[redacted]

CHEMISCHES CENTRAL-BLATT.

629

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

---

77. JAHRGANG (5. FOLGE. 10. JAHRGANG) 1906. II.

P. 52/1906

VIERTES QUARTAL. OKTOBER BIS DEZEMBER.
SEITE 1097—1888.

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA w Gliwicach
ZAKŁAD CHEMII OGÓLNEJ WYDZIAŁU FARMACEUTYCZNEGO Uniwersytetu Jagiellońskiego
DZIEDZIAŁU ZAOPATRZENIA
L. inw. III b/21

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCH[redacted]

BERLIN,
COMMISSIONS-VERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1906.

BIBLIOTEKA GŁ. A.W.
Czytelnia

20482
II

Akc. Gr. D. 1964 Nr 220

POLITECHNIKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band II. Nr. 14. 3. Oktober.

Im Sommer 1907 soll ein

General-Register

über die letzten 10 Bände des Chem. Centralblatts (Jahrgang 1902 bis 1906 incl.) erscheinen. Da die Bearbeitung desselben unter Benutzung der betreffenden Bandregister erfolgt, richte ich an alle Leser des Chem. Centralblatts die Bitte, die in den Bandregistern der Jahrgänge 1902—1906 etwa beobachteten Unrichtigkeiten mir baldigst,

spätestens bis zum 1. November 1906,

mitteilen zu wollen.

Die Autoren, über deren Arbeiten in den genannten Jahrgängen referiert worden ist, bitte ich, die Autoren-Register daraufhin untersuchen zu wollen, ob die Autorennamen richtig geschrieben und richtig registriert sind, insbesondere auch bei zusammengesetzten Namen wie Lobry de Bruyn, Lecoq de Boisbaudran etc. Von besonderer Wichtigkeit ist eine sorgfältige Kontrolle der Autoren-Register daraufhin, ob nicht die Arbeiten verschiedener Autoren gleichen Namens unrichtig unter einem Namen vereinigt worden sind oder ob umgekehrt die Arbeiten eines und desselben Autors an verschiedenen Stellen z. B. mit und ohne Vornamen registriert sind. Da die Vornamen der Autoren in vielen Journalen nur abgekürzt, die Autorennamen vielfach auch ohne Vornamen angegeben werden, ist es häufig für die Redaktion unmöglich zu entscheiden, ob verschiedene Arbeiten von demselben oder von verschiedenen Autoren herstammen. Zweifellos ist es aber für jeden Autor von Interesse, dafs auch nach dieser Richtung hin das herzustellende General-Register so korrekt wie möglich ist.

Berlin, im September 1906.

A. Hesse.

Apparate.

Ernst Pescheck, *Eine Abänderung des O. Foersterschen Fettextraktionsapparates* (vgl. Fig. 49). Legt man im FOERSTERschen App. (Z. f. anal. Ch. **27**. 30; C. **88**. 316 u. 653) in den röhrenförmigen Mittelteil statt des gewöhnlichen Einsatzrohres das Glasrohr *a* ein, so hat man die Vorteile des SOXHLETschen App. Der FOERSTERsche Einsatz ist für die Futtermittelkontrolle der agrikulturchemischen Versuchsstationen vorteilhaft; der Einsatz *a*, der schon von CLAUSNITZER u. ZUNTZ angewendet wird, eignet sich besonders zur Extraktion gröfserer Mengen, die schwerer zu entfetten sind. Bei der angegebenen Gröfse sind 70 ccm Ä. erforderlich. — Zu beziehen von HERMANN KOBE & Co.-Berlin. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1513. 31/8. [2/6] Berlin. Agrikulturchem. Versuchsstat.) BLOCH.

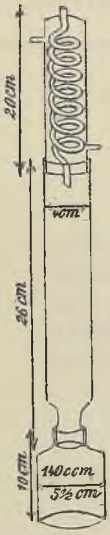
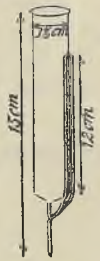


Fig. 49.



a

Fig. 50.

J. Kerr & Co., *Ein neues Wägefläschchen.* Diese Form, Fig. 50, hat vor den bisher gebräuchlichen Wägefläschchen aufser anderen Vorteilen diejenigen, dafs durch Aufschleifen der Stopfenkappe aufserhalb des Halses die am Rande u. im Halse verbleibenden Substanzreste keine Luftfeuchtigkeit anziehen u. so die Wägung beeinflussen können, dafs sich zwischen Hals u. Stopfen keine Substanzreste schieben u. so schlechtes Schliefsen oder Festfrieren des Stopfens veranlassen können, dafs der auf den Tisch gelegte Stopfen ruhig liegen bleibt u. auch beim Herunterfallen auf den Boden das Gewicht und die Reinheit der Substanz nicht beeinflufst, dafs ferner leichter Fll. eingefüllt werden können. — Zu beziehen von J. KERR & Co., Manchester. (The Analyst **31**. 276. August.) BLOCH.

William C. Arsem, *Der elektrische Vakuumofen.* Der Fehler früherer Vakuumöfen, die aus Quarz- oder Porzellanrohren bestanden, beruhte darin, dafs die Gefäfse aufsen den Atmosphärendruck auszuhalten hatten. In dem neuen Widerstandsofen ist das Erhitzungsgefäfs selbst in eine Vakuumkammer eingeschlossen. Die Abhandlung enthält eine ausführliche Beschreibung des Ofens, Abbildungen seiner einzelnen Teile und Vorschriften zu seiner Handhabung und Temperatureichung. Die obere Temperaturgrenze ist nur durch die Verdampfung der Kohle gesteckt. So ist z. B. in ihm Aluminiumoxyd geschmolzen, Magnesiumoxyd, Eisen u. Aluminium verdampft worden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 921—35. August. [4/6.] Research Lab. General Electric Co. Schenectady. N.-Y.) SACKUR.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Dolezalek u. K. Finckh, *Zur Thermodynamik des heterogenen hydrolytischen Gleichgewichts.* Die thermodynamische Behandlung des heterogenen hydrolytischen Gleichgewichts ist in dem Falle möglich, dafs zwei Bestandteile (Salz u. Base oder Salz u. Säure) swl. sind.

a) Maximale Arbeit der Hydrolyse. $MR + H_2O = M(OH) + RH$ ist die Gleichung für die Hydrolyse eines einwertigen Metalls (M = Metall, R = Säure). Sind MR und M(OH) swl. und als Bodenkörper vorhanden, so ist ihre aktive M. konstant, und ihr Einflufs auf die aktive M. des W. sehr klein. Das Gleichgewicht ist dann nur durch die Konzentration der freien S. bestimmt, die als „hydrolytische Grenzkonzentration" nach DITTE bezeichnet wird. Je nach dem Zusatz von H_2O oder RH verschiebt sich das Gleichgewicht von links nach rechts oder umgekehrt, bis die Grenzkonzentration wieder erreicht ist. Deren Kenntnis ist experimentell zu erlangen, und sie ermöglicht, die maximale Arbeit bei der Hydrolyse des Salzes mittels folgenden Kreisprozesses zu berechnen. Gefäfs I enthalte die Säurelsg., deren Hydrolysenarbeit zu berechnen ist, mit v Mol. S. auf 1 Mol. W., Gefäfs II enthalte S. der hydrolytischen Grenzkonzentration mit v_0 S. auf 1 Mol. W. Die Hydrolyse von 1 g-Mol. Salz MR in I liefere die Arbeit A, dabei entsteht 1 g-Mol. feste Base M(OH), 1 g-Mol. S. u. Abnahme von 1 g H_2O in I. Zum Rückweg des Kreisprozesses bringt man das g-Mol. fester Base aus I nach II, wo es sich ohne Arbeitsaufwand in festes Salz verwandelt; dabei verbraucht es 1 g-Mol. S. u. liefert 1 g-Mol. W. Um alle Veränderungen rückgängig zu machen, braucht man nur a) 1 g-Mol. S. von I nach II u. b) 1 g-Mol. W. von II nach I zu schaffen. Für a) ist ein Arbeitsaufwand von 1. und für b) von 2. erforderlich:

$$1. = -RT\int_{v}^{v_0}\frac{1}{v}\,\frac{\delta \ln p}{\delta v}\,dv \qquad 2. = -RT\int_{v}^{v_0}\frac{\delta \ln p}{\delta v}\,dv$$

(R = Gaskonstante, T = absol. Temperatur, p = Wassertension der Säurelsgg.) (vgl. Berichte d. Dtsch. physik. Gesellschaft **1903**. 90). Die maximale Arbeit der Hydrolyse von 1 g Salz in Säurelsg. von der Zus. $H_2O + vHR$ beträgt daher:

$$A = -RT\int_{v}^{v_0}\left(\frac{1}{v}+1\right)\frac{\delta \ln p}{\delta v}\,dv.$$

Die Gleichung gilt für beliebig hohe Konzentrationen, für verd. Lsgg. nur so weit, als die Löslichkeit von Base und Salz hinreichend klein gegen die Säurekonzentration ist. Die Vff. vereinfachen die Gleichung bei Diskussion der verschiedenen Konzentrationsgebiete u. zeigen ihre Anwendbarkeit für den Fall: Salz und S. swl., Base ll.

b) Temperatureinflufs. Die hydrolytische Grenzkonzentration wächst meist sehr stark bei steigender Temperatur. Die Gröfse dieses Anwachsens ist durch die Wärmetönung U der Hydrolyse bestimmt. Aus der Gleichung $t - U = T\frac{dA}{dT}$ und obiger Gleichung wird der den Temperatureinflufs berücksichtigende mathematische Ausdruck gefunden. Danach kann U durch Auswertung des Dampfspannungsintegrals für zwei verschiedene Temperaturen berechnet werden. Die Diskussion ergibt wieder Vereinfachungen der gefundenen Gleichungen u. lehrt, dafs notwendigerweise die Zahl der existenzfähigen festen basischen Salze mit der Temperatur stark abfallen mufs.

Experimenteller Teil. Die Vff. suchen ihre Ableitungen an der Hydrolyse von *Bleidisulfat* zu bestätigen. Sie bestimmen zunächst die hydrolytische Grenzkonzentration v_0 durch Schüttelverss. Danach steigt sie nahe geradlinig mit der Temperatur. $dv : dT = 0{,}0040$. Durch elektromotorische Messungen stellen sie fest, dafs die Hydrolyse des Pb-Disulfats in zwei Stufen vor sich geht. Die der ersten Stufe $Pb(SO_4)_2$ zu $PbOSO_4 \cdot H_2O$ entsprechende hydrolytische Grenzkonzentration liegt bei $v'_0 = 0{,}57$ (11,5°), die untere Grenze, die den Übergang

$PbOSO_4 \cdot H_2O \longrightarrow PbO_2$ charakterisiert, liegt bei $v_0 = 0{,}24$, Schüttelverss. ergaben $v_0 = 0{,}28$. Der thermodynamische Prozefs ergibt mit den gefundenen Werten $A = 0{,}367$ Volt gegen den gemessenen 0,36 Volt.

Zur Prüfung der abgeleiteten Gleichungen über den Temperatureinflufs wurden kalorimetrische Messungen der Hydrolysenwärme des Pb-Disulfats ausgeführt. Über den hierzu eingeschlagenen Weg vgl. das Original. Der Wärmeeffekt der ersten Hydrolyse ergab sich kleiner als der der zweiten, daher ist auch die Verschiebung der zugehörigen Grenzkonzentration mit der Temperatur kleiner. Die Grenzen nähern sich bei steigender Temperatur und müssen nahe 140° zusammenfallen, so dafs Pb-Disulfat dort direkt zu PbO_2 übergeht. (Z. f. anorg. Ch. **50**. 82—100. 9/7. [8/6.] Göttingen. Inst. f. phys. Chem.) MEUSSER.

K. Winkelblech, *Spezifisches Gewicht und Zusammensetzung von Lösungen, die gleichzeitig Salz und Säure desselben Anions enthalten.* Die Methode von VALSON-BENDER, die D.D. von Lsgg. zu berechnen, ist nur auf neutrale Lsgg. anwendbar. Vf. erweitert sie auf Lsgg., die Salz und S. zugleich enthalten. Ist s die D. der Säurelsg., s_o die des W. bei der gleichen Temperatur, σ die der Salzlsg., so ist $\sigma = s - {}^1/_{1000}\, s_o$ [g Salz — g Säure + (ccm Säure — ccm Salz) s_o]. Eine ähnliche Formel gilt auch für gemischte Lsgg. Sie kann auch dazu dienen, die Menge S. (bezw. Salz) zu berechnen, wenn zwei Daten bekannt sind. Soll z. B. der Säuregehalt bestimmt werden, so ist die D. der Säurelösung von diesem Gehalt $s = s_{Lsg.} - {}^1/_{1000}\, s_o$ [g Salz — g S. + (ccm S. — ccm Salz) s_o]. Der Gehalt an Säure interpoliert sich dann aus den Dichtetabellen für Säurelsgg. Vf. gibt als Beispiel das vollständige Zahlenmaterial für $CuSO_4$ und H_2SO_4 an, ferner die spezifischen Volumina einiger Salze, SS. und organischer Stoffe in Lsg. Mit diesen Zahlen werden, um obige Formeln zu kontrollieren, die D.D. der Salzlsgg. aus den D.D. der entsprechenden Säurelsgg. berechnet und in guter Übereinstimmung mit dem direkten Versuch gefunden.

Vf. rekapituliert das VALSON-BENDERsche Gesetz der Moduln, nach dem sich die D. einer n-fach normalen Salzlsg. (d_n) aus der D. der entsprechenden NH_4Cl-Lsg. (D_n) durch Addition von Äquivalentzahlen für Anion und Kation multipliziert mit der Normalität $(a + k)n$ berechnet. Das Gesetz ist auch auf die Lsgg. von SS. anwendbar, d. h. die Summe $(a + h)$ ist konstant. Enthält eine gemischte Lsg. n-Äquivalente Salz und n'-Äquivalente Säure, so ist:

$$d = D_n + (a + k)n + [D_{n'} + (a + h)n' - 1]\, s_o.$$

Darin ist $D^{15}{}_{n'} = 0{,}0157\, n' + 1$. Daraus berechnet sich eine einfache Formel für die Berechnung des Säuregehaltes aus der D. und dem Salzgehalt. Vf. gibt schliefslich eine neue Formel zur Berechnung von $(a + k)$. (Chem.-Ztg. **30**. 833 bis 834. 29/8.) W. A. ROTH-Greifswald.

M. Le Blanc, *Zwitterelemente. II.* (Cf. Z. f. Elektroch. **11**. 813; C. **1906**. I. 2.) Vf. hat nachgewiesen, dafs *Tellur* anodisch wie kathodisch elektromotorisch in Lsg. gehen kann. Zur weiteren Aufklärung wurden Verss. mit Wechselstrom unternommen (nach der Methode von LE BLANC und SCHICK, Z. f. physik. Ch. **46**. 213; C. **1904**. I. 624). Bei 4000 Wechseln in der Minute und 0,05 Amp. ging in 1-n. KOH von Tellurelektroden nichts in Lsg.; die vorher blanken Elektroden waren nach der Elektrolyse mit einer schwärzlichen schlecht haftenden Staubschicht bedeckt, die bei geringerer Wechselzahl etwas zunahm, jedoch in keinem Verhältnis zu der hindurchgeschickten Strommenge stand. Auch ohne Strom wird bei Luftabschlufs kein Tellur in 1-n. KOH aufgelöst, weder bei Zimmertemperatur, noch bei 100°, ebensowenig löste sich *Selen* (graue Se-Stäbchen), während rohes Selen

merklich gel. wurde. Diese beiden Elemente verhalten sich daher KOH gegenüber anders wie die Halogene und *Schwefel*, der sich, wie Verss. zeigten, auch bei Luftabschlufs in 1-n. KOH unter vorwiegender B. von Polysulfiden merklich auflöst. Dagegen löst sich Tellur in 10-n. KOH unter B. einer blutroten Lsg., die beim Verdünnen farblos wird und Tellur ausscheidet. Sie enthält offenbar positive und negative Tellurionen, während eine kathodisch bereitete Tellurlsg. in 10-n. Lauge nur negative Ionen enthält und beim Verdünnen klar und rot bleibt. Dementsprechend trat in der konz. Lauge auch durch Wechselstrom Auflösung und Rotfärbung der Lsg. ein. Daraus ist zu schliefsen, dafs die bei einem Stromstofs gel. Te-Menge bei dem entgegengesetzten nicht völlig ausgefällt wird. Da an beiden Elektroden Rotfärbung eintritt, so müssen an jeder Elektrode positive wie negative Ionen entstehen.

Potentialmessungen von Tellur in 1-n. KOH, die mit wechselnden Mengen telluriger S. versetzt war, ergaben schwankende Werte. An einer Tellurelektrode herrscht nur Gleichgewicht, wenn der Potentialsprung Tellur | $Te^{\cdots\cdot}$ = Tellur | Te'' ist. Die Kette Te | Tellurige S. in KOH | Tellurkalium in KOH | Tellur kann als Konzentrationskette sowohl für $Te^{\cdots\cdot}$, als auch für Te'' aufgefafst werden.

Schliefslich werden noch einige Zersetzungsspannungskurven mitgeteilt, die die in der früheren Abhandlung mitgeteilten Kurven ersetzen sollen. (Z. f. Elektroch. **12**. 649—54. 24/8. [19/7.] Karlsruhe. Inst. für Physik. Chem. u. Elektroch. der Techn. Hochschule.) SACKUR.

Arrigo Mazzucchelli u. **Cesare Barbero**, *Über das elektrolytische Potential einiger Peroxyde.* Die in der ersten Notiz (S. 745) besprochenen Potentiale schwankten, wohl wegen der doppelten Reaktionsfähigkeit der Peroxyde. Die gesetzmäfsige Abhängigkeit des Potentials von der Konzentration kommt nicht heraus. Die Salze sind ohne Einflufs auf die EMK., nur diejenige Oxydationsform, welche zur O_2-Entw. an den Elektroden führt. Da man länger dauernde Verss. machen wollte, durfte man die Verdünnung nicht zu grofs wählen. Alle untersuchten Peroxyde zeigen ein Potential, das dem des H_2O_2 weit näher liegt als dem der Überschwefelsäure. Das Ammoniumfluorperoxytitanat gibt etwa den Wert von H_2O_2 in neutraler Lsg., obwohl das Salz deutlich sauer reagiert. Fügt man H_2O_2 zu $(NH_4)_2TiF_6$, so erhält man trotz der HF-Entw. ein noch niedrigeres Potental, weil das Salz relativ beständig ist. Das Potential des Sauerstoffs in diesen Persalzen liegt ca. 0,4 Volt tiefer als das des atmosphärischen Sauerstoffs. Die anderen Persalze zeigen stärker oxydierende Potentiale als das H_2O_2 (z. B. die Permolybdänsäure mit 1,01 Volt, dem höchsten Potential). Die Uranverbb. besitzen die tiefsten Potentiale.

Die HABERschen Anschauungen von der Geschwindigkeit der Oxydations- und Reduktionsprozesse und ihrer Potential bestimmenden Wrkg. erklärt die von den Vff. gefundenen Tatsachen vollständig. Alle Peroxyde reagieren elektromotorisch im reduzierenden Sinn, mit Ausnahme der Überschwefelsäure und der CAROschen S. Die höheren Oxyde der untersuchten Elemente, von denen sich direkt Peroxyde ableiten, sind mehr oder minder amphoter. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 109—13. 15/7.*) W. A. ROTH-Greifswald.

Dutoit, *Über molekulare Leitfähigkeit, Betrag und Gesetze der Dissociation organischer und unorganischer Lösungsmittel.* Der Vf. hat mit mehreren Mitarbeitern (**Gyr**, **Levier**, **Ottiker**, **Rappeport**, **Nicollier** und **Gagnaux**) die Leitfähigkeiten verschiedener Halogensalze in einer gröfseren Reihe organischer Lösungsmittel untersucht. Besonders bei der Unters. verd. Lösungsmittel sind eine Anzahl von Vorsichtsmafsregeln zu beachten, da der Einflufs des Lichts, von Oxydationen u. a. auszuschalten sind. Das Leitvermögen $\mu\infty$ wurde übereinstimmend nach 2 Methoden

erreicht, einmal durch Herstellen einer sehr verd. Lsg. durch Abwägen, zweitens durch successives Verd. konz. Lsgg. Die Ergebnisse der zahlreichen Verss. lassen sich folgendermafsen zusammenfassen: Das KOHLRAUSCHsche Gesetz hat sich in Alkoholen, Ketonen, Nitrilen, Pyridin und fl. SO_2 als gültig gezeigt. Die Dissociation der binären Elektrolyte in gleichen Lösungsmitteln ist eine additive Eigenschaft; sie nimmt ab in der Reihenfolge Rb, K, Na, Li, NH_4 für die Kationen, für Anionen in der Reihe J, CNS, Br, Cl. Dasselbe Gesetz gilt in den verd. Lsgg. ternärer Elektrolyte, während in den konzentrierteren Komplexe auftreten. Die Änderung der Dissociation mit der Verdünnung wechselt sehr von Elektrolyt zu Elektrolyt; die OSTWALDsche Formel ist von gewissen Verdünnungen an oft anwendbar. Die vom Vf. früher mit ASTON und FRIDERICH aufgestellte Hypothese über den Zusammenhang zwischen Association des Lösungsmittels und dissociierender Kraft mufs vorläufig aufgegeben werden, besonders da der Associationsfaktor einer Fl. nicht genau bekannt ist. In sehr verd. Lsgg. bestätigt sich die Dissociationstheorie ausgezeichnet. (Z. f. Elektroch. **12**. 642—44. 17/8. [22/5.*] Lausanne. Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

Georges Moreau, *Untersuchungen über die Ionisation von Salzdämpfen.* (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1225; **142**. 392; C. **1906**. I. 306. 988.) Die Abhandlung bringt die ausführliche Darst. der Arbeitsmethode und der Ergebnisse. Diese werden folgendermafsen zusammengefafst: Erhitzt man ein Alkalisalz auf höhere Temperatur, so ionisiert es sich, und die D. der getrennten Ladungen ist proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration des Salzes im Gasstrom. Dieses ARRHENIUSsche Gesetz gilt auch für nicht sehr hohe Temperaturen. Die Ionen kondensieren auf sich den Teilchen des Salzdampfes; daher nimmt ihre Beweglichkeit mit sinkender Temperatur und wachsender Salzkonzentration ab. Zwischen 0 u. 170° haben die Ionen etwa die M. der Gasionen, die durch Röntgenstrahlen erzeugt werden, bei höherer Temperatur ist sie viel kleiner. Ihre Wiedervereinigung erfolgt nach dem Massenwirkungsgesetz, der Geschwindigkeitskoeffizient ist umgekehrt proportional der Konzentration. Die zur Ionisation erforderliche Energiemenge zeigt, dafs die Ionisation der chemischen Dissociation der gewöhnlichen Gase analog ist. Die Ionisationswärme ist unabhängig von dem Associationszustande des Salzes oder des ionisierten Stoffes. Dadurch wird es wahrscheinlich gemacht, dafs die Ionisation durch die Loslösung einer negativen Korpuskel von der Molekel erzeugt wird. Diese korpuskulare Strahlung der Metallatome ist kürzlich von THOMSON für metallisches Na und Na-K-Legierungen direkt nachgewiesen worden. (Ann. Chim. Phys. [8] **8**. 201—42. Juni.) SACKUR.

C. Barus, *Kolloidale Kerne und Ionen in staubfreier Luft, die mit Alkoholdampf gesättigt ist.* PRZIBRAM hat gefunden, dafs die Kondensation von Alkoholdämpfen an Ionen spezifisch verschieden verläuft von der des Wasserdampfes (Wiener Akad. Ber. **115**. IIa. 1). Vf. untersucht daher in Fortsetzung seiner früheren Unterss. die Kondensation von Alkoholdampf in staubfreier Luft (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **20**. 448; C. **1906**. I. 303). Alkoholdampf schlägt 3,5 mal soviel Kerne nieder als W. unter gleichen Bedingungen, doch ergibt sich, dafs bei gegebener Temperatur eine bestimmte Druckverminderung beide Dämpfe an Kernen derselben Gröfse kondensiert. Die Einzelheiten der Abhandlung können im Ref. nicht wiedergegeben werden. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **22**. 136—42. Aug. BROWN. Univ. Providence. R. I.) SACKUR.

Karl Schaum und **Eduard Schloemann**, *Versuche mit Bromsilberkieselgallerte.* Man hat neuerdings zur Aufklärung der *Solarisation* Verss. mit bindemittelfreien

Schichten angestellt und dabei gefunden, dafs dieselbe nicht auf einer Gerbung der Gelatine, sondern auf einer Veränderung des Bromsilbers selbst beruht. Zur weiteren Aufklärung wurde eine von organischen Stoffen freie Bromsilberkieselsäureemulsion hergestellt. Möglichst durch Dialyse gereinigtes Kieselsäuresol wurde einerseits mit KBr-Lsg., andererseits mit $AgNO_3$-Lsg. versetzt und beide Lsgg. tropfenweise vermischt. Es bildete sich eine feinkörnige Emulsion, die nach $^1/_2$ Stde. durch Flanell filtriert u. direkt auf Glasscheiben gegossen wurde. Da die Schicht beim Trocknen Sprünge erhält, so wurde mit feuchten Schichten gearbeitet. Die Platte wurde in einem Röhrensensitometer belichtet; der Vergleich mit einer in W. gequollenen HAUFFschen Diapositivplatte zeigte, dafs diese 45 mal empfindlicher ist als die feuchte Kieselsäureschicht. Auf ihr erfolgt ebenso wie auf der Gelatineplatte Solarisation, und diese kann gleichfalls durch Behandlung mit Salpetersäure aufgehoben werden. Das Baden der Platte in HNO_3 vor der Entw. vermindert die Schwärzung, aber verhindert die Entw. nicht. Mithin ist es nicht angängig, die Beständigkeit des latenten Bildes gegen HNO_3 auf eine organische Silberverbindung zurückzuführen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **4**. 197—204. Aug. [29/7.] Marburg. Physik. Inst.) SACKUR.

S. M. Johnston, *Über die Erhöhung des Siedepunktes von wässerigen Elektrolytlösungen.* Die Abhandlung bringt ein reichhaltiges experimentelles Material zur

NH_4Cl			LiCl			$LiNO_3$		
l für g-Äqu.	μ_v/μ_∞	K	l für g-Äqu.	μ_v/μ_∞	K	l für g-Äqu.	μ_v/μ_∞	K
0,2 . .	0,431	1639	0,1 . .	0,149	463	0,2 . .	0,268	746
0,33 . .	0,532	2027	0,2 . .	0,313	978	1 . .	0,486	1353
1 . . .	0,629	2356	1 . .	0,558	1726	4 . .	0,609	1695
4 . . .	0,751	2860	4 . .	0,695	2150	20 . .	0,694	1933
20 . . .	0,857	3265	16 . .	0,797	2474	80 . .	0,744	2072
80 . . .	0,913	3500	100 . .	0,854	2650	1000 . .	0,912	2540
200 . . .	0,960	3656	1000 . .		3101	2000 . .		2883
1000 . . .		3820						
2000 . . .		3806						
$(NH_4)_2SO_4$			KJ			NH_4J		
0,16 . .	0,205	941	0,233 .	0,459	1800	0,2 . .	0,303	1199
0,5 . .	0,307	1407	0,5 . .	0,529	2349	0,5 . .	0,588	2221
2 . . .	0,465	2130	2 . .	0,733	2875	2 . .	0,728	2736
10 . . .	0,609	2787	8 . .	0,844	3306	8 . .	0,852	3219
50 . . .	0,745	3743	80 . .	0,937	3671	32 . .	0,912	3446
500 . . .	0,868	4070	1000 . .		3990	100 . .	0,966	3648
1000 . . .		4583				1000 . .		3775
2000 . . .		4574						
NH_4Br			LiBr			CdJ_2		
0,184 .	0,413	1540	0,1 . .	0,151	470	0,312 .	0,081	269
0,5 . .	0,599	2255	0,2 . .	0,317	986	0,5 . .	0,098	324
2 . . .	0,721	2683	1 . .	0,575	1786	2 . .	0,157	500
10 . . .	0,851	3168	2 . .	0,666	2068	5 . .	0,227	755
40 . . .	0,936	3483	10 . .	0,776	2409	10 . .	0,296	984
1000 . . .		3721	1000 . .		3102	1000 . .		3317
			NaBr					
0,25 . . .	0,380	1444	2 . . .	0,645	2426	20 . .	0,801	3026
0,5 . . .	0,452	1811	10 . . .	0,761	2873	3000 . .		3774

Frage nach der Gültigkeit der Gasgesetze in Elektrolytlösungen. Sehr sorgfältige Siedepunktsbestst. wurden mit dem BECKMANNschen App. ausgeführt; ihre Genauigkeit wurde wesentlich gesteigert dadurch, dafs im Innern des Siederohrs ein Cylinder aus Platinfolie angebracht wurde, der das Thermometer vor der Berührung mit dem abtropfenden kondensierten Lösungsmittel schützte. Frühere Versuchsreihen sind dadurch entstellt, dafs sich der Kp. des W. nicht genau bestimmen läfst. Man mufs daher die Erhöhung der Kpp. messen, die beim successiven Hinzufügen verschiedener Salzmengen zu einer konstanten Menge W. eintritt. Zur Berechnung der „Konstanten" ist die Kenntnis des Dissociationsgrades der benutzten Elektrolyte erforderlich. Berechnet man diesen aus Leitfähigkeitsmessungen die zum Teil von KRANNHALS (Z. f. physik. Ch. **5**. 250; C. **90**. I. 889), teils vom Vf. ausgeführt wurden, so ergibt sich für Lsgg. von NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, KNO_3, $CdCl_2$, CdJ_2 und $CsNO_3$ in verd. Lsgg. (im Durchschnitt bis 1 äqu. normal) eine vorzügliche Übereinstimmung mit dem theoretisch berechneten Werte 520. Man kann daher diese Zahl zu Molekulargewichtsbestst. benutzen. Dies geschah für Lsg. von $NaCl$, $NaNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, KBr, KNO_3, KCl, CdJ_2, $NaBr$, $LiNO_3$, NH_4Br, NH_4Cl, KJ. Unter Benutzung des auf die oben beschriebene Weise berechneten Dissociationsgrades erhält man Molekulargewichte, die von den internationalen um weniger als 1% differieren.

Die Messung der Leitfähigkeit erfolgte in dem Siedegefäfs selbst, in das Elektroden von der ARRHENIUSschen Form eingeführt wurden. Da die Abhandlung schwer zugänglich ist, seien die Tabellen im Auszuge wiedergegeben. Die Leitfähigkeit der benutzten W. betrug $0{,}23 \cdot 10^{-6}$ (K = Äqu.-Leitf.) (siehe die Tabellen auf S. 1103).

In konz. Lsgg. steigt die Siedepunktskonstante an. Wahrscheinlich sind sowohl die Ionen wie die ungespaltenen Molekeln hydratisiert. Der Beginn der Hydratation liegt bei den verschiedenen Salzen bei verschiedenen Konzentrationen, und zwar bei um so höheren, je weniger die Salze ionisiert sind. Zwischen dem Betrage des associierten W. u. der Erhöhung des Kp. besteht eine lineare Beziehung. (Transaction of the Roy. Soc. of Edinburgh **45**. I. 193—240. 11/7. [19/2.*] Sep. vom Vf. Phys. Lab. University of Edinburgh.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

W. Oechsner de Coninck, *Neue Beobachtungen über das Selen.* Der bei der Reduktion von seleniger S. durch Lävulose erhaltene Nd. ändert sich nicht bemerkbar, wenn er, mit destilliertem W. überschichtet, dem Licht ausgesetzt wird. Unter eine Lsg. mit überschüssiger seleniger S. gebracht, verfällt er aber in zerstreutem Licht und bildet eine zarte, durchscheinende, im durch- und auffallenden Licht braune Schicht. Läfst man unter denselben Bedingungen die Sonnenstrahlen direkt auffallen, so geht das Selen in eine allotrope Modifikation über, wird dichter und zerfällt allmählich. Gleichzeitig wird eine lichte, bläuliche Fluoreszenz bemerkbar, die nach einiger Zeit verschwindet, während der Selenniederschlag im auffallenden Licht braun, im durchfallenden bläulichschwarz erscheint. In der sauren Fl. löst sich der Nd. teilweise, ohne dafs die Ggw. eines Hyposelenits zu entdecken ist, der nicht gel. Teil aber verwandelt sich unter dem Einflufs der Sonnenstrahlen in eine schwarze, amorphe, pulverartige, bei gewöhnlicher Temperatur in CS_2 unl. Selenvarietät. (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 503—4. 7/7.* [20/6.] Montpellier. Inst. de chimie.) LEIMBACH.

