Chemisches Central-Blatt.

1906 Band II. Nr. 19. 7. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Bechhold u. J. Ziegler, *Niederschlagsmembranen in Gallerte und die Konstitution der Gelatinegallerte.* (Cf. auch S. 656.) Die Vff. greifen auf die alten Verss. N. PRINGSHEIMs zurück. Das Resultat dieser und der eigenen Verss. ist: Beim Zusammentreffen zweier Lsgg., welche eine Niederschlagsmembran bilden, wächst diese Membran in der Richtung des höheren osmotischen Druckes, also in die Lsg. mit geringerem osmotischem Druck hinein. In ein Reagensglas bezw. eine Hülse aus Pergamentpapier werden nacheinander 3 Gelatineschichten gebracht (10%ig. dialysierte Gelatinelsgg.), von denen die oberste und die unterste die Salze enthalten, deren *Diffusion* bestimmt werden soll. In der mittelsten, salzfreien Schicht bildet sich dann die Niederschlagsmembran.

Sind die entstehenden Salze in W. nicht unl., sondern nur swl., so tritt in Gelatine gar keine oder nur eine ganz schwache Kristallausscheidung ein. Um die Diffusion trotzdem verfolgen zu können, wird die Gelatinesäule aus der Papierhülse herausgenommen, in Scheibchen zerschnitten und mittels einer Tüpfelmethode untersucht. Das Wachsen der AgCl-Schichten läfst sich durch Belichten und die dadurch auftretende Schwärzung kenntlich machen. Nimmt man äquimolekulare Lsgg. von NaCl und $AgNO_3$, so wächst die AgCl-Schicht nicht weiter, obwohl sie an sich nicht impermeabel ist. Bei Entstehung von Silberacetat diffundiert das $AgNO_3$ weiter. Durch Gelatineemulsionenen von $BaSO_4$ und AgCl diffundieren sämtliche Salze auch bei geringem osmotischem Druck; denn sie findet keine vollständige Niederschlagswand mehr vor, die durch das Umschmelzen zerstört ist. Eine solche Wand kann impermeabel sein (Zn- und Cu-Ferrocyanat.) Der Diffusionswiderstand steigt ferner mit dem Gelatinegehalt der Gallerte. Ein Netzwerk von wasserarmen Gelatineteilchen ist von wasserreicher Lsg. umgeben. Die Elektrolyte diffundieren durch die wassereiche Lsg., nicht durch das Netzwerk. Der Diffusionsweg wird durch die Niederschlagsmembranen mehr oder weniger verstopft. (Ann. der Physik [4] **20**. 900—918. 14/9. [17/4.].) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Abel, *Zur Theorie der elektromotorischen Kräfte in mehrphasigen und nichtwässerigen einphasigen Systemen.* Vf. betrachtet Ketten von der Form: M | Elektrolyt gelöst in L_1 (Konzentration c_1) | Elektrolyt gelöst in L_2 (Konz. c_2) | M. Die elektrolytischen Lösungstensionen sind als Ionenlöslichkeiten mit Metall als Bodenkörper dem Verteilungssatz unterworfen; das Vorhandensein spezifischer Teilungskoeffizienten der Ionen ist als erwiesen anzunehmen. Befindet sich in der obigen Kombination der in beiden Phasen gelöste Elektrolyt nicht im Verteilungsgleichgewicht, so entstehen „Verteilungsketten", deren EMK. abhängig von den an der Grenzfläche sich einstellenden Konzentrationen und daher wenig definiert ist. Die EMKK. werden auch für den Fall berechnet, dafs L_1 und L_2 untereinander leicht mischbar sind. Ferner wird die EMK. zwischen gleichen Elektroden bei unmittelbarer Berührung der sie umspülenden Lsgg. des Elektrolyten in zwei vollkommen mischbaren Fll. (z. B. A. und W.) berechnet.

Die Vermutung SACKURS (Z. f. Elektroch. **11.** 385) dafs das Verhältnis der elektrolytischen Lösungstensionen unabhängig vom Lösungsmittel ist, ist unrichtig, weil dann der spezifische Teilungskoeffizient der *M*-Ionen zwischen zwei Lösungsmitteln für sämtlich Ionen gleich grofs sein müfste. (Z. f. physik. Ch. **56.** 612—23. 7/9. [Juni.] Wien.) BRILL.

A. E. Haas, *Die Beziehungen zwischen dem Newtonschen und dem Coulombschen Gesetze.* Die von V. FISCHER (Physikalische Ztschr. **7.** 302; C. **1906.** I. 1814) gefundene Identität zwischen einigen Zahlen ist rein zufällig, ist ein Kuriosum, aber nicht der Ausdruck eines tieferliegenden Naturgesetzes. (Physikalische Ztschr. **7.** 658—60. 1/10. [10/7.] Wien.) W. A. ROTH-Greifswald.

M. A. Rosanoff, *Über das Prinzip der optischen Superposition.* (Z. f. physik. Ch. **56.** 565—74. — C. **1906.** I. 1643.) BRILL.

A. Stroman, *Chemische Flammenversuche.* Vf. hat das Wesentliche aus dem Kapitel „Theorie der Flamme" in HEUMANN, Anleitung zum Experimentieren bei Vorlesungen über anorganische Chemie, 2. Aufl., auf eine einfache Form zu bringen gesucht und bedient sich der in Fig. 62 und 63 abgebildeten App., die aus einem 25 cm langen und 4,5 cm weiten Lampencylinder und Glasröhren a) u. b) von 0,6, c) von 1,0 cm Weite mit Kork hergestellt sind u. oben eine Messingkappe mit einer 2 cm weiten, je nachdem durch ein Metallplättchen oder ein feinmaschiges Drahtnetz verschliefsbaren Öffnung tragen. Dazu gehört dann noch ein Löffelchen aus sehr starkem Eisenblech mit recktwinklig umgebogenem Stiel, das durch die unverschlossene Öffnung von oben in den Cylinder gebracht werden kann. Vf. demonstriert damit den Bunsenbrenner, das kalte Innere der Flamme, die Flammenumkehr zwischen Leuchtgas und Luft, die Flammenumkehr zwischen Leuchtgas (Wasserstoff) u. Sauerstoff, die Verbrennung von $KClO_3$, Chromsäure u. rauchender HNO_3 in Leuchtgas, die Verbrennung von Nitraten, von NH_3 in O und Luft, von H_2S in O, von Chlor in H und Leuchtgas und die Gewinnung von Gas aus einer Kerzenflamme. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **19.** 285—87. Sept. Friedberg in Hessen.) LEIMBACH.

Fig. 62 und 63.

Anorganische Chemie.

Erich Regener, *Über die chemische Wirkung kurzwelliger Strahlung auf gasförmige Körper.* Die *Ozonisierung des* O_2 durch die stillen elektrischen Entladungen ist nach WARBURG ein photo- oder kathodochemischer Vorgang. Das Maximum der Ozonisierung rührt von der Superposition zweier entgegengesetzter Wrkgg. her. Der Vf. untersucht und weist nach, dafs die ultraviolette Strahlung auch desozonisierend wirken kann, wodurch WARBURGs Anschauung gestützt wird. Zwei verschieden weite Quarzröhren werden so ineinander verschmolzen, dafs ein geschlossener Ringcylinder entsteht, der mit einem Differentialmanometer verbunden ist, um aus der Volumveränderung den Grad der Ozonisierung zu bestimmen. Die Wände des Ringcylinders werden zuerst mit Belegungen versehen, um den Sauerstoff durch stille Entladungen zu ozonisieren. Dann arbeitet im inneren Rohr eine Funkenstrecke als Quelle für ultraviolettes Licht, wobei Gebläseluft für Erhöhung der In-

tensität und Abkühlung des Rohres sorgt. Das ultraviolette Licht bewirkt einen erheblichen Zerfall des Ozons. Absorption der Strahlung durch Glas zeigt, dafs das wirksame Licht zwischen 185—300 $\mu\mu$ hat. Ozon absorbiert sehr stark bei 237 $\mu\mu$. Reines O_2 wird durch die Strahlung anfangs ozonisiert, die Ozonisierung pro Minute nimmt dann infolge der entgegengesetzten Wrkg. ab. Von beiden Seiten her kommt man zu demselben Gleichgewicht (2,2% bei der Versuchsanordnung des Vfs). Die ozonisierenden Strahlen müssen eine kleinere Wellenlänge als 237 $\mu\mu$ haben. Absorption durch Kalkspat (Wellenlänge des durchgehenden Lichts $>$ 214 $\mu\mu$) schneidet die ozonisierenden Strahlen vollständig ab. O_2 absorbiert erst von 193 $\mu\mu$ an.

Der Gleichgewichtszustand bei verschiedenen Temperaturen wird untersucht; er liegt für höhere Temperaturen bei einem geringeren O_3-Gehalt. Daran ist die in hohen Temperaturen stärkere spontane Desozonisierung mit schuld.

Auch bei anderen Gasrkk. wirken kurzwellige Strahlen wie stille Entladungen. So wird NH_3 zersetzt. Schiebt man eine Glimmerplatte, die das ultraviolette Licht absorbiert, ein, so bleibt die Wrkg. aus. Auch das Licht einer Geifslerröhre wirkt zersetzend. Stickoxyd zerfällt unter Volumverminderung; nach BERTHELOT bildet sich durch stille Entladungen O_2 und N_2O. Das ultraviolette Licht wird dieselbe Zers. bewirken. N_2O zerfällt unter B. von NO_2.

Für weitere Unterss. sei bemerkt, dafs man bei den meisten Gasen sehr kurzwelliges Licht wird benutzen müssen, denn die Gase müssen das wirksame Licht absorbieren und die Absorption der meisten Gase beginnt erst bei sehr kleinen Wellen. (Ann. der Physik [4] **20**. 1033—1046. 14/9. [23/6.] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

P. Cholodny, *Über das kolloidale Selen.* Vf. hatte bereits früher (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. Phys. Teil. 585) die D. des in Lsg. befindlichen kolloidalen Ag bestimmt und dieselbe identisch mit derjenigen des metallischen Ag gefunden. Dasselbe Verf. wendet er nun zur Best. der D. des kolloidalen Se an. Zu diesem Zwecke löst er das käufliche Se in konz. HNO_3, dampft die Lsg. bis zur Trockne ein und sublimiert das erhaltene SeO_2. Die wss. Lsgg. dieses SeO_2 werden dann nach dem Verf. von SCHULZE mit SO_2 reduziert und zur Entfernung der gebildeten Se-Verbb. (Säuren) mit NH_3 bis zur schwach alkal. Rk. versetzt. Nach Neutralisation des überschüssigen NH_3 mit Oxalsäure wird das kolloidale Se aus der Lsg. durch Zentrifugieren abgeschieden. Es löst sich in W. mit blutroter Farbe auf, und diese Lsgg. können bis 5 g Teile Se pro 100 Teile W. enthalten. Sie werden durch Lsgg. von K_2SO_4, KCl, K_2CrO_4, $Na_2(COO)_2$, Na_2CO_3, $Na_2B_4O_7$, NH_4CH_3COO, NH_4Cl, KOH, HCl und H_2SO_4, nicht aber durch verdd. Lsgg. der Oxal-, Wein- und Essigsäure und der NH_4OH koaguliert.

Die Best. der D. des kolloidalen Se geschah folgendermafsen: Zunächst wurde die D. einer wss. Lsg. desselben bei 0° bestimmt, hierauf das in derselben enthaltene Se durch Ausschütteln mit CS_2 ausgezogen und seine Menge gewichtsanalytisch festgestellt. Zuletzt wurde noch die D. des vom Se befreiten Lösungsmittels bestimmt. Da die Auflösung des Se in W. ohne merkliche Volumenänderung stattfindet, so ergibt sich aus obigen Daten die D. des in Lsg. befindlichen kolloidalen Se von selbst. Sie wurde in 4 Versuchsreihen übereinstimmend zu D^0_4. 4,26 $\pm$ 0,01 gefunden. Die D. des pulverförmigen amorphen Se beträgt im Mittel D^0_4. 4,28, diejenigen des amorphen glasartigen fand Vf. D^0_4. 4,278. Aufserdem fand Vf. die D. des roten kristallinischen Se (monoklinen) D^0_4. 4,44 und des schwarzen kristallinischen zu D^0_4. 4,78. Aus einem Vergleich dieser Daten folgt, dafs das in wss. Lsg. enthaltene kolloidale Se nichts anderes als gewöhnliches amorphes Se darstellt.

(Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38.** Phys. Teil. 127—48. 1/10. [21/3.] Kiew. Phys. Lab. des Polytechnikums.) V. ZAWIDZKI.

