. 40. 773; C. 1902. II. 476) eine größere Genauigkeit als Phenolphthalein oder Methylorange. (Pharm. Post 39. 549—51. 2/9. Bukarest.) RONA.

Erich Müller, Zur Gerbstoffanalyse. Vf. fordert, besonders bei Gerbstoff-

analysen, sich niemals mit einer Analyse zu begnügen. Als Höchstmafs, unter dem noch 2 Analysen als genügend übereinstimmend gelten und zur B. von Durchschnittszahlen für Analysenatteste dienen können, ist eine Differenz im Gerbstoffgehalt von 0,6% für flüssige und 1,5% für feste Extrakte anzunehmen. (Collegium 1906. 295—96. 25/8. Benrath.)
ROTH Cöthen.

R. Zaloziecki u. H. Klarfeld, Bestimmung der Korrekturen für die spezifischen Gewichte und der Ausdehnungskoeffizienten des Boryslawer und Tustanowicer Rohöles. In der Praxis pflegt man für alle möglichen Petroleumprodd., ob roh oder raffiniert, leicht oder schwer, eine Korrektur für die D. mit 0,0008 pro 1° anzusetzen, was wissenschaftlich durchaus nicht begründet ist. Vf. geben einen Überblick über die Literatur, die wohl zu dieser Durchschnittszahl geführt, und weisen auf die von ZALOZIECKI bereits früher hervorgehobene Tatsache hin, daß z. B. Boryslawer Rohöl bei niedrigeren Temperaturen eine weit beträchtlichere Dichteänderung aufweist als bei höheren Temperaturen, was auf seinen hohen Paraffingehalt zurückzuführen ist. Vf. haben diese Unterss. aufgenommen und D.D. von Boryslawer und Tustanowicer Rohöl mittels eines SPRENGELschen Pyknometers bei verschiedenen Temperaturen (von -0,5 bis +40°) bestimmt. Aus den Differenzen der D.D. berechnen sich für a) Boryslawer und b) Tustanowicer Rohöl folgende Korrekturen: 1. für 0—12° durchschnittlich bei a) zu 0,00094 und b) zu 0,00097, sowie 2. über 12° bei a) 0,0008 und b) 0,00073. Die normale Ausdehnung tritt bei a) über 35° und bei b) über 25° ein, doch sollte man auch bei weniger genauen Berechnungen, wenn man auf das verschiedene Verhalten der Rohöle bei verschiedenen Temperaturen keine Rücksicht nimmt, statt der gewöhnlichen Korrektur von 0,0008 eine solche von 0,00086, bezw. 0,0009 anbringen. Als Ausdehnungskoeffizienten berechnen sich, die D. im Durchschnitt für a) zu 0,85 und für b) zu 0,86 angesetzt, 1) für 0—12° bei a) zu 0,001109 und für b) zu 0,001124, und 2. über 12° bei a) zu 0,000914 und b) zu 0,000848. Abgerundet würde sich für beide Rohöle als durchschnittlicher Ausdehnungskoeffizient die Zahl 0,001 ergeben. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13. 213—16. Sept.)
ROTH-Cöthen.

H. Kühne u. H. Maass, Anwendung der Dialyse bei toxikologischen und pharmazeutischen Untersuchungen. Vf. zeigen, daß es möglich ist, As und Hg in toxikologischen Fällen dadurch quantitativ zu bestimmen, daß man die organische Substanz einmal durch HCl + KClO₃ oder durch rauchende HNO₃ + H₂SO₄ zerstört und die Zersetzungsflüssigkeit in Pergamentcylindern gegen W. dialysiert. Ebenso scheint die Dialyse gute Resultate bei der quantitativen Best. der Alkaloide und der Wertbest. der Drogen zu liefern. (Pharm. Zeitung 51. 746—47. 22/8.)
DÜSTERBEHN.

Albert Bergé, Neues Reagens auf Holzstoff. Das Reagens besteht aus 0,2 g Paranitranilin, 20 g konz. H₂SO₄ und 80 g H₂O und färbt Papier, das Holzstoff enthält, orange bis ziegelrot; es ist sehr beständig. (Bull. de la Soc. Chim. de Belgique 20. 158—59. 25/6.)
FRANZ.

Technische Chemie.

W. Hempel (nach Verss. von Oskar Heymann), Über den Nachweis des Stickoxydulgases in den Bleikammern. Bei Laboratoriumsverss. über die maximale Ausbeute an Schwefelsäure in Bleikammern wurde das überraschende Resultat gefunden, daß sich verhältnismäßig schnell beträchtliche Quantitäten von Stickoxydul bildeten. Allerdings unterschieden sich die Versuchsbedingungen von den

technischen Verhältnissen dadurch, daß die zur B. der H_2SO_4 notwendige Wasserdampfmenge von vornherein der Kammer zugeführt wurde. Immerhin war anzunehmen, daß sich auch in der Praxis in den Bleikammern merkliche Mengen von N_2O bilden. Der analytische Nachweis kleiner Gas Mengen gelingt nun dadurch, daß man das zu untersuchende große Gasvolumen so weit komprimiert und abkühlt, daß sich das aufzufindende Gas kondensiert. Dann läßt man das nicht kondensierte Gas ab, erwärmt das Gefäß und analysiert nunmehr nach erfolgter Anreicherung auf die übliche Weise. N_2O kann durch die Volumenausdehnung bestimmt werden, die eintritt, wenn man in seiner Ggw. bekannte Knallgas Mengen zur Explosion bringt, da es hierdurch quantitativ zersetzt wird. Die Vf. konstruieren nach diesem Prinzip einen geeigneten App., der durch eine Figur erläutert wird, und untersuchen mit ihm die Abgase der Bleikammern mehrerer Schwefelsäurefabriken. Sie finden stets N_2O , im Mittel etwa 0,1%. Hierdurch wird wahrscheinlich gemacht, daß der größte Teil des Stickstoffverlustes in den Kammern durch die B. von N_2O verursacht wird. (Z. f. Elektroch. 12. 600—2. 10/8. [22/5.*] Dresden. Vortr. Hauptversamml. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