W. Oechsner de Coninck, *Über das Seleniumsulfoxyd.* Ziegelrotes, amorphes

Selen, wie es bei der Reduktion von seleniger S. mit Glucose erhalten wird, färbt sich, in offener Schale mit einem starken Überschufs von gewöhnlicher H_2SO_4 dem zerstreuten Licht ausgesetzt, smaragdgrün, ist nach etwa 5 Monaten aber braun geworden. Es hat sich langsam eine kleine Menge *Seleniumsulfoxyd* gebildet und sich sehr wenig braunes, in Aussehen und mehreren Eigenschaften von dem ursprünglichen verschiedenes Selen niedergeschlagen. 2 Rkk., die sehr langsam verlaufen, hatten einander entgegengewirkt:

$$1.\ Se + H_2SO_4 = SeSO_3 + H_2O. \qquad 2.\ SeSO_3 + H_2O = Se + H_2SO_4.$$

(Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 504—5. 7/7.* [1/7.] Montpellier. Inst. de chimie.) LEIMBACH.

Georg Kühne, *Über das Bandenspektrum des Bors.* Wie es scheint, gibt es 3 Spektra des Bors, nämlich 2 Banden- u. ein Funkenspektrum. Das erste scheint der Borsäure zuzugehören; das Funkenspektrum erhält man, wenn man den Funken zwischen Borsäureelektroden überspringen läfst; das 3., eigentliche Bandenspektrum des Bors, wenn man in Platten gegossene Borsäure im Lichtbogen zum Schmelzen bringt u. die möglichst dünnen Kohleelektroden eine Strecke weit damit überzieht. Vf. hat dieses Spektrum mit Hilfe eines grofsen ROWLANDschen Konkavgitters von 6,6 m Krümmungsradius photographiert, aber nur zwischen 4800 u. 6000 Å, da es mit abnehmender Wellenlänge immer diffuser wird. Der mittlere Fehler einer Wellenlängenbest. betrug nicht mehr als 0,015 Å. Die erhaltenen Zahlen werden in Tabellen wiedergegeben. Das Spektrum besteht aus nach Rot aufgelösten einfachen und Doppelserien, die sich durch das ganze Spektrum zu erstrecken scheinen, und deren Kanten je zu zweien benachbart sind. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **4**. 173—84. Aug. [1/7.] Bonn. Physik. Inst.) SACKUR.

Jos. Herpertz, *Die Spektra von Arsen und das Geifslerrohrspektrum von Antimon.* Es wurde nach der im KAYSERschen Institut üblichen Methode (vgl. vorsteh. Ref.) das Bogenspektrum und Funkenspektrum des *Arsens* u. das Geifslerrohrspektrum des *Antimons* eingehend gemessen. Ein Flammenspektrum des Arsens scheint nicht zu existieren. Die Erzeugung des Antimonlichtes erfolgte in einer Röhre aus Hartglas, die mit Antimontrioxyd gefüllt war u. mit 2 Bunsenbrennern erhitzt wurde. Die Messungen sind tabellarisch wiedergegeben. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **4**. 185—97. Aug. [3/7.].) SACKUR.

Ernest George Hill, *Hydrolyse der Ammoniumsalze durch Wasser.* Vf. saugt ein gemessenes Luftvolumen durch Lsgg. verschiedener Ammoniumsalze, deren Konzentration n—, $^1/_5\,n$— u. $^1/_{25}\,n$— ist. Das übergehende NH_3 wird durch W. oder nötigenfalls durch SS. absorbiert und entweder durch Leitfähigkeitsbest. oder durch Titration bestimmt. Es wurde gefunden, dafs für starke SS. die Gleichung:

$$\frac{C_{Säure} \times C_{Base}}{C_{Salz}} = K$$

und für schwache Säuren die Gleichung:

$$\frac{C_{Säure} \times C_{Base}}{C^2_{Salz}} = K$$

gilt. Die Konstanten sind für die Salze der einbasischen SS. umgekehrt proportional den molekularen Leitfähigkeiten der SS. und stimmen gut überein mit den Werten für die Stärke der SS. nach den verschiedenen dynamischen Methoden. Für die Salze der zweibasischen SS. ist die Beziehung zwischen hydrolytischer Dissociation der Salze und den Ionisationskonstanten der SS. kompliziert und kann

nicht als direkter Maſsstab für die Ionisationskonstanten oder für die „Stärke“ der sauren Wasserstoffatome verwendet werden. Es wird gezeigt, daſs die Konstante sowohl von dem ersten wie von dem zweiten Ionisationskoeffizienten der SS. abhängen muſs. Vf. beschreibt die Methode der *NH_3-Best.* durch Messung des Widerstandes der Lsg. in Leitfähigkeitswasser und Vergleich mit der Widerstandskurve des Ammoniaks. Die Methode ergab gute Resultate für Lsgg. von 0,00027—0,009 %. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 204. 18/7.; J. Chem. Soc. London **89**. 1273—89. Aug. Oxford. Magdalen College.) POSNER.

Karl Seubert u. **J. Carstens**, *Zur Kenntnis der Chromsäure als Oxydationsmittel. I.* Die Unters. zielte auf die Feststellung der Rk.-Ordnung zwischen Chromat und Jodid. Diese gehört nach der üblichen Schreibweise zu den hochmolekularen, ist z. B. nach $CrO_3 + 3HJ = Cr(OH)_3 + 3J$ vierter, nach $Cr_2O_7'' + 6J' + 6Cl' + 14H^{\cdot} = 2CrCl_3 + 7H_2O + 3J$ noch weit höherer Ordnung. Eine so hohe Rk.-Ordnung ist bekanntlich sehr unwahrscheinlich. Bei dieser Gelegenheit stellen die Vff. einen gewissen Widerspruch in den Definitionen des Rk.-Ordnung fest und definieren nach Diskussion der Verhältnisse: „Die Ordnung einer Rk. wird durch die relative Zahl der beim Umsatz nach äquivalenten Mengen verbrauchten Molekeln (Ionen) bedingt, nicht durch die Anzahl der Molekelgattungen“. Die Ordnung der Rk. läſst sich aus ihren Geschwindigkeitskoeffizienten bestimmen und unter Anwendung der OSTWALDschen „Methode der Isolation“. Mit deren Hilfe wurde ermittelt, daſs die Rk. in Bezug auf Chromsäure erster Ordnung ist, sich also zunächst nur eine Molekel CrO_3 am Umsatz beteiligt. Ebenso ergab sich auch für die J′ eine Rk. erster Ordnung, es beteiligt sich am ersten Umsatz nur je eine Molekel Jodid oder ein J′. Es muſs hiernach, abgesehen von der indifferenten S., die Rk. zweiter Ordnung sein und sich zwischen je einer Molekel Chromation und einem Jodion abspielen. Der relative Umsatz muſs bei Änderung der Konzentration beider Stoffe gleich sein nach Zeiten, die sich umgekehrt verhalten, wie die zugehörigen Konzentrationen. Diese Forderung wird bestätigt in Tabelle 4 des Originals.

Auſser von der Konzentration der beiden genannten Faktoren ist die Geschwindigkeit der Rk., wie bei fast allen Oxydationen, auch von der Konzentration der $H^{\cdot}$ abhängig. Die hierfür geltenden mathematischen Beziehungen rühren im wesentlichen von OSTWALD u. NOYES her, bezw. sind durch sie experimentell bestätigt. Die Vff. finden bei ihrer Unters. bezüglich der Säurekonzentration die abgeleiteten Beziehungen zutreffend u. schreiben die Geschwindigkeitsgleichung dementsprechend: vel. $= (a + b[H^{\cdot}])[H^{\cdot}][Cr_2O_7''][J']$ (a und b sind Konstanten, die Ausdrücke in eckigen Klammern die Konzentrationen der Ionen).

Diskussion der Ergebnisse. Die untersuchte Rk. ist wahrscheinlich zuerst dritter Ordnung, an ihr beteiligt sich neben Chromation und Jodion noch $H^{\cdot}$-Ion. Sie wird durch überschüssige $H^{\cdot}$ beschleunigt. Als einfachste Formulierung könnte B. von $JHCrO_3$ angenommen werden nach $CrO_3 + H^{\cdot} + J' = CrO_2(J)OH$. Es werden noch andere mögliche Formulierungen in Betracht gezogen, die jedoch, weil auch nach Ansicht der Vff. hypothetisch, hier nicht wiedergegeben sind. (Z. f. anorg. Ch. **50**. 53—66. 9/7. [2/6.] Hannover.) MEUSSER.

Seth E. Moody, *Die Hydrolyse der Salze von Eisen, Chrom, Zinn, Kobalt, Nickel und Zink in Gegenwart von Jodiden und Jodaten.* Die Einw. von KJ und KJO_3 auf Al-Chlorid und -Sulfat kann zur jodometrischen Best. des Al dienen (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **20**. 181; C. **1905**. II. 1051). Ebenso wie Al-Salze werden auch *Ferro-* u. *Ferrisalze* durch das Jodid-Jodatgemisch hydrolysiert; erstere unter gleichzeitiger Oxydation, z. B.:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 5KJ + KJO_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3K_2SO_4 + 6J.$$

Die Hydrolyse ist vollständig, wenn die Lsg. 30 Min. gekocht wird, u. das frei gemachte Jod durch einen H-Strom in eine DRECHSELsche Flasche hinübergeführt wird. Dasselbe wurde für die Sulfate des *Cr*, *Sn*, *Cu* und *Ni* gefunden. Bei den Stannisalzen ist die Hydrolyse auch bei Zimmertemperatur vollständig, wenn das ausgeschiedene Jod immer entfernt wird. Kobaltohydroxyd wird durch überschüssiges Jodat zu schwarzem Kobaltihydroxyd oxydiert; diese Oxydation tritt beim Ni nicht ein. $ZnSO_4$ wird jedoch nicht vollständig, sondern nur zu 80,13 % hydrolysiert; offenbar bildet sich nicht $Zn(OH)_2$, sondern ein basisches Sulfat von der Formel $Zn_5(OH)_8SO_4$. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **22**. 176—84. Aug. Kent Chem. Lab. of Yale Univ.) SACKUR.

G. A. Blanc u. **O. Angelucci**, *Trennung des Radiothors von den Thorsalzen.* Es ist jetzt allgemein angenommen, dafs die Aktivität der Th-Salze von einer Spur von Radiothor herrührt; doch sind beide sehr schwer zu trennen. Die Vff. versuchen die von ihnen ausgearbeitete Trennungsmethode (Mitreifsen mit einem $CaSO_4$-Nd.) auf gröfsere Mengen von Th-Salzen anzuwenden, doch ohne Erfolg, da $CaSO_4$ in Th-Lsgg. l. ist, und meistens nur Thorsulfat ausfällt. Zusatz von A. hilft nichts. Es stellen sich Gleichgewichte her, die stark von Temperatur und Konzentration abhängen. Auch Fällung von Calciumoxalat führt nicht zum Ziel. Nach vergeblichen Verss. erhalten die Vff. durch Fällung von $BaSO_4$ eine merkbare Anreicherung der Radioaktivität. Der $BaSO_4$-Nd. bildet sich sehr langsam. Die Aktivität nimmt anfangs ab, wird aber nach ca. 3 Wochen konstant. Durch Schm. des aktiven $BaSO_4$ mit Soda, Auswaschen, Lösen in HCl und Fällen mit NH_4OH erhalten die Vff. ein Prod., das schliefslich 30-mal so aktiv ist als gewöhnliches Thorhydroxyd. Radium- oder Aktiniumaktivität fehlen vollständig. Die Vff. wiederholen die Verss. mit 6 kg Thoriumnitrat u. gelangen auf dem beschriebenen Wege zu einigen mg Thoriumhydroxyd, die anfangs 1000-, später 5000-mal so stark sind wie die Muttersubstanz. Nur etwa $^1/_{1000}$ des gesamten Gehaltes an Radiothor konnte isoliert werden. Durch die Verss. ist das Radiothor als Quelle der Radioaktivität des Th nachgewiesen, doch bleibt die Frage nach dem genetischen Zusammenhang noch offen. Verss., die Frage zu entscheiden, sind im Gang, ebenso wird untersucht, ob das Radiothor schliefslich ebenfalls He gibt. Denn die Ggw. von He im Thorianit ist nicht beweiskräftig, da das Mineral Ra enthält. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 90—94. 15/7.*) W. A. ROTH-Greifswald.

M. Levin, *Über den Ursprung der β-Strahlen des Thoriums und Aktiniums.* (Philos. Mag. [6] **12**. 177—88. 17/8. — C. **1906**. II. 665.) SACKUR.

Ch. M. Van Deventer, *Über die Einwirkung von starker Schwefelsäure auf Kupfer.* Vf. hält das Problem der Einw. starker H_2SO_4 auf Cu heute für verwickelter, als er (Chemisch Weekblad **2**. 137; C. **1905**. I. 992) u. SLUITER (Chemisch Weekblad **3**. 63; C. **1906**. I. 903) angenommen haben, und glaubt, dafs weder die Oxydations-, noch die Reduktionstheorie ohne weitere Unters. zur Erklärung angenommen werden darf. Gegenüber SLUITER stellt er fest: Der pädagogische Vorteil der vom Vf. vertretenen Oxydationstheorie liegt in der Möglichkeit einer gleichartigen Erklärung für die Vorgänge bei der Rk. der H_2SO_4 und der HNO_3 auf Metalle. Die Temperatur, bei der 96 %ige H_2SO_4 die erste SO_2-Entw. zeigt, liegt unter 100°, bei Verwendung von Cu oder von Ag als Metall. Rauchende H_2SO_4 entwickelt bei ca. 100° SO_2. Der Nd., der beim Erhitzen von Cu mit H_2SO_4 entsteht, ist teils rotbraun, teils schwarz. Mit dieser Beobachtung stimmt auch eine

alte Angabe von MAUMENÉ (Ann. Chim. Phys. [3] **18.** 311) überein, die den rotbraunen Nd. für Cu_2S erklärt, das nach B. einiger Zwischenglieder zum Oxysulfid, CuS,CuO, wird. Den Nachweis des Anilins, das sich bei 130° aus Nitrobenzol bilden soll, wenn man die Rk. zwischen Cu und H_2SO_4 in seiner Ggw. verlaufen läfst, hält Vf. für nicht absolut sicher, einmal, weil er selbst mit Chlorkalk nur braungelbe Färbung erhalten hat, zum anderen, weil nach Unterss. der letzten Jahre die Rosafärbung mit Chlorkalk von einem Nebenprod. der Anilinbildung herrühren soll.

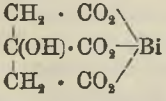
Schliefslich stellt Vf. ein neues Reaktionsschema zur Diskussion, nach dem das W. das ausschlaggebende Agens ist:

$$Cu + H_2O = CuO + 2H; \quad CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O;$$
$$2H + H_2SO_4 = 2H_2O + SO_2 \quad \text{oder} \quad Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Für dieses Schema spricht auch der Reaktionsverlauf bei der KJELDAHLschen N-Best., wo die B. des NH_3 sich inmitten eines überwältigenden Oxydationsprozesses vollzieht. (Chemisch Weekblad **3.** 515—19. 18/8. [Juli.] Batavia.) LEIMBACH.

L. Vanino u. **F. Hartl**, *Über die Einwirkung von höherwertigen Alkoholen auf Wismutsalze und die Darstellung von Wismutsalzen mittels Wismutnitrat-Mannit-Lösung.* Wie mit Mannit (VANINO, HAUSER, Z. f. anorg. Ch. **28.** 210; C. **1901.** II. 1148), bildet Wismutnitrat auch mit Sorbit und Dulcit beim Verreiben eine Mischung, die bei *Sorbit* zuerst klebrig und zäh, in W. glatt und ohne Rückstand l. und deren Lsg. sehr beständig, die aber bei *Dulcit* nicht klebrig und nur zum Teil in W. l. und deren Lsg. von geringerer Beständigkeit ist. Aus diesen wss. Lsgg. fallen mit viel Aceton (nicht aber mit Ä.) Verbb. von Wismutnitraten mit diesen höheren Alkoholen aus. Aus der Wismutnitrat-Mannit-Lsg. erhält man durch Zusatz von freien SS. oder Salzen anorganische u. organische Wismutsalze.

Mannit; Verb. $C_6H_{14}O_6 \cdot 2Bi(NO_3)_3$; aus Mannitwismutnitratlsg. u. viel Aceton; man löst wiederholt in W. und fällt mit Aceton aus. Hart, kristallinisch, sll. in W., wird in wss. Lsg. durch H_2S schwarzbraun gefärbt, gibt mit KJ sofort rotgelbes Oxyjodid. — *Sorbit; Verb.* $C_6H_{14}O_6 \cdot Bi(NO_3)_3$; weifser, kristallinischer Nd., sll. in W. — *Dulcit; Verb.* $C_6H_{14}O_6 \cdot OBiNO_3$; weifs, kristallinisch, sll. in W.; wird in wss. Lsg. durch H_2S schwarzbraun gefärbt, gibt mit KJ sofort rotgelbes Oxyjodid. — *Wismuttrisalicylat;* $(C_6H_4OH \cdot CO_2)_3Bi_2 \cdot 2H_2O$; aus k. Wismutnitratmannitlsg. und einer konz. Lsg. von salicylsaurem Na im Verhältnis $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3C_6H_4OH \cdot CO_2Na$; weifs, kristallinisch, fast geschmacklos, unl. in W., swl. in A., ll. in konz. HCl; gibt mit W. Salicylsäure ab, zers. sich bei zu langem Auswaschen unter B. eines Bi-reicheren, basischen Salzes, wird durch H_2S sofort schwarz gefärbt, durch KOH zers., KJ scheidet einen gelben, beim Erwärmen rotgelben Nd. ab. — *Saures kampfersaures Wismut,* $(CO_2 \cdot C_8H_{14} \cdot CO_2)_3Bi_2 \cdot C_8H_{14}(CO_2H)_2$; aus 3 g Kampfersäure, gel. in wenig W., und Wismutnitratmannitlsg. (mit 48,4 g Wismutnitrat); weifse Kristalle, wird mit H_2S sofort schwarz, mit KJ gelb, zers. sich mit KOH. — *Saures phtalsaures Wismut;* $(CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO_2)_3Bi$; aus Phtalsäure und Wismutnitratmannitlsg.; weifse, quadratische Täfelchen, unl. in W., ll. in konz. HCl; KJ bildet sofort Oxyjodid, H_2S Trisulfid, KOH zers. nicht. — *Citronensaures Wismut* (Formel nebenstehend); aus Citronensäure u. Wismutnitratmannitlsg.; weifs, kristallinisch, unl. in W., ll. in konz. HCl; H_2S und KOH wirken leicht ein, KJ unter B. eines gelben Salzes. — *Benzoesaures Wismut,* $Bi(C_6H_5CO_2)_3$; aus konz. Benzoesäurelsg. und Wismutnitratmannitlösung. Weifse Nadeln. — *Oxalsaures Wismut,* $(CO_2 \cdot CO_2)_3Bi_2 \cdot H_2O$; aus Oxalsäure und Wismutnitratmannitlsg.



Aus Wismutnitratmannitlsg. entstehen ferner: mit $NaNO_2$: *basisches Wismutnitrit*, $NO_2 \cdot BiO \cdot {}^1/_2 H_2O$. Gelblichweifser Nd.; gibt bei 60° NO_2 ab, sll. in HCl, die Lsg. gibt beim Verdünnen mit W. basisches Salz; gibt mit KOH $Bi(OH)_3$, mit KJ in der Wärme gelbes Jodid, mit H_2S sofort schwarzes Sulfid. Das Kristallwasser entweicht über H_2SO_4 im Vakuum. — Mit unterphosphoriger Säure: *Wismuthypophosphit*, $(PO_2H_2)_3Bi$. Weifser, kristallinischer Nd.; wird, besonders schnell in der Mutterlauge, schwarz durch Reduktion zu Bi. — Mit phosphoriger Säure: *Wismutphosphit*, $(PO_3H)_3Bi_2 \cdot 3H_2O$; weifse, vierseitige, beständige Nadeln; setzt sich mit KJ allmählich, mit H_2S sofort um. — Mit Phosphorsäure und Salzen: *Wismutphosphat*, $PO_4Bi \cdot 3H_2O$; weifser Nd., wird von KOH leicht, von H_2S sofort, von KJ nicht zers. — Mit Boraten (auch Polyboraten): *Wismutborat*, $BO_3Bi \cdot 2H_2O$; weifser, feinkörniger Nd., beständig gegen KOH und KJ, wird von H_2S sofort zers. — Mit Ferrocyankalium: *Ferrocyanwasserstoffsaures Wismut*, $[Fe(CN)_6]_3Bi_4 \cdot 2Fe(CN)_6K_4$; gelber, amorpher (?) Nd.; wird beim Trocknen grün und kristallinisch, beständig gegen KOH und KJ, setzt sich mit H_2S allmählich um. (J. f. pr. Chem. [2] **74**. 142—52. 11/8. München. Lab. der Akad. der Wissensch.)

BLOCH.

Organische Chemie.

P. Guigues, *Rektifikation des offizinellen Äthers.* Der Vf. beobachtete, dafs Harze beim Eindampfen einer alkoh. Lsg. die letzten Reste von Alkohol sehr fest halten. Er zieht daraus die Nutzanwendung, alkoholhaltigen Äther rein zu erhalten, indem er denselben über Kolophonium (auf 1 l ca. 50 g) destilliert. So kann man die Verluste an Zeit und Substanz bei dem Auswaschen des Äthers mit W. vermeiden. (J. Pharm. Chim. [6] **24**. 204. 1/9. Beyruth.)

FRANZ.

Louis Henry, *Brom als Reagens zur Unterscheidung isomerer, sekundärer und tertiärer aliphatischer Alkohole.* Brom ist leichter als Chlor zu handhaben, seine Wrkg. ist weniger heftig und seine äufseren Merkmale entscheidender als die von Chlor, mit dem es sonst durchaus übereinstimmt. Es scheint, dafs Brom auf die Alkohole um so heftiger wirkt, je weniger H-Atome zusammen mit der OH-Gruppe am C-Atom sitzen. CH_3OH und primäre Alkohole werden viel weniger angegriffen als sekundäre Alkohole. Entsprechendes gilt für die tertiären Alkohole, von denen die am heftigsten angegriffen werden, die neben der $\equiv$COH-Gruppe eine $=$CH-Gruppe haben, schwächer, die eine CH_2-Gruppe, und ganz schwach, die eine CH_3-Gruppe benachbart haben, in voller Übereinstimmung mit der starken Wrkg. von Brom auf paraffinische Kohlenwasserstoffe mit der Gruppe $(\equiv C)_2CH-$ gegenüber einer geringeren Wrkg. des Br auf normale Paraffine. Sekundäre Alkohole reagieren bei gewöhnlicher Temperatur explosionsartig mit Br, ohne dafs sich am Anfang HBr entwickelt. HBr erscheint erst als Folge der Rk. des Br auf das Keton, das sich durch Zerfall des ersten Prod. $=$BrC—OH in $=$CO und HBr gebildet hat, oder auf den HBr-Äther, das zweite Prod. der Einw. von HBr auf den Alkohol. Die tertiären Alkohole dagegen widerstehen anfangs selbst in der Sonne der Wrkg. des Broms, das nur braun in Lsg. geht. Beim Erwärmen aber vollzieht sich auch hier die Rk. mit Lebhaftigkeit. Erhitzung tritt ein und Entfärbung, aber auch hier am Anfang keine HBr-Entw. Untersucht sind Alkohole mit C_4 bis C_9. Besonderheiten werden im nachstehenden berichtet:

Dimethylisopropylcarbinol, $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH(CH_3)_2$. Kp. 117°. Mit Brom versetzt, zeigt es bei ca. 70° beginnende Entfärbung, bei 75° vollständige. Auf weiteren Br-Zusatz tritt immer sofort Entfärbung ein, die Fl. erwärmt sich, trübt sich dann

und wird schliefslich, wenn man immer mehr Br zusetzt, zu einer weifsen, festen M. Gleichzeitig scheidet sich ein wenig W. aus, ohne dafs sich HBr entwickelt. Unter Austausch von 1 Mol. W. gegen Br hat sich das *Tetramethyläthylendibromid*, $(CH_3)_2CBr \cdot CBr(CH_3)_2$, gebildet. Ganz anders verläuft die Rk. bei dem *Pinakolinalkohol*, $(CH_3)_3C \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. In der ersten Phase entfärbt sich jeder Tropfen Brom sofort, nachdem er vorher eine kleine Explosion hervorgerufen hat. Die Fl. erwärmt sich, wird dicht, aber entwickelt keinen HBr. Die M. bleibt klar, färbt sich aber schwach. In der zweiten Phase verursacht der Zusatz von Br eine heftige Rk., HBr entwickelt sich, und es bleibt schliefslich ein festes, weifses, mit einer stechenden S. durchtränktes Prod. zurück. Vf. glaubt, dafs sie zuerst Dimethylisopropylcarbinolbromid, $(CH_3)_2CBr \cdot CH(CH_3)_2$, bildet, dafs aber das Endprod. wie oben Tetramethyläthylendibromid ist.

Trimethylcarbinol reagiert mit Br erst von 80° an, *Dimethyläthylcarbinol* vollendet die Rk. unter 80°, *Dimethylisopropylcarbinol* gegen 75°. *Dimethylisopropylcarbinol* braucht bei 18—20° 15—18 Stunden bis zur Beendigung der Rk. mit Br, *Dimethyläthylcarbinol* hat die Rk. selbst nach mehreren Tagen noch nicht beendet, die Rk. von *Trimethylcarbinol* mit Br ist fast gar nicht zu beobachten.

Einer späteren Unters. ist der Einflufs fremder Gruppen, die an Stelle der H-Atome treten, auf die gefundenen Gesetzmäfsigkeiten vorbehalten: Die Verbb. $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$, $ClCH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$ und vor allem $CH_3 \cdot CHOH \cdot CCl_3$ widerstehen dem Br sehr trotz der leicht verlaufenden Rk. zwischen Br und dem Isopropylalkohol. Die Anzahl der substituierenden Atomgruppen ist auch von Einflufs, und eine Abnahme der Reaktionsfähigkeit z. B. in folgender Reihe zu beobachten: $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3$, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$. Auch Milchsäure, $CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH$, reagiert fast gar nicht mit Br. Oxyisobuttersäurenitril, $CN \cdot C(OH)(CH_3)_2$, reagiert leichter als der entsprechende Alkohol mit Br, die Rk. wird aber noch heftiger mit Methyläthylacetonitril, $CN \cdot C(OH)(CH_3)(C_2H_5)$, und ganz besonders mit Methylisopropylacetonitril, $CN \cdot C(OH)(CH_3)(C_3H_7)$. Die festen Prodd. der drei letzten Rkk. verschwinden in Berührung mit W. und stellen vielleicht Verbb. dar, die durch Anlagerung von HBr an die CN-Gruppe entstanden sind. (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 424—35. [7/7.*].) LEIMBACH.

G. D. Hinrichs, *Über die Siedepunkte einiger sekundärer und tertiärer Alkohole.* Vf. weist darauf hin, dafs sich die maximalen Trägheitsmomente der kürzlich von HENRY (S. 663) untersuchten Alkohole leicht nach der von ihm im Jahre 1873 (C. r. d. l'Acad. des sciences **76**. 1592) gegebenen Anweisung berechnen lassen. Es wird sogar zu einer annähernden Best. genügen, nur die Hauptausdehnung des Mol. zu betrachten, welche man als Achse von x nimmt. Für die Alkohole von C_5 bis C_9 ergeben sich auf diese Weise folgende maximalen Trägheitsmomente:

Tertiäre Alkohole . . .	79	168	309	501	746
Sekundäre Alkohole . .	82	161	286	468	712

Die Werte der tertiären Alkohole sind also anfangs niedriger als diejenigen der sekundären Alkohole, wachsen aber rascher wie diese mit der Verlängerung der Kohlenstoffkette und übersteigen bald diejenigen der sekundären Alkohole. Zieht man auch die Verteilung der MM. in den Richtungen y und z mit in Betracht, so erfährt der Wert n, bei welchem das Trägheitsmoment des tertiären Alkohols demjenigen des sekundären Alkohols gleich wird, noch eine Verschiebung. Der Kp. ist eine Funktion des maximalen Trägheitsmomentes. — Wegen weiterer Einzelheiten vgl. das Original und die im Mon. scient. abgedruckte ältere Arbeit des Vfs. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 359—61. [20/8.*]; Mon. scient. [4] **20**. II. 664—65.) DÜSTERBEHN.

Einar Biilmann, *Studien über organische Thiosäuren. II.* Mittels des neuen Verf.: Umwandlung halogensubstituierter, organischer SS. in die entsprechenden Xanthogenatsäuren u. Spaltung dieser mit NH_3 unter B. von Xanthogenamid und NH_4-Salzen der Thiosäuren (Vgl. LIEBIGS Ann. **339**. 351; C. **1905**. II. 25), hat Vf. im Verein mit **H. Jarner** (Propionsäurederivate) und **J. Rosenkjaer** (Buttersäurederivate) eine Anzahl der letzteren rein und wasserfrei hergestellt.

Thioglykolsäure, $C_2H_4O_2S = HS \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (vgl. auch KLASON u. CARLSON, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 732; C. **1906**. I. 1089). Aus 75 g Xanthogenatessigsäure, gelöst in 170 ccm 25%ig. NH_3-Wasser, bei 24-stünd. Stehen in fast gefüllter, verschlossener Flasche; man nimmt das gebildete Xanthogenamid in 150 ccm Ä. auf, engt die wss.-ammoniak. Lsg. bis auf etwa 112° und saure Rk. ein, macht mit wenig NH_3 alkal., extrahiert nochmals mit 70 ccm Ä., säuert mit HCl schwach an, läfst über Nacht mit Zinkspänen stehen, versetzt die Lsg. mit 40 ccm HCl (D. 1,19) und schüttelt mit 100—150 ccm Ä. aus. Öl, Kp_{13}. 102,5—103°, Kp_{14}. 103—105°, $D^{17,3}$. 1,326. — *Thiomilchsäure*, $C_3H_6O_2S = CH_3 \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$; aus 62,4 g α-Xanthogenatpropionsäure in 240 ccm A. und 90 ccm 25%ig. NH_3-Wasser bei fünftägigem Stehen. Ölige Flüssigkeit, F. etwa 10°, Kp_{14}. 98,5—99°, Kp_{15}. 99,5—101°, im festen Zustand wahrscheinlich gegen Luftsauerstoff beständiger als im fl. — *Thiohydrakrylsäure*, $C_3H_6O_2S = HS \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; aus 48,5 g roher β-Xanthogenatpropionsäure in 325 ccm A. u. 125 ccm 25%ig. Ammoniakwasser nach viertägigem Stehen. Weifs, kristallinisch, F. 16,8°, Kp_{15}. 110,5—111,5°, $D^{20,8}$. 1,218, oxydiert sich äufserst leicht, destilliert bei gewöhnlichem Druck fast ohne Zers.