B. Kučera und **B. Mašek**, *Über die Strahlung des Radiotellurs.* III. *Die Sekundärstrahlung der α-Strahlen.* (Cf. S. 1232.) Da direkte Verss., eine Sekundärstrahlung der α-Strahlen nachzuweisen, mifslingen, schliefsen die Vff., dafs die durch eine eventuelle Sekundärstrahlung hervorgerufene Jonisation weit kleiner als 1% der von der Mutterstrahlung verursachten Jonisation ist. Legt man zwei dünne Blättchen aus verschiedenen Metallen aufeinander, bringt den Doppelschirm vor die Öffnung des Elektroskopes und vertauscht die Seiten (so dafs die Reihenfolge z. B. einmal Al ⟶ Pt, das zweite Mal Pt ⟶ Al ist), so ist die Wirkung des Radiotellurpräparates bei vollständig ungeändertem Abstand vom Instrument beide Male verschieden. MME. CURIE hat diese Erscheinung durch die Existenz von Sekundärstrahlung erklärt, doch ist die Erklärung unsicher. Eine diffuse Zerstreuung in den beiden verschiedenen Metallschichten ist eine einfachere und plausibelere Erklärung. Dann hängt die Divergenz der Strahlen von der Dicke und der Reihenfolge der durchlaufenen Schichten ab. Nach den Versuchsdaten der Vff. wächst das Zerstreungsvermögen der Metalle wahrscheinlich mit dem Atomgewicht (proportional der Quatratwurzel?) Die bei β-Strahlen nachgewiesene Sekundärstrahlung ist also bei α-Strahlen nicht nachzuweisen. (Physikalische Ztschr. **7.** 650—54. 1/10. [26/7.] Prag. Phys. Inst. d. böhm. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Paul Lebeau, *Über die Einwirkung von Fluor auf Chlor und über eine neue Bildungsweise der unterchlorigen Säure.* Vf. hat von neuem die Einw. des Fluors auf Chlor bei niedrigen Temperaturen (bis —182,5°) studiert und festgestellt, dafs die beiden Elemente sich unter diesen Bedingungen nicht miteinander vereinigen. Das fl. Chlor löst das Fluor auf, aber letzteres entweicht beim E. des ersteren. In Ggw. von W. oxydiert dagegen das Fluor das Chlor zu unterchloriger S. im Sinne der Gleichung $H_2O + Cl + F = HF + HOCl$. Ein Teil des W. wird durch das überschüssige Fluor unter Entw. von O zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143.** 425—27. [17/9.*].) DÜSTERBEHN.

R. W. Wood, *Die Fluoreszenz-, magnetische Rotations- und Temperaturemissionsspektren von Joddampf.* Die Fluoreszenz des Joddampfes ist von WIEDEMANN und SCHMIDT entdeckt, jedoch nicht spektral untersucht worden, weil sie zu lichtschwach ist. Erzeugt man sie jedoch unter den günstigsten Bedingungen, so kann das Spektrum mittels eines 3-Prismenspektrographen photographiert werden. Dies gelingt, wenn man den Joddampf in einem ziemlich hohen Vakuum erzeugt. Wird ein Strahl von Sonnen- oder Bogenlicht auf das den Joddampf enthaltende Gefäfs centriert, so erscheint ein gelbgrünes Licht schon bei gewöhnlicher Temperatur, das einem grofsen Auditorium gezeigt werden kann. Bei Erwärmung tritt das Leuchten schon bei höheren Drucken ein. Zur photographischen Aufnahme ist eine Exposition von 7 Stunden erforderlich, doch war die Dispersion des benutzten App. nicht grofs genug, um die Struktur der Banden, die sich von Orangerot bis Grünblau erstrecken, erkennen zu lassen. Die Farbe des Fluoreszenzlichtes variiert deutlich mit der Farbe, bezw. Wellenlänge des erregenden Lichts; das Fluoreszenzlicht besitzt stets eine gröfsere Wellenlänge als das erregende.

Das magnetische Rotationsspektrum des Joddampfes wurde nach der üblichen Methode mittels eines 12-füfsigen Konkavgitters photographisch aufgenommen. Es zeigt eine deutliche Beziehung zum Absorptionsspektrum; die Einzelheiten können im Referat nicht wiedergegeben werden. Auch *Bromdampf* gibt ein ziemlich deutliches magnetisches Rotationsspektrum, jedoch kein Fluoreszenzlicht.

Erhitzt man Joddampf in einem evakuierten Quarzgefäfs mit der Gebläselampe, so tritt oberhalb 700° ein helles, rotes Licht auf. Das Emissionsspektrum ist sehr ähnlich dem Fluoreszenzspektrum, doch fallen die Enden der Banden nicht zusammen, möglicherweise weil die D.D. des Dampfes in den beiden Fällen verschieden sind. Eine der Abhandlung beigegebene Tafel zeigt die aufgenommenen Photogramme. (Philos. Mag. [6] **12**. 329—36. Okt. JOHNS HOPKINS Univ.) SACKUR.

W. Holtz, *Schöne Metallbäume durch innere Ströme nach besonderer Methode.* Bei „äufseren" Strömen werden die Bäume durch Verkleinerung der Kathode besser, bei „inneren" Strömen ebenso (unedler Blechstreifen in einer Salzlsg. mit edlerem Kation). Den Blechstreifen umwickelt man bis auf sein unteres Ende mit Schreibpapier. So erhält der Vf. Bäume von Pb, Sn, Ag, Cd, Co, Cu, Pt, Au und selbst von Zn, Bi und Sb, wie eingehend beschrieben wird. (Physikalische Ztschr. **7**. 660—61. 1/10. [9/7.].) W. A. ROTH-Greifswald.

de Forcrand, *Vergleiche zwischen den Alkali- und Erdalkalioxyden.* Im Anschlufs an seine thermochemischen Unterss. des RbOH, CsOH und LiOH (S. 206) stellt Vf. für sämtliche Alkali- u. Erdalkalimetalle die Lösungswärmen der Metalle, die Bildungs- u. Lösungswärmen der wasserfreien Oxyde, die Bildungswärmen der gel. Oxyde, der Basen MOH und $M(OH)_2$ aus dem wasserfreien Oxyd und 1 Mol. fl. W., die Lösungswärmen der Basen und die Bildungswärmen der sekundären Hydrate zusammen u. vergleicht diese Werte miteinander. Aus diesen Vergleichen ergibt sich vor allem, dafs das *Lithium* sich wie ein wirkliches Erdalkalimetall verhält. (Ann. Chim. Phys. [8] **9**. 139—44. Sept.) DÜSTERBEHN.

Abraham Langlet, *Über die Absorptionsspektra der seltenen Erden.* Polemik gegen LIVEING (Trans. Cambr. Phil. Soc. **18**. 298) und PURVIS (Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**. 206), die die Gültigkeit der OSTWALDschen Hypothese, wonach die Absorptionspektra der verd. Lsgg. von den Ionen stammen, leugnen. Das ist zum Teil durch Mifsverstehen dieser Hypothese (cf. OSTWALD, Z. f. physik. Ch. **39**. 240), zum anderen Teil dadurch zu erklären, dafs diese Forscher sehr unreine Erden verwendet haben. AUFRECHT (Dissertation, Berlin 1904) glaubte einen Beweis für die OSTWALDsche Theorie in dem Konstantwerden der Streifenbreiten bei hinreichender Verdünnung gefunden zu haben, das aber eine rein optische Erscheinung ist.

Um die Frage zu entscheiden, werden die Absorptionsspektra von sehr reinen *Praseodym-* u. *Erbium*verbb. mittels Sonnenlicht bei konstanter optischer Dicke in wss. Lsgg. und in Lsgg. von konz. Säuren photographiert. Von den untersuchten Pr-Salzlsgg. weicht das Spektrum der Lsg. von $Pr(NO_3)_3$ in A. am meisten vom Ionenspektrum ab; es wird daher das Mol.-Gew. des in A. gelösten $Pr(NO_3)_3$ nach der ebullioskopischen Methode bestimmt, aber der n. Wert 326 erhalten. Das Salz ist in alkoh. Lsg. sehr wenig dissociiert (die äquivalente Leitfähigkeit wird zu 1,41 bestimmt), wodurch sich der grofse Unterschied gegen das Ionenspektrum erklärt. — Besser schliefst sich das Verhalten der Er-Salze an die Theorie an.

Nach den Photographien des Originals haben die wss. Lsgg. verschiedener Salze einer Erde, welche genügend verd. sind, entsprechend der OSTWALDschen Theorie, identische Absorptionsspektra: das Ionenspektrum. Salze mit verschiedenen SS. haben in konz. Lsgg. verschiedene Spektra, die der undissociierten Substanz angehören und beim Verdünnen in das gemeinsame Ionenspektrum übergehen. Alle Einflüsse, die Zurückgehen der Dissociation bewirken, bewirken Änderungen in gleicher Richtung bei den Spektren. Lsgg., wie ammoniakal. Tartrat- oder alkal. Carbonatlsgg., die die Metalle als komplexe Ionen enthalten, geben ganz ab-

weichende Spektren. Die Ggw. farbloser Erden in grofsem Überschufs bewirkt in Nitratlsgg. durch Zurückdrängen der Dissociation Veränderungen der relativen Intensität der Streifen. Aus solchen Veränderungen darf also nicht auf „Zerlegen" der Erde geschlossen werden. — Vf. resumiert, dafs die OSTWALDsche Hypothese nunmehr endgültig bewiesen ist. (Z. f. physik. Ch. **56**. 624—44. 7/9. [Juni.] Gothenburg. CHALMERSches Polytechn. Chem. Lab.) BRILL.

A. Dumanski, *Über das kolloidale Eisenhydroxyd.* IV. Mitteilung. *Darstellung des kolloidalen Eisenhydroxyds in Gegenwart von $Ba(NO_3)_2$, KCl und KNO_3.* (Vgl. C. **1905**. I. 68. 1551; II. 811.) In seinen früheren Mitteilungen hatte Vf. die Ansicht entwickelt, dafs kolloidale Lsgg. des Eisenhydroxyds als Emulsionen aufserordentlich kleiner Bläschen aufzufassen sind, deren Wände aus dem Kolloid selbst, ihr Inneres aber aus der fraglichen Lsg. bestände. Sind die Bläschenwände für das in äufserer Lsg. befindliche Salz undurchdringlich, so werden sie bei einer Konzentrationsvermehrung des Salzes durch den vermehrten osmotischen Druck desselben zusammengedrückt und somit auch ausgefällt. Sind sie dagegen durchdringlich, so verteilt sich das Salz zwischen der äufseren Lsg. und dem Bläscheninhalt, und das Kolloid kann auch in Ggw. gröfserer Salzkonzentration in der Lsg. verbleiben. Diesen letzten Fall beobachtete Vf. bei Bereitung kolloidaler Eisenhydroxydlsgg. in Ggw. von $Ba(NO_3)_2$ (8,69 g pro l), KCl (2,15 g pro l) und KNO_3 (4 g pro l). (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 595—96. 1/10. [26/2.] Kiew. Polytechn. Inst.) v. ZAWIDZKI.

E. Baschieri, *Einige Bemerkungen über die Eigenschaften von Barytferrat.* Das schon mehrfach beschriebene *Barytferrat*, $BaFeO_4 + H_2O$ (bei 100°), wird bei gewöhnlicher Temperatur von H_2SO_4 kaum angegriffen, doch nimmt seine Zers. bei höherer Temperatur zu. HCl und HNO_3 greifen es fast augenblicklich an. Bei Anwendung verd. HCl färbt sich unter Cl-Entw. die Fl. rot, bis nach etwa einem Tage die Cl-Entw. aufhört, und Entfärbung, B. von $BaCl_2$ und $FeCl_3$, eintritt. Ebenso verhalten sich sehr verd. HNO_3 (Entw. von ozonisiertem O), Essigsäure (CO_2-Entw.), Oxalsäure, Ameisensäure, Citronensäure, Salicylsäure etc. unter stetiger Rotfärbung. CO_2 zers. Barytferrat ohne das Eintreten einer derartigen Färbung, ebenso zers. HCl unter B. von Eisen und Bariumferricyanür. Das Verhalten des Barytferrats entspricht dem der Peroxyde, und die beobachteten Färbungen sind dem in Lsg. gegangenen Anion FeO_4'' zuzuschreiben. Ein Beweis hierfür boten die Absorptionsspektren, die vollkommen identisch für verd. Lsgg. von Kalium- und Natriumferrat, sowie für die mit HCl, HNO_3, Essigsäure etc. behandelten roten Lsgg. von Barytferrat sich erwiesen. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 282—86. 5/9. [10/5.] Pisa. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

A. Thiel u. A. Windelschmidt, *Periodische Erscheinungen bei der Elektrolyse von Nickelsalzen.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Unters. von H. RIESENFELD (S. 1032) über die anodische B. von *Nickelsuperoxydhydrat* veranlafst die Vff., ihre eigenen Ergebnisse kurz mitzuteilen. Bei der Elektrolyse von Ni-Salzen in ammoniakalischer wie in oxalsaurer Lsg. scheidet sich anodisch Nickelsuperoxyd ab, das sich jedoch nachher wieder auflöst. Bildung und Auflösung erfolgen periodisch; gleichzeitig schwanken Voltmeter und Amperemeter ebenfalls periodisch in dem Sinne, dafs während der Abscheidung des Nd. die Badspannung steigt und die Stromstärke sinkt. Diese periodischen Änderungen wurden mit einem Registrierapp. aufgenommen und ergaben ähnliche Kurven, wie sie KÜSTER bei der Elektrolyse von Polysulfidlösungen erhalten hatte (Z. f. anorg. Ch. **46**. 113; C. **1905**. II. 950). Diese periodischen Schwankungen hören erst mit der Beendigung der Elektrolyse auf. (Z. f. Elektroch. **12**. 737. 5/10. [12/9.] Münster. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

J. Arnold Crowther, *Über den Absorptionskoeffizienten der β-Strahlen des Uraniums.* Nach der allgemeinen Annahme erfolgt die Absorption der β-Strahlen durch Materie nach einem Exponentialgesetz, so dafs ihre Intensität nach Passieren der Dicke $d J = J_0 e^{-d\lambda}$ ist. Die Absorption kommt zu Stande durch den Zusammenprall der Elektronen mit den Atomen des absorbierenden Stoffes. Da aber die Elektronen sehr klein sind, so können wir annehmen, dafs sie in das Atom eindringen und erst durch den Zusammenprall mit dessen Korpuskeln absorbiert werden. Dann müfste die absorbierende Kraft eines Atoms proportional der Anzahl Korpuskeln sein, aus denen es besteht, und somit seiner D. ϱ. Dieser Satz ist angenähert für Kathodenstrahlen von LENARD gefunden worden (WIEDEMANNs Ann. **56**. 255), und andere Autoren haben ihn später für β-Strahlen zum Teil bestätigt, doch erschien eine eingehende Prüfung erforderlich. Diese führt der Vf. an den von *Uraniumoxyd* abgegebenen β-Strahlen nach der üblichen elektrometrischen Methode aus. Die Strahlenquelle war mit einem dünnen Al-Blättchen zur Absorption der α-Strahlen bedeckt, und auf diese wurden die verschiedenen Schichten der zu untersuchenden Stoffe gelegt. Zunächst ergab sich, dafs das Exponentialgesetz der Absorption für alle Stoffe mit Ausnahme der schweren Metalle Pb, Au, Pt, Sn, Ag u. Pd exakt gilt. Die bei diesen in dünnen Schichten auftretenden Abweichungen lassen sich durch Sekundärstrahlen erklären.