Rudolf Vondráček, *Über sulfatisierende Röstung der sulfidischen Erze*. Auf Grund theoretischer und praktischer Ermittlungen (speziell bei PbS), technischer Erfahrungen und wissenschaftlicher Ableitungen kommt Vf. zum Schlusse, daß zur B. der Sulfate notwendig ist: 1. überschüssige Luft, 2. Anwesenheit von Kontaktsubstanzen u. gleichzeitig günstige Temperatur für den Kontaktprozess und 3. die Anwesenheit von Metalloxyden, sowie günstige Temperatur für die Sulfatsynthese. Diese drei Bedingungen sollen in der Richtung der Gasbewegung hintereinander folgen. Die beim Rösten sich bildenden Gase müssen während einer gewissen Zeit mit dem schon gerösteten, katalysierend wirkenden Material in Berührung stehen. Die Temperatur darf eine gewisse Grenze nicht überschreiten. In gewissen Fällen, wo es sich um sehr beständige Sulfate handelt, kann die zweite und dritte Phase in eine zusammenfallen: das entstehende SO_2 wird sofort durch die Kontaktsubstanz absorbiert. Alles, was gegen eine schnelle Temperatursteigerung wirkt, fördert die Entstehung der Sulfate. In erster Reihe ist es das Ganggestein, dessen Wärmekapazität eine beträchtliche Wärmemenge absorbiert, dann sind dies hygroskopisches und Hydratwasser. Auch Carbonate verbrauchen zu ihrer Zers. eine gewisse Wärmemenge. Luftfeuchtigkeit wirkt zur Sulfatisierung mit, dies liegt vielleicht auch in der Kühlung des Feuerungsraumes durch den Unterschied in den Wärmekapazitäten von Luft und Wasserdampf. — Will man die B. von mehr Sulfat vermeiden, so muß man einen Überschuss von Luft vermeiden. Man läßt nicht mehr Luft in den Ofen hinein, als für die Verbrennung der Brenngase u. die Oxydation der Erze erforderlich ist, bringt den O in Berührung mit schon vorgewärmtem Erz und beschränkt die Phase der Sulfatbildung auf ein Minimum. Für ein künstliches Gemisch von Chalkopyrit, Argentit und Quarz gibt Vf. die Arbeitsweise der Sulfatisation und Verarbeitung der Laugen an. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 54. 437-41. 25/8. Prag. Böhm. techn. Hochsch.) BLOCH.

A. Trillat, *Über die Anwesenheit von Formaldehyd in den Produkten der Karamelisierung. Erklärung daraus hervorgehender Tatsachen*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 681—85. 5/8. — C. 1906. I. 1193.) RONA.

Oswald Silberrad u. William Slessor Simpson, *Notiz über ein Schießpulver und Kugeln, die kürzlich in Durham Castle entdeckt und etwa 1641 hergestellt worden sind*. Die Kugeln hatten entweder 1,5 cm oder 1,8 cm Durchmesser und bestanden zu 99,17% aus Blei. Außerdem enthielten sie etwas Eisen und Silber, sowie

Spuren von Wismut, Arsen und Antimon. Das Pulver hat etwa die Zus. des jetzt dort üblichen Schwarzpulvers, unterscheidet sich aber von dem damals dort üblichen, ist also wahrscheinlich preussischen Ursprungs. Es war ein einfaches Gemisch der gepulverten Bestandteile ohne Körnung. Die Zus. war: KNO_3 73,99%, C 14,71%, S 9,98%, H_2O 1,10%. Wegen der übrigen Daten muß auf das Original verwiesen werden. (Proceedings Chem. Soc. 22. 172—73. 29/6.) POSNER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 5b. Nr. 174898 vom 22/3. 1905. [13/9. 1906].

Karl Endriß, Stuttgart, *Verfahren zur Gewinnung von Steinöl aus bituminösem, anstehendem Gestein*. Bisher hat man aus bitumenreichem Gestein Steinöl nur durch Erhitzen des Gesteins in besonderen Anlagen gewonnen; bei bitumenarmem Gestein lohnt dies nicht, und soll nun die Gewinnung von Steinöl aus solchem Gestein im anstehenden Gebirge selbst dadurch betrieben werden, daß das anstehende Gestein mittels Brennstoffe od. dgl. erwärmt wird, so daß das Steinöl abdestilliert. Dies geschieht in der Weise, daß vom Tage aus nach der Lagerstätte des bituminösen Gesteins Stollen, Schächte, Bobrlöcher od. dgl. vorgetrieben u. dann teilweise mit brennbaren Stoffen gefüllt werden, welche zur Entzündung gebracht werden, so daß das ganze bituminöse Gebirge erwärmt wird. Zum Ableiten des Öles werden Rinnen oder Leitungen eingebaut, während zur Verhinderung des Entweichens der Zersetzungsprod. in die Luft die bituminöse Lagerstätte mit gasundurchlässigen Stoffen, soweit sie nicht von Natur aus mit solchen überlagert ist, überdeckt wird.