Xanthogenatisobuttersäure, $C_7H_{12}O_3S_2 = (CH_3)_2CH(C_2H_5OCS_2) \cdot CO_2H$: aus einer Lsg. von 16,7 g α-Bromisobuttersäure und 36 g Kaliumxanthogenat in 50 ccm W. bei 2-tägigem Stehen. Farblose Kristallmasse (aus W.), F. 102—103°. — *Thiooxyisobuttersäure*, $C_4H_8O_2S = (CH_3)_2C(SH) \cdot CO_2H$; aus einer Lsg. von 10,2 g Xanthogenatisobuttersäure in 20 ccm 25%ig. Ammoniakwasser und 40 ccm A. nach dreitägigem Stehen. Strahlig kristallinisch, F. unscharf 47°, Kp_{15}. 101—102°, zll. in W., in w. bedeutend leichter als in k.; gibt in wss. Lsg. mit $FeCl_3$ eine indigblaue, eine Weile unverändert bleibende Färbung, auf Zusatz von etwas NH_3 wird die Färbung rotviolett; gibt mit kleinen Mengen $CuSO_4$ gelben Nd., mit überschüssigem $CuSO_4$ braunviolette Färbung, mit $HgCl_2$ weifsen, in verd. HCl u. HNO_3 unl. Nd., mit $AgNO_3$ weifsen, in k. verd. HNO_3 unl. Nd., mit $Pb(NO_3)_2$ weifsen, in HNO_3 l., in NH_3 unl. Nd.; oxydiert sich mit Jod zu *α-Disulfidisobuttersäure*, $C_8H_{14}O_2S_2$; wird besser durch 10-stünd. Oxydation von Thiooxyisobuttersäure in ammoniakal. Lsg. mit Luftsauerstoff u. Ferrisulfat als Überträger dargestellt; farblos, swl. in w. und k. W. — *Disulfidbernsteinsäure*, $C_8H_{10}O_8S_2 = [\cdot S \cdot CH \cdot (CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CO_2H]_2$; entsteht durch Oxydation von wss. Thioäpfelsäure mit Luft unter Zusatz von NH_3 und Ferrisulfat; weifs, kristallinisch. (LIEBIGS Ann. **348**. 120—32. 9/7. [16/3.] Kopenhagen. Chem. Lab. d. polytechn. Lehranstalt.) BLOCH.

Einar Biilmann, *Studien über organische Thiosäuren. III.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Erhitzt man die wss. Lsg. des Alkalisalzes einer Xanthogenatsäure, z. B. Xanthogenatessigsäure, $C_2H_5O \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, so spaltet es sich in übelriechende Gase und in die entsprechende Trithiocarbonatsäure, z. B. $HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Trithiocarbonatsäuren entstehen auch aus der wss. Lsg. eines Alkalisalzes einer halogensubstituierten S. und Kaliumtrithiocarbonat.

Trithiocarbonatessigsäure, $C_5H_6O_4S_3 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; entsteht durch Erhitzen zum Sieden von xanthogenatessigsaurem Alkali in wss. Lsg. (neben Thioglykolsäure), durch Erhitzen von Kaliumxanthogenat und chloressigsaurem Na in wss. Lsg. auf dem Wasserbad oder aus Kaliumtrithiocarbonat und chloressigsaurem Na. Gelbe Rhomben oder sechsseitige Blättchen, F. 170—171°, zers. sich

bei höherer Temperatur; l. in w. W., ll. in Aceton, A., Ä. u. h. Chlf.; zers. sich beim Kochen mit W. oder Ammoniakwasser unter B. von Thioglykolsäure, ist mit Essigsäure aus den Alkalisalzen nicht fällbar. — $CS_3(CH_2 \cdot CO_2Na)_2$; gelb, kristallinisch, reagiert neutral; enthält entgegen HOLMBERG (J. f. pr. Ch. [2] **71**. 264; C. **1905**. I. 1228) $2^1/_2$, nicht 3 Mol. H_2O. — *Methylester*, $C_7H_{10}O_4S_3$; aus der S., Methylalkohol und HCl-Gas; Kristalle. — *α-Trithiocarbonatpropionsäure*, $HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot S \cdot CS \cdot S \cdot (CH_3)CH \cdot CO_2H$, aus Kaliumtrithiocarbonat und α-Brompropionsäure; Öl. — *β-Trithiocarbonatpropionsäure*, $CS_3(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$; aus Kaliumtrithiocarbonat u. β-Jodpropionsäure. — *Äthylthiolcarbonatessigsäure*, $C_5H_8O_4S = C_2H_5O \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; aus thiolkohlensaurem Kalium und Kaliumxanthogenat; zur Darst. neutralisiert man 9,5 g Chloressigsäure mit Soda, gelöst in 35 ccm W., und versetzt mit 14,4 + 3 g thiolkohlensaurem K. Farblose, wasserklare, sehr hygroskopische Kristalle, F. 28 bis 29°, zwl. in W., ll. in Ä., A., Eg. und Bzl., wl. in w. Lg., löst feucht Chloralkalien, wird von alkoh. KOH bei Wasserbadtemperatur unter B. von A., K_2CO_3 und thioglykolsaurem K, von alkoh. NH_3 in Thioglykolsäure und Xanthogenamid zers. — $C_5H_7O_4SK$; man löst die S. in absol. A., gibt alkoh. KOH bis zu schwach saurer Rk. und 3—4 Vol. Äther zu; weifser, seideglänzender, zerfliefslicher Nd.; sll. in W., wl. in absol. A. — *Xanthogenamid*, $C_2H_5O \cdot CS \cdot NH_2$; wird dargestellt durch Zers. der Xanthogenatsäuren mit NH_3; man äthert aus, verdampft den Ä. langsam und zum Teil und trocknet über H_2SO_4. Ziemlich leicht flüchtig. — *Xanthogenanilid*, $C_2H_5O \cdot CS \cdot NHC_6H_5$; entsteht neben Diphenylharnstoff aus Xanthogenatessigsäure in alkoh. Lsg. und Anilin; kristallinisch, F. 69° (aus A.). — Ein *Kaliumtrithiocarbonat* der Formel $K_6H_2C_3S_6O_2$ erhielt Vf. in Form eines rotgelben, kristallinischen, sehr hygroskopischen Nd., als er absol. alkoh. KOH vollständig mit H_2S sättigte, mit CS_2 versetzte, sofort filtrierte und mit A. wusch. (LIEBIGS Ann. **348**. 133—43. 9/7. [16/3.] Kopenhagen. Chem. Lab. d. polytechn. Lehranstalt.)

BLOCH.

William Morris Colles, *Aldehydrol und die Bildung von Hydraten der Verbindungen mit einer Carbonylgruppe.* Konz. wss. Lsgg. von *Aldehyd*, *Aceton*, *Ameisensäure*, *Essigsäure*, *Monochloressigsäure* und *Trichloressigsäure* wurden in einem geeigneten App. auf niedrige Temperaturen abgekühlt und die kristallinisch abgeschiedenen Hydrate nach Möglichkeit quantitativ bestimmt. Folgende Verbb. wurden erhalten: *Aldehydrol*, $CH_3 \cdot CH(OH)_2$, scheidet sich aus einer Mischung von 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. W. bei —90° in feinen Nadeln aus. — *Ameisensäurehydrol* (*Orthoameisensäure?*), $HC(OH)_3$, wurde aus einem Gemisch von 4 Mol. Ameisensäure mit 3 Mol. W. bei —54° kristallinisch erhalten. Aufserdem lieferte die Ameisensäure noch folgende Hydrate: $CH_2O_2,4H_2O$; $4CH_2O_2,7H_2O$; $4CH_2O_2,3H_2O$ und $3CH_2O_2,2H_2O$. Auch *Orthoessigsäure*, $CH_3 \cdot C(OH)_3$, und *Orthomonochloressigsäure*, $ClCH_2 \cdot C(OH)_3$, wurden mit ziemlicher Bestimmtheit erhalten. — *Trichloressigsäure* bildet anscheinend ein Hydrat mit 3 Mol. H_2O. — *Aceton* lieferte kein wohldefinierbares Resultat. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 207. 18/7.; J. Chem. Soc. London **89**. 1246—53. August. London. Univ.-College.)

POSNER.

Fritz Dautwitz, *Kondensation von Tiglinaldehyd mit Aceton.* Durch 40-stünd. Schütteln eines Gemisches von 75 g Tiglinaldehyd, 120 g Aceton, 300 ccm W. und 20 ccm 10%ig. NaOH bei 5—10°, erhält man das *Keton* $C_8H_{12}O = CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$; farblose, stark lichtbrechende, eigentümlich aromatisch riechende Fl., Kp_{12}. 92—93°; verwandelt sich am Licht, besonders bei Luftzutritt in eine braungelbe, harzartige Masse, zers. sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck, addiert 4 Atome Br. — *Oxim*, $C_8H_{13}ON$, kristallinische, weifse M. (aus PAe.), F. 71°, Kp_{13}. 140—141°. — Dem Vf. gelang es nicht, aus dem Keton und Oxim mit wasserentziehenden Mitteln das Dimethylbenzol, bezw. Trimethylpyridin darzustellen.

(Monatshefte f. Chemie **27**. 773—76. Juli. [5/7.*] Wien. Chem. Univ.-Lab. v. Ad. Lieben.) Bloch.

L. Bouveault und **René Locquin**, *Einwirkung von Natrium auf die Ester der Fettsäuren. Darstellung der Acyloine vom Typus R·CO·CH(OH)·R.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1905**. II. 213 u. 394.) Nachzutragen ist folgendes. Studiert wurde die Rk. vom Essigester bis zum Ester der normalen Dekansäure. Auch der Essigester reagierte im Sinne der Gleichung:

$$2R\cdot COOC_2H_5 + 4Na + 4H_2O = R\cdot CO\cdot CHOH\cdot R + 4NaOH + 2C_2H_6O,$$

wenn die Einw. des Na in Ggw. von wasserfreiem Ä. oder Bzl. erfolgte. Als Nebenprod. entstand in allen Fällen lediglich eine geringe Menge des α-Diketons, R·CO·CO·R. Die hochsd. Prodd., welche aus 2 Mol. des Oxyketons durch Austritt von W. entstanden zu sein scheinen, präexistieren in dem Reaktionsprod. nicht, sondern bilden sich erst bei der Dest. unter der Einw. der Hitze. Diese Oxyketone vom Typus R·CO·CHOH·R werden von den Vff. mit der allgemeinen Bezeichnung „*Acyloine*" belegt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 629—33. 5/8.) Düsterbehn.

L. Bouveault und **René Locquin**, *Mechanismus der Bildung der aliphatischen Acyloine durch Einwirkung von Natrium auf die Ester.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1905**. II. 213.) Nachzutragen ist folgendes. Essigsäuremethylester liefert bei der Einw. von Na in Ggw. von wasserfreiem Ä. oder Bzl. *Acetoin* (*Methylacetol*), $CH_3\cdot CO\cdot CHOH\cdot CH_3$, wegen der leichten Zersetzlichkeit dieser Verb. jedoch nur in geringer Ausbeute. *Semicarbazon*, F. 200—201° (Hg-Bad), 206° korr., zers. sich von 187° ab beim langsamen Erhitzen. — Bei der Umsetzung der sich aus Na und Essigester bildenden festen Na-Verb. mit Acetylchlorid erhielten Vff. ein Gemisch von *Acetoindiacetat* (*Diacetat des Buten-2,3-diols*), $CH_3\cdot C(OCOCH_3):C(OCOCH_3)\cdot CH_3 = C_8H_{12}O_4$, Kp_{29}. 110—115°, D^0_4. 0,950, und *Acetoinacetat* (*Methylacetolacetat*), $CH_3\cdot CH(OCOCH_3)\cdot CO\cdot CH_3$, Kp_{29}. 75—85°, D^0_4. 1,059. *Semicarbazon des Acetoinacetats*, $C_7H_{13}O_3N_3$, Blättchen aus Bzl. + A., F. 163° (Hg-Bad). Das Acetoinacetat selbst ist durch teilweise Hydrolyse des Diacetats entstanden. Die feste Na-Verb. des Acetoins kann also nur die Konstitution $CH_3\cdot C(ONa):C(ONa)\cdot CH_3$ besitzen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 633—36. 5/8.) Düsterbehn.

L. Bouveault und **René Locquin**, *Über einige Acyloine der Fettreihe.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1905**. II. 213 u. 394.) Nachzutragen ist folgendes. A. Acyloine mit normaler Kette: *Propioin*, $C_6H_{12}O_2 = C_2H_5\cdot CHOH\cdot CO\cdot C_2H_5$, aus Propionsäuremethyl- oder -äthylester und Na in Ggw. von absol. Ä. oder Bzl. ohne B. von Diketon oder Kondensationsprodd., Kp_{20}. 72—73°, D^4_0. 0,968, polymerisiert sich etwas beim Erhitzen unter normalem Druck. *Semicarbazon*, $C_7H_{15}O_2N_3$, Kristalle aus Holzgeist, F. 137° (Hg-Bad) unter vorherigem (130°) Erweichen, relativ ll. in W. *Propioinacetat*, $C_8H_{18}O_3$, aus Acetylchlorid und der Na-Verb. des Propioins, Kp_{17}. 85—96°, D^4_0. 1,001, bildet ein nicht kristallisierendes Semicarbazon. — *Butyroin*, $C_8H_{16}O_2 = C_3H_7\cdot CHOH\cdot CO\cdot C_3H_7$, Kp_{10}. 85°, liefert, wenn es einige Zeit über 150° erhitzt wird, etwas Dibutyryl und Polymerisationsprodd. Das *Butyroinoxim* ist bereits von Münchmeyer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 1846) dargestellt worden, doch hielt dieser Autor die Verb. für das Dibutyrylmonoxim; das durch Einw. von Na auf Butyrylchlorid erhaltene angebliche *Dibutyryl* war in Wirklichkeit der *Dibuttersäureester des Dipropylacetylenglykols.* Die Angabe verschiedener Autoren, daſs beim mehrstündigen Kochen von Butyroin mit konz. wss. Kalilauge im Luftstrom Dipropylglykolsäure entstehe, ist jedenfalls auf einen Gehalt des unreinen Butyroins an Dibutyryl zurückzuführen. Vff. erhielten

bei der Einw. von wss. Alkalilaugen, selbst unter Druck bei 170°, in der Hauptsache ein Gemisch der beiden stereoisomeren disekundären Glykole, $C_3H_7 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot C_3H_7$. *Butyroinacetat*, $C_{10}H_{18}O_3$, durch 2—3-stdg. Erhitzen des Butyroins mit Essigsäureanhydrid, Kp_{21}. 117—118°, D^4_0. 0,9807. Beim Erhitzen des Butyroins mit Brenztraubensäure entsteht neben dem Brenztraubensäureester durch Abspaltung von W. eine geringe Menge von *Oktanon-4*. Unter dem Einfluſs von 20% seines Gewichts an konz. H_2SO_4 geht das Butyroin zum groſsen Teil in ein Kondensationsprod., das *Dibutyroin*, $C_{16}H_{28}O_2$, Kp_{12}. 155—157°, D. 0,939, über.

Capronoin, $C_{12}H_{24}O_2 = C_5H_{11} \cdot CHOH \cdot CO \cdot C_5H_{11}$, Kp_8. 130—132°, D^4_0. 0,910, geht unter dem Einfluſs einer Spur konz. H_2SO_4 in der Hauptsache in *Dicapronoin*, $C_{24}H_{44}O_2$, Kp_{10}. 225—230°, über.

B. Derivate mit verzweigter Kette: *Isobutyroin*, $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CHOH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$, aus Isobuttersäureester und Na in analoger Weise wie das Butyroin neben sehr wenig α-Diketon und Kondensationsprodd., Kp_{26}. 83°, D. 0,931, weit beständiger als das Butyroin; Ausbeute 75%. Reagiert nur schwer mit Semicarbazid unter B. eines zähfl. Prod., dagegen glatt mit Hydroxylaminchlorhydrat und Zinkoxyd unter B. des *Isobutyroinoxims*, $C_8H_{17}O_2N$, Kristalle aus PAe. + absol. A., F. 110—111°, Kp_{14}. 137°. — *Pivaloin*, $C_{10}H_{20}O_2 = (CH_3)_3C \cdot CHOH \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$, aus Pivalinsäuremethylester und Na in Ggw. von Bzl. im Laufe von 8 bis 10 Tagen, wobei nicht gekühlt zu werden braucht, ohne B. von Diketon und Kondensationsprodd.; Ausbeute über 80%. Zu Warzen vereinigte, kleine Nadeln aus Ä., F. 81° unter Sublimation, Kp_{10}. 80°, wl. in PAe., leicht flüchtig mit Wasser- und Benzoldämpfen, bildet wegen der Anhäufung von Methylgruppen in der Nähe der CO-Gruppe kein Semicarbazon. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 637—43. 5/8.)

DÜSTERBEHN.

L. Bouveault u. René Locquin, *Hydrierung der aliphatischen Acyloine. Darstellung der symmetrischen bisekundären Glykole, der Alkohole vom Typus R·CHOH·CH₂·R und der korrespondierenden Ketone.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1905**. II. 394.) Nachzutragen ist folgendes. Die Reduktion der Acyloine wurde von den Vff. in der Weise ausgeführt, daſs sie die Lsg. des Acyloins in der 8—10-fachen Menge absol. A. auf die vierfach theoretische Menge metallischen Natriums in einem solchen Tempo auftropfen lieſsen, daſs die M. im lebhaften Sieden blieb, nach dem vollständigen Verschwinden des Na die M. mit W. zers., den A. abdestillierten, den wss. Rückstand mit Ä. ausschüttelten und die äth. Lsg. mehrfach mit kleinen Mengen von reinem W. zur Entfernung der im Ä. gel. Seifenspuren wuschen, bis sich dieses Waschwasser nicht mehr färbte. Das Reduktionsprod. besteht in der Hauptsache aus einem Gemisch der beiden stereoisomeren, bisekundären Glykole, $R \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot R$, zu einem geringeren Teil aus dem korrespondierenden, sekundären Alkohol, $R \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot R$. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 643—46. 5/8.)

DÜSTERBEHN.

L. Bouveault und **René Locquin**, *Hydrierungsprodukte einiger Acyloine der Fettreihe.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1905**. II. 394.) Nachzutragen ist folgendes. *Oktanol-4*, $C_3H_7 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot C_3H_7$, D^4_0. 0,838. — *Monobrenztraubensäureester des α-Oktandiol-4,5*, $C_{11}H_{20}O_4$, Kp_{10}. 152—155°, bildet ein öliges Semicarbazon. — *β-Oktandiol-4,5*, Kp_{10}. 115°, wl. in Ä., zl. in A. — *Dodekanol-6*, $C_5H_{11} \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot C_5H_{11}$, Kp_9. 119°. — *Dodekanonoxim*, $C_{12}H_{25}ON$, bewegliche Fl., D^4_0. 0,885. — Die Einw. von PCl_5 auf das Gemisch der beiden stereoisomeren Dodekandiole-6,7 bei einer 40—50° nicht übersteigenden Temperatur führt in mäſsiger Ausbeute zu einem Gemisch der korrespondierenden, stereoisomeren Dichlorderivate, Kp_{10}. 115—135°, welches in sd. alkoh. Lsg. gegen Zinkstaub nahezu beständig ist. Das korrespondierende Dibromderivat, Kp_{10}. gegen 145°, geht

dagegen bei der Einw. von Zinkstaub teilweise in *s. Dodecylen*, $C_5H_{11}\cdot CH:CH\cdot C_5H_{11}$, Kp. 208—209°, über, welches jedoch 25—30% des entsprechenden gesättigten KW-stoffes enthält. Die KW-stoffe vom Typus $R\cdot CH:CH\cdot R$ spalten sich bei der Oxydation in 2 Mol. der dem Acyloin $R\cdot CHOH\cdot CO\cdot R$ zu Grunde liegenden S. $R\cdot COOH$. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 646—50. 5/8.) DÜSTERBEHN.

L. **Bouveault** u. **René Locquin**, *Oxydation der Acyloine der Fettreihe; über einige α-Diketone und ihre Derivate.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1905**. II. 394.) Nachzutragen ist folgendes. Durch Überleiten der Acyloine über fein verteiltes, reduziertes Kupfer bei 220—250° nach dem Verf. von SABATIER und SENDERENS erhält man die α-Diketone zunächst in einer Ausbeute von 50% neben unverändertem Acyloin, also bei Wiederholung des Prozesses in quantitativer Ausbeute. Entgegen einer früheren Angabe von LOCQUIN (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 1173; C. **1904**. II. 1701), wonach die α-Diketone mit sehr hohem Molekulargewicht mit Na-Bisulfit nicht mehr reagieren, vereinigen sich auch die hochmolekularen α-Diketone mit $NaHSO_3$, jedoch ist die Existenz dieser Bisulfitverbb. schwer zu erkennen, weil diese in überschüssiger, konz. Bisulfitlsg. unl. Körper in allen organischen Lösungsmitteln, selbst in Lg., l. sind und sich in Berührung mit W. in ihre Komponenten zers.

Dicaproyl, $C_5H_{11}\cdot CO\cdot CO\cdot C_5H_{11}$, Kp_{10}. 110—120°, erstarrt im Eis kristallinisch, verflüssigt sich aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder, bildet eine in überschüss., konz. Bisulfitlsg. unl., in PAe. und Ä. ll., gelatinöse Bisulfitverb. — *Diisobutyryl*, $C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$, Kp. 144—145°, D^4_0. 0,912. — *Dioxim*, $C_8H_{16}O_2N_2$, Kristalle aus sd. Bzl., F. 171,5°, zers. sich beim Erhitzen im Vakuum, wenn es rein ist, geht aber im Gemisch mit dem *Monoxim*, Kp_{10}. 135°, unzers. mit über. Mit CH_3MgJ und C_6H_5MgBr bildet das Diisobutyryl nicht die erwarteten tertiären Glykole, sondern die einfachen Alkohole, d. h. es reagiert nur eine der beiden CO-Gruppen. So entsteht bei der Einw. von CH_3MgJ die *Verb.* $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)_2$, Kp_{11}. 75—80°, bei der Einw. von C_6H_5MgBr die *Verb.* $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH(CH_3)_2$, Kp_{11}. 137°. Letztere Verb. enthält wahrscheinlich eine geringe Menge des *Dehydratationsprod.* $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot C(C_6H_5):C(CH_3)_2$, Kp_{11}. 124—130°, welches man durch 4—5-stündiges Erhitzen des Alkohols mit $ZnCl_2$ in Ggw. von Essigsäure erhält. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 650—54. 5/8.) DÜSTERBEHN.

L. **Bouveault** u. **René Locquin**, *Fälle von sterischer Verhinderung, beobachtet bei den Derivaten des Pivaloins.* Wie bereits oben erwähnt, bildet das Pivaloin kein Semicarbazon. — Unterwirft man Pivaloin der Reduktion mittels Na u. absol. A., so entsteht keine Spur des zu erwartenden Glykols, sondern lediglich das *Tetramethyl-2,2,5,5-hexanol-3*, $C_{10}H_{22}O = (CH_3)_3C\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_3$, prächtige Kristalle aus PAe., F. 52—53°, Kp. 173—174°, leicht sublimierbar u. leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, wird durch Chromsäuregemisch bei etwa 100° glatt zum Homopivalon, $C_{10}H_{20}O$, oxydiert. *Homopivalon*, $(CH_3)_3C\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_3$, Fl., Kp. 163°, D^0_4. 0,827, Geruch weder charakteristisch, noch angenehm, flüchtig mit Wasserdämpfen, bildet kein Oxim und kein Semicarbazon. — Wird Pivaloin bei 300° über fein verteiltes Cu geleitet, so entsteht *Dipivaloyl*, $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C\cdot CO\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$, gelbe Fl., Kp. 169—170°, Kp_{21}. 70°, D^4_0. 0,895, bildet bei der Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat u. Zinkoxyd nur ein *Monoxim*, $C_{10}H_{19}O_2N$, Nadeln aus PAe., F. 123° (Hg-Bad), Kp_{15}. 125°, in einer Ausbeute von höchstens 30%. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 655—57. 5/8. Chem. Lab. d. Sorbonne.) DÜSTERB.

H. Finger, *Notiz über gechlorte Derivate des Diacetamids. Dichlordiacetamid* liefert bei der Zinkstaubdest. Pyrrol. *Hexachlordiacetamid* entsteht durch 3-stdg.

Erhitzen molekularer Mengen Trichloracetonitril und Trichloressigsäure bei 180—190° im Rohr. Aus PAe. F. 81°. A. zers. leicht in Trichloressigsäure und Trichloracetamid. Ammoniak spaltet in 2 Mol. Trichloracetamid. Bei längerem Erhitzen auf 120—140° zerfällt der Körper, anscheinend nach der Gleichung:

$$2(CCl_3CO)_2NH = CCl_3CN + CCl_3 \cdot CO \cdot NH_2 + (CCl_3CO)_2O.$$

(J. f. pr. Chem. [2] **74**. 153. 11/8. Darmstadt. Techn. Hochschule. Inst. f. organ. Chemie.) LEIMBACH.

A. **Courtot**, *Einwirkung der α,α-Dimethyl-β,γ-dibromsäuren auf die Alkalicarbonate.* I. Die α,α-Dimethyl-β,γ-dibromsäuren reagieren mit Kalilauge u. den Alkalicarbonaten verschieden, je nach dem Substitutionsgrad des in β-Stellung zur COOH-Gruppe gelegenen C-Atoms. Die SS. vom Typus $R \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$ (R = Alkyl oder H) verlieren bei der Einw. von Alkalicarbonat zunächst ein Mol. HBr unter B. des entsprechenden Bromlaktons und gehen sodann zum Teil in das korrespondierende β-Oxylakton, zum Teil in einen ungesättigten Alkohol über. Der Reaktionsverlauf ist folgender:

$$CH_2Br \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH \longrightarrow \overline{CH_2 \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O} \longrightarrow \overline{CH_2 \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O},$$

$$CH_2Br \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH \longrightarrow CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2 \longrightarrow CH_2OH \cdot CH : C(CH_3)_2.$$

Die SS. vom Typus $CH_2Br \cdot CRBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$ (R = Alkyl oder Alphyl) liefern unter intermediärer B. eines tertiären Alkohols einen Diäthylen-KW-stoff:

$$CH_2Br \cdot C(CH_3)Br \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH \longrightarrow CH_2 : C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH \longrightarrow CH_2 : C(CH_3) \cdot C(CH_3) : CH_2.$$

Der Mechanismus der Rk., welche von der Bromsäure zum tertiären Alkohol führt, ist noch nicht aufgeklärt. Wahrscheinlich erfolgt zuerst ein Platzwechsel zwischen der COOH-Gruppe und dem in β-Stellung befindlichen Bromatom, darauf Abspaltung von CO_2 und HBr und Austausch des am tertiären C-Atom haftenden Bromatoms gegen OH.

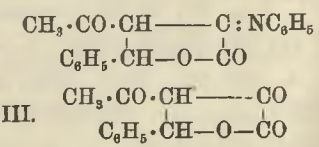
Einwirkung der α,α-Dimethyl-β,γ-dibrombuttersäure auf die Alkalicarbonate. Die *α,α-Dimethyl-β,γ-dibrombuttersäure* wird durch Zn u. H_2SO_4 nicht reduziert, sondern in Dimethylvinylessigsäure zurückverwandelt. — Läfst man auf die Dimethyldibrombuttersäure in der Kälte $^1/_2$ Mol. K_2CO_3 in verdünnter wss. Lsg. einwirken, so entsteht *α,α-Dimethyl-β-brombutyrolakton*, $C_6H_9O_2Br = \overline{CH_2 \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O}$, weifse Nadeln aus PAe., F. 47°, ll. in A., Ä. und Bzl. Durch darauffolgendes 2-stünd. Kochen dieses Bromlaktons mit einer wss. Lsg. von 2 Mol. K_2CO_3 geht dasselbe zum Teil in *α,α-Dimethyl-β-oxybutyrolakton*, $C_6H_{10}O_3 = \overline{CH_2 \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O}$, weifse, sehr hygroskopische Nadeln, F. 31°, Kp_{15}. 163°, zum Teil in Dimethylallylalkohol über. — *Dimethylallylalkohol*, $C_5H_{10}O = (CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_2OH$, bewegliche, angenehm riechende Fl., Kp_{24}. 65°, Kp. 140°, wird durch $KMnO_4$ zu Aceton und Glyoxylsäure, bezw. Oxalsäure oxydiert. — *Methyl-1-dibrom-2,3-butanol-4*, $C_5H_{10}OBr_2 = (CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CH_2OH$, aus dem Dimethylallylalkohol und Brom in Chloroformlsg., weifse Nadeln aus PAe., F. 37—38°, ll. in A., Ä. und Benzol. — *Dimethylallylacetat*, $C_7H_{12}O_2$, angenehm riechende Fl., Kp. 152°. — *Phenylurethan* des Dimethylallylalkohols, $C_{12}H_{15}O_2N$, Nadeln aus Ä. + PAe., F. 65°.

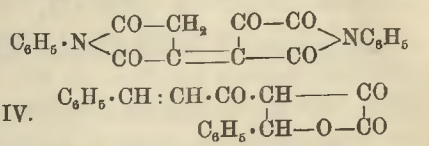
Einwirkung des α,α-Dimethyl-β-bromvalerolaktons auf die Alkalicarbonate. Bei der Einw. von Brom auf die Dimethylpropenylessigsäure entsteht selbst bei ganz niedriger Temperatur an Stelle der zu erwartenden Dimethyldibromvaleriansäure das *α,α-Dimethyl-β-bromvalerolakton.* Dieses geht unter dem Einfluſs von sd. wss. K_2CO_3-Lsg. zum geringen Teil in *Methyl-2-penten-2-ol-4*, $C_6H_{12}O = (CH_3)_2C : CH \cdot CHOH \cdot CH_3$, riechende Fl., Kp_{38}. 65°, in der Hauptsache in *α,α-Dimethyl-β-oxyvalerolakton*, $C_7H_{12}O_3 = CH_3 \cdot \overline{CH \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O}$, mattweiſse Kristalle aus PAe., F. 80°, ll. in A., Ä. und Bzl., über. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 657—64. 5/8. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

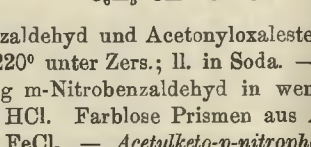
J. **Bougault**, *Einwirkung der unterjodigen Säure in naszierendem Zustande auf die Säuren mit Äthylencharakter. Jodlaktone.* Wie die β,γ-Äthylensäuren (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 864; C. **1905**. I. 24) bilden auch die γ,δ-Äthylensäuren bei der Einw. von naszierender JOH Jodlaktone, doch können im letzteren Falle zwei Laktone entstehen, nämlich solche der Formel $R \cdot CHJ \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O}$ oder solche der Zus. $R \cdot \overline{CH \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O}$, die z. Z. noch nicht voneinander zu unterscheiden sind. Wie Vf. jetzt gefunden hat, genügt die Ggw. einer Äthylenbindung in β,γ- oder γ-δ-Stellung nicht zur B. eines Jodlaktons, vielmehr kann die Ggw. gewisser Gruppen in der Laktonkette die Fixierung der JOH verhindern. Dies ist der Fall bei den SS. $R \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$, obgleich dieselben, wie z. B. die *Sorbin-*, *Piperin-* und *Cinnamylidenakrylsäure*, in der γ,δ-Stellung eine Äthylenbindung besitzen. Andererseits liefert die *Cinnamenylisocrotonsäure* (S. 515) mit Leichtigkeit ein Jodlakton, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot \overline{CH \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O}$, so daſs die Ggw. von zwei benachbarten Doppelbindungen allein nicht der Grund zur Verhinderung der Jodlaktonbildung sein kann. Bis auf weiteres muſs daher angenommen werden, daſs die Ggw. einer Doppelbindung innerhalb des Laktonringes die B. eines Jodlaktons unmöglich macht. Im Einklang hiermit geben auch die SS. $R \cdot CH : CH \cdot CO \cdot COOH$, die im Laktonring die Doppelbindung $C : O$ enthalten, kein Jodlakton, so z. B. die *Benzyliden-*, *Piperyliden-*, *Cinnamyliden-* u. *Fufurylidenbrenztraubensäure.* Wird jedoch diese Doppelbindung $C : O$ z. B. durch Na-Amalgam gesättigt, so erhält man SS. $R \cdot CH : CH \cdot CHOH \cdot COOH$, welche sehr leicht Jodlaktone bilden. — Von anderen SS. lieferte die *β-Benzylidenlävulinsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : C(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$, und die *Cinnamenylparakonsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot \overline{CH \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O}$, welche beide in β,γ-Stellung eine Doppelbindung enthalten, ebenfalls kein Jodlakton. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 398—400. [3/9.*].) DÜSTERBEHN.