Nach der oben entwickelten Annahme mufs das Verhältnis $\frac{\lambda}{\varrho}$ für alle Elemente konstant sein; die folgende Tabelle zeigt, wie weit dies erfüllt ist:

Substanz	At.-Gew.	$\frac{\lambda}{\varrho}$	Substanz	At.-Gew.	$\frac{\lambda}{\varrho}$
Bor	11	4,65	Arsen	75	8,2
Kohlenstoff	12	4,4	Selen	79	8,65
Natrium	23	4,85	Strontium	87,5	8,5
Magnesium	24,4	5,1	Zirkon	90,7	8,3
Aluminium	27	5,26	Palladium	106	8,0
Silicium	28	5,5	Silber	108	8,3
Phosphor	31	6,1	Zinn	118	9,46
Schwefel	32	6,6	Antimon	120	9,8
Kalium	39	6,53	Tellur	126	10,8
Calcium	40	6,47	Jod	126	10,8
Titan	48	6,2	Barium	137	8,8
Chrom	52	6,25	Platin	195	9,4
Eisen	56	6,4	Gold	197	9,5
Kobalt	59	6,48	Blei	207	10,8
Kupfer	63,3	6,8	Uran	240	10,1
Zink	65,5	6,95			

Man bemerkt, besonders durch graphische Darst., dafs die Werte $\frac{\lambda}{\varrho}$ einen auffallenden Gang mit den Perioden der Elemente zeigen, u. zwar hat die entsprechende Kurve innerhalb jeder Horizontalreihe des periodischen Systems ein Minimum und steigt bis zu deren Ende stark an. Aufserdem steigen im allgemeinen die Werte $\frac{\lambda}{\varrho}$ mit dem Atomgewicht. Allotrope Formen, z. B. Graphit und Holzkohle, und rhombischer und monokliner Schwefel, besitzen genau dasselbe Verhältnis $\frac{\lambda}{\varrho}$.

Wenn das Absorptionsvermögen einer chemischen Verb. sich additiv aus dem der einzelnen Atome zusammensetzt, so mufs die Gleichung:

$$\frac{\lambda}{\varrho} = \frac{a\frac{\lambda_1}{\varrho_1} m_1 + b\frac{\lambda_2}{\varrho_2} m_2}{a m_1 + b m_2}$$

gelten, wenn m_1 und m_2 die Anzahl der Korpuskeln in jedem Atom sind. Diese Formel wurde für eine Anzahl von Sulfiden und Jodiden bestätigt und kann daher benutzt werden zur Berechnung des Absorptionsvermögens von Sauerstoff aus dem der Oxyde. Dann kann ferner aus den Oxyden des Ba, Sr, Ca das Absorptionsvermögen der entsprechenden Metalle berechnet werden; die diesbezüglichen Werte sind in die obige Tabelle aufgenommen.

Das logarithmische Absorptionsgesetz gilt für β-Strahlen des Uraniums besser als für die des Radiums (Mc Clelland, Transaction Roy. Soc. Dublin **1906**). Das liegt daran, dafs die ersteren weniger Sekundärstrahlen erzeugen als die letzteren. Dieser Schlufs wurde experimentell für eine Reihe von Metallen bestätigt. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich in der Inhomogenität der Radiumstrahlen und ihrem Reichtum an langsamer wandernden Elektronen zu sehen. (Philos. Mag. [6] **12**. 379—92. Okt. [3/8.] Cambridge. Cavendish Lab.) Sackur.

Richard B. Moore u. **Herman Schlundt**, *Einige neue Methoden zur Trennung des Uranium X von Uranium.* Crookes hat zuerst vom Uranium ein stark aktives Zerfallsprod. Uranium X getrennt, dafs er aus der wss. Lsg. das U-Salz mit Ammoniumcarbonat fällte und den Nd. im Überschufs wieder auflöste. Der geringe unlöslich zurückbleibende Stoff enthält die gesamte β-Strahlenaktivität. Die Vff. haben einige neue u. bessere Methoden zur Trennung des Uranium X vom Uranium gefunden. Löst man Urannitrat in Aceton auf, so bleibt die Lsg., vielleicht infolge der Ggw. von basischem Salz, trübe. Diese Trübung ist nach dem Abfiltrieren stark aktiv, während das Uran aus dem Filtrat nur schwach aktiv ist. Gibt man zur filtrierten Lsg. etwas frisch gefälltes, feuchtes Eisenhydroxyd, so reifst dieses das gesamte noch vorhandene Uranium X zu Boden. Derselbe Erfolg wird erzielt, wenn man das Ferrihydroxyd vor der Filtration zur Acetonlsg. gibt. An Stelle des Acetons können auch Methylacetat, Äthylacetat, Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol und Acetessigester verwendet werden. In allen Fällen verliert das Uranium X nach dem logarithmischen Gesetz seine Aktivität zur Hälfte in 22 Tagen. Entgegen der früheren Annahme gibt das Uranium X jedoch auch α-Strahlen ab, deren Aktivität ebenso wie die der β-Strahlen in 22 Tagen zur Hälfte abfällt, u. zwar beträgt die α-Aktivität etwa 50% der Gesamtaktivität. Dieses Verhältnis scheint jedoch etwas von dem benutzten Lösungsmittel und der Natur des ursprünglichen Uranpräparates abzuhängen. (Philos. Mag. [6] **12**. 393—96. Oktober. Butler-College. Indianopolis Ind. Univ. of Missouri. Columbia, Mo.) Sackur.

E. Rutherford, *Die Masse und Geschwindigkeit der α-Partikeln des Radiums und Aktiniums.* Die Abhandlung versucht folgende für die Theorie der Radioaktivität wichtige Fragen zu beantworten: 1. Haben die α-Teilchen aller radioaktiven Stoffe dieselbe Masse? 2. Variiert der Wert $\frac{e}{m}$ beim Durchgang durch Materie? 3. Welche Beziehung besteht zwischen der Geschwindigkeit des α-Teilchens und seinem Wirkungsbereiche? 4. Besteht eine Beziehung zwischen dem α-Teilchen und dem Heliumaton? 5. Entspricht die Wärmeentwicklung des Ra der Absorption der α-Strahlen in seiner eigenen Masse? Zur Beantwortung von 1. wurde die magnetische und elektrostatische Ablenkung der α-Strahlen der von anderen radioaktiven Stoffen isolierten Prodd. *Radium A*, *Radium C*, *Radium F* (Radiotellur) und *Actinium* sorgfältig bestimmt. Die Methode kann im Referat

nicht näher beschrieben werden, sie ist zum Teil vom Verfasser früher benutzt worden (Philos. Mag. [6] **11**. 553; C. **1906**. I. 1527). Für Radium *C*, mit dem die sorgfältigsten Versuche angestellt wurden, wurde $\frac{e}{m} = 5{,}07 \cdot 10^8$ elektromagnetische Einheiten, und für ihre anfängliche Geschwindigkeit $2{,}06 \cdot 10^9$ cm/Sek. erhalten mit einer Genauigkeit von $\pm 2\,\%$. Die anderen Stoffe ergaben nahezu übereinstimmende Werte für $\frac{e}{m}$. Da dieser Wert auch für die α-Strahlen des *Thoriums* gilt (vgl. das folgende Ref.), so ist der Schlufs gerechtfertigt, dafs alle radioaktiven Stoffe dieselben α-Partikeln ausstofsen, und dieses somit der gemeinsame Bestandteil aller radioaktiven Atome ist. Der Wert $\frac{e}{m}$ ist auch unabhängig davon, ob der α-Strahl schon durch Materie hindurchgegangen ist und dadurch einen Teil seiner Geschwindigkeit eingebüfst hat.

Für ein $H^{\cdot}$-Ion wird das Verhältnis $\frac{e}{m} = 10^4$ angenommen, also doppelt so grofs wie für das α-Teilchen. Zur Erklärung dieses einfachen Verhältnisses kommen 3 Hypothesen in Betracht: 1. Das α-Teilchen besteht aus einer H_2-Molekel, die eine positive Ladung trägt, oder 2. aus einem Heliumatom (Atomgewicht = 4), das 2 Ladungen trägt, oder 3. aus einem halben Heliumatom mit einer Ladung. Die zweite Annahme ist die wahrscheinlichste, da es ganz plausibel ist, dafs ein α-Teilchen, selbst wenn es anfänglich ungeladen wäre, beim Zusammenprall mit Molekeln zwei negative Ladungen verliert und daher zwei positive zurückbehält. Auf Grund der neu bestimmten Zahl $\frac{e}{m}$ u. dieser Anschauung bedürfen einige frühere Angaben des Vfs. einer Korrektur. So läfst sich berechnen, dafs die „Halbperiode" des Radiums nicht 1300, sondern 2600 Jahre beträgt, ferner, dafs 1 g Ra 0,4 cmm Emanation im Gleichgewicht enthält und 0,11 ccm Helium im Jahre entwickelt. Das Alter des *Fergusonits* wird aus der Menge Helium, die dieses Mineral enthält und ebenso das des *Thorianits* zu mindestens 400 Millionen Jahre berechnet.

Aus der Geschwindigkeit, mit der die einzelnen Zerfallsprodd. und das Ra selbst die α-Partikeln aussenden, kann die von ihnen abgegebene Wärme berechnet werden. Der Vergleich mit den von Rutherford u. Barnes (Philos. Mag. [6] **7**. 202; C. **1904**. I. 633) kalorimetrisch gefundenen Werten zeigt befriedigende Übereinstimmung. Schliefslich wird an der Hand von älteren Verss. des Vfs. (S. 947) und solchen von Bragg (Philos. Mag. [6] **10**. 600; C. **1905**. II. 1779) gezeigt, dafs die längs der Einheit der Weglänge durch α-Partikeln erzeugte Ionisation umgekehrt proportional ihrer Geschwindigkeit ist. (Philos. Mag. [6] **12**. 348—71. Okt. [20/7.] Berkeley, Californien.) Sackur.

E. Rutherford und **O. Hahn**, *Die Masse der α-Partikeln des Thoriums.* Die Messung des Verhältnisses $\frac{e}{m}$ für die α-Strahlen des Thoriums wurde ermöglicht durch die Benutzung des stark aktiven von Hahn dargestellten *Radiothoriums* (Z. f. physik. Ch. **51**. 717; C. **1905**. II. 105). Wie Hahn ferner gezeigt hat (S. 213), besteht der durch Thorium und Radiothorium erzeugte aktive Beschlag aus zwei aktiven Stoffen, Thorium B und C, die beide α-Strahlen, aber mit verschiedener Geschwindigkeit, aussenden. Die magnetische Ablenkung zerlegt daher die α-Strahlen des aktiven Beschlages in 2 Strahlenbündel, doch ist die Differenz der Ablenkungen nicht grofs genug, eine vollständige Trennung der beiden photographischen Bänder zu geben. Doch kann unter Berücksichtigung der Intensität der Strahlung die Ge-

schwindigkeit u und das Verhältnis $\frac{e}{m}$ für beide Strahlen leicht berechnet werden. Auf diese Weise ergab sich für Thorium C $\frac{mu}{e} = 4{,}42 \cdot 10^{-5}$ und für Thorium B $3{,}52 \cdot 10^{-5}$. Die elektrostatische Ablenkung gab für Thorium C $\frac{mu^2}{e} = 7{,}0 \cdot 10^{-14}$, für Thorium B war der photographische Effekt zu klein. Es ist also für Thorium C $\frac{e}{m} = 5{,}6 \cdot 10^{-3}$. Die Differenz gegen den für die anderen aktiven Stoffe gefundenen Wert $5{,}07 \cdot 10^{-3}$ (cf. vorstehendes Ref.) ist durch die geringe Intensität des photographischen Bildes zu erklären. (Philos. Mag. [6] **12**. 371—78. Oktober. [30/7.] Berkeley. Calif.) SACKUR.

R. F. Weinland und **Hugo Kühl**, *Über Verbindungen von Stannisulfat mit Alkalisulfaten und Bleisulfat.* Erhitzt man eine Lsg. von Orthozinnsäure u. $CaSO_4$ in konz. H_2SO_4 so, dafs die S. abraucht, so scheiden sich in der Hitze kleine reguläre Würfel der Zus. $Sn(SO_4)_2 \cdot CaSO_4 \cdot 3H_2O$ aus. Die Orthozinnsäure mufs frisch dargestellt sein, ebenso das $CaSO_4$. Das käufliche $CaSO_4$ löst sich schwer in H_2SO_4. Die Kristalle der obigen Verb. werden durch Aufstreichen auf Ton und Waschen mit Aceton gereinigt. Sr-, Ba- und Pb SO_4 bilden analoge Verbb. Das H_2O ist in den Salzen sehr fest gebunden. Entsprechend den Formulierungen der Alkalistannate nach BELLUCCI u. PARRAVANO wären die Salze zu schreiben: beispielsweise $Sn[(SO_4H)_3(OH)_3]Ca$. Durch kochendes W. werden sie zersetzt.