Kl. 10a. Nr. 175433 vom 22/10. 1904. [3/9. 1906].

C. Otto & Co., G. m. b. H., Dahlhausen, Ruhr, *Verfahren zur Herstellung von Koks unter Verwendung von metalloxydhaltigen Stoffen*. Der bekannte Zusatz von Metalloxyden, insbesondere Flugstaub der Gichtgase, extrahiertem Kiesabbrand, purple ore, zu der zu verkokenden Kohle bedingt infolge des hohen Eisenoxydgehaltes der genannten Stoffe einen starken Verlust an Ammoniak; um dies zu verhindern, werden nunmehr die Metalloxyde vorher vollständig zu Metallschwamm reduziert.

Kl. 12i. Nr. 174324 vom 29/11. 1905. [8/9. 1906].

Adolph Frank, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung reinen Wasserstoffs aus Wassergas*. Das im Großbetriebe gewonnene Wassergas stellt ein Gemenge von Wasserstoff, Kohlenoxyd neben etwas Kohlensäure und Stickstoff und geringen Mengen schwerer u. gesättigter KW-stoffe dar. Um daraus den Wasserstoff durch Absorption der übrigen Bestandteile zu isolieren, wird es in möglichst trockenem Zustande bei etwa 300° über Calciumcarbid geleitet. Das Calciumcarbid kann rein oder im Gemenge mit anderen Carbiden oder anderen inerten, bezw. die Absorption fördernden, bezw. die Absorptionstemperatur herabsetzenden Stoffen gemengt sein. Beim Überleiten von Wassergas über so erhitztes Carbid findet eine Absorption sämtlicher Beimengungen des Wasserstoffs statt. Es bildet, wie bekannt, Kohlenoxyd, bezw. Kohlensäure mit dem Carbid Kalk, bezw. kohlen-sauren Kalk u. Kohlenstoff (Patentschrift 112 416; vgl. C. 1900. II. 827). Der Stickstoff wird bekanntlich ebenfalls durch Carbid absorbiert. Die schweren, bezw. gesättigten

KW-stoffe werden beim Hinwegströmen über das erhitzte Carbidmaterial unter Abspaltung von Kohlenstoff zersetzt. Als Endprod. erhält man fast chemisch reinen Wasserstoff. Um an Carbid zu sparen, kann man die Kohlensäure, bezw. das Kohlenoxyd durch Absorptionsmittel, wie Kalk, bezw. Kupferchlorürlösung (sauer, neutral oder alkalisch), vorher ganz oder zum Teil aus dem Wassergase entfernen und auf diese Weise zunächst ein wasserstoffreiches Gemenge erzeugen, welches, wie oben angegeben, der Einw. von Carbid unterworfen wird. Die Regenerierung der Kupferchlorürlsg. erfolgt zweckmäßig dadurch, daß man die Lsg. nach Sättigung mit Kohlenoxyd in bekannter Weise der Einw. eines Vakuums unterwirft. Dabei wird das in der Kupferchlorürlsg. gelöste Kohlenoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur aus der Lsg. entfernt und kann in reinem Zustande für sich besonders gewonnen werden, während die Kupferchlorürlsg. wiederum in den Betrieb gelangt.

Kl. 12i. Nr. 174555 vom 22/5. 1904. [7/9. 1906].

Alfred Vogelsang, Dresden-A., *Elektrolytischer Apparat zur Erzeugung von Bleichlauge*. Der App. besteht in einem oben offenen Kasten mit diesen in mehrere Elektrodenzellen teilenden Zwischenwänden aus nichtleitendem Material, welche zugleich als Träger für die aus Platinfolien bestehenden Elektroden dienen. Um eine Reinigung der Elektrodenzellen von oben durch Einführen eines festen Gegenstandes ohne Verletzung des Elektrodenmaterials vornehmen zu können, sind auf den Platinfolien im wesentlichen horizontal verlaufende, die wirksamen Elektrodenflächen überragende Stäbe, Leisten oder dergleichen angeordnet. Wird der App. mit doppelpoligen, durch die nichtleitenden Scheidewände hindurchgesteckten Elektroden aus Platinblech betrieben, so sind die überragenden Schutzstäbe und dergl. zwischen den einzelnen in einem Träger befestigten Platinblechen angebracht.

Kl. 12i. Nr. 174564 vom 23/7. 1902. [10/9. 1906].

Initiativ-Komitee für die Herstellung von stickstoffhaltigen Produkten, Freiburg, Schweiz, *Elektrische Stromverteilungsanlage zur Gewinnung von Stickstoffverbindungen aus Gasgemischen*. Um eine möglichst hohe Ausbeute an Stickstoffverbindungen bei mit Wechselströmen arbeitenden Entladungsapp. zu erhalten, ist nicht nur eine bestimmte hohe Frequenz der elektrischen Oszillationen, sondern außerdem eine geringe Stromstärke u. eine sehr hohe Spannung erforderlich. Bei der neuen Stromverteilungsanlage wird dies nun dadurch erreicht, daß in einem u. demselben Induktionsstromkreis mehrere Entladungsstrecken in bekannter Weise parallel eingeschaltet sind, mit deren jeder in Serie ein Kondensator und eine Drosselspule geschaltet sind.