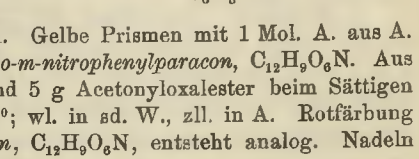
Siegfried Ruhemann, *Die Äthylester der Acetonyloxalsäure und Acetophenyloxalsäure und die Einwirkung von Oxalester auf Acetanilid und seine Homologen.* CLAISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 128) hat aus Natriumacetonyloxalester beim Kochen mit Eg. eine violette Verb. $C_5H_3O_3Na$ erhalten, deren nähere Unters. Vf. unternommen, aber noch nicht abgeschlossen hat. Im Zusammenhang damit untersucht Vf. die Verbb., die durch Kondensation von aromatischen Aldehyden mit den Äthylestern der *Acetonyloxalsäure* und der *Acetophenyloxalsäure* entstehen. Dieselben reagieren mit Anilin und dessen Homologen unter B. gelber Substanzen vom Typus I. Um den Zusammenhang dieser gelben Verbb. mit dem *Xanthoxalanil* von WISLICENUS u. SATTLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 1245) aufzuklären, untersucht Vf. die Einw. von Acetanilid und seinen Homologen auf Oxalester von neuem. Es gelang, das Xanthoxalanil in reinem Zustand darzustellen und seine Konstitution (II.) aufzuklären.

Acetylketophenylparacon, $C_{12}H_{10}O_4$ (III.). Beim Stehen von 8 g Acetonyloxalester, 5,4 g Benzaldehyd und 8 Tropfen Piperidin. Farblose Nadeln aus W. F. 170—171°; ll. in A., wl. in W., ll. in Soda und NH_3. Bildet ein zll. Ag-Salz, das beim Erhitzen einen Silberspiegel gibt. $FeCl_3$ gibt tiefrote Färbung. — *Benzylidenacetylketophenylparacon*, $C_{19}H_{14}O_4$ (IV.). Entsteht beim Sättigen der Mischung von



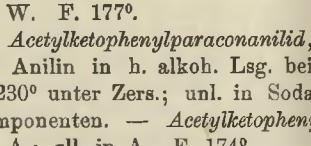


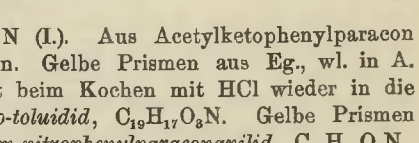




Benzaldehyd und Acetonyloxalester mit HCl. Gelbe Prismen mit 1 Mol. A. aus A. F. 220° unter Zers.; ll. in Soda. — *Acetylketo-m-nitrophenylparacon*, $C_{12}H_9O_6N$. Aus 4,7 g m-Nitrobenzaldehyd in wenig Bzl. und 5 g Acetonyloxalester beim Sättigen mit HCl. Farblose Prismen aus A. F. 170°; wl. in sd. W., zll. in A. Rotfärbung mit $FeCl_3$. — *Acetylketo-p-nitrophenylparacon*, $C_{12}H_9O_6N$, entsteht analog. Nadeln aus W. F. 177°.

Acetylketophenylparaconanilid, $C_{18}H_{15}O_3N$ (I.). Aus Acetylketophenylparacon und Anilin in h. alkoh. Lsg. beim Mischen. Gelbe Prismen aus Eg., wl. in A. F. 230° unter Zers.; unl. in Soda. Zerfällt beim Kochen mit HCl wieder in die Komponenten. — *Acetylketophenylparacon-o-toluidid*, $C_{19}H_{17}O_3N$. Gelbe Prismen aus A.; zll. in A. F. 174°. — *Acetylketo-m-nitrophenylparaconanilid*, $C_{18}H_{14}O_2N_2$. Gelbe Prismen aus Eg. F. 237° unter Zers.; wl. in A. und Eg. — *Acetylketo-m-nitrophenyl-α-naphtylamid*, $C_{22}H_{16}O_5N_2$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 215° unter Zers. — *Acetylketophenylparaconphenylhydrazon*, $C_{18}H_{16}O_3N_2$ (V.). Gelbe Nadeln aus A., F. 165—166° unter Zers.; l. in Soda und NH_3. Reduziert $AgNO_3$.





Ketophenylparacophenon, $C_{17}H_{12}O_4$, wurde nach der Vorschrift von KNOEVENAGEL (LIEBIGS Ann. **281**. 48) aus Benzaldehyd u. Acetophenyloxalester mit HCl erhalten. Swl. in A. Farblose Nadeln. Sintert bei 212°; F. 215° unter Zers. — *Ketophenylparacophenonanilid*, $C_{23}H_{17}O_3N$ (VI.). Aus voriger Verb. und Anilin beim Kochen in alkoh. Lsg. Gelbe, prismatische Platten. F. 171—172° unter Zers.; unl. in Soda. — *Ketophenylparacophenon-o-toluidid*, $C_{24}H_{19}O_3N$. Gelbe Prismen. F. 125 bis 126°; ll. in h. A.

Xanthoxalanil, $C_{20}H_{12}O_5N_2$ (II.), wurde nach der Vorschrift von WISLICENUS und SATTLER (l. c.) dargestellt u. durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol gereinigt. Orangerote Platten. F. 270—271°; l. in Soda u. NH_3. Analog entstehen folgende Verbb. — *Xanthoxalo-p-toluidil*, $C_{22}H_{16}O_5N_2$. Aus Oxalester wird Aceto-p-toluidid. Orangegelbe Platten aus Nitrobenzol. F. 260° unter Zers. — *Xanthoxalo-o-toluidil*, $C_{22}H_{16}O_5N_2$. Kanariengelbe Platten aus Nitrobenzol. F. 247° unter Zers. — *Xanthoxalo-α-naphtylanil*, $C_{28}H_{16}O_5N_2$. Aus Aceto-α-naphtalid u. Oxalester mit Natriumäthylat. Gelbe Platten aus Eg. Zers. sich bei 285°; swl. in A. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 197—98. 18/7.; J. Chem. Soc. London **89**. 1236—46. August. Cambridge. GONVILLE & CAIUS College.) POSNER.

Felix Ehrlich, *Über das Verhalten racemischer Aminosäuren gegen Hefe.* (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906**. 840—60. — C. **1906**. II. 501; s. auch C. **1905**. II. 156.) MACH.

A. Callegari, *Über Kupfer- u. Nickelsalze einiger Aminosäuren.* (Vgl. BRUNI

und FORNARA, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. II. 26; C. **1904**. II. 824.) Das Cu-Salz des *β-Alanins*, $NH_2CH_2CH_2COOH$, in üblicher Weise aus β-Alanin nach MULDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 1903) durch einen Brei von frisch gefälltem Kupferhydrat und $BaSO_4$ bereitet, zeigt die hellblaue Färbung und die Eigenschaften der typischen Cu-Salze. Zum Vergleich zog Vf. noch das Verhalten einiger anorganischer Aminosäuren heran, zunächst der *Aminosulfosäure*, NH_2SO_3H. Diese S. läfst sich bekanntlich leicht durch Einleiten von SO_2 in eine konz. Hydroxylaminchlorhydratlsg. gewinnen; ihre Salze wurden durch Suspension von $CuCO_3$ oder $NiCO_3$ in den wss. Lsgg. der S., Einengen des Filtrats über H_2SO_4 im Vakuum oder Fällen mit A. bereitet. Cu-Salz, $(NH_2SO_3)_2Cu,2H_2O$, mikrokristallinisches, hellblaues Pulver, zl. in W., zeigt die gewöhnlichen Rkk. des Cu-Ions. — Ni-Salz, $(NH_2SO_3)_2Ni,4H_2O$, bei 130° 3 Mol. W. verlierend. — Von der *Hydrazincarbonsäure* von STOLLÉ u. HOFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4523; C. **1905**. I. 158) liefs sich ein Cu-Salz nicht isolieren, immerhin beobachtete Vf. beim Eingiefsen einer Suspension von Kupferhydrat in eine konz. Lsg. der S. eine vorübergehende intensive Violettfärbung, charakteristisch für die Cupriammoniumverbb. Das Ni-Salz, $(NH_2NHCO_2)_2Ni$, nach der HINTZEsche Methode erhältlich, ist eine wahre Nickelammoniumverb., ist intensiv blau gefärbt und gibt auch ebensolche Lsgg., die die gewöhnlichen Rkk. des Nickels nicht zeigen. Das leicht zersetzliche Salz dürfte wohl die von BRUNI u. FORNARA für die Salze des Glykokolls angenommene Konstitution besitzen. Die Annahme von STOLLÉ (Chem.-Ztg. **29**. 1273), dafs der Hydrazincarbonsäure die doppelte Formel eines Hydrazinsalzes der Hydrazinsäure, $COOHNH \cdot NHCO_2C_2H_5$, zukommt, findet durch die Zus. des Ni-Salzes kaum eine Stütze. Allerdings wäre auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs erst in Lsg. 2 Mol. der Hydrazinmonocarbonsäure entstehen. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 63—67. 13/8. 1906. [20/12. 1905.] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

C. Neuberg und **E. Ascher**, *Über optisch-aktive α,β-Diaminopropionsäure und β-Thioglycerinsäure.* Die Spaltung der racemischen *α,β-Diaminopropionsäure* in die aktiven Komponenten gelingt durch direkte Salzbildung, und zwar mittels d-Kampfersulfosäure. Durch fraktionierte Kristallisation des schön kristallisierenden basischen Salzes $COOH—CH \cdot NH_2—CH_2 \cdot NH_2 \cdot C_{10}H_{15} \cdot O \cdot SO_3H$ erhält man die rechtsdrehende Form angenähert rein, die linksdrehende nur zum Teil. Das Sulfat der rechtsdrehenden Modifikation wird durch Bariumnitrit (2 Mol. HNO_2) in l-Glycerinsäure übergeführt; demnach ist die rechtsdrehende *α,β*-Diaminopropionsäure als l-Form zu bezeichnen. Das *Chlorhydrat* der l-Diaminopropionsäure dreht rechts; das Cu-Salz hat die Zus. $(C_3H_7N_2O_2)_2Cu + H_2O$. Durch Behandlung mit Bariumnitrit in schwefelsaurer Lsg. geht Proteïncystin in das Disulfid der *α,β-Thioglycerinsäure* (Desaminocystin) über. Diese ist lävogyr ($[\alpha]_D$ = ca. —10,6°). Ba-Salz: $(C_3H_4SO_3)_2Ba$, $[\alpha]_D = -19{,}08°$; Ag-Salz: $C_6H_8S_2O_6Ag_2$. Die Lsg. des Bariumsalzes gibt mit Merkurichlorid, Blei- und Kupferacetat starke Fällungen. Durch Zinn + HCl wird das Disulfid zur β-Thioglycerinsäure (α-Oxy-β-thiopropionsäure) reduziert, die gut kristallisiert und mit Blei-, Kupfer- und Eisensalzen ähnliche Farbenrkk. wie Cysteïn gibt. — Bei der Darst. der inaktiven *α,β*-Diaminopropionsäure aus *α,β*-Dibrompropionsäure und NH_3 entsteht bis zu 10% des Ausgangsmaterials *Isoserin.* — Durch trockene Dest. läfst sich Cystin zu Körpern der Äthylenreihe abbauen; durch Abspaltung von CO_2 entsteht *Diaminoäthylendisulfid.* Das geschwefelte Amin läfst sich als Pikrat isolieren. (Biochem. Ztschr. **1**. 380—82. 31/8. [16/8.] Berlin. Chem. Abt. des Patholog. Inst. der Univ.) RONA.

F. Taboury, *Über einige Selenverbindungen.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 761; **31**. 1183; C. **1903**. II. 620; **1905**. I. 80.) Wie der S reagiert auch das Se

auf die Organomagnesiumverbb., R·Mg·Br, unter B. des Komplexes Br·Mg·Se·R, der bei der Zers. durch verd. SS. die Selenophenole mit den Diseleniden, bei der Zers. durch Säurechloride u. -anhydride die Ester der SS. R·COSeH, bei der Zers. durch Alkyljodide die gemischten Selenide liefert. Dargestellt wurden auf diese Weise folgende Verbb.: *α-Selenonaphtol*, $C_{10}H_7SeH$, schwach gelbliches Öl, Kp_{20}. 165—167°. — *Benzyl-α-naphtylselenid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Se \cdot C_{10}H_7$, weifse Prismen aus A., F. 68—69°; Pikrat, orangerote Nadeln aus Ä., F. 118°. — *p-Selenokresol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SeH$, weifse Blättchen aus Ä., F. 46—47°, oxydiert sich an der Luft rasch zum Diselenid. — *p-Kresyldiselenid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Se \cdot Se \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, orangegelbe Nadeln aus A., F. 47°. — *Benzyl-p-kresylselenid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Se \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, weifse, fettige Blättchen aus A., F. 32—33°. — *p-Kresylselenobenzoat*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot Se \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, weifse, sich am Licht rötlich färbende Prismen aus A., F. 71—72°. — *p-Bromselenophenol*, $BrC_6H_4 \cdot SeH$, weifse Blättchen aus Ä., F. 75—77°, oxydiert sich sehr rasch an der Luft. — *Di-p-brombenzolselenid*, $BrC_6H_4 \cdot Se \cdot C_6H_4Br$, Nadeln aus A., F. 114—115°, entsteht gleichzeitig mit dem *Di-p-brombenzoldiselenid*, $BrC_6H_4 \cdot Se \cdot Se \cdot C_6H_4Br$, gelbe Blättchen aus A., F. 107—108°. Die Trennung beider Verbb. erfolgt durch Einw. von nascierendem H auf das Reaktionsprod., wodurch das Diselenid zu Selenophenol reduziert wird, welch letzteres nach erfolgter Trennung in alkal. Lsg. durch Oxydation das Diselenid regeneriert. — *p-Chlorselenophenol*, $ClC_6H_4 \cdot SeH$, weifse Blättchen aus Ä., F. ca. 55°, oxydiert sich sehr rasch an der Luft. — *Di-p-chlorbenzoldiselenid*, $ClC_6H_4 \cdot Se \cdot Se \cdot C_6H_4Cl$, gelbe Blättchen aus A., F. 85—86°. — *Di-p-chlorbenzolselenid*, $ClC_6H_4 \cdot Se \cdot C_6H_4Cl$, gelbe Kristalle, F. 94°. — *Selenobenzoat des p-Methoxybenzols*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot Se \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, weifse Kristalle aus A., F. 97°. — *p-Äthoxyselenophenol*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot SeH$, farblose Fl., Kp_{24}. 156—158°, schwerer als W. — *Di-p-äthoxyphenyldiselenid*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot Se \cdot Se \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$, gelbe Blättchen aus A., F. 65°. — *Selenobenzoat des p-Äthoxybenzols*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot Se \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$, Nadeln aus Lg., F. 94—95°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 668—74. 5/8. Poitiers. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

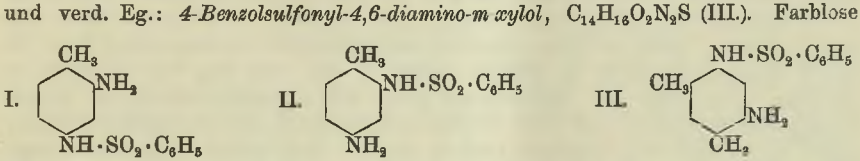
Gilbert Thomas Morgan u. **Frances Mary Gore Micklethwait**, *Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Arylsulfonylmetadiamine.* Die Vff. haben früher gezeigt, dafs Arylsulfonylverbb. sowohl der p-, wie der o-Diamine nach der Diazotierung durch innere Kondensation Diazoimide, $X<\begin{matrix}N_2\\ |\\ N \cdot SO_2R\end{matrix}$, liefern. Vorliegende Abhandlung beschäftigt sich in gleichem Sinne mit den Derivaten der m-Diamine (vergl. J. Chem. Soc. London **87**. 83; C. **1905**. I. 733). Die Chlorhydrate dieser monoacylierten m-Diamine lassen sich leicht diazotieren und bilden l. Diazoniumchloride, die beim Behandeln mit wss. Natriumacetat schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoffentw. zers. werden. Das Prod. besteht entweder hauptsächlich aus dem entsprechenden Arylsulfonyl-m-aminophenol oder enthält noch ein schlecht definiertes Azoderivat. In keinem Falle wurde die B. eines Diazoimids beobachtet.

1. m-Phenylendiaminderivate. *Toluol-p-sulfonyl-m-nitranilin*, $C_{13}H_{12}O_4N_2S$ = $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus p-Toluolsulfochlorid u. 2 Mol. m-Nitranilin beim Erhitzen. Farblose Prismen aus verd. A. F. 137—138° unter Rotfärbung. — *Toluol-p-sulfonyl-m-phenylendiamin*, $C_{13}H_{14}O_2N_2S$ = $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus vorstehender Nitroverb. durch Reduktion mit Eisenfeile und sehr verd. Eg. Farblose Nadeln aus W. oder verd. A. F. 143°. Liefert beim Diazotieren u. Behandeln der Diazoniumlsg. mit Natriumacetat einen gelben Nd., der unter Stickstoffentw. in eine braune, gummiartige M. übergeht. Dieselbe liefert beim Umkristallisieren aus A. oder Bzl. anscheinend die *Hydroxyazoverb.* $C_{26}H_{24}O_5N_4S$ =

$C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(NHSO_2 \cdot C_7H_7)OH$. Gelbe Kristalle. F. unscharf 110 bis 120°. Die Diazoniumlsg. liefert mit β-Naphtol das normale *Azo-β-naphtol*, $C_{33}H_{19}O_3N_5S$. Scharlachrote Nadeln aus Eg. F. 218,5—219,5°.

2. 2,4-Toluylendiaminderivate. *Benzolsulfonyl-2-nitro-p-toluidin*, $NO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Durch Erhitzen von 2-Nitro-p-toluidin (2 Mol.) mit Benzolsulfochlorid (1 Mol.) in sd. Toluol. Kristalle aus A. F. 161° (DRP. 135 016; C. **1902**. II. 1166). Liefert bei der Reduktion mit Eisenfeile u. verd. Eg. *4-Benzolsulfonyl-2,4-toluylendiamin* (I.); F. 139°. Liefert ein kristallinisches Diazoniumchlorid, das in W. ll. ist. Die Diazoniumlösung liefert mit Natriumacetat anscheinend ein Hydroxyazoderivat. — *Azo-β-naphtolderivat.* Scharlachrote Nadeln aus Eg. F. 247 bis 248°. — *Benzolsulfonyl-4-nitro-o-toluidin*, $C_{13}H_{12}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)NO_2$. Aus 4-Nitro-o-toluidin (GREEN, LAWSON, J. Chem. Soc. London **59**. 1031) beim Kochen mit Benzolsulfochlorid in Toluol. Farblose Blättchen aus verd. A. F. 172°. — *2-Benzolsulfonyl-2,4-toluylendiamin*, $C_{13}H_{14}O_2N_2S$ (II.). Aus vorstehender Verb. durch Reduktion mit Eisen u. verd. Eg. Farblose Blättchen aus A. F. 138°. Gibt beim Diazotieren u. Behandeln mit Natriumacetat einen gelben Nd., der sich unter Stickstoffentw. zers. u. anscheinend *Benzolsulfonylamino-p-kresol*, $C_{13}H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)OH$, liefert. Läfst sich schlecht umkristallisieren. F. 183°; l. in Alkali, durch S. gefällt. Das betreffende *Azo-β-naphtolderivat* bildet orangerote Nadeln aus Eg. F. 208°.

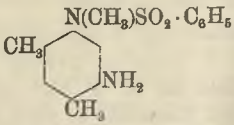
3. 4,6-Diamino-m-xylolderivate (gemeinschaftlich mit **E. G. Couzens**). *6-Nitro-m-4-xylidin* wurde aus 4,6-Dinitro-m-xylol (J. Chem. Soc. London **81**. 92) durch Reduktion mit Schwefelammonium gewonnen. Dasselbe liefert mit Benzolsulfochlorid u. Pyridin beim Kochen *Benzolsulfonyl-6-nitro-m-4-xylidin*, $C_{14}H_{14}O_4N_2S$. Farblose prismatische Kristalle aus A. F. 148,5°. Gibt durch Reduktion mit Eisen und verd. Eg.: *4-Benzolsulfonyl-4,6-diamino-m xylol*, $C_{14}H_{16}O_2N_2S$ (III.). Farblose

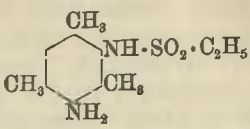


Blättchen aus A. F. 167°. Die hieraus dargestellte Diazoniumlsg. liefert mit β-Naphtol zunächst das wl. Kaliumsalz der Azonaphtolverb. und aus diesem mit verd. Eg. *Benzolsulfonyl-4-amino-m-xylol-6-azo-β-naphtol*, $C_{24}H_{21}O_3N_3S$, selbst. Scharlachrote Nadeln aus Bzl. F. 241°. Die Diazoniumlsg. liefert mit Natriumacetat unter Stickstoffentw. anscheinend das entsprechende Benzolsulfonylaminophenol: *Verb.* $C_{14}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_2OH$. Läfst sich nicht umkristallisieren. F. 136—143°. — *Benzoylverb.* $C_{21}H_{19}O_4NS$. Gelbe Kristalle aus verd. A. F. 179—182°. — *Benzolsulfonylmethyl-6-nitro-m-4-xylidin*, $C_{15}H_{16}O_4N_2S$, entsteht durch Methylierung von Benzolsulfonyl-6-nitro-m-4-xylidin in A. mit CH_3J und NaOH. Farblose Prismen aus A. F. 185—186°. Liefert durch Reduktion *as-(4)-Benzolsulfonylmethyl-4,6 diamino m-xylol* (IV.). Öl. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{19}O_2N_2 \cdot SCl$. Farblose Blättchen. Zers. bei ca. 160°. Die Diazoniumlsg. lieferte ein Gemisch von einer phenolartigen Verb. und einer Hydroxyazoverb. — *Benzolsulfonylmethyl-4-amino-m-xylol-6-azo-β-naphtol* bildet scharlachrote Kristalle aus Eg. oder Bzl. F. über 260°.

4. Diaminomesitylenderivate. *Benzolsulfonylnitromesidin*, $C_{15}H_{16}O_4N_2S$, entsteht neben s-Dibenzolsulfonyldiaminomesitylen aus Nitromesidin mit Benzolsulfochlorid und findet sich beim Umkristallisieren des Rohprod. aus verd. A. in den Mutterlaugen. Farblose Kristalle aus Bzl. F. 162—163°. — *s-Dibenzolsulfonyldiaminomesitylen*, $C_{21}H_{22}O_4N_2S_2$, bildet Kristalle vom F. 248°. Erstere Verb. liefert

bei der Reduktion mit Eisen und verd. Eisessig *Benzolsulfonyldiaminomesitylen*, $C_{15}H_{18}O_2N_2S$ (V.). Kristalle aus verd. Methylalkohol. F. 156°. Liefert beim

IV. 

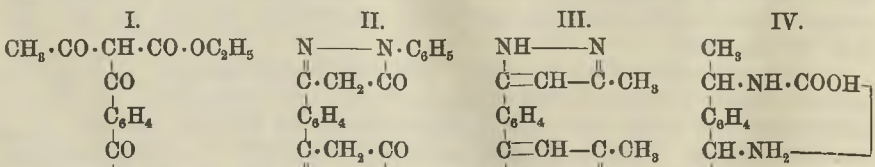
V. 

Diazotieren und Behandeln mit Natriumacetat anscheinend *Benzolsulfonylaminomesitol*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H(CH_3)_3OH$. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 178—179°; l. in Alkali; unl. in SS. — *Benzolsulfonylaminomesitylenazo-β-naphtol*, $C_{25}H_{23}O_3N_3S$. Kupferrote Prismen oder Nadeln aus Eg. F. 222°. — Na-Salz. Tiefrot. (J. Chem. Soc. London **89**. 1289—1300. August. London. Royal Coll. of Science.) POSNER.

R. Kremann, *Über das Lösungsgleichgewicht zwischen 2,4-Dinitrophenol und Anilin.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1022; C. **1906**. I. 1539 u. NOELTING u. SOMMERHOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 76; C. **1906**. I. 664). Die Unters. der Lösungsgleichgewichtsverhältnisse ergab, dafs beide Stoffe in äquimolekularem Verhältnis zu einer Verb. vom F. 75° zusammentreten. Da das Dinitrophenol als o-Nitrophenol keine Neigung zur B. von additionellen Verbb. zeigen sollte, so ist der Einflufs der m-Nitrogruppe ausschlaggebend. (Monatshefte f. Chemie **27**. 627 bis 630. Juli. [10/5.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Ludwig Berend und **Paul Herms**, *Über die Spaltung von Terephtalyldiacetessigester und einen Fall von Stereoisomerie.* Zur Darst. des *Terephtalyldiacetessigesters* (Konst. I.) wurde von dem nach J. LOCHER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **11**. 927) erhaltenen Terephtalylchlorid ausgegangen. Zu 26 g Acetessigester setzte man erst in grofsen, dann in immer kleineren entsprechenden Portionen eine Lsg. von 20,3 g Terephtalylchlorid in 400 ccm absol. Ä. und eine Lsg. von 9,2 g Na in 160 ccm A. bei unter 10°. Der schwach gelbe, fein kristallinische Nd. ist *Terephtalyldinatracetessigester*, aus dem in Eisw. mit 5%ig. H_2SO_4 ein dicker Klumpen freien Esters mit 70% Ausbeute erhalten wurde. Aus Methyl- und Äthylalkohol ein kristallinisches Pulver, welches bei 90° sintert, bei 102,5° schmilzt. Mit Ferrichlorid Rotfärbung, mit Cu-Acetat ein blaugrüner Nd., ll. in Chlf., Aceton, Bzl., Essigester und KOH, nur wl. in W., A., Lg., swl. in Ä.

Säurespaltung: 10 g Terephtalyldiacetessigester, in 50 g 10%ig. alkoh. NH_3 unter Rühren gel. und langsam auf 60° erwärmt, färbt sich plötzlich braun und scheidet beim Abkühlen einen dichten, braunen Nd. ab: *Terephtalyldiessigester*, $C_6H_4 \cdot (CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5)_2$. Aus A. weifse, grofse, eckige Blättchen, F. 70°, ll. in Ä., Eg. und w. A., wl. in W. und k. A. 2 g des Esters wurden in 20 g Eg. gel. und mit 1,45 g Phenylhydrazin versetzt. Beim Anwärmen auf dem Wasserbade erstarrt die Lsg. zu einer weifsen M. von p-Phenylendi-1-phenylendipyrazolon, die mit Eg., W., A. und Ä. ausgewaschen, in Pyridin gel. wird und bei Zusatz von Ä. zu dieser Lsg. als Dipyridinsalz wieder ausfällt, das sich bei 260° verfärbt und bei 284—285° schmilzt. Das freie *p-Phenylendi-1-phenylendipyrazolon* (Konst. II.) wird



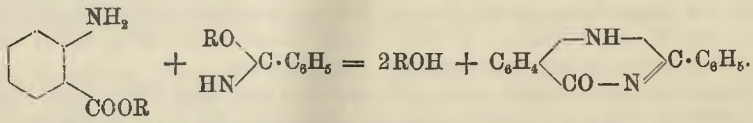
beim Trocknen des Pyridinsalzes im Toluolbad erhalten. F. 284°, unl. in Eg., Ä., Essigester, wl. in A., ll. in Anilin, Nitrobzl. und Xylol. Neutralisiert man die Lsg. in NaOH mit HNO_3 bis zur beginnenden Trübung, so gibt das Filtrat mit Cu-Salz einen grünen, mit Uranverbb. einen braunroten und mit Co-Lsgg. einen violetten Nd.

Ketonspaltung: Kocht man den Terephtalyldiacetessigester mit schwacher H_2SO_4 oder lange Zeit nur mit W., so enthält das Reaktionsprod. ein Gemisch von *Terephtalyldiaceton*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, F. 184°, u. aus ihm durch weitergehende hydrolytische Spaltung entstanden, *p-Acetylbenzoylaceton*, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, F. 118,5°. Mit 20%ig. H_2SO_4 entstehen diese Ketone nicht mehr, sondern infolge erneuter Spaltung *Diacetylbenzol*, $CH_3CO \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$, F. 114°, bei lange fortgesetztem Kochen auch *p-Acetylbenzoesäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, aus W. in Blättchen, F. 205°. Beim Verseifen mit 35% H_2SO_4 endlich entsteht fast nur *p-Acetylbenzoesäure* und *Terephtalsäure*.

Terephtalyldiaceton wurde auch noch nach CLAISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38.** 693; C. **1905.** I. 801) aus 11,1 g Terephtalsäureäthylester mit 5,8 g Aceton in 80 ccm absol. Ä. und 7,8 g fein gepulvertem Na-Amid erhalten. Ausbeute 2,5 g schwach grüngelber Kristalle, F. 184°, swl. in Ä. u. k. A., l. 1 : 160 in w. A. 2,5 g dieses Diacetons, in 400 ccm absol. A. w. gel. u. mit 1,5 g Hydrazinhydrat versetzt, gehen fast quantitativ in *p-Phenylendi-5-methyldipyrazol* (Konst. III.) über, das mit $1 H_2O$ in gelben Nadeln oder Blättchen kristallisiert, bei 327° zusammensintert u. bei 332° unter Bräunung schm.; ll. in Eg., wl. in A., swl. in W. — Der *p-Acetylbenzoesäureäthylester*, dessen Kondensation mit Aceton zu p-Acetylbenzoylaceton nicht gelang, wurde, ausgehend von p-Amidoacetophenon, erhalten, das man nach SANDMEYER in *Acetylbenzoesäurenitril*, gelbliche Nadeln, F. 60°, überführte, um dieses dann durch Lösen in der 12-fachen Menge absol. A. u. Sättigen mit HCl auf dem Wasserbade in 3 Stdn. in den gesuchten *Ester* zu verwandeln. Weifse Nadeln, F. 57°, swl. in w., unl. in k. W., in wss. Lsg. angenehm riechend, ll. in Ä., A. etc. *p-Diacetylbenzol* wurde aus Terephtalyldiessigester (s. o.) durch 6—8-stünd. Kochen mit der 10-fachen Menge 10%ig. H_2SO_4 u. h. Filtrieren erhalten. Es kristallisiert aus dem Filtrat in weifsen Blättchen, F. 114°; ll. in w., swl. in k. A.; sublimiert bei Wasserbadtemperatur langsam. Ausbeute 95%. Blausäure läfst sich nicht anlagern. Das *Dioxim*, $CH_3 \cdot C(: NOH) \cdot C_6H_4 \cdot C(: NOH) \cdot CH_3$, wird nach 2-stündigem Kochen einer Lsg. von 3 g Diacetylbenzol in 60 ccm A. mit 20 g KOH in 20 ccm W. und 8 g salzsaurem Hydroxylamin in 16 ccm W. erhalten, wenn man das Prod. der Rk. in k. W. giefst und mit verd. H_2SO_4 behandelt. Die kleinen, weifsen Nadeln schm. bei 240—245° unter Zers. Ausbeute fast quantitativ. Umkristallisiert aus A., unl. in Ä. und W., ll. in Eg. und anderen konz. SS., in KOH und NaOH. 4 g Oxim lassen sich, in 200 ccm A. und 20 g Eg. gel., unter lebhaftem Schütteln mit 300 g 2,5%ig. Na-Amalgam reduzieren. Durch Eindampfen mit HCl, Verdünnen, alkal.-machen und Ausfällen des äth. Auszugs mit HCl-Gas erhält man *p-Phenylendi-α-äthyldiamindichlorhydrat*, in der Kapillare noch bei 300° weifs und ungeschmolzen. Leitet man in die äth. Lsg. der Base aber CO_2, so erhält man das *p-Phenylendi-α-äthyldiamincarbamat* (Konst. IV.), sehr unbeständig, F. 85° unter Zers. Die *Base selbst*, $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$, kann man mit KOH aus ihren Salzen frei machen. Sie ist mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig, sd. bei 12 mm u. 140° ohne Zers., erstarrt zu durchscheinenden Kristallen. $n_D^{21,5} = 1,54126$. Zur Gewinnung der beiden in Anbetracht der im symm. Molekül enthaltenen asymm. Kohlenstoffatome zu erwartenden aktiven Isomeren wurde aus dem Carbamat mit d-Weinsäure das Bitartrat dargestellt. Die sich zuerst abscheidenden spröden Kristalle schm. unkristallisiert bei 194° unter lebhafter Zers. u. liefern die linksdrehende Modifikation der Base: $[\alpha]_D^{22} = -5° 2,9'$ in alkoh. Lsg. bei 2,4764 g Konzentration.