Calciumsalz, $Sn(SO_4)_3Ca \cdot 3H_2O$. — *Strontiumsalz*, $Sn(SO_4)_3Sr \cdot 3H_2O$. — *Bariumsalz*, $Sn(SO_4)_3Ba \cdot 3H_2O$. — *Bleisalz*, $Sn(SO_4)_3Pb \cdot 3H_2O$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2951—53. 29/9. [6/8.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

J. E. Purvis, *Der Einflufs eines sehr starken elektromagnetischen Feldes auf die Funkenspektren von Vanadium, Platin u. Iridium.* Das Funkenspektrum der oben genannten Elemente wurde in einem Felde von nahezu 40000 c. g. s. Einheiten mittels eines 22-füfsigen Gitters photographiert; die Ergebnisse sind in Tabellenform wiedergegeben. Die erhaltenen Bilder weisen viele Ähnlichkeiten auf. Auf die Einzelheiten kann im Ref. nicht eingegangen werden. (Transactions Cambridge Philos. Soc. **20**. Nr. 8. 193—214. 15/5. [27/2.] St. Johns College. Cambridge.) SACKUR.

R. F. Weinland und **Ludwig Storz**, *Über Halogenosalze von Nioboxychlorid* (*$NbOCl_3$*) *und von Nioboxybromid* (vergl. z. B. Z. f. anorg. Ch. **44**. 81; C. **1905**. I. 997). Die Vff. beobachteten zwei Reihen von Salzen, $NbOCl_3 \cdot RCl$ u. $NbOCl_3 \cdot 2RCl$ und die entsprechenden Bromide. Zur Darst. der Salze löst man hydratische Niobsäure in höchst konz. HCl oder HBr u. erhält durch Zusatz von Chinolin, Pyridin (Py), CsCl u. RbCl die später zu beschreibenden Salze. Aus alkoh. Lsg des $NbOCl_3$ oder $NbCl_5$ können sie ebenfalls erhalten werden. Die Salze sind nur in trockener Luft beständig. Bromosalze entstehen auf analoge Weise, sind noch leichter zersetzlich.

I. Chlorosalze *Cäsiumsalz*, $NbOCl_3 \cdot 2CsCl$, blafsgelbe, reguläre Oktaeder. — *Rubidiumsalz*, $NbOCl_3 \cdot 2RbCl$, gelbe, reguläre Oktaeder. — *Chinolinsalze*, $NbOCl_3 \cdot C_9H_7N \cdot HCl$, grünlichgelbe Säulen oder Nadeln. — *Pyridinsalz*, $NbOCl_3 \cdot C_5H_5N \cdot HCl$, aus stark salzsaurer Lsg. von Niobsäure und 7—8 Mol. Py schwach grünlichgelbe Kriställchen, aus alkoh. Lsg. von $NbOCl_3$ und Py in alkoh. HCl farblose, seidenglänzende Nadeln. Durch mehr Py entsteht die Verb. $NbOCl_3 \cdot 2C_5H_5N \cdot 2HCl \cdot H_2O$, farblose Prismen.

II. Bromosalze. *Cäsiumsalz*, $NbOBr_3 \cdot 2CsBr$, ziegelrote, reguläre Oktaeder. —

Rubidiumsalze, $NbOBr_3 \cdot 2RbBr$, dunkelrote Oktaeder. — *Chinolinsalz*, $NbOBr_3 \cdot C_9H_7N \cdot HBr$, orangerote Säulchen. — *Pyridinsalz*, $NbOBr_3 \cdot C_5H_5N \cdot HBr$, orangerote Kriställchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3056—59. 29/9. [10/8.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

A. Gutbier und **M. Woernle**, *Die Äthylen- und Propylendiaminverbindungen des Palladiums* (vgl. z. B. Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1292; C. **1906**. I. 1647). Läfst man zu der Lsg. eines Pd^{II}-Halogenids oder Halogenopalladits die wss. Lsg. des Äthylen- oder Propylendiamins hinzutropfen, so erhält man rosenrote bis fleischrote Ndd., die Derivate des VAUQUELINschen Salzes sind und verfilzte Nädelchen darstellen (Pd^{II}-Pallado). — *Pd^{II}-Diäthylendiaminchlorid-Pd^{II}-chlorid*, $Pd[C_2H_4(NH_2)_2]_2Cl_2 \cdot PdCl_2$. — *$Pd^{II}$-Diäthylendiaminbromid-$Pd^{II}$-bromid*, $Pd[C_2H_4(NH_2)_2]_2Br_2 \cdot PdBr_2$. — *$Pd^{II}$-Dipropylendiaminchlorid-Pd^{II}-chlorid*, $Pd[C_3H_6(NH_2)_2]_2Cl_2 \cdot PdCl_2$. — *$Pd^{II}$-Dipropylendiaminbromid-$Pd^{II}$-bromid*, $Pd[C_3H_6(NH_2)_2]_2Br_2 \cdot PdBr_2$. Diese Verbb. lösen sich im Überschufs der Base bei vorsichtigem Erwärmen und scheiden dann auf Zusatz von Halogenwasserstoffsäure zarte Nadeln ab. Die Chloride sind hellgelb, die Bromide dunkelgelb, die Jodide bräunlich oder bräunlichgelb. — *Pd^{II}-Äthylendiaminchlorid*, $Pd[C_2H_4(NH_2)_2]Cl_2$. — *Pd^{II}-Äthylendiaminbromid*, $Pd[C_2H_4(NH_2)_2]Br_2$. — *Pd^{II}-Äthylendiaminjodid*, $Pd[C_2H_4(NH_2)_2]J_2$. — *Pd^{II}-Propylendiaminchlorid*, $Pd^{II}[C_3H_6(NH_2)_2]Cl_2$. — *$Pd^{II}$-Propylendiaminbromid*, $Pd[C_3H_6(NH_2)_2]Br_2$. — *Pd^{II}-Propylendiaminjodid*, $Pd[C_3H_6(NH_2)_2]J_2$. Diese Verbb. lösen sich in konz. Halogenwasserstoffsäuren. Aus den Lsgg. kristallisieren beim Erkalten die Doppelsalze aus. Diese sind in A. swl. und werden von W. zers. — *Pd^{II}-Chloridäthylendiaminchlorhydrat*, $PdCl_2 \cdot C_2H_4(NH_3 \cdot HCl)_2$, braune Blättchen. — *$Pd^{II}$-Bromidäthylendiaminbromhydrat*, $PdBr_2 \cdot C_2H_4(NH_2 \cdot HBr)_2$, dichroitische, braungrüne Blättchen. — *Pd^{II}-Chloridpropylendiaminchlorhydrat*, $PdCl_2 \cdot C_3H_6(NH_2 \cdot HCl)_2$, hellbraune Blättchen. — *Pd^{II}-bromidpropylendiaminbromhydrat*, $PdBr_2 \cdot C_3H_6(NH_2 \cdot HBr)_2$, rotbraune, bronzeglänzende Blättchen. Diese Verbb. sind befähigt, in saurer Lsg. zwei Halogenatome zu addieren. Die entstehenden Salze sind luftbeständig, in k. W. swl. und unter Zers., durch NH_3 werden sie unter stürmischer N_2-Entw. reduziert. —*Pd^{IV}-chloridäthylendiaminchorhydrat*, $PdCl_4 \cdot C_2H_4(NH_2 \cdot HCl)_2$, karmoisinrote Blättchen. — *Pd^{IV}-bromidäthylendiaminbromhydrat*, $PdBr_4 \cdot C_2H_4(NH_2 \cdot HBr)_2$, dunkelgrünschwarze Nadeln. — *Pd^{IV}-chloridpropylendiaminchlorhydrat*, $PdCl_4 \cdot C_3H_6(NH_2 \cdot HCl)_2$, rote Blättchen. — *$Pd^{IV}$-bromidpropylendiaminbromhydrat*, $PdBr_4 \cdot C_3H_6(NH_2 \cdot HBr)_2$, dunkelgrünschwarze Nadeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2716—20. 29/9. [31/7.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ. MEUSSER.

J. E. Purvis, *Der Einflufs eines sehr starken magnetischen Feldes auf die Funkenspektren von Palladium, Rhodium und Ruthenium.* Tabellarische Wiedergabe der Messungen, über deren Ergebnisse bereits berichtet worden ist (Proceedings Chem. Soc. **21**. 241; C. **1906**. I. 440). (Proc. Cambridge Philos. Soc. **8**. Nr. 6. 325—53. Sep. v. Vf.) SACKUR.

E. Take, *Magnetische und dilatometrische Untersuchung der Umwandlungen Heuslerscher ferromagnetisierbarer Manganlegierungen.* Die Bronzen werden durch Legieren von 30%ig. Mangankupfer mit Al erhalten. Die Suszeptibilität von Cu ist etwa -1×10^{-6}, die von Al $+2 \times 10^{-6}$, die von Mn ca. $+50 \times 10^{-6}$. [Ein geringer Fe-Gehalt (bis ca. 1%) ist ohne Einflufs.] Der höchste Sättigungswert der Magnetisierbarkeit der Bronzen ist hingegen ca. $^1/_3$ von derjenigen des bestmagnetisierbaren Fe. Das Maximum liegt bei einer Zus., wo das Atomverhältnis von Mn : Al = 1 ist. Ein geringer Pb-Gehalt verstärkt die Magnetisierbarkeit.

Legieren des 30%ig. Mangankupfers mit Sn, Sb, Bi, As oder B ergibt weit weniger magnetisierbare Bronzen.

Vf. studiert die Umwandlungserscheinungen der Mn-Cu-Al-Legierungen magnetisch und dilatometrisch. Thermometrische u. kalorimetrische Verss. sind im Gang. Die magnetischen Messungen werden zwischen —189° u. +210°, die dilatometrischen (Fühlhebelmethode) zwischen +20° u. 520° ausgeführt. Die langsame Einstellung des Temperaturgleichgewichts beeinträchtigt die Auffindung von scharfen Umwandlungspunkten. Bei mehreren aufeinander folgenden Erwärmungen wandern die Umwandlungstemperaturen bei den Pb-haltigen Bronzen. Zeigt z. B. ein Stab bei der ersten dilatometrischen Unters. eine Anomalie (Umwandlungspunkt) bei 265 bis 280°, so liegt er bei einer zweiten Unters. bei 230—240°. Eine magnetische Messung zeigt dann eine ganz erhebliche Abnahme der Induktion. Die kritische Temperatur kann plötzlich um 60° verschoben sein; die Anomalien beruhen vielleicht darauf, dafs der Pb-Zusatz unwirksam wird. (Weitere Literatur s. C. **1906**. I. 817.) Die Verss. haben vorwiegend rein physikalisches Interesse.

Oberhalb der magnetischen Umwandlungspunkte (zwischen 400 u. 500°) zeigen die Bronzen vielfach starke, irreversible dilatometrische Anomalien und nach dem Abkühlen starken Verlust der ferromagnetischen Eigenschaften.

Die ungealterten Bronzen befinden sich in einem Zustand sehr labilen Gleichgewichts; die Abhängigkeit von der thermischen Vorgeschichte ist sehr grofs.

Nach langem Erhitzen werden die Änderungen des magnetischen Zustandes dilatometrisch nicht mehr bemerkbar. Magnetisch erschütterte Bronzen werden auch durch Abkühlung bis auf —189° nicht wieder normal. Der Zusammenhang zwischen Zus. und magnetischen Eigenschaften ist wenig durchsichtig. (Ann. der Physik [4] **20**. 849—99. 14/9. [11/6.] Marburg i/H. Physikal. Inst. der Univ.)

W. A. Roth-Greifswald.

Organische Chemie.

Peter Klason u. **Evert Norlin**, *Herstellung von chemisch reinem Methyl- und Äthylalkohol und deren spezifische Gewichte.* Die Vff. beschäftigten sich mit der Ausarbeitung einer Tabelle, um aus dem spez. Gewicht eines Methylalkohols dessen Gehalt zu bestimmen, und stellten *chemisch ganz reinen Methylalkohol*, wie er weder käuflich, noch durch Verseifung von Oxalsäuremethylester zu erhalten war, auf folgende Weise her: Sie lösten 500 g reines Kaliummethylsulfat in Wasser, setzten etwas mehr als die berechnete Menge reiner H_2SO_4 zu, so dafs die Lsg. ca. 2 l ausmachte, schieden die freie Methylschwefelsäure ab und destillierten den gebildeten Methylalkohol über. Mit 1 l Destillat ist fast die theoretische Menge des Alkohols übergegangen. Sie konzentrierten dann durch wiederholtes Fraktionieren, zuletzt über geglühter Pottasche, und befreiten den Alkohol von den letzten Spuren W., da gebrannter Marmor nicht zum Ziele führte, mit Calciumfeilspänen; so lange noch W. im Alkohol enthalten ist, bildet sich damit eine schmutziggraue, schwammige Fällung; nachdem alles W. entfernt ist, lösen sich die Ca-Feilspäne vollständig, und beim Abdestillieren des Methylalkohols bleibt eine rein weifse Salzkruste von Calciummethylat zurück. Sie erhitzten also 110 g 97,36%ig. Methylalkohol mit 3,5 g Ca-Feilspänen gelinde auf dem Wasserbad, unter Anwendung eines hohen Youngschen Dephlegmators und Abhaltung der Luftfeuchtigkeit durch P_2O_5-Glaswolle bis zum Aufhören der H-Entw. (3—4 Stunden), destillierten den Alkohol über, gaben allmählich noch 2 g Ca zu, steigerten den Alkoholgehalt so von 99,13 auf 99,85% und nahmen den Rest des W. durch wiederholte Dest. mit 0,4 g Ca weg. Der so erhaltene reine Methylalkohol war ganz geruchlos und wurde beim Erhitzen

mit dem gleichen Volumen H_2SO_4 im Wasserbad nicht gefärbt. — Auf gleiche Art stellten sie aus Kaliumäthylsulfat *reinen Äthylalkohol* her, der ebenfalls geruchlos war und mit konz. H_2SO_4 im Wasserbad nicht gefärbt wurde.