Dabei kann je eine Gruppe von Entladungsstrecken mit zugehörigen Kondensatoren und kleinen Drosselspulen an eine gemeinsame Drosselspule angeschlossen werden, welche durch ihren großen induktiven Widerstand verhindert, daß die Oszillationen hoher Frequenz, welche in den durch je zwei Entladungsstrecken nebst zugehörigen Kondensatoren u. kleinen Drosselspulen gebildeten Schließungskreisen entstehen, sich außerhalb der letzteren fortpflanzen.

Kl. 12i. Nr. 174736 vom 8/9. 1903. [8/9. 1906].

Otto Dieffenbach, Darmstadt, *Verfahren zur Konzentration verdünnter Salpetersäure*. Bei der Entwässerung verd. Salpetersäure mittels hochkonzentrierter Schwefelsäure bietet die Regeneration der konz. Schwefelsäure durch Eindampfen der verd. S. Schwierigkeiten, da die Schwefelsäure bekanntlich beim Eindampfen über 60° Bé. hinaus nicht mehr reines W., sondern Säuredämpfe von immer zunehmender Konzentration abgibt; dazu sind bei derartigen Konzentrationsgraden nur Platin-

oder Porzellengefäße anwendbar. Beides erschwert und verteuert das Wiedereindampfen der Schwefelsäure so sehr, daß die Herst. konz. Salpetersäure aus verd. auf dem angegebenen Wege für den Fabrikbetrieb nicht in Frage kommen kann.

Diese Schwierigkeiten werden nun durch den Ersatz der Schwefelsäure durch die in gleicher Weise bereits zur Konzentration verd. Essigsäure benutzten *Poly-sulfate der Alkalien*, z. B. NaHSO_4 , H_2SO_4 oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 etc. (Pat. 130 439, vgl. C. 1902. I. 1138) vermieden, welche in derselben Weise, wie die Schwefelsäure selbst, der verd. Salpetersäure ihr W. entziehen und sich später wieder nahezu vollkommen entwässern lassen, ohne Schwefelsäuredämpfe abzugeben. Dazu kann die Entwässerung in gußeisernen Gefäßen stattfinden, ohne daß dieselben erheblich angegriffen werden.

Kl. 121. Nr. 174737 vom 27/11. 1903. [7/9. 1906].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Herstellung von Alkalinitriten aus den entsprechenden Nitraten*. Während die kathodische Reduktion der Nitrats zu Nitriten, bezw. derjenige mittels kathodisch erhaltenen Alkalimetallamalgams zu technisch brauchbaren Resultaten bisher nicht geführt hat, soll dies nun gelingen, wenn man nahe der Siedehitze der Nitratlsgg. arbeitet, insbesondere sollen hierbei vorzügliche Ausbeuten bei Anwendung von *Quecksilber* als Kathoden erhalten werden.

Kl. 121. Nr. 174846 vom 3/11. 1904. [3/9. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 112416 vom 18/3. 1899; vgl. C. 1900. II. 827.)

Adolph Frank, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Graphit*. Die Darst. von Kohlenstoff in der Form von Graphit nach dem Hauptpatent gelingt nun auch, wenn man an Stelle von Kohlenoxyd, bezw. Kohlensäure *Chlor, Brom, Jod, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Halogenwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, organische Halogen-, Schwefel- oder Stickstoffverbindungen* oder reduzierbare Verbb. der *Alkalien, Erdalkalien* und *Erden* auf die Metallcarbide bei ausreichend hohen Temperaturen einwirken läßt.

Kl. 121. Nr. 174848 vom 25/6. 1905. [8/9. 1906].

Kubierschky, Braunschweig, *Verfahren zur Entfernung des Chlors aus Rohbrom*. Rohbrom kann man auffassen als eine Lsg. von Chlor u. Brom; um daraus chlorfreies Brom zu gewinnen, läßt man nun dem in einem Rieselturm herabfließenden *Rohbrom* h. Bromdampf entgegenströmen, wobei das Chlor im Gegenstrom durch Bromdampf ausgetrieben wird. Sollte das in den oberen Teil des Rieselturmes gelangende Chlorbromdampfgemisch durch das hinzutretende Rohbrom nicht genügend abgekühlt werden u. deshalb das Chlor mit einem zu hohen Bromgehalt dem System entweichen, so hat man im oberen Teil des Rieselturmes, bezw. über dem Rieselturm durch eine geeignete Kühlvorrichtung zeitweise für eine zusätzliche Kühlung des Chlorbromdampfgemisches zu sorgen. Das sich dabei bildende Chlorbromkondensat fließt dann mit dem Rohbrom wieder in den Rieselturm herab. Das bei der beschriebenen Raffinierung entstehende bromhaltige Chlor kann zur Freimachung weiterer Brommengen verwendet werden u. vermindert so die Kosten für die Chlordarstellung.

Kl. 121. Nr. 175096 vom 1/5. 1904. [8/9. 1906].