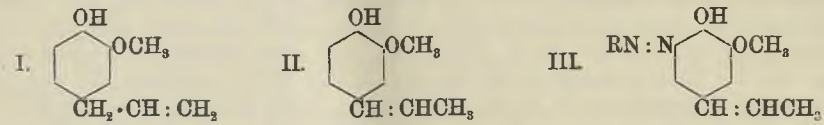
Aus der Mutterlauge, in der das Bitartrat als sirupöse M. bleibt, wird die Rechtsform des *p-Phenylendi-α-äthyldiamins* mit $[\alpha]_D^{22} = +18^0\,8{,}8'$ in alkoh. Lsg. bei 4,8216 g Konzentration isoliert. Aus dem Gröfsenunterschied der Drehungen schliefsen Vff., dafs die bei 194° schm. Kristalle Mischkristalle der Bitartrate der Links- und Antiform sind. (J. f. pr. Chem. [2] **74**. 112—41. 11/8. Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

H. Finger u. L. Schupp, *Einwirkung von Iminoäthern auf Aminoester.* Beim Erhitzen molekularer Mengen Benziminoäthyläther und Anthranilsäuremethyl- oder -äthylester entstehen nach einiger Zeit weifse Kriställchen, F. 241°, des *α-Phenyl-β-ketodihydrochinazolins* nach folgendem Schema:



Auch mit α- und β-Aminofettsäureestern lassen sich Iminoäther leicht kondensieren. (J. f. pr. Chem. [2] **74**. 154. 11/8. Darmstadt. Techn. Hochschule. Inst. f. organ. Chem.) LEIMBACH.

Ernesto Puxeddu, *Isomerie in der Reihe der Oxyazoverbindungen. Über die 5-Azoisoeugenole.* (Vgl. S. 1058.) Vf. hat die den früher beschriebenen *Azoeugenolen* (vgl. Vf. u. ODDO, Gaz. chim. ital. **35**. I. 55; C. **1905**. I. 1238) isomeren Azoisoeugenole dargestellt, die, statt der dem Eugenol charakteristischen Allylgruppe, die Propenylgruppe des Isoeugenols (vgl. I. u. II.) enthalten, und daher der allgemeinen Formel III. (R = aromatischer Rest) entsprechen. Die Azoisoeugenole lassen sich im Gegensatz zu ihren Isomeren aus den gewöhnlichen Solvenzien nicht kristallisiert erhalten, werden durch Alkalien nicht oder nur ganz schwach hydrolysiert, und zeigen nicht die für die Azoeugenole so charakteristische Rk., mit Phenylhydrazin die entsprechenden Aminophenole zu liefern.



Eugenol. Isoeugenol.

Experimenteller Teil. Die Darst. der 5-Azoisoeugenole geschah in der für die 5-Azoeugenole beschriebenen Weise. a) *Benzolazoisoeugenol*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$. B. 9 g frisch destilliertes Anilin werden mit 27 ccm etwa 30%ig. HCl gemischt in 200 ccm W. unter Kühlung mit 50 ccm 20%ig. $NaNO_2$ versetzt und in eine Lsg. von 17 g Isoeugenol in 45 ccm 20%ig. NaOH gegossen. Amorphes Pulver ohne F., wl. in k. 5%ig. NaOH, unl. in konz. Alkalien und verd. SS., l. in konz. H_2SO_4, ll. in Essigsäure u. anderen organischen Solvenzien, daraus sich aber immer viskos abscheidend. Liefert mit Acetanhydrid und Natriumacetat ein rotbraunes *Acetylprodukt.* — b) *o-Toluolazoisoeugenol*, $C_{17}H_{18}O_2N_2$. B. wie a) aus o-Toluidin. Rotbraunes Pulver, über 62° sich allmählich zers., ll. in den gewöhnlichen Solvenzien, wl. in Lg., PAe. und CCl_4, l. in verd. Alkalien, besonders beim Erwärmen. Gibt mit $FeCl_3$ in äth. Lsg. eine Braunfärbung. Die entsprechende *m-Toluolverbindung* $C_{17}H_{18}O_2N_2$ bildet ein amorphes, rotes Pulver, gegen 60° sich bräunend unter allmählicher Zers., wl. in Lg. und CCl_4, wl. in verd. Alkalien, unl. in verd. SS., l. in konz. H_2SO_4. — c) *β-Naphtylazoisoeugenol*, $C_{20}H_{18}O_2N_2$, aus β-Naphtylamin, amorphes,

rotes bis braunes Pulver, ll. in organischen Solvenzien, unl. in verd. SS., swl. in verd. Alkalien. Die entsprechende *α-Naphtylverb.* $C_{20}H_{18}O_2N_2$, amorphes, rotbraunes Pulver, verhält sich ganz analog. — d) *o-Nitrobenzolazoisoeugenol* und die entsprechende *p-Nitroverb.* stellen ebenfalls amorphe, rotbraune Pulver, ähnlich den vorher beschriebenen Körpern dar. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 128—36. 15/7. Cagliari. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

E. Rimini u. **F. Olivari**, *Über die β-Nitroisoapiole.* (Vgl. RIMINI, Gaz. chim. ital. **35**. I. 406; C. **1905**. II. 482.) Nach CIAMICIAN und SILBER gibt es zwei verschiedene, natürliche *Apiole*, das eine im Petersilienöl, das andere im Dillöl, die sich durch alkoh. KOH oder Natriumäthylat in zwei Isoapiole überführen lassen. Das Nitrosit des Dillisoapiols, in der von RIMINI (l. c.) angegebenen Weise bereitet, bildet ein feines, gelbliches Pulver $C_{12}H_{14}O_7N_2$, F. gegen 134° unter Zers., u. gibt in A. suspendiert mit Piperidin beim Durchleiten von CO_2 durch das Filtrat das entsprechende *β-Nitroisoapiol*, $C_{12}H_{13}O_6N$, aus A. gelbe M., F. 94—95°. Das ganz analog bereitete (Petersilien)-*β-Nitroisoapiol*, $C_{12}H_{13}O_6N$, kristallisiert aus A. in glänzenden, gelben Nadeln, F. 96°. Mit Br liefert dieses Nitroderivat in essigsaurer Lsg. wahrscheinlich ein *Bromprod.* der Formel $(CH_2O_2)(CH_3O)_2C_6Br\cdot CH:C(NO_2)CH_3$, aus A. gelbliche Blättchen, F. 120°, beim Erhitzen auf Platinblech verbrennend. — In wss., alkoh. Lsg. bildet das (Petersilien)-β-Nitroisoapiol mit äquimolekularen Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat und Na_2CO_3 das *Apiolaldoxim*, $C_{11}H_{10}O_5N$, aus A. weifse Kristalle, F. 160°. — Bei der Einw. von Piperidin auf die Nitrosite entstehen aufser den bereits von ANGELI und RIMINI (Gaz. chim. ital. **26**. I. 7; C. **96**. I. 918) beobachteten Additionsprodd. wie z. B. von β-Nitroisosafrol mit Piperidin, $C_{10}H_9O_4N + C_5H_{11}N$, noch geringe Mengen von Aldehyden, wohl infolge nachträglicher Einw. des Piperidins auf die Nitroverb., die durch Hydrolyse in Aldehyd und Nitroäthan gespalten wird. So liefs sich in den Mutterlaugen des *β-Nitroisomyristicins* die Ggw. von *Myristicinaldehyd*, identifiziert durch sein *Semicarbazon*, $C_{10}H_{11}O_4N_3$, und noch charakterisiert durch die B. der entsprechenden Hydroxamsäure — Cu-Salz derselben $C_9H_7O_5NCu$ — nachweisen, und ebenso hatte sich etwas *Apiolaldehyd* im Falle des β-Nitroisoapiols (aus Petersilien) gebildet. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 138—41. 15/7. Sassari. Chem.-pharm. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

H. Finger, *Hydrazinderivate der Diaminodiphenylmethanreihe.* Die Hydrazine des p,p-Diaminodiphenylmethans und Diaminoditoluylmethans erhält man über das Diazosulfonat oder aus den Diazochloriden mit Zinnchlorür. Diazotiert man 20 g p,p-Diaminodiphenylmethan in 60 ccm 37%ig. HCl und 120 g W. und läfst die Diazolsg. in gesättigte, k. Sulfitlauge fliefsen, so tritt intensiv rotgelbe Färbung auf und feine, gelbe Nadeln des *Diazosulfonats*, $C_{13}H_{10}N_4O_6S_2K_3$, aus W. umzukristallisieren, scheiden sich aus. Man reduziert nun mit Zn u. Essigsäure bei Siedehitze und versetzt mit HCl zur Abscheidung anfangs brauner, beim Umkristallisieren aus h. W. und HCl grauweifs werdender Blättchen des *Dihydrazindiphenylmethandichlorhydrats*, $C_{13}H_{18}N_4Cl_2$. Die *freie Base* $CH_2(C_6H_4\cdot NH\cdot NH_2)_2$ ist weifs und schm. bei 139—140°. Die *Dinitrosoverb.*, aus dem Chlorhydrat mit der berechneten Menge Nitrit erhalten, schm. bei 88°, das *Semicarbazid* bei 250°, das licht- u. luftempfindliche *Kondensationsprod. mit Aceton* $CH_2[C_6H_4NHN{=}C(CH_3)_2]_2$ bei 90—91° und das hieraus mit Chlorzink erhaltene *Diindylmethanderivat*, $CH_2\left(C_6H_3{<}\begin{smallmatrix}CH\\NH\end{smallmatrix}{>}C\cdot CH_3\right)_2$, über das Pikrat gereinigt, bei 170—175°. Hydrazinchlorhydrat und Acetessigester liefern ein Kondensationsprod., das bei 150° in das bei 210° schm. entsprechende

Pyrazolon übergeht. (J. f. pr. Chem. [2] **74**. 155—56. 11/8. Darmstadt. Techn. Hochschule. Inst. f. organ. Chem.) LEIMBACH.

Robert Howson Pickard und **William Oswald Littlebury**, *Studien über optisch-aktive Carbimide. IV. Die Spaltung des ac-Tetrahydro-2-naphtols mit Hilfe von l-Menthylcarbimid.* Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der früheren Unterss. (J. Chem. Soc. London **89**. 467; C. **1906**. I. 1828) l-Menthylcarbimid verbindet sich leicht mit dem inaktiven ac-Tetrahydro-2-naphtol u. liefert eine Mischung von dl- und ll-Carbamaten, von denen das dl-Isomere weniger l. in verd. A. ist, als das ll-Isomere. Durch Hydrolyse lassen sich dann die aktiven Tetrahydronaphtole gewinnen.

Das *ac-Tetrahydro-2-naphtol* wurde durch Reduktion von 2-Naphtol mit Na- u. Amylalkohol dargestellt. Kp_{20}. 145—148°. — *d-ac-Tetrahydro-2-naphtyl-l-menthylcarbamat*, $C_{21}H_{31}O_2N$. Durch 40-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen der Komponenten auf 100°. Durch siebenfaches Umkristallisieren aus verd. A. Nadeln; unl. in W.; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln außer PAe. und A. Nicht flüchtig mit Dampf. $[\alpha]_D$ = —33,4° (1,1339 g in 20 ccm Chlf.). — *d-ac-Tetrahydro-2-naphtol.* Aus dem dl-Menthylcarbamat (4,6 g) durch 24-stdg. Kochen mit alkoh. $^3/_4$-n. NaOH (50 ccm). Hellgelbes Öl. Kp_{25}. 155—160°. $[\alpha]_D$ = +28,20° (1,9238 g in 25 ccm Chlf.), +27,65° (1,8804 g in 25 ccm Bzl.). — *d-ac-Tetrahydro-2-naphtylphenylcarbamat*, $C_{17}H_{17}O_2N$. Aus dem aktiven Alkohol mit Phenylcarbimid beim Stehen. Nadeln aus verd. A. F. 115—117°. $[\alpha]_D$ = +25,21° (1,0112 g in 20 ccm Chlf.), +32,14° (0,9192 g in 19,9 ccm Bzl.). — *l-ac-Tetrahydro-2-naphtol* wird in analoger Weise aus den Mutterlaugen gewonnen, konnte aber nicht rein erhalten werden. (J. Chem. Soc. London **89**. 1254—57. August. Blackburn. Municipal Techn. School.) POSNER.

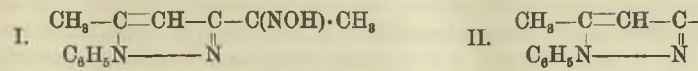
E. E. Blaise und **L. Houillon**, *Untersuchungen über die Beziehungen zwischen funktionellen Gruppen in entfernten Stellungen. Dekamethylenimin.* (Forts. von S. 527.) Die beim Erhitzen des Dekamethylendiaminchlorhydrats entstehende Base ist keine einheitliche Verb., sondern besteht zu einem geringen Teil aus *α-n.-Hexylpyrrolidin* (F. des Chlorplatinats 117°, des Chloraurats 85°, des Harnstoffs 146°), zum weitaus größeren Teil aus einer Base oder einem Basengemisch, welches von dem Dekamethylenimin verschieden ist. Die Identität des Hexylpyrrolidins wurde durch die Synthese bestätigt; letztere erfolgte auf dem gleichen Wege wie diejenige des α-n.-Butylpyrrolidins. Um festzustellen, ob die zweite beim Erhitzen des Dekamethylendiaminchlorhydrats entstehende Base Dekamethylenimin enthalte, haben Vff. die *10-Aminocaprinsäure* auf folgendem Wege:

$$COOH\cdot(CH_2)_9\cdot COOH \longrightarrow COOH\cdot(CH_2)_9\cdot CO\cdot NH_2 \longrightarrow COOH\cdot(CH_2)_8\cdot CH_2\cdot NH_2$$

dargestellt und mit derjenigen S. verglichen, welche KRAFFT durch Oxydation des Benzoylderivats des angeblichen Dekamethylenimins erhalten hat. Die synthetische 10-Aminocaprinsäure, F. 187—188°, ist ll. in sd. W., swl. in k. W.; ihr Chlorhydrat ist in W. nicht ll. und kann daher aus W. leicht umkristallisiert werden. Auf Zusatz der äquimolekularen Menge NaOH zur konz. wss. Lsg. des Chlorhydrats fällt die Aminosäure zum größten Teil aus. Das *Benzoylderivat* der Aminosäure kristallisiert aus mäßig verd. A. in weißen Kristallwarzen vom F. 97°. Die 10-Aminocaprinsäure unterscheidet sich demnach wesentlich in ihren Eigenschaften von der KRAFFTschen Säure. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 361—63. [20/8.*].) DÜSTERBEHN.

V. Castellana, *Umwandlung von Pyrrolen in Pyrazolderivate.* Das *Benzolazo-α,α'-dimethylpyrrol* von O. FISCHER und HEPP (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 2251)

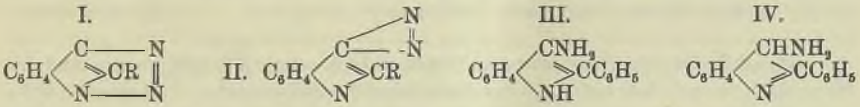
liefert mit Hydroxylamin ein *Monooxim* (Formel I.) dessen Konstitution sich aus der des entsprechenden Ketons (Formel II.) ergibt. Man erhält also aus dem Azo-



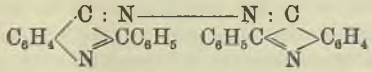
dimethylpyrrol durch Einw. von Hydroxylamin, ähnlich wie aus Pyrrolen und Nitrosopyrrolen, ein Monoxim eines *Pyrazolderivats*.

Experimenteller Teil. Man erhitzt eine alkoh. Lsg. des Benzolazo-α,α'-dimethylpyrrols mit viel überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat und NaOH am Rückflufskühler einige Stunden u. erhält so die *Verb.* $C_{12}H_{13}ON_3$ (Formel I.), feine Nadeln (aus Bzl.), F. 175°. Liefert in k. NaOH-Lsg. mit C_6H_5COCl das *Monobenzoylprod.* $C_{19}H_{17}O_2N_3$, aus PAe. gelbe Kristalle, F. 156°, und bei etwa ½-stdg. Kochen mit 25%ig. H_2SO_4 das entsprechende *Keton* $C_{12}H_{12}ON_2$ (Formel II.), aus PAe. lange, fast weifse Nadeln, F. 90°, das mit Hydroxylamin das obige Oxim zurückbildet. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 48—50. 13/8. 1906. [20/12. 1905.] Palermo. Chem.-pharm. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

V. Castellana und **A. d'Angelo**, *Über einige Diazoindole.* Im Anschlufs an die Unterss. von ANGELI und D'ANGELO (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 258; C. **1904**. I. 1356) haben Vff. das Diazophenylindol und Diazomethylindol untersucht, um die Konstitution der Diazoindole (Formeln I. oder II.) näher aufzuklären. Der *Äthyläther des β-Nitrosophenylindols* liefert bei der Reduktion mit Zink u. Essigsäure *Aminophenylindol*, das mit HNO_2 leicht Diazophenylindol gibt. Dagegen bildet der *Äthyläther des β-Nitrophenylindols* (u. analog der des *β-Nitromethylindols*) unter gleichen Umständen das *N-Äthylaminophenylindol*, das mit HNO_2 keine Diazoverb. ergibt. Danach entsteht also keine Diazoverb., wenn der C, der die Amingruppe enthält, keinen H trägt, und die Doppelbindung zwischen C und N fehlt, oder wenn beim N sich kein beweglicher H mehr befindet. Wenn daher eine Diazoverb. sich bildet, mufs das Aminophenylindol (Formel III.) in der tautomeren Formel IV. reagieren. Diese neuen Diazoindole unterscheiden sich von den



bisher bekannten Diazoverbb. durch ihre Beständigkeit, die wahrscheinlich mit der Stellung der Diazogruppe zwischen zwei o-Substituenten in Zusammenhang steht. So widersteht Diazophenylindol der Einw. konz. H_2SO_4, liefert mit Pikrinsäure, HNO_3, HCl und Chromsäure die entsprechenden Salze, die mit Alkalien die unveränderte Base zurückbilden, und gibt bei verlängertem Kochen mit verd. H_2SO_4



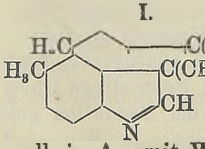
Azophenylindol beistehender Formel. Reduktionsmittel zers. alsbald in NH_3 und Phenylindol. — *Diazomethylindol* bleibt beim Kochen mit verd. HCl am Rückflufskühler unverändert, liefert ebenfalls mit HCl-Gas und Pikrinsäure Salze und mit Jod ein Additionsprod. Hervorzuheben ist die grofse Empfindlichkeit der neuen Diazoverbb. gegen Licht, wie sie auch bei aromatischen Diazoverbb. beobachtet worden ist (vergl. z. B. ORTON, COATES und BURDETT, Proceedings Chem. Soc. **21**. 168; C. **1905**. II. 129). — Aus ihrem Verhalten bei der Reduktion geht hervor, dafs im Äthyläther des Nitrosophenylindols die Äthylgruppe am Sauerstoff, im Äther des Nitrophenylindols am N des Indolringes gebunden ist.

Experimenteller Teil. *β-Aminophenylindol*, $C_{14}H_{12}N_2$. B. am einfachsten aus der essigsauren Lsg. des Phenylindols durch KNO_2, Erhitzen mit überschüss. Zinkpulver und Eingiefsen in W. Kleine, braune Nadeln (aus Bzl.), F. 180° unter Zers. — *Äthyläther des β-Nitrosophenylindols*, $C_{16}H_{14}ON_2$. B. beim Erhitzen der alkoh. Lsg. von 1 Atom Na mit 1 Mol. Nitrosophenylindol und überschüssigem C_2H_5J. Rote Nädelchen (aus PAe.), F. 91°. Liefert in alkoh. Lsg. mit überschüss. Zinkpulver und der berechneten Menge Essigsäure, verd. mit etwas A., *Aminophenylindol*. — *Äthyläther des β-Nitrophenylindols*. Liefert bei der Reduktion mit Zn und Essigsäure *N-Äthylaminophenylindol*, dessen *Pikrat*, $C_{16}H_{16}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, dunkelgrüne Nädelchen (aus A.), bei 173° schm. — *Diazophenylindol*, $C_{14}H_9N_3$. B. beim Erhitzen einer Eg.-Lsg. von Aminophenylindol nach Zusatz einer konz. wss. $NaNO_2$-Lsg. Aus PAe. gelbe, am Licht höchst unbeständige Prismen, F. 115°. *Pikrat*, $C_{20}H_{12}O_7N_6$, gelbe Nädelchen (aus PAe.), F. 155° unter Zers. *Chlorhydrat*, $C_{14}H_9N_3HCl$. Aus der Lsg. des Diazoindols in wasserfreiem Ä. mittels eines trocknen HCl-Stromes. Gelbe Nadeln, F. 175°. Nitrat, $C_{14}H_9N_3 \cdot HNO_3$. B. beim Erhitzen von 1 g der Diazoverb. mit 20 ccm konz. HNO_3. Gelbe Kristallmasse, bei 164—165° sich zers. Chromat, $C_{14}H_9N_3 \cdot CrO_3$. B. beim Kochen von Diazophenylindol in Eg. durch die gleiche Gewichtsmenge von CrO_3. Aus W. grofse, gelbe Kristalle, F. gegen 255°. — Mit Aluminiumamalgam liefert das Diazoindol in äth. oder alkal. Lsg. NH_3 und *Phenylindol* u. bei längerem Kochen mit 25%ig. H_2SO_4 *Azophenylindol*, $C_{28}H_{18}N_4$, aus Xylol gelbrote Blättchen, gegen 180° sich zers. Letzteres liefert bei der Reduktion *Aminophenylindol*.

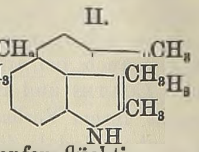
Äthyläther des *β-Nitro-α-methylindols* liefert in alkoh. Lsg. mit Sn + HCl *N-Äthylaminomethylindol*, dessen *Pikrat*, $C_{17}H_{17}O_7N_5$, bei 180—182° schm. — *Diazomethylindol*, $C_9H_7N_3$. B. aus Aminomethylindol von WAGNER (LIEBIGS Ann. **42**. 242. 385) in Eg. durch eine konz. wss. $NaNO_2$-Lsg. Dunkelgelbe, am Licht wenig beständige Kristalle, F. 94°. *Pikrat*, $C_{15}H_{10}O_7N_6$, aus A. gelbe Nadeln, F. 172°. *Jodderivat*, $C_9H_7N_3J_2$. B. aus der äth. Indollsg. durch Jod in Ä. Braune Kristallmasse, gegen 80° sich zers., bei leichtem Erhitzen explodierend. *Chlorhydrat*, $C_9H_9N_3Cl_2$, braune Kristallmasse, gegen 100° sich zers., beim Erhitzen unter Entw. violetter Dämpfe verbrennend. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 56—62. 13/8. 1906. [20/12. 1905.] Palermo. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Dusán J. Grgin, *Über eine neue Indoleninbase*. Aus p-Tolylhydrazin und Isobutyraldehyd bei 60° entsteht *Isobutyraldehyd-p-tolylhydrazon*, $C_7H_8NH \cdot N : C_4H_8$; zum Erbrechen reizendes, dickfl. Öl, Kp_{30}. 168—170°, E. 0°, färbt sich an der Luft rot. Das Tolylhydrazon gibt mit 2 Tln. absol. A. und 3 Tln. frisch geschmolzenem $ZnCl_2$ auf dem Wasserbad das $ZnCl_2$-Salz $[(C_{11}H_{13}N)_2ZnCl_2$, weifse kristallinische Blättchen aus h. A., F. 208—209°, sll. in Ä., A., Bzl. und verd. Mineralsäuren, l. in PAe.] der *Indoleninbase* $C_{11}H_{13}N$ (I.); diese bildet weifse, blättchenförmige Kristalle, F. 142—143°, F. 156—157° nach 4 Tagen; geht beim Liegen in eine polymere Base vom F. 172—173° über; Kp_{30}. 198—200°, l. in Bzl. und Chlf., wl. in PAe., langsam l. in A., Ä. u. verd. SS.; die monomolekulare Base gibt mit $AgNO_3$ keine Fällung, die Base vom F. 172—173° aber ein kristallisiertes, lichtempfindliches Ag-Salz. — $(C_{11}H_{13}NH)_2PtCl_6$, dunkelgelbe Prismen. — Pikrat, $C_{11}H_{13}N \cdot C_6H_3O(NO_2)_3$, gelbe, glänzende Säulen (aus A.), F. 169—170°, wl. in Ä. — Kocht man die Base mit konz. HCl (D. 1,19), so isomerisiert sie sich zum *B_3, Pr-2,3-Trimethylindol* (II.), weifse Blättchen, F. 190°, l. in Bzl., sll. in A., mit Wasserdämpfen flüchtig. — Pikrat; schwarzbraune, säulenförmige

I.



II.



Nadeln (aus A.), F. 177—180°. — Die Indoleninbase wird durch alkoh.-ammoniakal. $AgNO_3$ oxydiert zu einem mit Wasserdämpfen flüchtigen Indolinon vom F. 146°. Mit Br-Wasser gibt sie in salzsaurer Lsg. ein *Bromid* $C_{11}H_{12}ONBr$, lichtgelbe Blättchen (aus h. A.), F. 203—204°. (Monatshefte f. Chemie **27**. 731—42. 31/8. [25/5.*] Innsbruck. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

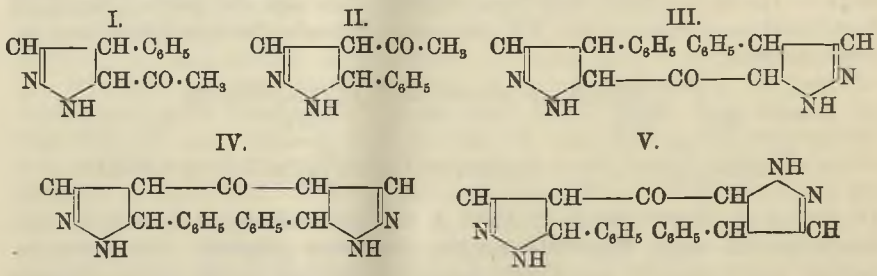
A. **Binz**, *Über die Addition von Alkali an Indigo.* (7. Mitteilung über Indigofärberei.) In Gemeinschaft mit **Walter** hat Vf. vor einiger Zeit (Die Chem. Ind. **26**. 248; Ztschr. f. Farbenindustrie **2**. 435; Z. f. angew. Ch. **17**. 40; C. **1903**. II. 122; **1904**. I. 101. 463) gezeigt, dafs neutrales, indigosulfosaures Na imstande ist, NaOH oder $Ca(OH)_2$ zu addieren. Für die Vorgänge in der Hydrosulfitküpe — für die Zn-Staub- und Ferrosulfatküpe läfst sich die gleiche Überlegung leicht machen — war von den Vff. nach dieser Tatsache folgende Darstellung gegeben worden:

$$1.\ C_{16}H_{10}O_2N_2 + 2\,NaOH = C_{16}H_{10}O_2N_2 \cdot 2\,NaOH,$$

$$2.\ \left[C_6H_4\begin{matrix}\diagup HO \quad ONa \diagdown \\ \diagdown\ C\ \diagup \\ NH\end{matrix}\!\!>C{=}\right]_2 + Na_2S_2O_4 = \left[C_6H_4\begin{matrix}\diagup C{=} \quad ONa \diagdown \\ \diagdown\ \ \ \

diese schon früher ausgesprochene Vermutung durch einen Vers. erhärtet haben. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1415—18. 17/8. [15/6.].) HÖNIGSBERGER.

E. Azzarello, *Über einige Pyrazolinketone.* Im Anschluſs an die Unterss. von VON PECHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1890; **28**. 860; **31**. 2950; **33**. 3590) hat Vf. Diazomethan auf ungesättigte Ketone, die die Ketten —CH : CH—CO— u. —CH : CH—CO—CH : CH— enthalten, einwirken lassen. *Monobenzalaceton* gibt dabei von den 2 möglichen Verbb. (Formel I. und II.) allein das *4-Phenyl-5(3)-acetylpyrazolin* (Formel I.), während das Dibenzalaceton anscheinend ein Gemisch von 2 Isomeren (Formel III. und IV.) liefert; die B. eines dritten theoretisch möglichen Pyrazolinketons (Formel V.) erscheint aus Symmetriegründen ausgeschlossen.

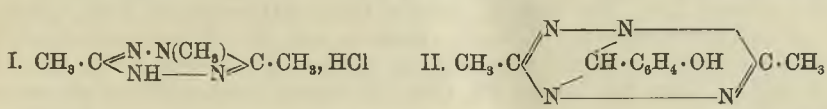


Experimenteller Teil. *4-Phenyl-5(3)-acetylpyrazolin*, $C_{11}H_{12}ON_2$ (Formel I.). B. aus einer äth. Diazomethanlsg. (aus 8 ccm Nitrosomethylcarbamatäthylat) durch 4 g Benzalaceton in wenig Ä. (Ausbeute fast 3 g). Weiſse Nadeln (aus A.), an der Luft sich schwach rosa färbend, F. 105—106°, bei höherer Temperatur sich zers., l. in Chlf., A., Ä., Bzl., Aceton, wl. in Lg. u. W. Reduziert sofort alkal. $KMnO_4$-Lsg. und gibt mit konz. SS. Rotfärbungen (sogen. Pyrazolinrkk. nach KNORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 100). Verharzt mit Pikrinsäure in alkoh. Lsg. vollständig. Gibt mit $PtCl_4$, $HgCl_2$ und $AgNO_3$ Ndd., anscheinend aber unter gleichzeitiger Oxydation. Liefert bei 3—4-stdg. Kochen (1 Mol.) in alkoh. Lsg. mit Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.) am Rückfluſskühler nach vorheriger Neutralisation mit wss. Na_2CO_3-Lsg. das entsprechende *Oxim* $C_{11}H_{13}ON_3$ — ein Beweis für seine Ketonnatur. Feine Kristalle, F. 181—182°, bei höherer Temperatur sich unter Gasentw. zers., l. in A., Ä., Aceton, unl. in W.; spaltet beim Kochen mit verd. HCl Hydroxylamin ab. — Bei der Oxydation gibt das Pyrazolin (4 g) in 50 ccm Chlf., nach Behandlung mit 3,4 g Brom, mit 500 ccm 10°/₀₀ig. $KMnO_4$-Lsg. geringe Mengen der von KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 700) sowie von VON PECHMANN und BURKARD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3596; C. **1901**. I. 324) erwähnten *4-Phenylpyrazol-5(3)-carbonsäure*, F. 252—254° unter Zers. — Aus Dibenzalaceton (4 g) wurde durch Behandlung mit Diazomethanlsg. (aus 12 ccm Nitrosomethylcarbamatäthylat) ein Gemisch von 2 isomeren *Phenylpyrazolinketonen*, $C_{19}H_{18}ON_4$, erhalten, das durch w. Chlf. in eine darin unl., F. 214—216°, u. l. M., F. 174—176°, geschieden wurde. Beide Anteile zeigen neutrale Rk., geben mit konz. H_2SO_4 Gelbfärbung, reduzieren sogleich alkal. $KMnO_4$-Lsg. und liefern mit $PtCl_4$, $HgCl_2$ und ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. Ndd. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 50—56. 13/8. 1906. [20/12. 1905.] Palermo. K. chem. Inst.) ROTH-Cöthen.

Siegfried Ruhemann, *Tetrazolin. IV. Teil.* (Kurzes Ref. nach Ber. Dtsch. chem. Ges. s. C. **1906**. I. 1660.) Erhitzt man *C-Dimethyltetrazolin* mit Methylalkohol und überschüssigem CH_3J auf 100°, so entsteht, neben einer kleinen Menge eines braunen, kristallinischen Jodadditionsprod., hauptsächlich das ölige *Jodid* $C_5H_{11}N_4J$.