Zur Best. des spez. Gewichts bedienten sie sich des nebenstehenden, hauptsächlich *für leichtflüchtige Fll. benutzbaren Pyknometers* (Fig. 64) und stellten es zur Temperaturkonstanz in ein als Wasserbad dienendes DEWARsches Gefäfs. Die Resultate sind: Für Methylalkohol: D^{15}_{15}. 0,796472; bezogen auf W. von +4° mit Korrektur auf den luftleeren Raum bei 0° 0,80999, bei 10° 0,80069, bei 20° 0,79134, bei 30° 0,78184, bei $\frac{t^0}{+4^0}$ innerhalb 0 bis 30° = 0,80999 — 0,00093 t — 0,00000025 t^2. Für Äthylalkohol: D^{15}_{15}. 0,794130 (danach kann die WINDISCHsche Tabelle als vollständig korrekt angesehen werden); bezogen auf W. von +4° mit Korrektur auf den luftleeren Raum: für 0° 0,80628, 10° 0,79792, 20° 0,78938, 30° 0,78080.

Fig. 64.

Die Formeln von DILLMANN u. FAWSITT für Methylalkohol sind mit nicht zu vernachlässigenden Fehlern behaftet. Die Unterss. bestärken die Werte WINCKLERs gegenüber denen von MENDELEJEW. (Arkiv för Kemi **2**. Heft 3. Nr. 24. 7 SS. 6/6.) BLOCH.

Peter Klason und **Tor Carlson**, *Zur Kenntnis der organischen Nitrate.* Die B. von Alkalinitriten und gefärbten, harzartigen Prodd. neben Alkalinitraten bei der Verseifung von Alkylnitraten läfst sich dadurch erklären, dafs die HNO_3 unter Umständen als Persäure, H·O·O·NO, reagiert und entsprechende Derivate bildet. Man kann dann annehmen, dafs bei der normalen Verseifung der Peroxydcharakter auf das Alkalisalz übergeht: $C_2H_5 \cdot O \cdot O \cdot NO + KOH = K \cdot O \cdot O \cdot NO + C_2H_5OH$, bei der Verseifung unter Nitritbildung auf den Alkohol:

$$C_2H_5 \cdot O \cdot O \cdot NO + KOH = K \cdot O \cdot NO + C_2H_5 \cdot O \cdot OH.$$

Eine Stütze findet diese Ansicht darin, dafs bei der Verseifung zugesetzte *Alkylsulfhydrate* analog wie durch Wasserstoffsuperoxyd zu *Disulfiden* oxydiert werden. Die Vff. weisen bei der Verseifung von *Nitroglycerin*, *Nitrozellulose* und *Äthylnitrat* die Bildung von *Phenyldisulfid* aus zugesetztem Phenylsulfhydrat nach. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2752—54. 29/9. [19/7.] Stockholm. Techn. Hochschule.) BLOCH.

B. Menschutkin, *Über Ätherate der Halogenverbindungen des Magnesiums.* VI. Mitteilung. *Über das Monoätherat des Magnesiumbromids und seine Löslichkeit in Äther.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 554—79. — C. **1906**. I. 1868; II. 417.) v. ZAWIDZKI.

B. Menschutkin, *Über Ätherate der Halogenverbindungen des Magnesiums.* VIII. Mitteilung. *Einwirkung einbasischer Fettsäuren auf Ätherate; Verbindungen des Magnesiumbromids u. -jodids mit einbasischen Fettsäuren.* (Forts. von Iswiestja des Petersburger Polytechnikums **5**. 191; C. **1906**. I. 1869.) Die Verbb. anorganischer Salze mit einbasischen Fettsäuren sind bis jetzt nur in seltenen Fällen erhalten und auch untersucht worden. Deshalb benutzte Vf. die aufserordentliche Fähigkeit der Magnesiumhalogensalze, mit verschiedensten organischen Verbb. mannigfaltige Additionskomplexe zu bilden, um auch diese Körperklasse näher

kennen zu lernen. Die Einw. vollkommen trockener Fettsäuren auf die Diätherate $MgX_2 \cdot 2Ae$ verläuft, mit Ausnahme der Ameisensäure, wenig energisch. Die gebildeten *Kristallacidate* von der allgemeinen Zus. $MgX_2 \cdot 6RCOOH$ werden vom überschüssigen Ä. durch Dest. befreit und aus den entsprechenden SS. umkristallisiert. Sie stellen weifse, allmählich gelb werdende Kristalle dar, die aufserordentlich hygroskopisch und an der Luft momentan zerfliefslich sind. Ihre Kristallisationsfähigkeit ist im allgemeinen um so gröfser, je leichter die betreffenden SS. selbst kristallisieren. Am schönsten kristallisiert $MgBr_2 \cdot 6HCOOH$, in centimeterlangen Kristallen der pinakoidalen Klasse des triklinen Systems. Ebenfalls vorzüglich kristallisieren: $MgBr_2 \cdot 6CH_3COOH$ in triklinen Kristallen, $MgJ_2 \cdot 6CH_3COOH$ und $MgJ_2 \cdot 6C_2H_5COOH$ in sechsseitigen Tafeln. Dagegen die Verb. $MgJ_2 \cdot 6(CH_3)_2 \cdot CHCH_2COOH$ konnte kristallinisch nicht erhalten werden.

Kristallacidate des $MgBr_2$ erwiesen sich etwas beständiger als diejenigen des MgJ_2, aber beide Reihen von Verbb. liefsen sich ohne Zers. schmelzen. Wie aus folgender Zusammenstellung ihrer FF. mit den FF. der entsprechenden freien SS. zu ersehen ist, herrscht zwischen beiden Zahlenreihen ein unverkennbarer Parallelismus, analog demjenigen, den Vf. bereits bei Kristallalkoholaten beobachtet hatte.

$MgBr_2 \cdot 6HCOOH$	F. 88°	HCOOH	F. +7°
$MgBr_2 \cdot 6CH_3COOH$	„ 112°	CH_3COOH	„ +16,75°
$MgJ_2 \cdot 6CH_3COOH$	„ 142°	„	„ „
$MgJ_2 \cdot 6C_2H_5COOH$	F. 55—56°	C_2H_5COOH	„ —36,5°
$MgJ_2 \cdot 6C_3H_7COOH$	F. 68°	C_3H_7COOH	„ —4°
$MgJ_2 \cdot 6(CH_3)_2CHCH_2COOH$	„ —	$(CH_3)_2CHCH_2COOH$	„ —58,5°

Von den sechs dargestellten Kristallacidaten wurde die Löslichkeit des $MgBr_2 \cdot 6HCOOH$ in Ameisensäure und des $MgBr_2 \cdot 6CH_3COOH$ und $MgJ_2 \cdot 6CH_3COOH$ in Essigsäure nach dem bekannten Verf. von W. Alexejew bestimmt. Folgende Tabelle enthält die entsprechenden Zahlendaten, ausgedrückt in Molekularprozenten:

Löslichkeit des $MgBr_2 \cdot 6HCOOH$ in HCOOH.

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
Mol.-% Acidat	9,0	10,4	11,9	13,6	15,5	18,0	21,3
Temperatur	65°	70°	75°	80°	83°	86°	88°
Mol.-% Acidat	23,4	26,4	30,1	35,1	45,8	65,3	100,0

Löslichkeit des $MgBr_2 \cdot 6CH_3COOH$ in CH_3COOH.

Temperatur	17°	20°	30°	40°	50°	60°	65°	70°	75°
Mol.-% Acidat	0,02	0,06	0,18	0,30	0,5	0,9	1,3	2,1	3,55
Temperatur	80°	85°	90°	95°	100°	105°	110°	111°	112°
Mol.-% Acidat	6,37	9,45	13,1	16,8	21,6	30,6	49,2	56,6	100,0

Löslichkeit des $MgJ_2 \cdot 6CH_3COOH$ in CH_3COOH.

Temperatur	17°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
Mol.-% Acidat	0,03	0,04	0,07	0,13	0,24	0,38	0,72
Temperatur	80°	85°	90°	95°	100°	105°	110°
Mol.% Acidat	1,45	2,7	3,26	4,53	6,0	7,56	9,24
Temperatur	115°	120°	125°	130°	135°	140°	142°
Mol.-% Acidat	11,25	13,6	16,12	20,7	27,16	51,68	100,0

Die Löslichkeitskurve des $MgBr_2 \cdot 6HCOOH$ ähnelt noch am meisten derjenigen des Kristallhydrats, $MgBr_2 \cdot 6H_2O$, in W. Die von ihr verschiedenen Löslichkeitskurven der beiden anderen Kristallacidate sind einander sehr ähnlich und zeigen

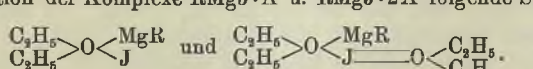
denselben Verlauf wie die Löslichkeitskurven der Kristallalkoholate in entsprechenden Alkoholen. (Iswiestja d. Petersburger polytechn. Inst. 1906. **5**. 293—315. 1/10. [13/2.] Sep. v. Vf.) v. ZAWIDZKI.

W. Tschelinzew, *Neue Reihe ätherischer Komplexe magnesiumorganischer Verbindungen.* Auf Grund der Tatsache, dafs MgJ_2 zwei Ätherate von der Zus.: $MgJ_2 \cdot 2Ä$ u. $MgJ_2 \cdot 4Ä$ bildet, schlofs Vf. auf die Existenzmöglichkeit zweier Reihen von Ätheraten magnesiumorganischer Halogenverbb., nämlich: $RMgJ \cdot Ä$ u. $RMgJ \cdot 2Ä$. Die Existenz der ersten dieser Komplexe wurde bereits von BLAISE (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 839; C. **1901**. I. 1000) in den äth. Lsgg. der nach dem GRIGNARDschen Verf. erhältlichen magnesiumorganischen Verbb. nachgewiesen. BLAISE hatte aber die fraglichen Komplexe aus deren Lsgg. im Vakuum und unter Anwendung höherer Temperaturen abgeschieden. Hierdurch konnte ihre ursprüngliche Zus. wesentlich geändert werden. Um die Frage nach der Zus. der in den äth. Lsgg. tatsächlich vorhandenen Komplexe einwandsfrei zu entscheiden, hatte Vf. folgendermafsen verfahren: äquivalente Mengen von Mg und Alkyljodid wurden mit überschüssigem Ä. in einem Probierröhrchen zusammengetan, hierauf unter Rückflufskühler und Wasserstoffdurchleitung auf dem Wasserbade bis zur vollkommenen Auflösung des Mg erwärmt, u. zuletzt der überschüssige Ä. bei 40—60° abdestilliert. Die zurückbleibende Fl. zeigte in zwei Fällen die Zus.: $n\text{-}C_3H_7MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$, resp. $n\text{-}C_5H_{11}MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$.

Die Beststt. der Wärmemengen, die beim Vermischen der fraglichen magnesiumorganischen Verbb. mit steigenden äquivalenten Mengen von Ä. entwickelt wurden, wiesen ebenfalls auf das Zustandekommen zweier Reihen von Additionsverbb. hin, wie aus folgenden Daten zu ersehen ist:

$n\text{-}C_3H_7MgJ + Ä$	entwickelt	6,63 Kal.	$n\text{-}C_5H_{11}MgJ + Ä$	entwickelt	6,52 Kal.
$n\text{-}C_3H_7MgJ \cdot Ä + Ä$	„	5,66 „	$n\text{-}C_5H_{11}MgJ \cdot Ä + Ä$	„	5,45 „
$n\text{-}C_3H_7MgJ \cdot 2Ä + Ä$	„	0,50 „	$n\text{-}C_5H_{11}MgJ \cdot 2Ä + Ä$	„	0,67 „

Durch diesen Befund wird die vermutete Analogie zwischen den Ätheraten des MgJ_2 u. der Verbb. RMgJ bekräftigt, denn es entsprechen gegenseitig: $Ä \cdot JMgJ \cdot Ä$ dem $RMgJ \cdot Ä$, und $2Ä \cdot JMgJ \cdot 2Ä$ dem $RMgJ \cdot 2Ä$. Zugleich ergeben sich hieraus für die Konstitution der Komplexe $RMgJ \cdot Ä$ u. $RMgJ \cdot 2Ä$ folgende Strukturformeln:



(Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 579—86. 1/10. [24/1.] Moskau. Organ. Lab. der Univ.) v. ZAWIDZKI.