Kunheim & Co., Rheinau, Chemische Fabrik, Rheinau b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Alkalinitrit*. Das bekannte Verf. der Reduktion von Nitraten zu Nitriten durch Kupfer in der Wärme wird nun wesentlich dadurch verbessert, daß die Reduktion des Nitrats durch *elektrolytisch gewonnenes Kupfer*

bei Ggw. von *Ätzalkali* durchgeführt wird. Dieser Zusatz von *Ätzalkali* bedingt außer der Erleichterung der Rk. durch Flüssigerhaltung der Schmelze einen ganz spezifischen Einfluß auf den Gang der Rk. Trägt man nämlich in eine ätznatronfreie Salpeterschmelze elektrolytisch gefälltes Kupfer ein, so verläuft die Rk. so, als ob vorwiegend Kupferoxydulbildung stattfände, die Rk. erfordert groÙe Mengen Kupfer und ist nicht bis zu Ende durchführbar, weil die Schmelze völlig zähe und steif wird. Gibt man aber der Salpeterschmelze einen gewissen Ätznatronzusatz, so findet ohne jede Feuererscheinung eine glatte Rk. statt, und der Extraktionsrückstand enthält nur Kupferoxyd, welches mit sehr hohen Stromausbeuten elektrolytisch reduziert werden kann. Das so gewonnene Kupfer ist für eine neue Rk. unverändert brauchbar. Für diese Regeneration ist es von großer Wichtigkeit, daß von vornherein elektrolytisch gewonnenes Kupfer verwendet wird, weil dieses wegen seiner feinsten Zerteilung am reaktionsfähigsten ist, und hieraus ein Oxyd resultiert, welches wiederum für die Elektrolyse geeignet ist. Für die Verwendung im GroÙen ist also sowohl aus wirtschaftlichen als aus technischen Gründen die Verwendung des durch Elektrolyse ausgedehnten Kupfers erforderlich.

Kl. 12^o. Nr. 173240 vom 11/2. 1905. [19/7. 1906].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von neutralen Säureestern aus Santelöl*. Es wurde gefunden, daß man dem *Santelöl* die nachteiligen Wrkkg. nehmen kann, wenn man es in die neutralen Ester der einbasischen, aromatischen SS., wie Benzoesäure, Salicylsäure, Zimtsäure, sowie der Kohlensäure überführt. Diese Ester haben im reinen Zustande im Gegensatz zur Acetylverb. nur einen schwach öligen, nicht kratzenden Geschmack, und sie haben keine Reizwrg. auf die inneren Organe. Dieser Unterschied beruht hauptsächlich auf der schwereren Spaltbarkeit der höher molekularen Ester, welche von Speichel und Magensaft nicht angegriffen werden, während der Acetylester zers. wird. Die Darst. der Ester geschieht nach den bekannten Acylierungsmethoden, wie z. B. durch Einw. der Säureanhydride, der Chloride oder Ester der SS. — *Benzoylsantelöl*, aus *Santelöl* durch Einw. von Benzoesäureanhydrid oder Benzoylchlorid (in Ggw. von Pyridin), hat Kp_{15} . 236—238° u. D^{15} . 1,047. — *Salicylylsantelöl*, aus *Santelöl* durch Erhitzen mit Salol und wenig Ätznatron auf 100—200°, siedet unter 20 mm Druck bei 250—260° unter teilweiser Zers. — *Santelöläthylcarbonat*, aus *Santelöl* durch Einw. von Chlorkohlensäureester in Ggw. von Pyridin, hat den Kp_{26} . 180—185°, D^{16} . 1,010.

Kl. 12^o. Nr. 173521 vom 12/6. 1904. [23/7. 1906].

Gebr. Heyl & Co., G. m. b. H., u. **Adolf Wultze**, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von Bleiacetat aus Blei, Essigsäure und Luft*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß während der Behandlung des Bleies mit Luft unter Druck die Bleimasse in Essigsäure untergetaucht ist. Bei Anwendung des in der Patentschrift ausführlich beschriebenen App. beginnt die Auflösung des möglichst gut verteilten Bleies in der Essigsäure sofort nach dem Einleiten der Luft u. entspricht bei einer Charge von etwa 30000 kg Blei und etwa 720 kg 80%ig. Essigsäure, verdünnt auf 8,8 cbm, nahezu 3700 kg *Bleizucker* in 3 Stunden.

Kl. 12^p. Nr. 173241 vom 13/5. 1905. [5/7. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren*. Zur Darst. von CC-Dialkylbarbitursäuren werden nunmehr 5-Dialkyl-2-thio-4-imino-6-oxypyrimidine so lange mit nicht oxydierend wirkenden SS. behandelt, bis nicht nur die Iminogruppe, sondern auch der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt ist. Die Rk. verläuft dabei in der Weise, daß

sich zunächst unter Abspaltung der 4-Iminogruppe das 2-Thio-4,6-dioxy-5-dialkylpyrimidin bildet, das dann bei weiterer Einw. der SS. in die Dialkylbarbitursäure übergeht. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Diäthylbarbitursäure* aus *5-Diäthyl-2-thio-4-imino-6-oxypyrimidin* (durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150°); von *Dipropylbarbitursäure* aus *5-Dipropyl-2-thio-4-imino-6-oxypyrimidin* (durch Erhitzen mit 40%ig. Schwefelsäure am Rückflußkühler) und von *Dimethylbarbitursäure* aus *5-Dimethyl-2-thio-4-imino-6-oxypyrimidin* (durch Erhitzen mit 70%ig. Essigsäure auf 150°).

Kl. 12p. Nr. 173775 vom 20/2. 1904. [23/7. 1906].

F. W. Semmler, Greifswald, *Verfahren zur Darstellung einer Base* $C_{10}H_{17}NO$ aus *Pulegon*. Das Verf. bezieht sich auf die Darst. einer neuen Base, die hauptsächlich als Ausgangsmaterial zur Darst. medizinischer Präparate Verwendung finden soll. Versuche haben ergeben, daß sich aus dem *Pulegonhydroxylamin*, ($C_{10}H_{19}NO_2$), dem Anlagerungsdröd. von Pulegon und Hydroxylamin durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° Wasser abspalten läßt unter Verkuppelung der NH-Gruppe mit einem Kohlenstoffatom.