Letzteres wurde nicht isoliert, sondern mit alkoh. Jodlsg. in das schon bekannte *Perjodid* $C_5H_{11}N_4J_3$ übergeführt. Braune Nadeln aus A. + Chlf. F. 101°. Beim Kochen mit W. gibt es Jod ab, das mit Dampf abgeblasen wird. Das in Lsg. zurückbleibende Jodid $C_5H_{11}N_4J$ wurde mit Chlorsilber in das *Chlorid* $C_5H_{11}N_4Cl$ (I.) übergeführt. Farblose Kristalle aus A. F. 171—172°; sll. in W. — Chloroplatinat, $(C_5H_{10}N_4)_2H_2PtCl_6$. Orangefarbige Prismen aus W. F. 220° unter Zers. — Chloroaurat, $C_5H_{10}N_4, HAuCl_4$. Gelbe Nadeln; ll. in A. und W. Verliert beim Stehen in wss. Lsg. HCl und geht über in einen orangefarbigen Nd. des Goldchloriddoppelsalzes $C_5H_{10}N_4, AuCl_3$. — *Tetrazolin* selbst liefert kein Chloroaurat, sondern nur ein Doppelsalz, $C_3H_4N_4, AuCl_3$; wl. in A.; unl. in k. W. Sintert bei 70°. F. 120°.

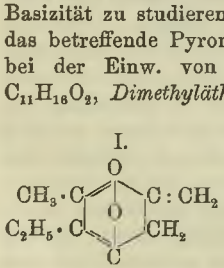
Salicyliden-l-dimethyltetrazolin, $C_{11}H_{12}ON_4, H_2O$ (II.). Aus 1,7 g Salicylaldehyd,



1,5 g Dimethyltetrazolin und 6 Tropfen Piperidin. Farblose Platten aus verd. A. mit 1 Mol. W. F. 183°. Analog entsteht mit Zimtaldehyd *Cinnamyliden-l-dimethyltetrazolin*, $C_{13}H_{14}N_4$. Farblose Nadeln; ll. in sd. A. F. 243°. — *Salicylidenbisdiazomethan*, $C_9H_8ON_4 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH{=}C(N{=}N)_2CH_2$. Aus äquimolekularen Mengen Salicylaldehyd und *Bisdiazomethan* mit einigen Tropfen Piperidin. Kristalle; ll. in A. u. Ä.; unl. in PAe. Erweicht bei 175°. F. 182°. — *m-Nitrobenzylidenbisdiazomethan*, $C_9H_7O_3N_3$, entsteht analog mit m-Nitrobenzaldehyd. Erweicht bei 203°. F. 211°; unl. in k. W. und h. A. (J. Chem. Soc. London **89**. 1268—73. August. Cambridge. GONVILLE und CAIUS College.) POSNER.

Alexander William Bain, *Die Einwirkung von Äthyljodid und Propyljodid auf die Dinatriumverbindung des Diacetylacetons.* Analog der Methode von COLLIE und STEELE (J. Chem. Soc. London **77**. 961; C. **1900**. II. 625) versucht Vf., verschiedene Alkylpyrone darzustellen, um den Einfluſs der Substituenten auf die Basizität zu studieren. Es ergab sich, daſs das Hauptprod. der genannten Rk. nicht das betreffende Pyronderivat, sondern eine andersartige Verb. ist. So entstanden bei der Einw. von C_2H_5J auf Dinatriumdiacetylaceton: *Dimethyldiäthylpyron*, $C_{11}H_{18}O_2$, *Dimethyläthylpyron*, $C_9H_{12}O_2$, und *Diäthyldiacetylaceton*, $C_{11}H_{18}O_3$, hauptsächlich aber eine *Verb.* $C_9H_{12}O_2$, der Vf. nebenstehende Formel zuerteilt, da sie beim Kochen mit konz. HCl Dimethyläthylpyron, und durch Einw. von NaOH ein Orcinderivat liefert. Die Rk. mit Propyljodid verläuft analog.

I.



Die Dinatriumverb. des Diacetylacetons wurde durch Einw. von Natriumäthylat auf eine alkoh. Lsg. von Dimethylpyron dargestellt. 24 g Dimethylpyron in A. wird mit einer Lsg. von 9 g Natrium in 150 g A. auf dem Wasserbad erwärmt, nach einigen Stunden 65 g C_2H_5J zugegeben und noch 6 Stdn. erhitzt. Dann wird abdestilliert, der Rückstand in verd. HCl gel. u. die Lsg. mit Chlf. extrahiert. Das Chlf. hinterläſst beim Verdampfen die schon erwähnte *Verb.* $C_9H_{12}O_2$ (I.). Hellgelbes Öl. Kp. 289°. Kp_{35}. 190°. Bei langem Stehen kristallisiert die Verb. F. 66 bis 67°; wl. in W.; ll. in A., Chlf., Ä. Gibt beim Erhitzen mit NaOH, Alkohol und Chlf., tiefrote Orcinrk. Bildet kein Oxim, Hydrazon oder Semicarbazon. Zur Darst. der gesuchten Pyronderivate wird die Dinatriumverb. des Diacetylacetons getrocknet und unter Vermeidung von Feuchtigkeit mit A. und C_2H_5J behandelt. Die wie oben erhaltene saure Lsg. wird nach der Extraktion mit Chlf. (Verb. $C_9H_{12}O_2$) fast neutralisiert u. mit Ä. extrahiert. Der Ätherextrakt wird bei 35 mm

fraktioniert. — *Dimethyläthylpyron*, $C_9H_{12}O_2$. Kp_{35}. 155—160°. Kp. 245—247°. Farblose Nadeln aus W. F. 58°. — $(C_9H_{12}O_2)_2HCl, 2H_2O$. Durch Eindampfen mit konz. HCl. Ziemlich beständig. Verliert beim Erhitzen H_2O u. HCl. — $(C_9H_{12}O_2)_2$, $H_2PtCl_6, 2H_2O$. Gelbe Kristalle aus W. — Pikrat. Orangegelber Nd. — *Dimethyldiäthylpyron*, $C_{11}H_{16}O_2$. Kp_{35}. 185—190°. Kp. 275—278°. Farblose Kristalle aus A. F. 64°. — Chlorhydrat. Sehr unbeständig. — $(C_{11}H_{16}O_2)_2H_2PtCl_6, 2H_2O$. Kristalle aus W. Ziemlich unbeständig. — Bei etwas anderer Versuchsanordnung wurde *Diäthyldiacetylaceton*, $C_{11}H_{18}O_3$, erhalten. Farblose Platten. Gibt mit $FeCl_3$ Purpurfärbung. Sehr flüchtig.

In analoger Weise wurden erhalten unter Verwendung von Propyljodid: *Verb.* $C_{10}H_{14}O_2$ (Konst. analog I.). Langsam erstarrendes Öl. Kp_{35}. 205°. Kp. über 300° unter geringer Zers. Hat sonst die gleichen Eigenschaften wie die Verb. $C_9H_{12}O_2$. — *Dimethylpropylpyron*(?), $C_{10}H_{14}O_2$. Kristalle aus W. F. unscharf 98—101°. Dimethylpropylpyron konnte nicht erhalten werden. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 196. 18/7.; J. Chem. Soc. London **89**. 1224—35. August. London. Univ.-Coll. Organ. Chem. Lab.) POSNER.

Pierre Breteau, *Über ein altes, verändertes Cocainchlorhydrat.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 674—76. 5/8. — C. **1906**. II. 129.) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

F. Weehuizen, *Merremia vitifolia, eine Blausäurepflanze.* Die Merremia vitifolia fam. Convolvulaceen enthält ein *Glucosid*, das durch Enzymwrkg. Blausäure und Benzaldehyd abspaltet. In den Blättern der Pflanze wurden 0,04% HCN nachgewiesen. (Pharmaceutisch Weekblad **43**. 907—8. 1/9. [Juni.] Samarang.) LEIMBACH.

G. Liebermeister, *Über das Nukleoproteïd des Blutserums.* Zur Darst. des *Nukleoproteïds* wurde je 1 l Pferdeblutserum mit W. auf 20 l verdünnt, CO_2 eingeleitet, der Nd. abzentrifugiert, mit dem 5-fachen Volumen 1%ig. NaCl-Lsg. übergossen, einige Stunden stehen gelassen. Der zurückbleibende glasbelle, schleimige, fadenziehende Körper löst sich in 1%ig. NaCl-Lsg. nach Zusatz von einer Spur Natriumcarbonat. Aus der sodahaltigen NaCl-Lsg. wurde der Körper mit wenig verd. Essigsäure ausgefällt, der Nd. mit A. koaguliert, mit h. W. gewaschen, bei 100° getrocknet, mit A., Ä., Chlf. extrahiert. — Ausbeute aus 15 l Serum ca. 2,5 g Substanz. Unter pathologischen Verhältnissen ist sie anscheinend vermehrt (aus 3 l Blutserum vom Pferde mit Sepsis 6 g Substanz gewonnen). Ist im frischen Zustande in Sodalsg. und in NaOH l.; unl. in 1%ig. NaCl-Lsg.; bei höherer NaCl-Konzentration quillt es auf. In reinem W., in Ammoniumsulfatlsg. oder in mit CO_2 gesättigter NaCl-Lsg. unl. Wird von Essigsäure gefällt, im grofsen Überschufs wieder gelöst. Wird aus schwach alkal. Lsgg. durch Ammoniumsulfat bei 38—44% Sättigung ausgesalzen, durch A. oder durch Hitze koaguliert; fällt durch Ferrocyankalium und Essigsäure. MILLONsche und Xanthoproteïnrk. waren positiv, ADAMKIEWICZ- u. HOPKINSsche Probe negativ; Biuretrk. deutlich, IHLE-MOLISCHsche Probe war positiv. Zus.: C 51,65, 52,05%, H 7,24%, N 13,88, 14,18%, P 0,079, 0,087%, Asche 0,33, 0,35%. — Die Substanz spaltet Nukleïn-, bezw. Purinbasen, wenn auch in geringer Menge, ab. — Zurzeit dürfte die Vermutung am nächsten liegen, dafs das Nukleoproteïd des Blutserums mit dem Schicksal der Leukocyten des Blutes in Beziehung steht. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 439—44. August. Strafsburg. Physiolog.-chem. Inst.) RONA.

Carl Neuberg, *Über die Entstehung optisch-aktiver Fettsäuren in der Natur.*

Die vom Vf. anläſslich eines auf der Naturforscherversammlung in Meran (26/9. 1905) gehaltenen Vortrages dargelegte Betrachtung über die Entstehung des *Erdöles* aus optisch-aktiven Eiweiſsumwandlungsprodd., wie sie durch desamidierende Hydrolyse bei der Fäulnis oder der Autolyse entstehen können, erfuhr eine experimentelle Stütze, indem Vf. aus gefaultem Kaseïn die Fettsäuren (nach E. SALKOWSKI) abgeschieden hatte und die Fraktion, die Fettsäuren von der Essigsäure bis zur Capronsäure enthält, als stark rechtsdrehend fand. Im 2 dm-Rohr betrug die direkte Drehung $+1{,}2^0$. Bei der Reinigung wurden die Fraktionen der Ameisen-, Essig- und Propionsäure fast inaktiv gefunden, dann nimmt die Drehung bis zu der Fraktion der SS. mit 5 und 6 Kohlenstoffatomen zu. Ebenso verhielten sich die flüchtigen SS. aus gefaultem Leim; hier war die Drehung etwas geringer. — Für das beim Erdöl beobachtete Drehungsvermögen kommt jedoch keineswegs nur die erwähnte Entstehungsweise in Betracht. Vf. warf die Frage auf, ob es möglich sei, aus den symmetrischen, optisch-inaktiven Ölen und Fetten unter den natürlichen Verhältnissen analogen Bedingungen künstlich optisch-aktive Substanzen zu erzeugen, deren Drehungsvermögen auf einem wirklichen asymmetrischen Kohlenstoffatom der letzten hydrolytischen Spaltungsprodd. beruht. Dies gelang, indem vollständig bromiertes synthetisches Trioleïn (Dibromstearinsäuretriglycerid) mit pflanzlicher Lipase gespalten wurde. Es resultiert rechtsdrehende freie Dibromstearinsäure und ein gleichfalls rechtsdrehendes Dibromstearinsäureglycerid. Das verwendete Material ist formal vollkommen den Prodd. der langsamen Oleïnoxydation analog (cf. Original). Der Vers. zeigt also, daſs aus inaktiven Fetten infolge langsamer Oxydation und asymmetrischer Spaltung durch belebte oder leblose Fermente optisch-aktive Radikale entstehen können. (Biochem. Ztschr. 1. 368—79. 31/8. [1/8.] Berlin. Chem. Abt. des Patholog. Inst. der Univ.) RONA.

L. Scott, *Über Jodospongin. Vorläufige Mitteilung.* Es ist möglich, die an sich unverdauliche Schwammsubstanz durch Behandlung mit starker H_2SO_4 l. zu machen und in ein Prod. zu verwandeln, das nun durch Pankreassaft bis zum Verschwinden der Biuretrk. verdaut wird. Geschieht die Behandlung mit H_2SO_4 unter nötiger Vorsicht, so werden höchstens Spuren organisch gebundenen Jods abgespalten. Nach Entfernung der Diaminosäuren, des Leucins etc. kann eine stark jodhaltige organische Verb. durch fraktionierte Kristallisation der Kupfersalze von begleitenden Monoaminosäuren getrennt und schlieſslich in einer in A. l. Fraktion angereichert werden. (Biochem. Ztschr. 1. 367. 31/8. [2/8.] Berlin. Chem. Abt. des Patholog. Inst. der Univ.) RONA.

S. Baglioni, *Vergleichende chemische Untersuchungen an den Muskeln, den elektrischen Organen und dem Blutserum von Torpedo ocellata.* Die Unterss. ergeben, daſs die chemische Zus. der elektrischen Organe von *Torpedo* eine durchaus andere ist, als die der Muskeln desselben Tieres; hingegen nähern sich die elektrischen Organe in der allgemeinen chemischen Zus. sehr derjenigen des Blutserums desselben Tieres. Sie sind, im Gegensatz zu den Muskeln, sehr wasserreich und sehr arm an Eiweiſskörpern, ihr Gehalt an Alkalisalzen (unter denen Na bei weitem überwiegt) ist verhältnismäſsig groſs. Die Verteilung des Harnstoffs ist sowohl in den Muskeln, wie in den elektrischen Organen und dem Blutserum beinahe gleich. Die elektrischen Organe enthalten Glykogen, jedoch in etwas geringerer Menge als die Muskeln. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 456—71. August. Neapel. Physiol.-chem. Abt. d. zoolog. Station.) RONA.

H. Malfatti, *Warum trübt sich der Harn beim Kochen?* (*Ein Beitrag zur Lehre von der Acidität des Harns.*) Das Trübwerden des Harnes beim Kochen

geht ohne Änderung der Rk. vor sich, kann also nicht auf eine Selbstzersetzung der Kalkphosphate etwa nach dem Schema $4CaHPO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + CaH_4(PO_4)_2$ zurückgeführt werden. Hingegen ist, wie Verss. des Vfs. zeigen (cf. Original) das Verhalten der l. Alkaliphosphate bei Temperaturerhöhungen im Stande die Erscheinung zu erklären. Das sekundäre Phosphat dissociiert in W. zu $2N^{\cdot}$ u. HPO''_4; ein grofser Teil dieser für Phenolphtaleïn unwirksamen Ionengruppen verwandelt sich bei 100° — indem die HPO_4-Ionen mit dem H des W. unter Freiwerden von OH-Ionen und B. von H_2PO_4' reagieren — in die Ionengruppe $Na_2''—H_2PO_4'—OH^{\cdot}$ und wirkt als solche wie ein Alkali. Beim Erkalten kehrt alles zum alten zurück. Sollte auch in der Wärme eine Ausfällung von Kalksalzen stattfinden, so wird nach dem Erkalten eine Änderung der Rk. nicht nachweisbar sein, da nach der Gleichung:

$$Na_2''—H_2PO_4'—OH^{\cdot} + Ca—Cl_2 = PO_4HCa + 2NaCl + H_2O$$

sich bildende Körper acidimetrisch unwirksam sind. — Entgegen der Behauptung von Dreser (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**. 187; C. **1905**. I. 460) zeigt Vf., dafs es eine grofse Menge von n. Harnen gibt, in denen sicher neben dem primären auch sekundäres Phosphat vorhanden ist. Der Nachweis, dafs im Harne neben primären Phosphaten auch freie Phosphorsäure sich findet, kann nicht als erbracht angesehen werden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 472—80. Aug.) Rona.

Sigval Schmidt-Nielsen, *Die Enzyme, namentlich das Chymosin, in ihrem Verhalten zu konzentriertem elektrischen Lichte. Zweite (ergänzende) Mitteilung.* In Ergänzung der früheren Angaben (vgl. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**. 399; C. **1904**. I. 1476) teilt Vf. mit, dafs die durchschnittliche Inaktivierung des Chymosins mit konz. elektrischem Kohlenbogenlicht 99,1 % der ursprünglichen Chymosinmenge erreicht. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 481—83. August.) Rona.

Heinrich von Hoesslin, *Beitrag zur Frage der chemischen Veränderungen des Blutes nach Aderlässen.* Die Unterss. zeigen, dafs, wenn man Kaninchen in kürzeren Zwischenräumen relativ grofse Mengen Blut entnimmt, in dem Serum gesunder Tiere bei den einzelnen Aderlässen neben einer Abnahme des Gesamt-N ein ziemlich gleichmäfsiges Ansteigen des NaCl-Gehaltes und der Gefrierpunktserniedrigung (δ) sich findet, dagegen eine relative und absolute Abnahme des Reststickstoffs. — Im Serum nierenkranker Tiere findet sich in manchen Fällen eine Zunahme des NaCl, stets eine Erhöhung von δ und des Reststickstoffs; bei jeder folgenden Blutentnahme steigt auch hier der Gehalt an NaCl; δ verhält sich unregelmäfsiger als beim n. Tiere; der Gesamt-N nimmt auch hier ab, der Rest-N dagegen relativ und absolut zu. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 431—38. August. München. 2. med. Klinik.) Rona.

H. Vogt, *Der zeitliche Ablauf der Eiweifszersetzung bei verschiedener Nahrung.* Unterss. an Hunden über die Zeiträume zwischen der Einfuhr der N-haltigen Nahrungsstoffe in den Körper und dem Erscheinen der Ausscheidungsprodd., wobei zunächst die Normalausscheidungskurve für N und P_2O_5 für einmalige Fleisch- oder Fleischfettfütterung, weiterhin die Ausscheidungskurve bei Zusatz der einzelnen Eiweifskörper (Eiereiweifs, Nutrose, Edestin) festgestellt wurde, zeigten, dafs der Endeffekt bei verschiedener Nahrung nicht innerhalb desselben Zeitraumes erreicht wird. In Form von Nutrose und von Edestin zugelegter N wird ziemlich schnell (in 1—2 Tagen) ausgeschieden, während nach Zulage von Eiereiweifs eine verlangsamte Ausscheidung statthat, so dafs die N-Kurve erst am vierten Tage wieder die Höhe der Vor- und Nachperiode erreicht. (Näheres cf. Original.) (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 409—30. August. Marburg. Med. Klinik.) Rona.

Johann Feigl u. **Hugo Meier**, *Biologisch-chemische Untersuchungen über das Chloroform. Ein Beitrag zur Frage nach der Wirkung des Chloroforms auf den Organismus. Vorläufige Mitteilung.* Aus den Verss. geht hervor, dafs absol. reines Chlf. in den narkotisierenden Gaben wenig oder garnicht auf den Blutdruck, auf das Herz, auf das Gefäfssystem einwirkt und die bekannten Wrkgg. nur auf Zersetzungsprodd. des Chlf. zurückzuführen sind. Chlf. zersetzt sich bei Ggw. von Licht, Luft und Feuchtigkeit sehr schnell. Es läfst sich nicht mit Sicherheit angeben, welches Prod. die schädliche Wrkg. verursacht; Vff. sind geneigt, diese hauptsächlich auf das Phosgen zurückzuführen. — Die biologische Prüfung des Chlf. ist viel empfindlicher als die chemische, und ist zur Beurteilung der Güte für Narkotisierzwecke mafsgebender. (Biochem. Ztschr. **1**. 317—31. 31/8. [26/7.] Berlin. Exper.-biolog. Abt. d. Kgl. Patholog. Inst. d. Univ.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Eichengrün, *Ein neues Formaldehyddesinfektionsverfahren, das Autanverfahren.* Seitdem OSKAR LOEW im Jahre 1886 seine grundlegenden Verss. über die Darst. von *Formaldehyd* und seine spaltpilztötenden Eigenschaften veröffentlichte (J. f. pr. Chem. [2] **33**. 321), hat sich das bis dahin kaum bekannte Prod. zu einem der meist gebrauchten organisch-chemischen Erzeugnisse entwickelt. Zu Zwecken der Desinfektion, speziell für Wohnräume ist *Formaldehyd* heute das einzige souveräne Mittel. Vf. schildert die Entw. des Verf. und einzelne Apparate.

Vf. ist in der Lage, ein Verf. anzugeben, das den Forderungen entspricht: Beseitigung jeder Feuersgefahr, rapide Entw. der Formaldehyddämpfe und gleichzeitige Entw. der zur Übersättigung der Luft notwendigen Wassermenge. Das Verf. gründet sich darauf, dafs ein trockenes, *Autan* genanntes Pulver in einem beliebigen Gefäfs mit W. übergossen wird. Das Autanpulver ist ein Gemisch von polymerisiertem Formaldehyd u. Metallsuperoxyden (BaO_2, SrO_2) in bestimmtem Verhältnis. Das beispielsweise aus gleichen Teilen beider Komponenten hergestellte, in trockenem Zustande völlig inerte Gemenge zeigt, mit der doppelten Gewichtsmenge Wasser übergossen, eine lebhafte Rk., die sich bald bis zur explosionsartigen Heftigkeit steigert. Bei entsprechender Verdünnung verläuft die Rk. ruhiger. Man beobachtet dann ebenfalls Gasentw. und gleichzeitig, je nach dem Grade der Verdünnung Umwandlung von 40—80% Paraform in Formaldehyd. Die Gase bestehen neben Formaldehyd zum gröfsten Teil aus Sauerstoff. Die Rk. kommt nach Ansicht des Vfs. durch Katalyse zu Stande, und zwar in der Weise, dafs durch den Formaldehyd oder das Paraform H_2O_2 oder die Metallsuperoxyde zerlegt werden.

Zur Wohnungsdesinfektion verwendet man am besten relativ geringe Mengen W. — gleiche Mengen Autan und W. —, um die Rk. explosionsartig zu gestalten, und so die erforderliche Wassermenge zur raschen Verdampfung zu bringen. 1 kg Paraformmischung mit 1 l W. genügen, um einen Raum von 30 cbm Inhalt selbst bei Anwesenheit sehr widerstandsfähiger Bakterien sicher zu desinfizieren und eine andauernde Übersättigung der Luft mit Wasserdampf herbeizuführen. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1412—15. 17/8. [11/6.] Elberfeld. Vortr. geh. auf d. Hauptvers. d. Vereins deutscher Chemiker am 8/6. Nürnberg.) HÖNIGSBERGER.

H. Rühle, *Nahrungsmittelchemie.* Bericht über Arbeiten im ersten Vierteljahr 1906. (Chem. Ztschr. **5**. 370—73. 20/8. 390—93. 5/9. Stettin.) BLOCH.

M. Greshoff, *Zusammensetzung indischer Nahrungsmittel.* Vf. teilt in Fortsetzung früherer Unters. (Chem.-Ztg. **27**. 499) die Analysen einer grofsen Zahl in-

discher vegetabilischer und animalischer Nahrungs- und Genufsmittel mit. (Chem.-Ztg. **30**. 856—58. 5/9. Harlem. Lab. d. Kolonialmuseums.) DITTRICH.

Comte, *Korsische Schafsmilch.* Der Vf. hat verschiedene Proben dieser Milch, die zur Herst. des Roquefortkäses verwendet wird, analysiert. (J. Pharm. Chim. [6] **24**. 199—204. 1/9. Bastia.) FRANZ.

Lindet u. **L. Ammann**, *Beitrag zur Kenntnis der löslichen Eiweifsstoffe der Milch.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 688—93. 5/8. — C. **1906**. II. 265.) DÜSTERBEHN.

P. Bandini, *Die Wirksamkeit des Formalins und Wasserstoffsuperoxyds in der Milch.* Das Formalin verändert selbst in Verdünnungen von 1 : 10000 die Milch derart, dafs sie nicht mehr mit dem Labferment reagiert. Diese Veränderung ist desto fühlbarer, je länger das Desinfektionsmittel mit der Milch in Berührung bleibt, und je gröfser die angewandte Dosis ist. Dagegen verhält sich die mit H_2O_2 vermengte Milch dem Labferment gegenüber wie n. Milch. Das Formalin und H_2O_2 lassen keine bemerkenswerte Einw. auf die in der Milch vorhandenen l. Fermente erkennen. Entgegen dem H_2O_2 hemmt das auch in kleinen Dosen der Milch zugesetzte Formalin die proteolytische Wirksamkeit der künstlichen Fermente, Pepsin, Pankreatin schwer und bewirkt, wenn es in entsprechend starken Dosen gebraucht wird, bedeutende Veränderungen in den physischen und chemischen Eigenschaften des Kaseïngerinnsels. Das der Milch im Verhältnis 1 : 5000 u. 1 : 10000 zugesetzte Formalin konserviert sie 6—12 Tage, doch ist es höchst wahrscheinlich, dafs der fortgesetzte Genufs so formalinisierter Milch dem Organismus Schaden bringen kann. H_2O_2 konserviert in Mengen von 1—3% die Milch 3—6 Tage lang; die so konservierte Milch ist dem Organismus nicht schädlich. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **41**. 271—79. 17/5. 379—86. 2/6. 474—80. 14/6. Turin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Rich. Krzižan, *Über Eiweifskaffeeglasur.* Diese neue Glasur hat, abgesehen von der schützenden Wrkg. gegen den Aromaverlust, besonders für den Nährwert des Kaffees keine Bedeutung. Die Zus. ist folgende: H_2O 21,21%, Albumin 32,40%, Glucose 20,63%, Dextrin 22,08%, Asche 2,78%, Borax 1,35%, aufserdem sind Teerfarbstoffe vorhanden. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **12**. 213—16. 15/8. Prag. K. k. Unters.-Anst. f. Lebensmittel. Deutsche Univ.) FRANZ.

R. Krzižan, *Kürzere Mitteilungen aus der Praxis. Gefärbter Paprika.* Ein alter, bereits vollständig ausgeblafster Paprika war zur Wiederherstellung der Farbe mit „Orange I", dem Natriumsalz des Sulfanilsäure-azo-α-naphtols, gefärbt. — *Eikonserve.* Bei der Unters. einer mit Borsäure versetzten und vom Schimmel befallenen Eikonserve beobachtete der Vf. eine geringe, aber deutlich nachweisbare Flüchtigkeit der Borsäure. Es konnte festgestellt werden, dafs gel. Borsäure bei Zimmertemperatur flüchtig ist; die B. einer flüchtigen Borverb. durch die Lebenstätigkeit von Penicillium glaucum wurde nicht nachgewiesen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **12**. 223—26. 15/8. Prag. K. k. Unters.-Anst. f. Lebensmittel. Deutsche Univ.) FRANZ.

Mineralogische und geologische Chemie.

Thomas Vipond Barker, *Beiträge zur Theorie des Isomorphismus auf Grund von Experimenten über das reguläre Wachstum von Kristallen einer Substanz auf*

solchen einer anderen Substanz. (J. Chem. Soc. London **89**. 1120—58. Juli. Oxford. University Museum. Mineral. Dep. — C. **1906**. I. 1566.) POSNER.

A. S. Eve, *Über die radioaktiven Stoffe der Erde und der Atmosphäre.* Die in geschlossenen Gefäfsen auftretende Ionisation rührt von durchdringenden Strahlen, die dem Ra der Erde entstammen, und der Emanation der Atmosphäre her. Ihr absoluter Betrag sollte durch eingehende Verss. bestimmt werden. Hierzu dienten Gefäfse aus den Metallen Pb, Cu, Zn, Fe, Al u. verzinntem Fe, die sich in einer Entfernung von etwa 3 m von 14,3 mg reinem $RaBr_2$ befanden. Sie haben cylindrische Form, einen Durchmesser von 23 und eine Höhe von 51 cm. Im Inneren befand sich ein isoliert eingeführter Cu-Draht, der mit dem Elektroskop verbunden war. Der Sättigungsstrom war von der Natur und der Dicke der Gefäfswand abhängig, da diese Umstände einen Einflufs auf die Sekundärstrahlung ausüben. Es ergab sich auf Grund von Rechnungen, die im Original nachgelesen werden müssen, dafs die γ-Strahlen von 1 g reinem $RaBr_2$ bei ihrer vollständigen Absorption durch Luft $9 \cdot 10^9$ Ionen erzeugen. In geschlossenen Gefäfsen werden in der Atmosphäre etwa 4,5 Ionen im ccm pro Sekunde erzeugt. Dieser Betrag kann nur zu einem Bruchteil von den α-Strahlen herrühren, welche die in der Atmosphäre enthaltene Emanation erzeugt. Die übrigen stammen von den durchdringenden Strahlen des Ra aus der Erde, und zwar müfste die Erdkruste etwa $1{,}8 \cdot 10^{-11}$ g $RaBr_2$ im ccm enthalten. Dies ist 4-mal soviel wie STRUTT bei der Unters. verschiedener Gesteine im Mittel gefunden hat. (Philos. Mag. [6] **12**. 189—200. September. [Juni.] Montreal.) SACKUR.

R. J. Strutt, *Die Verteilung des Radiums in der Erdkruste.* (Forts. von Proc. Royal Soc. London **77**. Serie A. 472; C. **1906**. I. 1866.) In Fortsetzung seiner Unters. über die vulkanischen Gesteine bestimmt der Vf. die Radioaktivität der sedimentären Gesteine. Die Kalksteine wurden in HCl gelöst und die Emanation extrahiert, alle anderen Gesteine wurden erst mit Soda geschmolzen u. dann wie früher behandelt. Der Radiumgehalt variierte von $0{,}25—5{,}84 \cdot 10^{-12}$ g pro Gramm Substanz, war also etwa ebenso grofs wie bei den vulkanischen Gesteinen. Dies erscheint nicht sonderbar, da ja die sedimentären Schichten ihr Material aus der Zerstörung der vulkanischen erhalten.

Des weiteren wurden gesteinbildende Mineralien untersucht, und zwar schöne, grofse Kristalle. Einige von ihnen, wie weifser Quarz und Rutil, erwiesen sich als Ra-frei, während z. B. verschiedene Zirkone relativ stark aktiv sind. Das Radium scheint also in den Gesteinen nicht gleichmäfsig verteilt zu sein, und eine mechanische Anreicherung erschien möglich. Tatsächlich gelang sie auch bei Granit, der gepulvert in Bromoform suspendiert wurde. Von den angewendeten 65 g sanken 7,5 g zu Boden, u. diese besafsen mehr als die Hälfte der gesamten Radioaktivität des ganzen Materials. (Proc. Royal Soc. London **78**. Serie A. 150—53. 18/8. [21/6.*].) SACKUR.

R. Lespieau, *Untersuchung des Oxydationsvermögens der Luft auf ein Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumarsenit an verschiedenen Punkten des Mont-Blanc.* Vf. hat die Verss. von DE THIERRY (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 460; C. **97**. I. 790) wiederholt, indem er die Oxydationswrkg. der Luft in 1250 (Bossons-Gletscher), 3050 (Grands-Mulets) und 4810 (Gipfel) m Höhe auf eine Kaliumjodid-Kaliumarsenitlsg. studierte, zu jedem Vers. 2000 l Luft verwendend. Unter der Voraussetzung, dafs die Oxydationswrkg. der Luft lediglich durch Ozon verursacht worden, und das gesamte vorhandene Ozon in Rk. getreten ist, ergab sich, dafs die Luft der Mont-Blanc-Gletscher in allen Höhen die gleiche Menge Ozon, etwa 4,5 mg pro 100 kg Luft, enthalten. Ausgeführt wurden die Verss. in den Monaten August

und September 1900 und im Monat August 1901. Da die beiden erwähnten Hypothesen nicht als völlig sicher angenommen werden können, betrachtet Vf. seine Resultate nur als vorläufige. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 616—19. 5/8.) DÜSTERBEHN.