Hans Euler, *Über die Reaktion zwischen Silbernitrat und organischen Halogenverbindungen.* Die Phasen der Rkk. zwischen $AgNO_3$, (NaOH) und Halogensäuren oder -alkylen sind noch nicht aufgeklärt. Vf. verfolgt zunächst die Rk.:

$$ClCH_2COOH + AgNO_3 = AgCl + (OH)CH_2COOH + HNO_3$$

in W. und in 45%ig. A. In beiden Lösungsmitteln ergeben sich dieselben Konstanten für eine bimolekulare Rk. Das Verf. ist das, dafs einfach die Menge gebildeten Chlorsilbers im Goochtiegel bestimmt wird. Zusatz von HNO_3 verringert die Geschwindigkeit der Rk. Die Rk. ist sehr temperaturempfindlich. 1000 K ist bei 65° 0,45, bei 80° 1,80. Für Chloressigsäureäthylester ist 1000 K bei 80° 0,9, für Natriummonochloracetat bei 65° 1,7, bei 80° 10. Die Konzentration der $Cl \cdot CH_2 \cdot COO'$-Ionen ist also für die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmend. Mit $NaNO_3$

statt $AgNO_3$ ist die Geschwindigkeit der B. von Glykolsäure nicht gröfser als in reinem W. Natriummonochloracetat reagiert mit NaOH rasch, NaCl beschleunigt die Rk. Bromessigsäure reagiert mit $AgNO_3$ u. mit NaOH rascher als Chloressigsäure, doch ist das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten mit $AgNO_3$ und mit NaOH verschieden. K ist beim $AgNO_3$ ca. 9—10-mal so grofs, beim NaOH ca. 32-mal so grofs. Bromäthyl bildet mit $AgNO_3$ ca. 14-mal so schnell Glykolsäure als mit NaOH (Lösungsmittel 45%ig. A.).

Die erste Phase der obigen Rkk. soll in einer elektrolytischen oder nicht elektrolytischen Dissociation bestehen. Im ersten Fall erfordert die elektrolytische Dissociation des Halogenalkyls eine mefsbare Zeit, während die Rk. zwischen den gebildeten Ionen unmefsbar schnell verläuft. Dann müfste die Rk. zwischen C_2H_5Br und $AgNO_3$ monomolekular sein, u. dann müfsten die Reaktionskonstanten für die verschiedenen Chlorverbb. einerseits und die Bromverbb. andererseits in einem einfachen Zahlenverhältnis stehen, was beides nicht der Fall ist. Ferner müfste bei den Rkk. mit NaOH das entstehende NaCl, sowie vorher zugesetztes die Rk. hemmen, statt sie zu beschleunigen.

Die von Nef angenommene Dissociation mufs ebenfalls durch die elektrischen Ladungen der Atome bedingt sein: $\overset{+}{C_2H_5} \longrightarrow \overset{+}{C_2}\overset{-}{H_4} + \overset{+}{H}$. Also auch für diese Annahme gelten die obigen Einwände.

Nach Kékulé addieren sich primär die beiden reagierenden Moleküle u. zerfallen sekundär in mindestens zwei neue. Vf. betrachtet die Rk. kinetisch. Die Affinität zwischen zwei Atomen mufs in letzter Instanz durch den mittleren Abstand der Atome im Molekül bedingt sein. Im gel. C_2H_5Br-Molekül wird der mittlere Abstand der beiden schwingenden Atome selten überschritten, es werden also nur sehr selten Ionen abgespalten. Befinden sich aber Ag-Ionen in der Lsg., so wird öfters der Fall eintreten, dafs die aufzuwendende Arbeit zur Entfernung des Br-Atoms vom C-Atom kleiner ist als die Arbeit zur B. von AgBr. Je mehr die „Atomaffinität" des Ag diejenige des C_2H_5 übersteigt, desto mehr AgBr wird gebildet. Der Rest $\overset{+}{C_2H_5}$ wird dann mit $\overline{OH}$ reagieren.

Aus der Gröfse der Reaktionskonstanten folgt deutlich, dafs das $ClCH_2 \cdot COO$-Ion sein Cl leichter abgibt als das nicht dissociierte $ClCH_2 \cdot COOH$-Molekül. Das Ion $\overset{+}{C}H_2 \cdot \overset{-}{COO}$ bildet sich also leichter als $\overset{+}{C}H_2 \cdot COOH$. Vf. schliefst: Bei allen zeitlich mefsbaren Substitutionsrkk. der behandelten Art wird, soweit eines der beteiligten Radikale überwiegend in Ionenform vorhanden ist, die Rk. hauptsächlich durch Vermittlung der Komplexe vom Typus $\overset{+}{Ag}BrC_2H_5$ verlaufen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2726—34. 29/9. [14/6.] Stockholm. Chem. Lab. der Hochschule.)

W. A. Roth-Greifswald.

L. Tschugajew, *Über komplexe Verbindungen organischer Imide: Succinimidnickelderivate. V.* (cf. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2899; C. **1905**. II. 1319.) Die Ni-Derivate ähneln den Cu-Verbb. I. *Derivate der Monoamine* vom Schema $(Su)_2Ni \cdot 2a$. In alkoh. Lsg. setzt sich Ni-Acetat oder -Chlorid mit den entsprechenden Aminen in Anwesenheit von einem kleinen Succinimidüberschufs um, oder man läfst die Amine auf dem Wasserbade bei Ggw. von etwas A. mit dem Oktohydrat des Nickelsuccinimids reagieren. Die Substanzen werden aus w. A. umkristallisiert und über H_2SO_4 getrocknet. Sie sind lange, gelbe Nadeln, die sich erst oberhalb 200° ohne Schmelzen zersetzen; in A. und W. sind sie viel weniger l. als die Cu-Verbb. Die wss. Lsgg. hydrolysieren schnell und vollständig. Selbst Essigsäure zersetzt die Substanzen, die daneben alle Ni-Rkk. geben. Vf. stellt mit 9 aromatischen und aliphatischen Aminen Verbb. dar, von denen nur die Kampfylamin-

verb. ein wenig andere Eigenschaften hat als das Gros. Das Dihydrat bildet lilafarbige Nädelchen, die bei 100° unter Gelbfärbung alles W. verlieren. Das Ammoniak bildet nur ein blaues Trihydrat, $(Su)_2Ni \cdot 3NH_3 \cdot 3H_2O$. Von sekundären Aminen reagiert nur das Dimethylamin, die Verb. ist höchst unbeständig, die tertiären Amine und die Pyridinbasen reagieren nicht. Das benutzt der Vf. zu einer Darst. des *Oktohydrats* $(Su)_2Ni \cdot 8H_2O$. In einer konz. Ni-Salzlsg. wird überschüssiges Succinimid unter Erwärmen gel. und mit einem kleinen Überschufs von Trimethylamin versetzt. Die Lsg. gesteht zu hellblauen Blättchen. Das Oktohydrat ist in W. wl., noch weniger in A. 6 W. werden bei 100° abgegeben. Die Rkk. der Lsg. ähneln denen der Diaminreihe.

II. *Derivate der Diamine.* Eine der gelben Reihe (s. I.) analoge Diaminverb. läfst sich nicht herstellen. Bringt man das Oktohydrat oder eine gelbe Verb. der Aminreihe mit Äthylendiamin (En) zusammen, so entsteht rötlichviolettes $(Su)_2Ni \cdot 3En \cdot 2H_2O$, das sich aus heifsem 95%igem A. umkristallisieren läfst. Es dissociiert in 3 Ionen. Im Exsikkator oder bei 100° gibt es W. ab u. zersetzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen; ll. in W., schwerer l. in A.; unl. in Ä. SS. zersetzen, Alkalien nicht. H_2S und $(NH_4)_2S$ scheiden NiS ab, K_2PtCl_4 u. H_2PtCl_6 geben farbige Ndd. Die Verb. ist ein Succinimidsalz der zweiwertigen Base $[Ni\,3En](OH)_2$ wie solche von Werner und Kurnakow beschrieben sind. Eine ähnliche Verb. erhält man mit Propylendiamin, Butylendiamin und Trimethylendiamin. Die Rhodanide der komplexen Ni-Basen (blafsviolett) werden dargestellt und analysiert. Sämtliche untersuchte 1,2- und 1,3-Diamine liefern mit Ni-Salzen klare violette Lsgg. ohne Hydroxydabscheidung. Stehen die beiden Aminogruppen weiter auseinander wie beim Tetramethylen- oder Pentamethylendiamin, so löst sich das Oktohydrat anfangs blaugrün auf, gibt aber dann sofort einen amorphen, gelben Nd., der in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unl. ist. SS., H_2S, $(NH_4)_2S$ zersetzen, Dimethylglyoxim gibt, wie bei allen besprochenen Verbb., das rote Nickeldioximin. Mit Äthylendiamin erhält man das oben erwähnte Salz, $Ni \cdot 3En(Su)_2 \cdot 2H_2O$, die amorphen Körper scheinen komplizierte Gemenge zu sein.

Die Verbb. mit Monoaminen entsprechen der Koordinationsformel $[Ni \cdot 2a(Su)_2]$; die Verbb. mit 1,2- und 1,3-Diaminen der Formel $[Ni \cdot 6a]X_2$ (Ringbildung), die Verbb. mit 1,4- u. 1,5-Diaminen stehen in ihrer Konstitution den Monoaminverbb. nahe (offene Kette, keine cyklische Bindung). Das erklärt ihre unbestimmte Zus., den den „Polyverbb." analogen, amorphen Zustand sowie ihre Unlöslichkeit. Cyklische Verbb. mit 1,4- und 1,5-Diaminen würden 7—8-gliedrige Ringe darstellen, die weit unbeständiger sind als 5- oder 6-gliedrige. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3190—3201. 29/9. [14/8.] Moskau. Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) W. A. Roth-Greifswald.

Hermann Grossmann und **Heinz Pötter**, *Über die Drehungssteigerung und Drehungsumkehrung. I. Die komplexen Molybdän- und Wolframmalate.* Die von Gernez (C. r. d. l'Acad. des sciences **111**. 792) zuerst beobachtete Einw. neutraler Molybdate u. Wolframate auf die spezifische Drehung der *Äpfeläure* wird in gleicher Weise wie früher die auf Weinsäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3877; C. **1906**. I. 227) untersucht. Diese Einw. beruht auf der B. folgender Verbb.:

Ammoniummolybdänyldimalat, $MoO_2(C_4H_4O_5NH_4)_2$, zeigt ein Maximum der Drehung bei ca. 35°, das sich dadurch erklärt, dafs mit erhöhter Temperatur die elektrolytische Dissociation der ursprünglich stabilen Verb. und damit auch die durch das Molybdänäpfelsäureion verursachte Linksdrehung stärker wird; bei weiter zunehmender Temperatur aber wird auch der hydrolytische Zerfall in Molybdänsäure und Dimalat stärker, der optisch entgegengesetzt wirkt. Daher kommt es, dafs der Maximalpunkt in verd. Lsgg. etwas tiefer liegt. — *Natriummolybdänyldimalat*, $MoO_2(C_4H_4O_5Na)_2$; Maximalpunkt bei etwa 50°. — *Natriumwolframyldimalat*,

$WO_2(C_4H_4O_5Na)_2$. Maximalpunkt bei ca. 70°, in verd. Lsgg. bei tieferer Temperatur. — Allgemein bilden die Dimalate stark optisch-aktive, gegen Konzentrationsänderungen ziemlich unempfindliche Komplexe.

Natriummolybdänmalat, $COO \cdot MoO_2ONa \cdot CHOH \cdot CH_2COONa$, ist gegen Konzentrationsänderungen sehr stabil; Temperaturerniedrigung verursacht für alle Konzentrationen gleichmäfsige starke Drehungserniedrigung. — *Natriumwolframylmalat*, $Na_2(WO_3)C_4H_4O_5$. Konzentrationsverminderung u. Temperaturerhöhung verursachen beträchtliche Drehungssteigerung. — *Dimolybdänylmalat*, $NaO \cdot MoO_2COO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot COOMoO_2 \cdot ONa$, erhält man, indem man 1 Mol. Na_2MoO_4 mit 1 Mol. MoO_3 kocht und $C_4H_6O_5$ hinzufügt. Dieser Komplex ist gegen Konzentrationsänderungen sehr stabil. Auch Temperaturzunahme bewirkt in konz. Lsg. nur eine sehr schwache Abnahme der Drehung, in verd. Lsgg. aber erfolgt dabei Aufspaltung.

Äpfelsäure mit mehr als 1 Mol. Na_2MoO_4, resp. Na_2WO_4 bildet mehrere teils rechts-, teils linksdrehende Komplexe, die sowohl gegen Konzentrations- als auch Temperaturveränderungen sehr empfindlich sind. Die Mo-Verbb. sind schliefslich in 1 : 1-Salz und unwirksames Na_2MoO_4 vollkommen gespalten, wie der Vergleich der Drehungskurven zeigt; bei den W-Salzen läfst sich die gleiche Tendenz deutlich erkennen.

Das Auftreten der Maxima und Minima der Drehung, sowie die mehrfach beobachtete Umkehrung der Drehungsrichtung (Inaktivitätspunkte) ist höchst wahrscheinlich durch das Auftreten mehrerer lockerer Additionsverbb. von entgegengesetztem Drehungsvermögen in konz. Lsgg. zu erklären. (Z. f. physik. Ch. **56**. 577 bis 604. 7/9. Münster i. W. Chem. Inst. d. Univ.) BRILL.