Das α -*Anhydropulegonhydroxylamin*, $C_{10}H_{17}NO$, Kp_8 . 91°, lagert sehr leicht vier Wasserstoffatome an. Die hierbei entstehende Tetrahydrobase $C_{10}H_{21}ON$ gibt in Benzollsg. mit äquimolekularen Mengen Phenylsenföl einen charakteristischen Thioharnstoff, $C_{17}H_{23}ON_2S$, der eine kristallinische M. bildet; F. 132°; erhitzt man etwas über 132°, so findet Gasentw. statt und der Körper schm. jetzt erst bei ungefähr 170°. Äquimolekulare Mengen der α -Anhydrobase, $C_{10}H_{17}ON$, u. Benzaldehyd ergeben in äth. Lsg. unter guter Kühlung in eine Natriumalkoholatlg. gegossen unter Wasseraustritt *Monobenzyliden- α -anhydropulegonhydroxylamin*, $C_6H_5CH:C_{10}H_{15}ON$. Es bildet Nadeln (aus Ä.); F. 105—106°. Pikrat, $C_{28}H_{24}O_8N_4$, F. 125—126°.

Kl. 21b. Nr. 174675 vom 11/5. 1904. [7/9. 1906].

Carl Luckow, Köln, *Verfahren zur Regenerierung elektrischer Sammler, die infolge von Verunreinigung (Sulfatation) oder Schrumpfung der wirksamen Masse oder aus anderen Gründen Kapazitätsschwund zeigen*. Die Regenerierung geschieht unter Benutzung des Verf. nach Patent 105143 (vgl. C. 1900. I. 77) in der Weise, daß die kranken Elektroden der Elektrolyse in einem verd. wss. Elektrolyten unterworfen werden, welcher nicht mehr als etwa 3% feste, auf wasserfreie, neutrale Salze bezogene, zur Formierung geeignete Elektrolytsubstanz enthält.

Kl. 21b. Nr. 174676 vom 7/1. 1903. [10/9. 1906].

Thomas Alva Edison, Llewellyn Park (County of Essex, V. St. A.), *Elektrischer Sammler mit alkalischem Elektrolyten, dessen negative Polelektrode ein in dem Elektrolyten unlösliches, hochoxydierbares Metall als wirksame Masse aufweist*. Um eine möglichst konstante, hohe Klemmenspannung des Sammlers während des ganzen Entladungsprozesses und eine leichte Reduktion des wirksamen Materials bei der Ladung zu erzielen, wird der wirksamen M. der negativen Polelektrode *Quecksilber*, eventuell in Mischung mit anderen leicht reduzierbaren Metallen, wie z. B. *Kupfer*, oder *besw. und Silber* zugesetzt. Um den metallischen Zustand des Quecksilbers und sonstiger Zusatzmetalle der negativen Elektrode während aller im Sammler vorkommender Vorgänge zu sichern und dadurch die B. etwaiger l. Verb. zu verhindern, ist die Kapazität der aus einem im Elektrolyten unl. Material, wie z. B. eine *Nickelhydroxydverb.* von hoher Oxydationsstufe bestehenden positiven Polelektrode für Sauerstoff so zu bemessen, daß bei der Entladung nur die wirksame M. der negativen Polelektrode, nicht aber die zugesetzten, leicht reduzierbaren Metalle oxydiert werden.

Kl. 21f. Nr. 176 419 vom 25/10. 1905. [10/9. 1906].

Ludwig Clamor Marquart, Beuel a. Rh., *Bogenlichtkohle zur Erzeugung hochaktinischen Lichtes*. Die zersetzende Wrkg. des elektrischen Lichtbogens auf Bromsilbers kann wesentlich (bis auf das Fünffache) gesteigert werden, wenn der zur Herst. der *Bogenlichtkohle* verwendeten Kohle $\frac{1}{2}\%$ einer Metallsalzkombination, bestehend aus gleichen Gewichtsteilen *Yttriumnitrat* u. *Bleinitrat*, beigemischt wird.

Kl. 21f. Nr. 176 420 vom 7/8. 1902. [10/9. 1906].

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Bogenlichtelektroden aus einer Sauerstoffverbindung des Eisens und Zusätzen von Magnesia, Kalk, Ton oder dergleichen*. Man hat bereits *Bogenlichtelektroden* durch Zusammenschmelzen von Eisenoxyd mit Magnesia, Kalk, Ton oder dgl. hergestellt; *Bogenlichtelektroden* von größerer Leuchtkraft werden nun erhalten, wenn man *Magneteisen*, Fe_3O_4 , mit den genannten Zusätzen in Pulverform mischt, unter Zusatz von Bindemitteln formt, trocknet und brennt.

Kl. 21f. Nr. 176 436 vom 29/8. 1905. [10/9. 1906.]