Cosyns, *Analyse der vulkanischen Asche, welche am 14. April 1906 bei Ottajano (Vesuv) gefallen ist.* Die Unterss. erbringen keine neuen Tatsachen, sondern bestätigen nur frühere Erfahrungen. (Bull. de la Soc. Chim. de Belgique **20**. 159—62. 25/6.) FRANZ.

Analytische Chemie.

O. Bialon, *Über die Brauchbarkeit des von Röhrig abgeänderten Gottlieb-Röseschen Apparates zur Fettbestimmung in Milch und Sahne.* In Übereinstimmung mit GORDAN (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2**. 224; C. **1906**. I. 1905) fand Vf., dafs der von RÖHRIG verbesserte GOTTLIEB-RÖSE-App., auch wenn die Milch nur abgemessen (9,7 ccm), nicht abgewogen wird, bei Voll-, Mager- und Buttermilch gute Resultate liefert, dafs es dagegen bei Sahne unbedingt nötig ist, dieselbe abzuwägen, nicht abzumessen, um genaue Zahlen zu erhalten. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2**. 416—18. Sept. Breslau. Agrikulturchem. Versuchsstat.) DITTRICH.

E. Glinzer, *Die Heizwertbestimmung flüssiger Brennstoffe mit dem Junkersschen Kalorimeter.* In der Einleitung seiner Ausführungen bespricht Vf. die mannigfachen Vorzüge des seit 1892 bekannten JUNKERSschen Kalorimeters; er hebt besonders hervor, dafs durch Verss. von IMMENKÖTTER aus jüngster Zeit der Nachweis erbracht worden ist, dafs der App. wegen der mit ihm zu erreichenden Genauigkeit auch für rein wissenschaftliche Zwecke als vorzüglich geeignet betrachtet werden mufs. Der ursprünglich nur für die Unters. gasförmiger Brennstoffe eingerichtete App. ist neuerdings durch Konstruktion geeigneter Brenner, besonders des schwedischen Primusbrenners, auch für die Kalorimetrierung fl. Brennstoffe wertvoll geworden. Auch über diese Seite des Gegenstandes ist bereits von IMMENKÖTTER Ausführliches (J. f. Gasbel. **48**. 736. 761; C. **1905**. II. 1047) erschienen, so dafs bezüglich der vom Vf. vorgebrachten Einzelheiten auf das Original verwiesen werden darf. Die Abhandlung ist durch zahlreiche Abbildungen vervollständigt. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1422—26. 17/8. [20/6.] Hamburg.) HÖNIGSBERGER.

F. Haber, *Optische Analyse der Industriegase.* Für die Zwecke der technischen Gasanalyse ist die Lichtbrechung der Gase bisher noch nicht nutzbar gemacht worden, trotzdem dies, wie Vf. ausführt, mit vielen Vorzügen verbunden ist. Nach DULONG (Ann. Chim. Phys. **31**. 154) ist die Lichtbrechung der Gase mit den einfachen Hilfsmitteln eines Gasprismas und Fernrohres genau bestimmbar. BIOT und ARAGO haben bereits vor DULONG das Gesetz gefunden, das die Lichtbrechung eines Gasgemisches auf sehr einfache Weise aus der Lichtbrechung der Einzelbestandteile und ihrem Partialdrucke abzuleiten gestattet. Bezeichnet man den um eins verminderten Brechungsexponenten als brechende Kraft, so addieren sich bei einem Gasgemische die brechenden Kräfte in derselben Weise zur brechenden Gesamtkraft, wie die Partialdrucke zum Gesamtdruck. Dafs man diese Verhältnisse bisher ungenutzt gelassen hat, schreibt Vf. dem Umstande zu, dafs die Brechungsexponenten der reinen Gase sich meist erst in der vierten Decimale unterscheiden, und durch die technische Gasanalyse Unterschiede erkannt werden müssen, die danach in die sechste und siebente Decimale fallen. Vf. hat nun in Gemeinschaft mit LÖWE von der Firma CARL ZEISS in Jena ein Instrument, das *Gasrefrakto-*

meter, konstruiert, in dem diese Schwierigkeiten in glücklicher Weise überwunden worden sind. Das Verf. ist so gewählt, dafs Druck und Temperatur der verglichenen Gase übereinstimmen. Bezüglich der Beschreibung des App. selbst, die durch eine Figur ergänzt ist, sei auf das Original verwiesen. Das Verf. ist nicht dahin beschränkt, dafs man darauf angewiesen ist, als Vergleichsmittel nur Luft zu verwenden. Dies ist bei technischen Unterss., wo es sich meist darum handelt, den Effekt eines Bestandteiles zu bestimmen, der aus einer festen Gruppe von Gasen hinzugefügt oder weggenommen worden ist, von grofsem Wert. Solche Fälle treten z. B. bei der Prüfung der Koksofengase auf den Benzolgehalt oder bei der Kontrolle der Carburation des Leuchtgases ein. In ersterem Falle wünscht man das gewaschene mit dem ungewaschenen Gas, in dem letzteren das carburierte mit dem ursprünglichen zu vergleichen. — Aus den weiteren Ausführungen des Vfs. geht hervor, dafs das Gasrefraktometer nach seiner erprobten Empfindlichkeit noch einen Wert des relativen Brechungskoeffizienten von 1,0000015 erkennen läfst. An der Hand einer aus den LANDOLT-BÖRNSTEINschen Tabellen übernommenen Tabelle der absoluten Brechungskoeffizienten, die Vf. nach ihren Werten in sieben Gruppen geordnet hat, erläutert er schliefslich noch das Anwendungsgebiet seines App. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1418—22. 17/8. [11/6.] Vortrag auf der Hauptvers. des Ver. deutscher Chemiker Nürnberg am 8/6.) HÖNIGSBERGER.

C. **Alberto Garcia**, *Bestimmung der organischen Substanz mittels Permanganat in sauren und alkal. Flüssigkeiten.* (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 131—34. Juli-August. — C. **1906**. II. 357.) BLOCH.

A. H. W. **Aten**, *Die Herstellung von Schwefelsäure bekannter Normalität mittels spezifischer Gewichtsbestimmung.* Vf. hat sich die Aufgabe gestellt, eine grofse Menge H_2SO_4 von gewünschter Normalität, etwa zum Füllen von Korbflaschen auf einfache Weise zu bereiten. Zu diesem Zweck stellt er erst eine Vorratsflüssigkeit B her, von der m Liter genügen, um a Liter (den Inhalt der Korbflasche) einer Fl. zu erhalten, die n g H_2SO_4 pro Liter enthält. Die Frage ist, wieviel Wasser, x g, man zu einer beliebig abgewogenen Menge, p g, Schwefelsäure A von der D. S und dem Prozentgehalt H_2SO_4 100 α hinzugeben mufs, um die Flüssigkeit B zu erhalten. Das x läfst sich aus nachstehender Gleichung 1. mit Annäherung berechnen, in der t die D. eines Gemisches von p g H_2SO_4 A mit x g W. bedeutet,

$$1.\ mt\frac{p\alpha}{p+x} = an,\quad 2.\ \frac{p+x}{t} = \frac{p}{S} + x,\quad 3.\ mp\alpha S + an(p + xS)$$

wenn man annimmt, dafs die D. des H_2SO_4-H_2O-Gemisches linear von der Zus. abhängt. Dann gilt Gleichung 2., wodurch Gleichung 1. in Gleichung 3. übergeht. Aus dieser Gleichung 3. berechnet man x, aus dem gefundenen x den Prozentgehalt H_2SO_4, sucht in der Tabelle die zugehörige D. t u. berechnet nochmals x aus Gleichung 1. (Chemisch Weekblad **3**. 523—26. 25/8. [Juli.] Wageningen. Rijkslandbouwproefstation.) LEIMBACH.

A. C. **Christomanos**, *Eine Reaktion auf Sauerstoff.* Läfst man PBr_3 auf Cu-Salze, besonders (bis höchstens zu 10%) gelöstes oder festes $Cu(NO_3)_2$, einwirken und mischt nach dem Erkalten unter Umschütteln mit Ä., so erhält man allmählich eine farblose, in verschlossenen Gefäfsen gut aufzubewahrende Mischung, die ein äufserst empfindliches Reagens auf O ist, sei es auf freien oder den der Luft oder den in Ä., A. etc. gelösten oder den des H_2O_2. Bei Mischungen, bei denen gel. $Cu(NO_3)_2$ zur Verwendung kam, wird schon beim blofsen Lüften des Aufbewahrungsgefäfses u. Umschütteln der Ä. sofort grün, die untere Flüssigkeitsschicht purpurrot; gleich

darauf entfärbt sich der Ä., nach einigen Minuten die untere Schicht, worauf die Rk. von neuem wiederholt werden kann. Mit festem $Cu(NO_3)_2$ bereitete, etwas gelbgrüne Mischungen färben sich beim Lüften und Lufteinlassen sofort intensiv grün, um sich nach einigen Minuten gleichfalls zu entfärben; die wss. Schicht verharrt länger u. dunkler grün. Die Absorption des O und Oxydation des gebildeten CuBr und der H_3PO_3 ist quantitativ nachgewiesen. — Auch zu einer Rk. auf Acetylen läfst sich dieses Reagens verwenden. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1905**. II. Teil. I. Hälfte 76—77. [25/9.*] Athen-Meran.) BLOCH.

Ernst Schloss, *Über Nachweis und physiologisches Verhalten der Glyoxylsäure.* Bei der Glyoxylsäure ist es vorteilhaft, zunächst eine direkte Prüfung mit Skatol (0.2 g in 100 ccm W.) vorzunehmen. Bildet sich an der Berührungszone von (genügend hellem) Harn und Reagens gar kein Ring, so ist keine Glyoxylsäure vorhanden. Bei Entstehung eines roten oder braunen Ringes mufs eine genaue Prüfung wie folgt vorgenommen werden. 20 ccm Harn verrührt man mit ca. der Hälfte des Volumens Tierkohle, läfst das Ganze mindestens eine halbe Stunde stehen, filtriert ab, fügt zu einer Probe des farblosen Filtrates 1—2 ccm verd. H_2SO_4, schüttelt gut durch, läfst 10 Minuten, am besten im Wasserbad bei 50°, stehen. Inzwischen wird mit einer anderen Probe die Skatolrk. angestellt (Zusatz von ca. 1 ccm der Skatollsg. und Unterschichtung mit konz. H_2SO_4), u. dann wird die mit H_2SO_4 behandelte Probe mittels Indollsg. geprüft. Auftreten eines scharfen roten Ringes in beiden Eprouvetten nach höchstens 2—3 Minuten weist auf Ggw. von Glyoxylsäure, nicht aber positive Skatolrk. allein, wie schwache Rotfärbung bei der Indolprobe, wenn die Skatolprobe negativ ausfiel. — Mit der so modifizierten Indolprobe (vgl. EPPINGER, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**. 492; C. **1905**. II. 154) kann man noch 0,00001 Glyoxylsäure im Harn nachweisen. — Vf. prüfte nun eine Anzahl Substanzen durch vorsichtige Oxydation (mittels Permanganat in neutraler Lsg., H_2O_2, Chromtrioxyd), bezw. Spaltung mit Alkalien auf B. von Glyoxylsäure. Positive Resultate wurden erzielt bei Glycerin, Glykolsäure, Weinsäure, Glykol, Äpfelsäure, Glykose, Allantoin, ferner (wenn auch sehr schwach) Xanthin u. Hypoxanthin nach Spaltung mit Alkali; hingegen negative Resultate bei Propyl- und Isopropylalkohol, Oxybuttersäure, Aceton, Betain. — Nach Verabreichung von glyoxylsaurem Na (0,1 g) und Allantoin (0,2 g) per os oder intravenös an Hunden und an Kaninchen trat eine geringe Menge von Glyoxylsäure im Harn auf, nicht jedoch nach der von Glykokoll, Alkohol, Betain u. s. w.

Zum Schlufs wurden verschiedene Organe auf ihr Vermögen, Glyoxylsäure zu zerstören, geprüft. Leber zeigte das stärkste Vermögen, Glyoxylsäure zu zersetzen, dann folgen Gehirn, Niere, Muskeln; wenig Wrkg. auf die Glyoxylsäure scheinen Lunge und Milz zu haben, gar keine das Blut. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 445—55. Aug. Strafsburg. Physiolog.-chem. Inst.) RONA.

H. Pellet, *Direkte Bestimmung des Zuckers im Zuckerrohr und in der Bagasse.* Die vom Vortragenden empfohlenen Mafsnahmen sind bereits in der Arbeit von H. u. L. PELLET (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **22**. 921; C. **1905**. I. 1743) erörtert. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906**. 838—40. Sept. Paris. Vortrag, geh. auf d. Kongr. f. angew. Chem. in Rom.) MACH.

W. Horne, *Trockene Bleiklärung bei der optischen Zuckeranalyse.* (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906**. 825—27. — C. **1906**. II. 823.) MACH.

Utz, *Über die Verwendbarkeit von Labessenz bei der refraktometrischen Milchuntersuchung.* Zur refraktometrischen Unterss. der Milch empfiehlt es sich, mög-

lichst das Serum der freiwillig geronnenen Milch zu verwenden, dessen Gewinnung freilich längere Zeit in Anspruch nimmt. Um jedoch rasch ein Urteil über eine Milchprobe zu erhalten, mufs die Milch künstlich zum Gerinnen gebracht werden. Statt der für diesen Zweck gewöhnlich angewendeten Erhitzung unter Zusatz von Essigsäure verwendet Vf. Labessenz, von welcher ein Teil 10000 Tle. Milch zum Gerinnen bringen sollte, und setzte davon 0,2 ccm auf 50 ccm Milch zu, ohne dafs dadurch, wie er an natürlich gewonnenen Serum feststellte, eine Änderung der Refraktion erfolgte. Das Serum von durch Zusatz von Labessenz gewonnener Milch. auch solcher, welche Wasserzusatz erhalten hatte, zeigte eine mit steigendem Wassergehalt immer niedrigere Refraktion, jedoch war dieselbe stets etwas höher, als wenn das Serum durch freiwilliges Gerinnen der Milch erhalten war. Es empfiehlt sich daher, möglichst freiwillig geronnene Milch für die refraktometrische Unters. zu verwenden und ferner das so erhaltene Resultat nicht als sicheres Zeichen, ob Wasserzusatz stattgefunden hat oder nicht, zu betrachten, sondern dasselbe neben den übrigen zur Milchunters. üblichen Beststt. als wertvolle Ergänzung zu verwenden. (Chem.-Ztg. **30**. 844—45. 1/9. Würzburg. Chem. Abt. der hygien. chem. Unters.-Stat.) DITTRICH.

August Hesse, *Die Bestimmung des Säuregrades im Rahm.* Die Best. des Säuregrades in der Milch geschieht nach THÖRNER und PFEIFFER durch Titration von 10 ccm Milch, welche mit 20 ccm W. verd. sind, durch $^1/_{10}$-n. NaOH unter Zusatz von Phenolphtaleïn; dieselbe gibt bei Rahm, besonders saurem, keine genauen Resultate; das Abmessen des Rahmes ist daher durch Abwägen zu ersetzen. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2**. 418—19 Sept. Güstrow.) DITTRICH.

J. Davidsohn u. G. Weber, *Zur Bestimmung der Verseifungszahl in Ölen und Fetten.* An Stelle der absol. alkoh. Kalilauge verwenden Vff. zur Verseifung von Fetten und Ölen gewöhnliche, doppelt-n. KOH und setzen dann so viel A. hinzu, dafs die Lsg. mindestens 70% A. enthält; jedoch müssen die Fette und Öle vorher in Ä. gelöst werden; die Verseifung ist dann in 10—15 Min. vollendet. Sie verfahren folgendermafsen: 1—2 g genau gewogenes Fett wird in wenig Ä. gel., mit 10 ccm ca. doppelt-n. KOH versetzt, in der Wärme umgeschüttelt, darauf ca. 25 ccm absol. A. hinzugesetzt und am Rückflufskühler ca. 15 Minuten unter öfterem Umschwenken gekocht. Sodann wird die klare Lsg. mit n. HCl unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator zurücktitriert. (Seifensiederzeitung **33**. 770—71. 5/9. Berlin. Chem. Inst. von Dr. DAVIDSOHN und Dr. JUNGMANN.) DITTRICH.

Arthur Wiesler, *Beitrag zur Zuckerbestimmung im Harn.* Vf. fand, dafs die Klärung des Harns für polarimetrische Beststt., besonders für die *Best. der Glucose*, mit Tonerdehydrat (bereitet duch Fällung von Aluminiumsulfat mit NH_3) ein helles Filtrat u. hinreichend genaue Resultate liefert. Man wägt in einem mit 2 Marken (100 und 110 ccm) versehenen Kölbchen 100 ccm Harn ab (das Gewicht gibt direkt das spezifische Gewicht des Harns an), versetzt mit 5—10 ccm Tonerdehydrat, füllt bis zur Marke 110 auf, schüttelt gut durch, filtriert, polarisiert das hellgelbe Filtrat im 200 mm-Rohr direkt und berechnet den Gehalt nach TOLLENS. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1547—48. 7/9. [21/7.].) BLOCH.

Hermann Grossmann, *Über die Bedeutung von Bleisalzen für die polarimetrische Untersuchung des Harns und der Gewebssäfte.* Alkalische Bleilösung wirkt auf das Drehungsvermögen von Zuckern verschiedener Natur (Glucose, Fruktose, Galaktose, Laktose, Maltose) stark ein (vgl. auch Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1905**. 650 und 941; C. **1905**. II. 1237), wobei sowohl Erhöhung wie Umkehrung beobachtet wird, wäh-

rend β-Oxybuttersäure verhältnismäfsig schwach, Milchsäure, gepaarte Glucuronsäure u. Glucoside fast gar nicht beeinflufst werden. Bei der praktischen Analyse des Harnes und der Körpersäfte auf polarimetrischem Wege dürfen demnach unter keinen Umständen alkal. reagierende Fll. mit Bleiacetat oder gar mit Bleiessig geklärt werden, sondern es ist Essigsäure bis zur deutlich sauren Rk. hinzuzufügen. (Biochem. Ztschr. **1.** 339—53. 31/8. [August.] Berlin N. Wissensch.-chem. Inst.) RONA.

L. Grimbert und **E. Dufau**, *Über die Mittel zur Unterscheidung des wahren Eiweifses von mucinoiden Substanzen im Harn.* In der Verwendung des Begriffes: mucinoide Substanzen folgen die Vff. dem Vorschlage MÖRNERS. Die bisher zur Erkennung dieser Stoffe neben Eiweifs benutzten Rkk. können nicht als ausreichend angesehen werden und werden wohl Ursache vieler Irrtümer geworden sein, um so mehr, als die Ergebnisse dieser Rkk. ganz verschieden gedeutet wurden. Die mucinoiden Substanzen sind dadurch ausgezeichnet, dafs sie durch Essigsäure in sehr fein verteilter Form gefällt werden; die Fällung wird durch Erwärmen verstärkt, erfolgt aber nicht beim Erwärmen ohne Zusatz einer beliebigen S. oder eines sogen. spezifischen Reagenzes auf albuminoide Stoffe. In dieser Form ist die Rk. aber nicht ausführbar, da sie durch Erdalkaliphosphate oder Eiweifs gestört werden kann. Um zum Ziele zu gelangen, kombinieren die Vff. die Rk. von LECORCHÉ und TALAMON (von diesen als Rk. auf Mucin aufgefafst) mit der HELLERschen Eiweifs-Rk. Einige ccm konz. Citronensäurelsg. (100 g in 75 g H_2O) werden in einem Reagensglas mit dem Harn vorsichtig überschichtet: in Ggw. von mucinoiden Substanzen erscheint allmählich eine unscharf begrenzte, nebelige Zone, welche bisweilen die gesamte Harnfl. erfüllt. Ein solcher Harn zeigt, falls er frei von Eiweifs ist, beim Überschichten über HNO_3 oberhalb der Trennungsfläche eine nebelige Zone, welche gar nicht mit dem Eiweifsring an der Trennungsfläche selbst verwechselt werden kann. Fehlen die Mucinoide und ist Eiweifs vorhanden, so zeigt sich nur im HNO_3-Glas der Eiweifsring, die Citronensäure ruft keine Veränderung hervor. Ist beides gleichzeitig vorhanden, so treten die einzeln geschilderten Erscheinungen ebenfalls gleichzeitig auf. In dieser Weise kann jedenfalls eine Verwechslung zwischen diesen Körpern vermieden werden. (J. Pharm. Chim. [6] **24.** 193—99. 1/9.) FRANZ.

Ed. Nihoul, *Über die Anwendung des Chromhautpulvers bei der Analyse von Gerbstoffen.* (Vergl. Bull. de la Soc. Chim. de Belgique **19.** 68; C. **1905.** II. 417.) Vf. erblickt keinen Vorteil in der Anwendung von stark chromiertem Hautpulver bei der Gerbstoffanalyse, wofern man die von dem Internationalen Verein der Lederindustriechemiker angenommene Arbeitsweise beibehält. Man wird daher dem schwach chromierten Hautpulver den Vorzug geben, unter der Voraussetzung allerdings, dafs sein Chromgehalt genügt, um das Pulver haltbar zu machen. Das schwach chromierte Hautpulver ist überdies auch im Gebrauch das billigste (Bull. de la Soc. Chim. de Belgique **20.** 236—40. Juli. [Juni.] Lüttich. Technolog. Univ.-Institut.) ROTH-Cöthen.

Technische Chemie.

Viktor Engelhardt, *Technische Elektrochemie.* Bericht über die Jahre 1904 bis 1905. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **9.** 218—22. 15/8.; 233—38. 1/9.) BLOCH.

G. Rauter, *Anorganische chemische Industrie.* Bericht über die Fortschritte im ersten Vierteljahr 1906. (Chem. Ztschr. **5.** 341—42. 5/8. 368—70. 20/8. 389—90. 5/9. Charlottenburg.) BLOCH.

Siegmund Littmann, *Praktische Beiträge zur Bleikammertheorie.* Vf. studiert die Verhältnisse in der Mittelkammer eines Systems aus 3 Kammern in der Weise, dafs er an zahlreichen Stellen ein und desselben Längsschnittes im Innern der Kammer unter verschiedensten Betriebsbedingungen die dort gebildete S. in durch Bleidächer vor herabfallenden Tropfen geschützten Glasgefäfsen auffängt. Bei einer Versuchsreihe waren alle drei Kammern in Betrieb, so dafs der Versuchskammer nur mäfsige Arbeit zufiel (mäfsiger Betrieb); dann wurde die grofse Hauptkammer ausgeschaltet, was forcierte Arbeit der Versuchskammer zur Folge hatte. Bei zwei weiteren Versuchsreihen wurde der gröfste Teil des Eintrittsgases bei ausgeschalteter Hauptkammer der Versuchskammer durch 6 Stutzen oberhalb der Decke verteilt zugeführt. Die gewonnenen Resultate (Säuremengen an den verschiedenen Stellen u. deren Nitrosegehalt) veranschaulicht Vf. in Diagrammen u. führt aufserdem eine Reihe von Betriebsdaten an.

Die Verss. ergaben, dafs die Konzentration der aufgefangenen Säureproben durchweg höher als jene der Boden- oder Tropfsäure war. Die Gewichtsmengen variierten, auch innerhalb ein und desselben Vers., sowohl in horizontaler als vertikaler Richtung. Bei mäfsigem Betrieb erfolgt Mindestproduktion oben, Meistproduktion unten; bei forciertem Betrieb ist letzteres in der Höhenmitte der Fall, Mindestproduktion ist ebenfalls oben; bei Gasverteilung herrscht durchschnittlich fast völlig Gleichförmigkeit. Der Nitrosegehalt der S. war bei mäfsigem und forciertem Betrieb oben u. hinten am gröfsten, unten u. vorn am geringsten und auch im günstigsten Falle im Innern der Kammer wesentlich höher als in der Bodensäure. Bei Gasverteilung resultierte dagegen gute Denitrierung und grofse Gleichmäfsigkeit; die Bodensäure war in diesem Falle durch ausgeschiedenes Selen rot gefärbt (vgl. S. 980). Temperaturbestst. ergaben keine wesentlichen Anhaltspunkte für das Fortschreiten der Rk., ebensowenig Gasanalysen. — Bezüglich der praktischen Betriebsresultate zeigte sich, dafs durch Gasverteilung einerseits Produktionssteigerung u. dadurch Entlastung der Hinterkammer, andererseits Salpetererspar nis bezweckt wurde.

Aus den Beobachtungen läfst sich für die Vorgänge in der Kammer folgendes folgern: Das mit niedrigen Stickoxyden geschwängerte Eintrittsgas erleidet bei mäfsigem Betrieb bald nach Betreten des Kammerraumes, schon innerhalb des sog. Eintrittszustandes, eine Entmischung insofern, als die aus den ersten Oxydationsprodd. freigewordenen, auch spezifisch leichteren, nitrosen Gase in die Höhe steigen, während aufser den Nebeln der gröfste Teil der schwefligen Gase nach unten strebt. Oben entsteht infolgedessen Nitrosylschwefelsäure, die, in den Nebeln nach unten sinkend, z. T. erst in der Bodensäure hydrolytisch zersetzt wird. Der Bodensäure fällt also dadurch eine wichtige Rolle zu, dafs die aus ihr entweichenden nitrosen Gase wieder den Weg von unten nach oben nehmen müssen. — Bei forciertem Betrieb bestehen diese Übelstände in geringerem Mafse; auch hier wurden durch übermäfsige B. von Nitrosylschwefelsäure der Kammer nitrose Gase entzogen, die infolge ihrer verspäteten Wrkg. u. zu weit gehenden Oxydation die Gay-Lussacs teilweise unabsorbiert verliefsen. — Bei verteilter Gaszuführung ist die ganze Kammeratmosphäre gleichmäfsig nitros, so dafs der Kammerraum gleichmäfsig ausgenutzt u. die S. sehr rasch gebildet wird; die B. von Nitrosylschwefelsäure wird überall gestört, u. die Bodensäure spielt nur eine nebensächliche Rolle. Das Austrittsgas ist vor dem Kamin farblos u. wird in den Gay-Lussacs vollkommen absorbiert, im Gegensatz zum mäfsigen und forciertem Betrieb, wo das Austrittsgas gelb gefärbt war. — Bezüglich der Gaszuführung ist Vf. der Ansicht, dafs nur eine Zuleitung von oben zweckentsprechend sein kann; die Ansicht von LUNGE u. NAEF, nach denen es gleichgültig ist, an welcher Stelle die Verbindungsröhren angebracht werden, trifft nicht zu.

Theoretische Schlüsse: Die *Nitrosylschwefelsäure* ist nicht, wie bisher angenommen wurde, das hauptsächlichste Zwischenprod. in allen Stadien des Schwefelsäurebildungsprozesses, sondern ein unvermeidliches Übel. Als Zwischenprodukt fungiert vielmehr die *Stickoxyddisulfosäure*, bezw. *Nitrosisulfosäure*; deren B. ist jedoch nicht, wie RASCHIG annimmt, durch Oxydation von SO_2 mittels HNO_2 zu erklären, sondern dadurch, dafs das gasförmige *Stickoxyd* als Sauerstoffüberträger wirkt: $NO + SO_2 + O + H_2O = NO{<}^{OH}_{HSO_3}$; dieses Kondensationsprod. spaltet sich mit W. in NO u. H_2SO_4. Wirkliche Oxydation von NO, bezw. B. von stabileren Schwefelstickstoffsäuren (Nitrosylschwefelsäure) erfolgt nur dort, wo SO_2 nicht mehr vorherrscht, oder bei Wassermangel (Bleikammerkristalle). (Z. f. angew. Ch. **19.** 1177—1188. 29/6. [12/4.] Brasso.) BLOCH.

E. Haanel, *Elektrisches Schmelzen in Sault Ste. Marie, Ontario.* Die mittleren Provinzen von Kanada haben Eisenerze und Wasserkräfte, aber keine Kohlen. Sie müssen daher für metallurgische Prozesse die elektrische Energie und, wenn möglich, Holzkohle als Reduktionsmittel benutzen. Es wurde versuchsweise ein elektrischer Ofen nach dem HÉROULTschen System in Sault Ste. Marie erbaut, der mit einer Spannung von 50 Volt u. 5,000 Amp. arbeitete. Zur Verwendung kamen Hämatit, Magnetite verschiedener Herkunft und Pyrrhotit unter verschiedenen Bedingungen. Die Ergebnisse waren im allgemeinen sehr günstig; auch Erze von hohem S-Gehalt können in Roheisen mit nur wenigen Tausendstel % S verarbeitet werden. Die Holzkohle, die ja in Kanada in beliebiger Menge zur Verfügung steht, kann, ohne mit dem Erz brikettiert zu werden, Verwendung finden. Auch Pyritabbrände von der Schwefelsäurefabrikation, die gegenwärtig wertlos sind, können in Roheisen umgeschmolzen werden; dasselbe gilt von Erzen, die reich an Nickel und Titan sind.

Die Kosten zur Herst. einer Tonne Roheisen dürften sich inkl. Amortisation auf etwa 10,7 Dollar belaufen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28.** 935—64. August. Department of Mines Ottawa, Kanada.) SACKUR.

G. A. und **H. S. Denny**, *Der gegenwärtige Stand der Goldindustrie am Witwatersrand.* Die ausschliefslich technische Arbeit enthält von den Vff. vorgeschlagene und praktisch durchgeführte Verbesserungen in der Golderzverarbeitung, besonders in Bezug auf Erzzerkleinerung und Auslaugung. (Chem. Ztschr. **5.** 337 bis 341. 5/8. Aus Mining Magazine.) BLOCH.

Hermann Claassen, *Über die neuesten Fortschritte in der Saftgewinnung aus Rüben.* In einer Besprechung der neueren Saftgewinnungsverff. gelangt Vortragender zu dem Schlufs, dafs das Verf. der Zukunft das Diffusionsverf. bleiben wird, in seiner einfachsten Art der Ausführung aber verbessert durch die Wiedergewinnung der in den Abwässern enthaltenen Zucker- und Nichtzuckerstoffe (vergl. Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906.** 260; C. **1906.** I. 1193). (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906.** 805 bis 809. Sept. Dormagen. Vortrag, geh. auf d. Kongr. für angew. Chem. in Rom.) MACH.

François Sachs, *Beziehungen zwischen dem Zuckergehalt der Rüben und der Reinheit des Diffusionssaftes, sowie der daraus erhaltenen Füllmassen.* (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906.** 827—38. — C. **1906.** II. 831.) MACH.

Frederic J. Falding, *Der Ersatz von Schwefel durch Pyrite in der Fabrikation von Sulfitzellulose.* Die Arbeit ist rein technischen Inhalts und behandelt vor allem die finanzielle Seite der *SO_2-Darst.* aus Schwefel, bezw. sulfidischen Erzen in der

Schwefelsäure- und Sulfitzellulosefabrikation. Die Röstgase aus Pyriten enthalten weniger SO_2 als die aus S und sind gewöhnlich mit As, Se etc. verunreinigt, doch läfst sich diesen Nachteilen leicht durch geeignete Kühlung und Reinigung begegnen. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 403—4. 15/5. [6/4.*].) BLOCH.