John Zeleny u. **Roy. H. Smith**, *Der Dampfdruck der Kohlensäure bei niedriger Temperatur.* Feste CO_2 hat einen sehr hohen Dampfdruck, die vorliegenden Messungen sind indessen wenig übereinstimmend u. unvollständig. Die Vff. messen zwischen —7 u. —134°. Das oben verschlossene Rohr mit der festen Kohlensäure trägt einen seitlichen Ansatz, der zu einem offenen Hg-Manometer führt. Das Rohr steht in einem Pentanbad, dessen Temperatur thermoelektrisch mit einem Ni-Fe-Element gemessen wird, und das seinerseits mit fl. Luft gekühlt wird. Ein Teil der eingeführten, festen Kohlensäure läfst man abdunsten, so dafs ein recht reines Präparat zurückbleibt. Bei höheren Temperaturen wird mit einem verschlossenen Luftmanometer mit einem Hg-Faden als Index gearbeitet. — Das Thermoelement wird sorgfältig zwischen +29 und —190° geeicht. Mit beiden Manometern werden im Grenzgebiet übereinstimmende Zahlen erhalten. Der Dampfdruck ist bei —7° 27,8, bei —20° 19,52, bei —40° 9,88, bei —60° 4,35, bei —78,2° 1 Atmosphäre, bei —90° 28,8 mm Hg, bei —100° 11,9, bei —120° 1,4, bei —134° 0,1 mm Hg. Zusatz von A. oder Ä. beeinflufst den Druck sehr wenig. Der Tripelpunkt liegt bei —56,4° und 5,11 Atmosphären. $\frac{dp}{dT}$ ergibt sich zu 6,35 cm pro Grad und die latente Verdampfungswärme L zu —140 Kal. (Physikalische Ztschr. **7**. 667—71. 1/10. [Juni.] Physikalisches Institut der Universität Minnesota.) W. A. ROTH-Greifswald.

James Moir, *Thiocarbamid als Lösungsmittel für Gold.* Vf. hat kürzlich (s. S. 220 und 854) gezeigt, dafs sich Gold in sauren Thiocarbamidlsgg. langsam, bei Ggw. geeigneter Oxydationsmittel aber schnell auflöst. Aus diesen Lsgg. sind nun zwei neue komplexe Salze isoliert worden. Dieselben haben annähernd die Zus. von Additionsverb. von Thiocarbamid mit Aurosalzen: $Au_2SO_4 + 6CH_4N_2S$ u. $AuCl + 2^2/_3 CH_4N_2S$ und sind in dieser Hinsicht den Doppelsalzen der Schwermetalle, wie $CuCl + 3CH_4N_2S$, analog. Vf. nimmt jedoch an, dafs das Chlorid in Wirklichkeit die Konstitution $3(C_2H_6N_4S_2Au \cdot Cl) + 2CH_4N_2S$ und das Sulfat die

Formel $(C_2H_6N_4S_2Au)_2SO_4 + 2CH_4N_2S$ besitzt. Die Verbb. verhalten sich nicht wie gewöhnliche Aurosalze, u. Vf. nimmt deshalb in ihnen das komplexe Ion $C_2H_6N_4S_2Au$ an. Wahrscheinlich sind die meisten Thiocarbamidadditionsprodd. analog konstituiert. s-Diphenyl- u. Diacetylthiocarbamid wirken nicht auf Gold ein; die Rk. hängt daher anscheinend mit der Isomerisation des Thiocarbamids zu $NH:C(NH_2)\cdot SH$ ab, indem das Wasserstoffatom der Sulfhydrilgruppe durch Gold ersetzbar ist.

Goldthiocarbamidsulfat, $(C_2H_6N_4S_2Au)_2SO_4 + 2CH_4N_2S$. Feinverteiltes Gold (aus Chlorid und $FeSO_4$) wird in einer schwefelsauren, starken Thiocarbamidlsg. unter gelegentlichem Zusatz von H_2O_2 bei 50° gelöst u. die filtrierte Lsg. freiwillig verdunsten gelassen. Opake, weifse Rosetten, die anscheinend Kristallwasser enthalten. — *Goldthiocarbamidchlorid*, $3(C_2H_6N_4S_2AuCl), 2CH_4N_2S$, entsteht entweder analog in salzsaurer Lsg. oder aus einer konz. Thiocarbamidlsg. bei Zusatz von Kaliumgoldchlorid bei 50°, bis sich der rote Nd. nicht mehr auflöst. Sechsseitige, farblose Platten. F. 190°. Zers. sich bei 210°. Reagiert gegen Lakmus alkal. Geht beim kurzen Kochen mit HCl in das REYNOLDsche Salz $AuCl + 2CH_4N_2S$ (LIEBIGs Ann. **150**. 255) über. Die Lsg. gibt mit NaOH einen orangefarbigen, gelatinösen Nd., der beim Erwärmen dichter und olivgrün wird. Derselbe ist identisch mit der *Verb.* von RATHKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 307) u. hat wahrscheinlich die Zers. $Au_2S + CH_3N_2SAu$). Durch einfaches Erhitzen auf 210° geht das Chlorid anscheinend in eine dunkelbraune, einheitliche *Verb.* $(Au_3S_2\cdot 3CH_4N_2S)$ über. Mit $AgNO_3$ gibt eine Lsg. des Chlorids zuerst einen braunen Nd. von Goldoxydhydrat und Chlorsilber und dann weifse Nadeln von *Silberthiocarbamid* nach der Gleichung:

$$C_8H_{26}N_{16}S_8Au_3Cl_3 + 11AgNO_3 + 6H_2O =$$
$$8CH_3N_2SAg + 3AgCl + 3HAuO_2 + 11HNO_3.$$

(J. Chem. Soc. London **89**. 1345—50. September. Transvaal. Mines Department. Chem. Lab.) POSNER.

V. v. Cordier, *Über einen Fall von wahrscheinlicher Stereoisomerie beim Guanidin.* (Monatshefte f. Chemie **27**. 697—729. 31/8. [10/5.] — C. **1906**. I. 340.) PRAGER.

C. Loring Jackson u. **Latham Clarke**, *Über die Einwirkung von Brom auf Dimethylanilin.* II. Mitteilung. In der ersten Mitteilung (Amer. Chem. J. **34**. 261; C. **1905**. II. 1581) haben Vff. Verbb. beschrieben, die bei der *Einw. von Brom auf Dimethylaniln* entstehen und anderen Körperklassen angehören, als die vorher von FRIESS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2338; C. **1904**. 432) bei der gleichen Rk. erhaltenen Verbb. FRIESS hat (nach brieflichen Mitteilungen an die Vff.) bei Wiederholung der von den Vff. beschriebenen Verss. Resultate erhalten, aus denen geschlossen werden mufste, dafs die von den Vff. aufgestellten Konstitutionsformeln irrtümliche seien. Die entstehenden Verbb. sind zu formulieren:

nach JACKSON u. CLARKE:	nach FRIESS:
1. $Br_2C_6H_5N(CH_3)_2$	$C_6H_4BrN(CH_3)_2\cdot HBr$
2. $Br_2C_6H_5N(CH_3)_2Br_2$	$C_6H_4BrN(CH_3)_2\cdot HBr_3$
3. $Br_2C_6H_4BrN(CH_3)_2Br_2$	$C_6H_3Br_2N(CH_3)_2\cdot HBr_3$.

Vff. stützten sich bei der Aufstellung ihrer Formeln hauptsächlich darauf, dafs die erste dieser Substanzen, wenn sie mit C_2H_5Br gemischt wird, zuerst ölig wird u. dann zu Kristallen erstarrt, deren Zus. der Formel $Br_2C_6H_5N(CH_3)_2\cdot C_2H_5Br$ entspricht. Die abweichenden Resultate von FRIESS veranlafsten die Vff., ihre Verss. gleichfalls zu wiederholen. Bei den beiden ersten Darstst. erhielten Vff. in Übereinstimmung mit FRIESS nur p-Bromdimethylanilin (F. 53°), bei dem dritten Vers.

dagegen anstatt dessen ein visköses Prod., das mit C_2H_5Br weifse Kristalle von der Zus. $Br_2C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot C_2H_5Br$ gab. (Zur Analyse wurden 0,3505 g verwendet, während früher nur 0,0663 g angewendet worden waren.) Der Rest des bei dem dritten Vers. erhaltenen *Benz-3,4-dibromids des Dimethylanilins* gab mit mehr Brom eine 5 Br enthaltende Verb., aus der, wie früher angegeben, bei Einw. von Natriumacetat und Eg. reines o,p-Dibromdimethylanilinhydrobromid entsteht, während das FRIESSsche Perbromid unter gleichen Bedingungen ein Gemisch dieser Verb. mit Tribrommethylanilinhydrobromid liefert.

Die erneuten Verss. der Vff. bestätigen die Richtigkeit der Beobachtungen, auf denen die von den Vff. aufgestellten Konstitutionsformeln beruhen. Bei fünf weiteren Verss. konnten Vff., wie FRIESS, nur p-Bromdimethylanilinhydrobromid erhalten. Es ergibt sich daraus die interessante Tatsache, dafs ein Gemisch von Dimethylanilin, Brom u. Chlf. unter anscheinend vollkommen gleichen Versuchsbedingungen zwei vollkommen verschiedene Prodd. gibt, und zwar bald Additions-, bald Substitutionsprodd. Vff. können sich dieses verschiedenartige Verhalten nur durch die Hypothese erklären, dafs die Luft eines Laboratoriums, in dem die betreffenden Hydrobromide oder Perbromide dargestellt worden sind, nicht fafsbare Mengen dieser Substanzen enthält, welche die Lsgg. so beeinflussen, dafs an Stelle der Additionsprodd. die Substitutionsprodukte gebildet werden. Vff. gedenken, diese Hypothese experimentell zu prüfen. (Amer. Chem. J. **36**. 409—14. Okt. [1/6.] Cambridge, Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

C. Haeussermann, *Zur Kenntnis der tertiären aromatischen Amine.* 5. Mitteilung. Das früher von HAEUSSERMANN u. BAUER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2987; C. **99**. I. 264) dargestellte *Mononitrotriphenylamin* läfst sich in besserer Ausbeute gewinnen, wenn man eine 1%ige Lsg. von Triphenylamin in Eg. mit Nitrit versetzt und 24 Stdn. stehen läfst, dann mit dem gleichen Volumen W. ausfällt u. aus Toluol umkristallisiert. Dieses Nitroamin wird auch bei mehrstündigem Kochen mit Natriummethylat nicht verändert, läfst sich aber unter dem im Original angegebenen Bedingungen leicht auf elektrolytischem Wege zu *Tetraphenyldiaminoazobenzol*, $C_{36}H_{28}N_4$, reduzieren, welches sich schon während der Darst. ziemlich vollständig abscheidet; orangerote Kriställchen (aus Bzl.), F. 201—202,5° mit gelber Farbe, l. in Toluol, wl. in Eg. u. Essigester, swl. in A. u. Aceton. Beim Einleiten von HCl-Gas färben sich die Lsgg. blaugrün, doch liefs sich das salzsaure Salz nicht isolieren, da es an der Luft HCl abgab. — Während HERZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2537; C. **90**. II. 744) durch Reduktion in saurer Lsg. mittels Sn + HCl das *Aminotriphenylamin oder unsymm. Diphenylphenylendiamin*, $C_{18}H_{16}N_2$, nur als weifse, sich rasch oxydierende Flocken erhielt, stellte Vf. diese Verb. durch Umkristallisieren aus Ä. und dann aus A. in langen, beinahe farblosen Nadeln dar, die sich jahrelang unverändert aufbewahren liefsen; F. 146—147,5°, Kp. oberhalb 360°, destilliert gröfstenteils ohne Zers., sll. in Bzl., zwl. in Petrolbenzin; *Acetylverb.*, F. 197°.

Während sich Triphenylamin selbst bei wochenlanger Einw. nur in sehr geringem Mafse mit Benzoldiazoniumchlorid kombiniert, obgleich sich eine 1%ige Lsg. in Eg. bald intensiv violett färbt, tritt das in allen Lösungsmitteln, besonders in Eg. viel leichter l. *Diphenyl-m-toluidin* verhältnismäfsig rasch (schon nach einigen Tagen) mit Benzoldiazoniumchlorid zusammen. Dem beim Ausfällen mit W. entstehenden Prod. läfst sich durch Kochen mit wenig Petrolbenzin ein Harz entziehen, während das hinterbleibende *Benzolazodiphenyl-m-toluidin*, $C_{25}H_{21}N_3$, aus Aceton in scharlachroten Nädelchen erhalten wird; F. 168—169°, mit gelbroter Farbe ll. in Bzl., l. in A., wl. in Petrolbenzin. Die alkoh. Lsg. wird auf Zusatz

starker SS. infolge Salzbildung rotviolett gefärbt; auf Zusatz von W. erfolgt Dissociation und Abscheidung der Base in gelben Flocken.

Das Triphenylamin kondensiert sich mit *Benzaldehyd* bei Ggw. von 50%ig. H_2SO_4 schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einem nach geeigneter Reinigung fast weifsen, in allen Lösungsmitteln unl., unschmelzbaren, aufserordentlich schwer verbrennlichen Pulver, welches unzweifelhaft *Tetraphenyldiaminotriphenylmethan*, $C_{43}H_{34}N_2$, darstellt. Dieses wird mit konz. HCl oder H_2SO_4 allmählich schwarz, war aber auch mit rauchender H_2SO_4 (mit 20% SO_3) nicht in Lsg. zu bringen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2762—65. 29/9. [28/7.] Stuttgart. Techn. Hochsch.)
HAHN.