Jean Michel Canello, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Leuchtfäden für elektrische Glühlampen*. Zur Herst. dieser *Osmiumleuchtfäden* trinkt man Baumwollfäden mit einer Lsg. seltener Erden, der man eine geringe Menge *Kryolith* oder *Tonerdesalz* zugefügt hat. Die Fäden werden sodann durch Glühen zerstört und auf ihnen ein *Nd.* von *Osmium* dadurch erzeugt, dafs man sie mit *Wasserstoff* u. *Osmiumsäure* zusammen in einem geschlossenen Rohr erhitzt, wobei sich auf dem Faden *Osmium* niederschlägt, das nach dem Verbrauch des *Wasserstoffes* die noch vorhandene *Osmiumsäure* zu *Osmiumsesequioxyd* reduziert. Dieses wird dann durch Erhitzen in reduzierender Atmosphäre gleichfalls zu *Osmium* reduziert. Der so erzeugte Faden wird dann gemäß dem Verf. des Pat. 170404 (vgl. S. 578) verstärkt, und die dabei auf den Fäden entstandenen niederen Oxydationsstufen des *Osmiums* werden dann noch in einem reduzierenden Gas in Ggw. von *Magnesium* erhitzt u. dann in die Lampen eingebracht, in denen das *Vakuum* erzeugt wird.

Kl. 21f. Nr. 176 447 vom 24/10. 1903. [10/9. 1906].

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Carbidhaltige Bogenlichtelektrode mit Umhüllung*. Die ein sehr helles *Bogenlicht* ergebenden, *Titanacrid* enthaltenden *Lichtbogenkohlen* bröckeln leicht durch während des Brennens erfolgende *Oxydation* ab, was nun dadurch vermieden werden soll, dafs man sie mit einer die *Luft* abhaltenden *Umhüllung* versieht. Diese Hülle mufs aus einem Stoff gefertigt sein, der selbst oder dessen *Oxyd* hitzebeständig ist; geeignet ist hierzu z. B. *Kupfer*, das am besten auf der *Elektrode* galvanisch niedergeschlagen wird.

Kl. 22e. Nr. 175 034 vom 30/1. 1906. [13/9. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 172118 vom 29/7. 1905; vgl. S. 650.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen der Chinolingruppe*. An Stelle der im Hauptpat. genannten halogenwasserstoffsäuren Salze der *Alkylchinolinium-* und *Alkylchinaldiniumbasen* lassen sich nun zur Darst. der blauen Farbstoffe auch beliebige andere Salze, wie die sulfosauren Salze, die Sulfate, Nitrate, Acetate, Phosphate etc., dieser Basen anwenden.

Kl. 22e. Nr. 175 423 vom 7/3. 1905. [14/9. 1906].

Arnold Rahtjen, Hamburg, *Verfahren zur Darstellung von Indigo aus α -Isatinanilid*. Die bisher nicht mögliche quantitative Überführung des α -*Isatinanilids*

in *Indigo* gelingt nun, wenn man auf α -Isatinanilid in passender, neutraler oder schwach alkal. Lsg. oder Suspension Schwefelwasserstoff einwirken läßt, und zwar entweder in der Wärme, so daß sofortige Abscheidung des Indigos erfolgt, oder bei niederer Temperatur, worauf man die erhaltenen Zwischenprodd. (α -*Thioisatin* oder Reduktionsprodd. desselben) durch Erhitzen, wenn erforderlich, unter weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff, oder durch Oxydationsmittel oder durch SS. oder durch Alkalien oder durch Behandlung mit Luft oder anderen Oxydationsmitteln in Ggw. von Alkalien oder SS. in *Indigo* überführt.

Kl. 22g. Nr. 175402 vom 13/5. 1905. [7/9. 1906].

G. Parrot, Levallois-Perret bei Paris, *Verfahren zur Herstellung von Ölfarben oder Pasten aus Zinkoxyd oder anderen Farbpigmenten*. Gut haltbare Ölfarben von guter Traktabilität werden nun dadurch erhalten, daß man oxydiertes Leinöl mit Wasser und Metalloxyd zur Emulsion bringt; als oxydiertes Leinöl wird dabei ein Prod. verwendet, das aus gewöhnlichem Leinöl durch 50—60-stündige Behandlung mit Luft bei einer Temperatur von etwa 75° erhalten ist. Vorteilhaft verfährt man dabei so, daß man dem wie vorstehend oxydierten Öle im Mischapp. allmählich pro 13—15 kg Öl etwa 74—75 kg Zinkweiß beigibt, das vorher mit 10—12 kg W. vermischt ist.

Kl. 23a. Nr. 174471 vom 6/9. 1905. [12/9. 1906].

Standard oil company, Whiting, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von mittels Oxystearinsäure gehärteten Paraffinkerzen*. Durch bloßes Vermischen mit Oxystearinsäure gehärtetes Paraffin zeigt den Übelstand, daß sich erstere vom Paraffin schichtenweise absondert, infolgedessen die daraus hergestellten Kerzen dem erweichenden Einfluß der Wärme in ihren verschiedenen Teilen sehr ungleich widerstehen. Um dies zu verhindern, wird die Oxystearinsäure nunmehr dem Paraffin in Form einer Lsg. (in *Stearinsäure*, *Benzoesäure*, *Cerotinsäure*, *Palmitinsäure*, rohem *Talg*, *Elaïn* etc.) zugesetzt, bezw. mit demselben zusammengeschmolzen.

Kl. 30h. Nr. 174190 vom 12/7. 1904. [13/9. 1906].