R. Jürgensen, *Über die Extraktion der Oliventrester durch Schwefelkohlenstoff oder durch Tetrachlorkohlenstoff.* (Vortrag vor dem internationalen Kongrefs für angewandte Chemie in Rom.) *Oliventrester* sind die Rückstände der zermalmten und geprefsten Oliven, nachdem daraus das Tafelöl entfernt ist; sie enthalten je nach der Stärke der Pressung, in Frankreich noch 10%, in Italien 10—12%, in Tunis 12—13%, in Spanien 12—16% Öl. Das Öl im frischen Oliventreter, neutrales Öl, „huile lampante", hat eine Acidität von höchstens 1—2%. Beim Stehen an der Luft wird es aber oxydiert, fermentiert, allmählich sauer und verliert an Wert. Vf. schildert die Vorteile, die sich aus der Extraktion mit CCl_4 ergeben gegenüber derjenigen mit CS_2; es sind dies besonders folgende: man kann den Extraktionsapp. an beliebiger Stelle anbringen, das erhaltene Öl ist geruchlos und von hellgrüner Farbe; die mit CCl_4 extrahierten Oliventrester geben eine reichere Ausbeute an Nebenprodd. der trocknen Dest. Bei CS_2 enthalten diese Prodd. S, welcher sich mit dem N der Fleischhaut der Oliven bei der trocknen Dest. unter B. von $(NH_4)_2SO_4$ verbindet. Grofsen Vorteil hätte eine Kombination von CCl_4-Extraktionsanlagen von Oliventrestern mit Holzdestillationsanlagen zur Aufarbeitung der erschöpften Oliventrester. — Vf. hebt besonders die Vorzüge des Extraktionsapp. „Novo" von PAUL BERNARD, Arras, hervor. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1546—47. 7/9. [16/6.] Prag-Zizkov.) BLOCH.

Carl G. Schwalbe, *Farbstoffe.* Bericht über Fortschritte im ersten Vierteljahr 1906. (Chem. Ztschr. **5**. 347—50. 5/8. 363—68. 20/8. Darmstadt.) BLOCH.

Léo Vignon und **J. Mollard**, *Über die Chlorierung der Wolle.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 696—702. 5/8. — C. **1906**. II. 286.) DÜSTERBEHN.

W. Will, *Untersuchungen über Zelluloid.* 1. Allgemeiner Teil. Die Frage über die Feuergefährlichkeit von Zelluloid hat durch die in den letzten Jahren vorgekommenen gröfseren Brände in Fabriken und Lagern von Zelluloid u. Zelluloidwaren eine erhöhte Bedeutung erlangt. Die kurze Zusammenstellung von Brandunfällen, wie sie vom Vf. im allgemeinen Teil der vorliegenden Abhandlung gibt, und namentlich die Erfahrungen über Ursachen und Verlauf der Unfälle lassen deutlich erkennen, dafs die unter dem Sammelnamen *Zelluloid* in den Verkehr gebrachten Prodd. hinsichtlich ihres chemischen und physikalischen Verf. noch nicht nach allen Richtungen hinreichend erforscht sind. Mit Zelluloid bezeichnet man bekanntlich eine hornartige, gewöhnlich aus Nitrozellulose u. Kampfer bestehende Masse, zu deren Herst. in der Regel 2 Tle. niedrig nitrierte Zellulose und 1 Teil Kampfer mit Hilfe eines Lösungsmittels in gelatinierte Form gebracht werden. Die Zus. der einzelnen Handelszelluloide ist schwankend.

Infolge der Gelatinierung und der Ggw. von Kampfer hat die Nitrozellulose, deren N-Gehalt zwischen 10—12% schwankt, einen Teil ihrer normalen Eigenschaften verloren; so ist hauptsächlich ihre Empfindlichkeit gegen heftige mechanische Einw. und ihre Fähigkeit, sich leicht zu entzünden und rasch zu verbrennen, erheblich gemildert; auch die ursprüngliche leichte Veränderlichkeit der Nitrozellulose bei höheren Temperaturen überhaupt ist durch die Ggw. von Kampfer im Zelluloid, wenn auch nicht aufgehoben, doch in der Richtung günstig beeinflufst, dafs eine einmal eingeleitete Zers. der Nitrozellulose nicht so rasch fortschreitet als bei Abwesenheit von Kampfer.

II. Experimenteller Teil. Zur weiteren Behandlung der Frage nach dem Verhalten von Zelluoid gegenüber äufseren Einflüssen, sowie zur Gewinnung eines sicheren Urteils über die Feuergefährlichkeit fertiger Zelluloidwaren hat Vf. ausführliche, experimentelle Unterss. unter Benutzung von Handels-, sowie selbst hergestelltem Zelluloid angestellt. Auch die für die Zelluloidfabrikation technisch hergestellte *Nitrozellulose* wurde mit in die Unters. hineingezogen. — Auf die sehr ausführlichen Details dieser Unterss. kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Es sei im folgenden nur eine Zusammenfassung der vom Vf. gewonnenen Ergebnisse gegeben.

Zusammenfassung: Zelluloid guter Beschaffenheit ist eine relativ recht unempfindliche Substanz. Aufser durch Flamme ist es nur schwer zur Entzündung zu bringen. Stofs, Schlag, Reibung, elektrische Funken, Erwärmung auf 100° und darüber entzünden weder, noch können solche Einwirkungen Explosionen verursachen. Bedenken sind gerechtfertigt gegenüber Zelluloiden mangelhafter Beschaffenheit. Solche können schon bei Temperaturen, wie sie in geheizten Räumen bei ungünstiger Aufbewahrung in der Nähe der Heizquelle herrschen, zur Zers. kommen. Solche minderwertigen Zelluloide erkennt man am relativ niedrig gelegenen Verpuffungspunkt. — Die Verbrennung entzündeter Zelluloide vollzieht sich ohne Explosion. Doch ist zu beachten, dafs: 1. Zelluloidstaub, wie er bei Bearbeitung des Zelluloids auftreten kann, bei der Entzündung Veranlassung zu einer Explosion geben kann, und dafs 2. das bei der Verbrennung oder beim Abbrennen von Zelluloid gebildete Gasgemenge bei Zutritt von Luft eine explosionsfähige Gasmischung liefern kann.

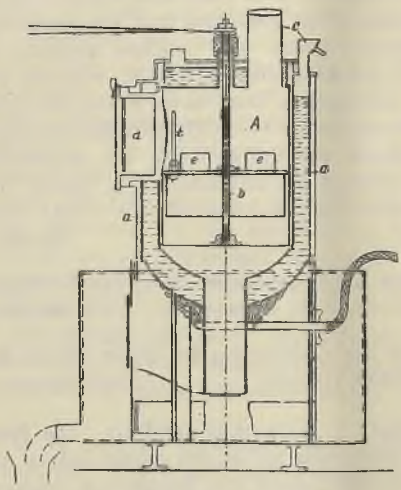


Fig. 51.

Die bei der Zers. oder Verbrennung von Zelluloid bei ungenügendem Luftzutritt sich bildenden Gase können infolge eines Gehaltes an Stickoxyd, Kohlenoxyd oder Blausäure giftig wirken.

Zur *Beurteilung der Wärmebeständigkeit von Zelluloid* u. der daraus gefertigten Gebrauchsgegenstände empfiehlt Vf. die Verpuffungsprobe als leicht ausführbar u. hinreichend präzisiert. Sie wird ausgeführt, indem man 0,1 g Zelluloid in kleinen Stückchen, in einem starkwandigen, leicht verkorkten Reagensglas in ein zuvor auf genau 100° erhitztes Ölbad bringt und langsam und regelmäfsig weiter erhitzt, dafs die Temperatur um 5° pro Minute steigt. Die Temperatur bei der Verpuffung der Probe erfolgt, wird notiert.

Bei den Verss. über Wärmebeständigkeit wurde die in nebenstehender Figur abgebildete Apparatur (Fig. 51), aus einem doppelwandigen Thermostaten bestehend, benutzt. Der Zwischenraum *a* ist mit Maschinenöl gefüllt, dessen Temperatur durch Gasbrenner und Thermoregulator auf konstanter Höhe gehalten wird. Der Deckel ist ebenfalls doppelwandig u. mit Maschinenöl ausgefüllt. Im Innenraum *A* ist ein drehbares Gestell *b* zur Aufnahme der Zelluloidproben *e*, sowie eines Thermometers *t* angebracht. Infolge der Umdrehung des Gestells findet in

A ein lebhafter Luftwechsel statt. *d* ist ein Schauloch. Von dem zu untersuchenden Zelluloid wurden passend zerkleinerte Proben 3 × 24 Stdn. ununterbrochen auf 110° erhitzt. Hierauf wurde nach je 8-stdg. Erhitzung (—120°) der weitere Gewichtsverlust festgestellt. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1377—87. 10/8. [19/6.] Neu-Babelsberg b. Berlin. Centralstelle f. wissenschaftl.-techn. Unterss.) HÖNIGSBERGER.

G. P. Drossbach & Co., *Ein neues Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für Gasglühlicht, bei welchem Kupferzellulose als Oxydträger verwandt wird.* Zu dem unter diesem Titel gehaltenen Vortrag von W. BRUNO (S. 919) erklärt die genannte Firma, dafs der von BRUNO angegebene Vorschlag der Verwendung von H_2O_2 zum Zwecke der höheren Oxydation des Thoriums keineswegs neu, sondern der Firma bereits seit 5/3. 1899 durch DRP. 117 755 geschützt ist. Die Patentschrift hebe ausdrücklich die Zus. Th_2O_7 des durch Oxydation mit H_2O_2 und nachheriges Vergleichen erhaltene Glühkörperskeletts, sowie auch die von BRUNO konstatierte weitaus höhere Leuchtkraft hervor. Die Äufserung BRUNOs, dafs bei der Fabrikation von Glühkörpern bisher nie eine andere Thoriumverb. als das aus Nitrat hergestellte Oxyd verwendet worden sei, ist demnach nicht richtig. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1427—28. [17/8.].) HÖNIGSBERGER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12h. Nr. 174177 vom 23/9. 1904. [21/9. 1906].

Frédéric de Mare, Brüssel, *Verfahren zur Behandlung von Luft, Gasen oder Dämpfen mit elektrischen, zwischen den Flügeln eines Ventilators stattfindenden Entladungen.* Um bei der Behandung von Luft, Gasen oder Dämpfen mittels elektrischer, zwischen den Flügeln eines Ventilators stattfindenden Entladungen die sonst notwendigen besonderen Kühleinrichtungen zu ersparen, werden nun die genannten Gase unter Druck in den Ventilator, den sie gleichzeitig bewegen, eingeführt. Hierbei erfahren die Gase infolge ihrer Expansion eine so weitgehende Abkühlung, dafs der zur vorteilhaften Zers. erforderliche Kältegrad voll und ganz erreicht wird.

Kl. 12i. Nr. 174237 vom 23/3. 1905. [18/9. 1906].

Richard Kother, Cunewalde, Sachsen, *Elektrolytischer Apparat zur Erzeugung von Bleichlauge.* Um bei dem elektrolytischen App. mit doppelpoligen, aus Platinfolie und Kohlenplatten zusammengesetzten Elektroden zur Erzeugung von Bleichlauge möglichst dünne Platinfolie, selbst solche mit Löchern versehene, verwenden zu können, wird nun zwischen den Kohlenplatten und der Platinfolie eine Nichtleiterplatte, z. B. aus Glas, Gummi oder dergl., eingeschaltet.

Kl. 12m. Nr. 174698 vom 22/6. 1904. [18/9. 1906].

Giorgio Levi, Rom, *Verfahren zur Gewinnung von reiner Tonerde und Alkalisilikat aus natürlichen Doppelsilikaten.* Das Aufschliefsen der *Doppelsilikate*, wie *Leucit*, *Sodalit*, *Nephelin* und ähnlicher Mineralien durch SS. oder durch Alkalischmelze führt zu Übelständen, welche diese Aufschliefsung technisch nicht brauchbar erscheinen lassen. Um diese zu vermeiden, werden nun die genannten Doppelsilikate mit Lsgg. von kohlensauren oder ätzenden *Alkalien* unter hohem Druck erhitzt, wobei sich l. *Alkalisilikate* bilden, während Tonerde ungelöst bleibt, worauf

man nach Abscheidung der Silikatlösung die *Tonerde* durch Lsg. in konz. Alkalilauge von den noch vorhandenen Verunreinigungen trennen kann.

Die B. von Aluminat findet hierbei im wesentlichen nicht statt; unter den beschriebenen Versuchsbedingungen bildet sich wenigstens zunächst nur Silikat, und selbst bei starker Erhöhung des Alkaliüberschusses und Erhöhung des Dampfdruckes bildet das Aluminat sich nur spurenweise, dagegen liegt das Silikat beispielsweise bei 16—20 Atmosphären schon in etwa einer Stunde fertig gebildet vor. Bemerkenswert ist, dafs der erste Teil des Verf., die Silikatbildung auch mittels Carbonats durchzuführen ist, so dafs aus diesem Umstand schon die Unwahrscheinlichkeit der Aluminatbildung hervorgeht.

Kl. 12m. Nr. 175416 vom 22/5. 1904. [21/9. 1906].

Friedrich Curtius & Co., Duisburg a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Aluminiumoxyd aus Bauxit.* Dem neuen Verf. liegt die Beobachtung zu Grunde, dafs die Aufschliefsung des Bauxits durch Kochen mit Natronlauge ohne Anwendung von Überdruck und ohne Zusammenschmelzen mit Soda, wie bisher gebräuchlich, gelingt, wenn das richtige Verhältnis zwischen dem aus dem Bauxit auszuscheidenden Oxyd u. der Natronlauge eingehalten wird. Beachtenswert ist hierbei, dafs eine Abweichung von den theoretischen Mengenverhältnissen notwendig ist, und dafs durch diese Abweichung eine Erhöhung der Ausbeute an Tonerde eintritt.

Wenn man nämlich so viel Lauge verwendet, dafs auf 1 Mol. Aluminiumoxyd 1,7 Mol. Natriumoxyd kommen, so werden bei nur 2-stdg. Kochen in einem offenen Kessel 97 % der vorhandenen Tonerde aus dem Bauxit gelöst.

Kl. 12k. Nr. 175401 vom 6/10. 1903. [17/9. 1906].

G. W. Ireland und **H. St. Sugden**, London, *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft durch Überleiten von Luft und Wasserdampf über erhitzten Torf.* Das neue Verf. ist dadurch gekennzeichnet, dafs man das *Luftwasserdampfgemisch* auf den *Torf* bei einer 500° nicht übersteigenden Temperatur einwirken läfst, zu dem Zweck, durch die gemeinsame Einw. von Luft und Wasserdampf eine langsame, von keiner Feuererscheinung begleitete Verbrennung des Kohlenstoffs unter gleichzeitiger B. von Wasserstoff, der sich im Entstehungszustande mit dem Stickstoff der Luft zu *Ammoniak* verbindet, stattfinden zu lassen.

In der Praxis wird das vorliegende Verf. in der Weise ausgeführt, dafs man das auf etwa 300° erhitzte Luft- und Wasserdampfgemisch über in mit Schamottesteinen ausgekleideten aufrechten eisernen Retorten befindlichen Torf leitet. Die Temperatur in der M. steigt schnell auf die gewünschte Reaktionshöhe, wo sie durch ein Regulieren der Dampfzufuhr erhalten wird. Genaue Unterss. haben ergeben, dafs eine Temperatur von etwa 400° die besten Ausbeuten liefert, dafs jedoch die zwischen den Grenzen 300 und 500° gelegenen Temperaturen auch noch kommerziell verwertbare Ausbeuten liefern. Nachdem die Reaktionstemperatur in der M. erreicht wurde, kann die Temperatur des zugeführten Gemisches von Luft und Dampf erniedrigt werden, ohne den Verlauf der Rk. zu beeinträchtigen. Die Schnelligkeit der Luftzufuhr ist danach zu berechnen, dafs die in der Luft zugeführte Menge Sauerstoff zur vollkommenen Oxydation des Kohlenstoffs des Retorteninhalts zu Kohlensäure theoretisch etwa genügt, derart, dafs der Gesamtinhalt in 3—6 Stdn. vollkommen verzehrt werden kann. Die Menge des Dampfes regelt sich nach der gewählten Temperatur, und zwar verlangt eine niedrige Temperatur zu ihrer Aufrechterhaltung mehr Dampf als eine höhere. Aufser Ammoniak werden bei diesem Verf. noch wertvolle Nebenprodd., wie Teer und Kohlenwasser-

stoffe, Essigsäure etc., gebildet, die in geeigneter Weise aufgefangen u. verarbeitet werden.

Kl. 24e. Nr. 173883 vom 2/10. 1904. [21/9. 1906].

Dingler'sche Maschinenfabrik, A.-G., Zweibrücken, *Verfahren zur Erzeugung teerarmer Gase, bei dem die Verbrennungsluft in die glühende Zone des Gaserzeugers eingeführt wird.* Bei diesem Verf. zur Erzeugung teerarmer Gase wird die Verbrennungsluft in die glühende Zone des Gaserzeugers eingeführt u. der Hauptteil dieser Luft strömt in derjenigen Richtung, in welcher der Brennstoff den Gaserzeuger durchwandert, während der andere Teil der Luft behufs Entgasung des frischen Brennstoffs in der entgegengesetzten Richtung geht und sich dabei mit den h., aus der Glühzone kommenden Gasen mischt. Es unterscheidet sich von dem bekannten Verf. dadurch, dafs obige Vergasungs- und Verbrennungsprodukte, welche teerhaltig sein können, durch ein Dampfstrahlgebläse abgesogen werden, so dafs ihre Menge nach Bedarf regelbar ist. Diese abgesogenen Gase werden in der h. Zone des Gaserzeugers im Verein mit der nötigen Verbrennungsluft wieder zugeführt, um dort zers., verbrannt und reduziert zu werden. Auf diese Weise ist es so sicher möglich, die teergebenden, frischen Brennstoffe zu entzünden, zu entgasen und zu verkoken und ein teerarmes Gas zu liefern.

Kl. 29b. Nr. 174508 vom 23/2. 1905. [7/9. 1905].
(Zus.-Pat. zu Nr. 162866 vom 29/9. 1900; vgl. C. 1905. II. 1209.)

J. P. Bemberg Akt.-Ges., Barmen-Rittershausen, *Verfahren zur Herstellung von Kupferhydroxydzellulose.* Zur Herst. einer haltbaren ammoniaklöslichen Kupferhydroxyzellulose wird nunmehr das Zellulosematerial statt mit Kupfermetall mit Kupferhydroxydul gemischt der Einw. von Ammoniak, Sauerstoff (Luft) und einer noch keine Lsg. der Zellulose herbeiführenden Menge W. ausgesetzt.

Kl. 30h. Nr. 174558 vom 4/10. 1903. [19/9. 1906].

Paul Steenbock, Dt.-Wilmersdorf, *Verfahren zur Herstellung einer durch Behandlung mit Phosphorsäuren und deren sauren Salzen erhärtenden Masse.* Zur Herst. einer als *Zahnfüllung, Porzellankitt* od. dgl. verwendbaren, zu einem glasigen Zement durch Behandlung mit *Phosphorsäuren* u. deren sauren Salzen erstarrenden M. werden in W. wl., mit Phosphorsäuren oder deren sauren Salzen reagierende oder durch sie zerlegbare *Berylliumverbb.* mit chemischen Verbb. der übrigen Leichtmetalle, einschliefslich *Zink*, erforderlichenfalls unter Zusatz färbender Stoffe, gemischt. Verbb. der bezeichneten Art sind *Oxyde, basische Phosphate, Borate* und *Silikate*, auch *Fluoride* je eines der bezeichneten Metalle für sich allein oder entsprechende Doppelsalze mehrerer von ihnen.

Kl. 30h. Nr. 175381 vom 14/9. 1904. [14/9. 1906].

Emil Wörner, Berlin, *Verfahren zur Herstellung leicht emulgierbarer Fette.* Zur Herst. von mit W. ungemein leicht emulgierbarer Fette werden durch organische Lösungsmittel oder Gemische derselben, wie A., Ä., Chlf., Petroläther, gewonnene Auszüge aus *Eidotter, Gehirn, Nervensubstanz, Leber, Milz, Malz*, Malzkeimen oder ähnlichen Stoffen des Pflanzen- oder Tierreichs, welche *Phosphor* in organischer Bindung enthalten, mit *Brom* oder *Jod* oder Gemengen von *Halogenen* und mit *Fett* oder *fettem Öl* versetzt, worauf das Ganze so lange erhitzt wird, bis das Lösungsmittel völlig ausgetrieben ist. Aus dem zurückbleibenden Öl, z. B. *Arachisöl*, erhält man mit W. eine Mischung, welche das Öl in sehr feiner Verteilung enthält und sich fast gar nicht mehr entmischt, wenigstens scheidet sich kein reines Fett mehr ab, sondern eine innige, rahmartige Mischung von Öl mit

W., die eine vorzügliche Resorption des Fettes selbst, wie auch der event. dem Fett inkorporierten Arzneimittel sichert. Die so erhaltenen Fette können wegen ihrer guten *Resorbierbarkeit* auch innerlich, z. B. als *Ersatz für Lebertran* u. s. w., ferner für technische Zwecke, z. B. auch als *Bohr-* und *Schmieröl*, mit Vorteil verwendet werden.

Kl. 30h. Nr. 175383 vom 27/11. 1904. [14/9. 1906].

Willy Loebell, Klein-Zschachwitz a. E., *Verfahren zur Reinigung des Rohviscins aus Ilexarten.* Dem Rohviscin aus *Ilexarten*, dem sogenannten „*Japanischen Vogelleim*", haftet ein durch Gärung der Verunreinigungen entstandener Geruch nach *Kuhharn* an. Um das Rohprod., das W. und saure Gärungsprodukte enthält, zu reinigen, wird es mit *kohlensaurem Kalk* geknetet u. nach Bindung der SS. an Kalk der Einw. wasserentziehender Mittel, z. B. von gepulvertem, gebranntem Gips, unterworfen, worauf die M. mit geeignetem Lösungsmittel, z. B. Bzn., extrahiert und das Bzn. abdestilliert wird. Das gereinigte Öl läfst sich mit Öl, z. B. fettem Senföl mischen; um gleich eine solche ölige Viscinlsg. zu erhalten, knetet man das Rohviscin mit kohlensaurem Kalk und Gips und extrahiert die Mischung mit Öl, z. B. fettem Senföl. Das gereinigte oder mit Öl gemischte reine *Viscin* eignet sich zur Herst. von Pflaster- und Salbengrundlagen.

Kl. 30h. Nr. 175384 vom 13/12. 1902. [14/9. 1906].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Verflüssigung, bezw. Flüssighaltung von Steinkohlenteerdestillaten.* Die mit Schwefelsäure gereinigten, wertvolle dermatotherapeutische Eigenschaften besitzenden, bei etwa 220—350° sd. Fraktionen des Steinkohlenteers zeigen die unangenehme Eigenschaft, sich durch teilweise Kristallisation (*Naphtalin*, *Anthracen* u. dgl.) zu verdicken; dabei werden zum Teil wertvolle Bestandteile mit ausgeschieden. Dieses Auskristallisieren kann nun vermieden werden, dafs man ihnen hochsiedende Destillate von *Wachholderteer-* oder anderen *Holzteerarten* oder *Destillate bituminöser Massen*, wie *Ichthyolöl* beimengt, wodurch der Natur dieser Zusätze gemäfs die Wirksamkeit des Präparates nicht wesentlich verändert wird.

Kl. 40a. Nr. 175436 vom 6/9. 1901. [7/9. 1906].

Archibald Drummond Carmichael, Broken Hill, Australien, *Verfahren zur Entschweflung von Schwefelerzen und schwefelhaltigen Hüttenerzeugnissen.* Um die bisherige Entschwefelung der genannten Stoffe im Konvertor durch Einblasen von Luft etc. und die Verhüttung der so entschwefelten Hüttenprodd. im Schachtofen u. dergl. in einen Prozefs zu vereinigen, dadurch dafs die Vorröstung in Fortfall kommt, verfährt man derart, dafs das Erz und dergleichen mit einem besonderen Zusatz, und zwar von *schwefelsaurem Kalk* (*Gips*), direkt im Konvertor auf Metall verblasen wird. An Stelle von schwefelsaurem Kalk kann auch das vielfach als Abfallprod. entstehende *Schwefelcalcium* verwendet werden. Man erhält bei dem Verblasen ein an SO_2 so reiches Röstgas, dafs es auf *Schwefelsäure* verarbeitet werden kann.

Kl. 40c. Nr. 174476 vom 8/11. 1903. [13/9. 1906].

Frank Jerome Tone, Niagara Falls, V. St. A., *Verfahren zur Gewinnung von Elementen wie Silicium, Aluminium, deren Reduktionstemperatur der Verflüchtigungstemperatur nahekommt.* Die Verflüchtigung der genannten Elemente bei ihrer Reduktionstemperatur führt bei ihrer Darst., bezw. bei der der Silicide zur B. von Carbiden, was ein Übelstand ist. Um diesen zu vermeiden, soll nach vorliegendem Verfahren eine Erhitzung der Reaktionsmasse bis zur Verflüchtigungstempe-

ratur des zu gewinnenden Elementes nicht eintreten. Zu dem Ende werden die Reaktionsmassen, z. B. Kieselsäure und Kohle, in einem elektrischen Ofen mit Widerstandserhitzung parallel zu einer vertikal angeordneten Zone hoher u. gleichmäfsiger Temperatur von grofser Vertikalausdehnung geführt, so dafs das erschmolzene Element aus der Reduktionszone sofort frei zu dem unterhalb dieser Zone angeordneten Ausflufsöffnungen abfliefsen kann, ohne sich der Zone hoher Temperatur zu nähern.

Kl. 53g. Nr. 174864 vom 23/4. 1905. [21/9. 1906].

Wissenschaftliche Station für Brauerei, München, *Verfahren zur Herstellung eines haltbaren Trockenfutters aus Hefe.* Um aus abgeprefster Hefe, die in den Brauereien ein wertloses Abfallprodukt bildet, ein haltbares Trockenfutter zu erhalten, wird dieselbe, nachdem sie kurze Zeit (etwa 5 Min.) der Einw. von etwa 1% Kochsalz ausgesetzt war, auf etwa 75° erhitzt. Hierdurch wird sie direkt in eine für die Mischung mit anderen zu Futterzwecken brauchbaren Abfallstoffen, wie ausgebrautem Hopfen, Malzkeimen, Trebern, Rübenschnitzeln u. dergl. besonders geeignete, klebrige, gallertartige M. mit grofsem Bindevermögen übergeführt, ohne dafs dabei lösende, enzymatische Prozesse in erheblichem Mafse eintreten. Setzt man z. B. der erhaltenen klebrigen M. kurz geschnittenes Stroh zu, so werden dadurch Luftkanäle gebildet, die ein rasches Trocknen der zu Kuchen geformten Mischungen bedingen.

Kl. 78c. Nr. 174879 vom 18/3. 1899. [8/9. 1906].
(Der diesem Pat. zu Grunde liegenden Anm. ist die Priorität der österr. Anm. vom 23/7. 1896 zuerkannt.)

Ludwig Kelbetz, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen.* An Stelle des bisher zur Herst. von *Ammoniaksalpetersicherheitssprengstoffen* benutzten Harzes (Kolophoniums) werden nunmehr *harzsaure Salze, Harzseifen* verwendet, welche vor den Harzen eine Reihe Vorzüge besitzen.

Kl. 78c. Nr. 174930 vom 13/12. 1904. [7/9. 1906].

Armand Müller-Jacobs, Armand-Heights (V. St. A.), *Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen.* Zur Herst. von Sprengstoffen, welche mit Chemikalien überzogen sind, welche, wie z. B. *Pikrate, Chlorate,* geeignet sind, die Explosionskraft u. -geschwindigkeit zu beeinflussen (zu verstärken oder abzuschwächen), werden nun derartige, gegebenenfalls mit Verdickungsmitteln versetzte Stoffe auf die Form von Gewebsbahnen oder Blättern besitzende *Nitrozellulose* mit Hilfe von Druckvorrichtungen bekannter Art (wie Gewebe- und Papierdruckvorrichtungen) aufgedruckt, während die Nitrozellulosebahnen unter denselben vorbeigeführt werden.

Kl. 78c. Nr. 175391 vom 9/12. 1902. [7/9. 1906].

C. E. Bichel, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung wettersicherer Sprengstoffe.* Weit mehr als durch den bekannten Zusatz von Chlorammonium allein wird nun die Wettersicherheit von *Sicherheitssprengstoffen* durch den gleichzeitigen Zusatz von *Chlorammonium* und einer diesem äquivalenten Menge von *Kali-* und (oder) *Natronsalpeter* erhöht; gleichzeitig wird hierdurch noch bewirkt, dafs in den *Schwaden* keine freie Salzsäure auftritt. Eine so gute Wrkg. kann z. B. durch den zu gleichem Zweck (Verhinderung des Auftretens von Chlor u. freier Salzsäure in den Schwaden) bekannten Zusatz von Alkalisalzen zu Ammoniumperchloratsprengstoffen nicht erzielt werden, da hierbei nicht gleichzeitig die Wettersicherheit erhöht wird. So konnte z. B. die Wettersicherheit eines aus Nitroglycerin, Ammoniaksalpeter, Kalisalpeter, Rufs und Mehl bestehenden *Carbonits I* weder durch Beigabe von 5, noch von

10 % *Ammoniumperchlorat* erhöht werden. Ein Zusatz von Ammoniumperchlorat und *Alkalinitrat* wirkt also nicht wie ein Zusatz von Chlorammonium und Alkalinitrat, auch nicht einmal in demselben Sinne.

Kl. 85c. Nr. 174419 vom 23/7. 1904. [20/9. 1906].

Dyckerhoff & Widmann, Dresden-N., *Verfahren zur Reinigung von Abwässern, namentlich Molkerei- und Margarineabwässern.* Um die wie Molkerei- und Margarineabwässer Fette, Fettsäuren enthaltenden Abwässer durch Behandlung mit Torf und Chemikalien derart zu reinigen, dafs sie die Fischzucht nicht schädigen und sogar einem mit Forellen besetzten Bachlauf zugesetzt werden können, werden sie zunächst mit *Torf* aufgekocht und hiernach vom Torf getrennt, worauf dann das Abwasser mit in W. unl. Metalloxyden und Superoxyden, wie *Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd, Kupferoxyd* und *Silberoxyd,* unter leichtem Aufkochen behandelt wird. Hierauf werden die in Lsg. gegangenen Metalloxyde durch Zusatz geeigneter Reagenzien ausgefällt. Durch das Kochen mit Torf wird eine grofse Anzahl Eiweifs- und kolloidale Stoffe, Fettteile u. dgl. zum Gerinnen gebracht, bezw. aufgenommen, so dafs an den später zuzusetzenden fällenden Metalloxyden gespart wird.

Bibliographie.

Altmann, E., Grundrifs der Chemie. 2 Teile (I: Anorganische, II: Organische Chemie). 6. u. 5. Auflage. Leipzig 1906. 8. 135 u. 143 SS. mit 58 Figuren. Leinenband. Mark 3.

Congrès International, 1., pour l'étude de la Radiologie et de l'Ionisation tenu à Liège du 12 au 14 Septembre 1905. Comptes rendus. Liège 1906. 8. Mark 15.

Remsen, I., Anorganische Chemie. 3. Auflage der Deutschen Ausgabe, selbständig bearbeitet von **K. Seubert**. Tübingen 1906. gr. 8. XVI u. 528 SS. mit Tafeln und 21 Figuren. Mark 9,40.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. Ahrens. Band 11. Heft 1 u. 2: **Kauffmann, H.**, Beziehungen zwischen Fluoreszenz u. chemischer Konstitution. Stuttgart 1906. gr. 8. 102 SS. mit 1 Figur. Mark 2,40.

Smyder, H., Dairy Chemistry. London 1906. 8. with figures. cloth. Mark 4,80.

Sommer, E., Radium und Radioaktivität. München 1906. gr. 8. 52 SS. mit 1 Figur. Mark 1,20.

Sommerfeldt, E., Geometrische Kristallographie. Leipzig 1906. gr. 8. X und 139 SS. mit 31 Tafeln und 69 Figuren. Mark 7.

Ssaposchnikow, A., Allgemeine theoretische Chemie. (Russisch.) St. Petersburg 1906. 8. mit 43 Figuren. Mark 7,50.

Stolze, F., Katechismus der Grundgesetze der Chemie. Halle 1906. 8. Leinenband. Mark 1,50.

Thierry, M. de, Introduction à l'étude de la Chimie. Paris 1906. gr. in-8. XVI et 456 pg. av. 302 figures. Mark 8.

Torre, G. del, Trattato di Chimica generale. 3. edizione, riveduta. Roma 1906. 8. 816 pg. c. 1 tavola. Mark 5.

Schlufs der Redaktion: den 17. September 1906.