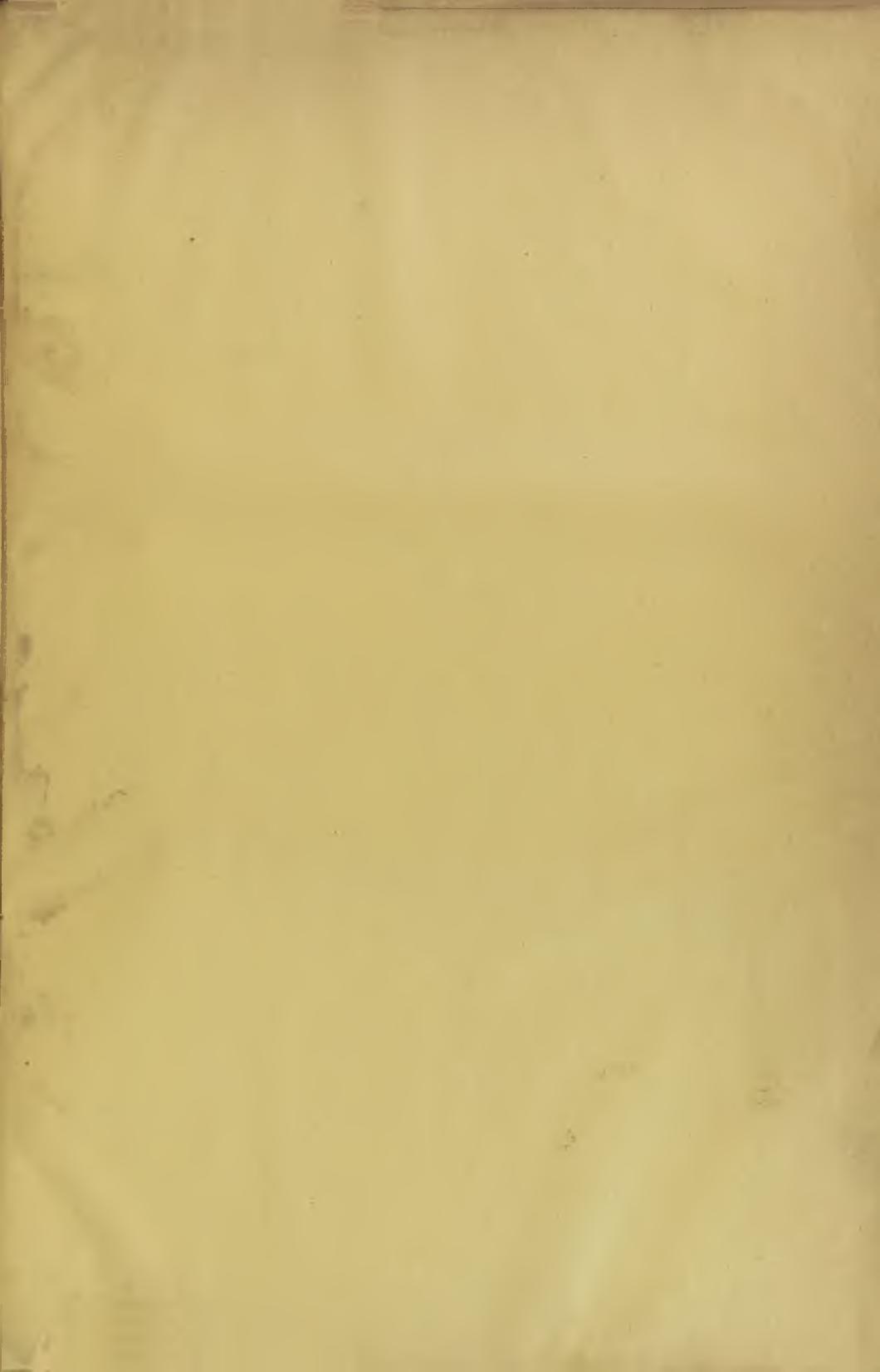
Walter Heinrich, Halle a. S., *Verfahren zum Haltbarmachen verdünnter wässriger Lösungen von Wasserstoffsperoxyd*. An Stelle der bisherigen konservierenden Zusätze erhalten die verd. wss. Lsgg. von Wasserstoffsperoxyd nunmehr zwecks Haltbarmachung einen Zusatz von geringen Mengen neutral reagierender Stoffe aus der Klasse der *Acyamide*, *Acyimide*, der *Acylderivate der aromatischen Basen* und der *Acyharnstoffe*. Als solche sind zu nennen *Acetamid*, *Benzamid*, *Succinimid*, *Phtalimid*, *Acetyloxylidid*, *Acetanilid*, *Acetphenetidid* (*Phenacetin*), *Laktylphenetidid* (*Laktophenin*), *Thymacetin*, *Toluolsulphenetidid*; *Phenylharnstoff*, *Methyluracil*. Nach in der Patentschrift gegebenen Analysen konservierten diese Zusätze beispielsweise viel besser als *Thymol*, β -*Naphtol*, *Menthol*, *Chininsulfat*, *Glycerin*.

Kl. 80b. Nr. 174123 vom 8/4. 1905. [28/7. 1906].

Etienne Lainé, Brüssel, *Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Magnesia, Chlormagnesiumlösung, Zellulose und Harz*. Um witterungsbeständige Gegenstände aus *Sorelzement* herzustellen, wird nun die in bekannter Weise gefällte und geglühte *Magnesia* mit einer Fl. gemischt, die aus etwa 3 Vol. *Magnesiumchlorid* und etwa 1 Vol. *Alkohol* besteht, welch letzterer mit *Zellulose* versetzt und *Elemi*, *Sandarak*, *Harz von Pinus laryx* oder ein anderes geeignetes *Harz* gelöst enthält.

Schluss der Redaktion: den 10. September 1906.





BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej

P. 52	Bd. 2	1906	1
-------	-------	------	---

Druk: Drukarnia Olwica ul. Zwycięstwa 27. tel. 230 40 80

W 1912

Bol. 2/1