H. Bucherer und A. Schwalbe, *Über ω-Sulfosäuren und ω-Cyanide aromatischer Amine.* Wie BUCHERER (Ztschr. f. Farbenindustrie **1**. 70; C. **1902**. I. 911; DRP. 157900; vergl. KNOEVENAGEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4073; **38**. 217; C. **1904**. II. 1651; **1905**. I. 520; BUCHERER, GROLÉE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 986; C. **1906**. I. 1340) vor einigen Jahren kurz berichtet hat, entstehen aus den ω-sulfosauren Salzen, die man aus Aldehyddisulfiten und Aminen erhält, mit KCN nach folgendem Schema ω-Cyanide:

$$\text{I.}\quad R\cdot NH_2 + R_1\cdot CH(OH)\cdot SO_3Na = R\cdot NH\cdot CHR_1\cdot SO_3Na + H_2O$$
$$\text{II.}\quad R\cdot NH\cdot CHR_1\cdot SO_3Na + KCN = R\cdot NH\cdot CHR_1\cdot CN + KNaSO_3,$$

wo R = Aryl, R_1 = Aryl, Alkyl oder H bedeutet. Die Vff. haben die Rk. mit besonderer Berücksichtigung der quantitativen Beziehungen eingehend untersucht. Bei den Umsetzungen: Kondensation der Aldehyddisulfite mit Aminen und Einw. von KCN auf die ω-sulfosauren Salze kamen die einzelnen Komponenten in möglichst gleichen molekularen Mengen (s. nachfolgendes Ref.) zu Rk., um störende Nebenrkk. möglichst zu vermeiden. Bei der Beständigkeit u. der glatten Bildungsweise der Aldehyddisulfite nahm die Rk. einen fast quantitativen Verlauf. Ein Überschufs an Aldehyddisulfiten beschleunigt die B. von sulfosauren Salzen, macht aber ihre Isolierung für die Umsetzung mit KCN erforderlich. — Monosulfosaure Salze der Diamine werden nur unter besonderen Bedingungen erhalten. — Formaldehyddisulfit erwies sich reaktionsfähiger als Benzaldehyddisulfit; letzteres erleidet mit Aminen in geringem Mafse die Spaltung in Anhydroverbb. u. Sulfite (SCHIFF, LIEBIGS Ann. **210**. 123). Ein Unterschied zwischen den untersuchten Aminen besteht nicht. Je leichter die B. der sulfosauren Salze erfolgt, um so leichter setzt sich dieses mit KCN um; um so unbeständiger ist auch das entstandene Nitril.

Aus Formaldehyddisulfit und Anilin entsteht in Ggw. von Wasser bei 75° das *methylanilin-ω-sulfosaure Na*, $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot SO_3Na$, in 99,5% Ausbeute; Blättchen; zers. sich bei der Dest. mit Wasserdampf fast vollständig auch in Ggw. von überschüssigem Formaldehyddisulfit; wird beim Erwärmen mit W. mit steigender Temperatur in steigender Menge gespalten, wird von n. HCl und HNO_2 in geringem Grade von Essigsäure zersetzt. — Das sulfosaure Na gibt mit Anilin bei 60° das *ω-Cyanmethylanilin*, $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CN$, in 95—98% Ausbeute. — Aus p-Toluidin und Formaldehyddisulfit in Alkohol entsteht das *methyl-p-toluidin-ω-sulfosaure Na*, $C_6H_4(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot SO_3Na$; in W. sll. Tafeln aus verd. A.; zers. sich in feuchtem Zustande an der Luft unter Gelbfärbung, unbeständig gegen SS. und Alkalien. — Die Umsetzung des sulfosauren Salzes mit KCN zum *ω-Cyanmethyl-p-toluidin* erfolgt bei 80°; Ausbeute 82%. — *Methyl-o-toluidin-ω-sulfosaures Na*, $C_8H_{10}O_3NSNa$, aus o-Toluidin u. konz. Formaldehyddisulfitlsg.; Prismen aus 95%ig. A., sll. in W., wird aus der wss. Lsg. durch A. flockig gefällt; färbt sich an der Luft violett. — *Ba-Salz*, Tafeln. — Das *ω-Cyanmethyl-o-toluidin* bildet sich zwischen 50 und 65°; Öl. — *Hydrochlorid.* Blätter, geben an der Luft HCl ab, spalten mit W. das Nitril ab. — *Methyl-o-anisidin-ω-sulfosaures Na*, $C_8H_{10}O_4NSNa$, aus o-Anisidin; Blätter

aus 80 %ig. A., ll. in 80 %ig. A.; gegen verd. Mineralsäuren bei ca. 20° beständig. — Das *ω-Cyanmethyl-o-anisidin* entsteht bei 90°; Prismen; F. 68°; ll. in A., Bzl., Pyridin, Aceton u. Ä., wl. in Eg. u. PAe. — Beim Kochen von Nitroanilin mit Formaldehyddisulfit in 50 %ig. A. bildet sich das *methyl-p-nitroanilin-ω-sulfosaure Na*, $C_7H_7O_5N_2SNa$; gelbe Nadeln aus 50 %ig. A.; zwl. in k. W.; gibt kein Nitril. — Die freie Sulfosäure ist in W. ll., gegen verd. Mineralsäuren sehr beständig u. gibt mit $NaNO_2$ + HCl und R-Salz keinen Farbstoff. — Das *methylanilin-p,ω-disulfosaure Na*, $NaO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$, wird beim Kochen von sulfanilsaurem Na und Formaldehyddisulfit quantitativ erhalten; wird in konz. wss. Lsg. durch konz. Mineralsäuren gespalten; ist nicht diazotierbar; gibt kein Nitril.

Aus 1 Mol. m-Toluylendiamin und 2 Mol. Formaldehyddisulfit entsteht neben dem sulfosauren Na das *di-ω-sulfosaure Na*, das aus der konz. Lsg. beider durch A. gefällt wird; sternförmig gruppierte Nadeln. — Es geht beim Kochen seiner Lsg. mit KCN in das *Di-ω-cyandimethyl-m-toluylendiamin*, $CH_3 \cdot C_6H_3(NH \cdot CH_2 \cdot CN)_2$, über; gelbliche Nadeln aus Pyridin u. Methylalkohol, F. 207°, ll. in Bzl. und CCl_4; wird durch konz. KOH unter NH_3-Entw. verseift. — Das *methyl-m-toluylendiamin-ω-sulfosaure Na*, $CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$, wird aus m-Toluylendiamin ($^1/_4$ Mol + 1,5 g) und Formaldehyddisulfit ($^1/_4$ Mol) in 50 %ig. A. erhalten; diagonal übereinander gelagerte Nadeln aus 80 %ig. A.; diazotierbar; gibt beim Erwärmen mit KCN auf 60° ein öliges Nitril. — *Dimethyl-p-Phenylendiamindi-ω-sulfosaures Na*, $C_6H_4(NH \cdot CH_2 \cdot SO_3Na)_2$, aus p-Phenylendiamin ($^1/_4$ Mol) u. Formaldehyddisulfit ($^1/_2$ Mol) in W.; rhombische Tafeln aus W.; wird aus der wss. Lsg. durch A. gefällt; nicht diazotierbar. — Das bei 60° dargestellte Na-Salz gibt in wss. Lsg. mit KCN bei 100° das *ω-Cyanmethyl-p-phenylendiamin*, $C_8H_9N_3$; Tafeln; F. 168°; l. in A., diazotierbar; wird aus der Lsg. in k. verd. HCl durch NaOH unverändert gefällt; entwickelt NH_3 beim Kochen mit NaOH. — *Methyl-p-phenylendiamin-ω-sulfosaures Na*, $C_6H_4(NH_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$. Nädelchen; gibt mit KCN das eben beschriebene Nitril; seine Diazoverb. gibt mit R-Salz einen roten gegen SS. und Alkalien beständigen Farbstoff. — Beim Erwärmen von Benzidin ($^1/_4$ Mol) mit Formaldehyddisulfitlsg. ($^1/_2$ Mol) auf 80—90° entsteht in Ggw. von W. das *dimethylbenzidindi-ω-sulfosaure Na*, $(—C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3Na)_2$; Nadeln aus W. durch A., sll. in W., wird durch längeres Kochen mit W. nicht verändert. — Das bei 100° erhaltene *Di-ω-cyandimethylbenzidin*, $C_{16}H_{14}N$, kristallisiert in Blättchen; F. 241—242°; ll. in Pyridin, wl. in A., Methylalkohol, Aceton, Chlf. und Bzl.; sehr beständig; entwickelt NH_3 nach längerem Kochen mit konz. NaOH. — Das in 70 %ig. A. dargestellte *Methylbenzidin-ω-sulfosaure Na*, $C_{13}H_{13}O_3N_2SNa$, wird aus verd. A. in Nadelbüscheln erhalten; wl. in Wasser; leicht löslich in verdünntem Alkohol; diazotierbar und gibt dann mit R-Salz einen roten Farbstoff; oxydiert sich leicht an der Luft. — Das bei 80° dargestellte *ω-Cyanmethylbenzidin*, $C_{14}H_{13}N_3$, wird durch seine HCl-Lsg. durch Alkalien in Blättchen erhalten, F. 142—144°; sll. in Pyridin, ll. in A., Methylalkohol und Bzl., seine zwl. Diazoverb. gibt mit R-Salz einen roten, wl. Farbstoff. — Das Na-Salz, das bei 8-stdg. Erwärmen einer mit NaOH neutralisierten Lsg. von Anthranilsäure mit Formaldehyddisulfit auf 40° entsteht, gibt mit KCN bei 70° die *ω-Cyanmethylanthranilsäure*, F. 184°.

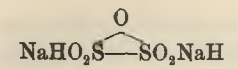
Bei 10-stdg. Erwärmen von naphthionsaurem Na und Formaldehyddisulfit auf 60° entsteht das *methyl-α-naphtylamin-p-ω-disulfosaure Na*, $C_{10}H_6(SO_3Na) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$; Prismen, l. in A. — *Ca-Salz*. In W. ll. — Das bei 100° dargestellte *ω-cyanmethylnaphthionsaure Na*, $C_{12}H_9O_3N_2SNa$, kristallisiert aus 80 % A. in Tafeln, schm. bei ca. 258° unter Bräunung; sll. in W. — Die freie S. ist in W. zll. u. entwickelt NH_3 beim Kochen mit NaOH. — Das aus α-Naphtylamin in 50 %ig. A. gewonnene bei 50° *methyl-α-naphtylamin-ω-sulfosaure Na*, $C_{11}H_{10}O_3NSNa$, bildet ein weifses Kristallpulver, dessen wss. Lsg sich infolge Spaltung des Salzes milchig

trübt; färbt sich an der Luft rotviolett. — Als Nebenprod. entsteht neben dem sulfosauren Salz das Naphtakridin. — Das bei 50° dargestellte *ω-Cyan-α-methylnaphtylamin*, $C_{12}H_{10}N_2$, wird aus Bzl. durch Lg. in Nadeln vom F. 92° (vgl. KNOEVENAGEL) erhalten; ll. in Bzl. und Ä.; zers. sich beim Kochen mit A. — *Methyl-β-naphtylamin-ω-sulfosaures Na*, $C_{11}H_{10}O_3NSNa$, aus β-Naphtylamin in Ggw. von W. bei 50°; l. in ca. 30%ig. A.; seine wss. Lsg. kann ohne Zers. auf 90° erwärmt werden, beim Kochen tritt Zers. ein. — *ω-Cyanmethyl-β-naphtylamin*, $C_{12}H_{10}N_2$; bei 50° erhalten; F. 102—104°.

Die Kondensation des Formaldehyddisulfits mit sekundären Aminen erfolgt weniger leicht als mit primären. — *Dimethylanilin-ω-sulfosaures Na*, $C_8H_{10}O_3NSNa$, aus Methylanilin, Blättchen. — *ω-Cyandimethylanilin* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2825; C. **1904**. II. 702). — Das aus Äthylanilin und einem 20%ig. Überschuſs von Formaldehyddisulfit bei 50° gewonnene *äthylmethylanilin-ω-sulfosaure Na*, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$, wird aus W. durch A. in Blättern gefällt; spaltet beim Erwärmen in wss. Lsg. auf 90° Äthylanilin ab. — Umsetzung mit KCN bei 60°. Ausbeute an Nitril 75%.

Aus Benzaldehyddisulfit, Anilin und W. bei 40° wird das *benzylanilin-ω-sulfosaure Na*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot SO_3Na$, erhalten; dichte Kristallmassen, die sich beim Erwärmen mit verd. Alkalien und SS. zers. — Bei Dest. mit Wasserdampf geht das Na-Salz in die von EIBNER (LIEBIGs Ann. **318**. 108; C. **1901**. I. 1357) beschriebene Verb. $C_{19}H_{18}O_3N_2S + {}^1/_2H_2O$ vom F. 133° über. — Durch Umsetzung des Na-Salzes mit KCN bei 60° entsteht das *ω-Cyanbenzylanilin* in 89% Ausbeute. — Das aus p-Toluidin, Benzaldehyddisulfit u. W. dargestellte Na-Salz gibt mit KCN bei 50° das *ω-Cyanbenzyl-p-toluidin* (F. 109°; vgl. SACHS, GOLDMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3352; C. **1902**. II. 1190) in 70% Ausbeute. — Das aus o-Toluidin, Benzaldehyddisulfit u. W. bei 45° gewonnene Na-Salz gibt mit KCN das *ω-Cyanbenzyl-o-toluidin* (F. 71°) in 60% Ausbeute. — Das aus o-Anisidin u. Benzaldehyddisulfit bei 50° dargestellte Na-Salz geht mit KCN bei 70° in das *ω-Cyanbenzyl-o-anisidin*, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$, über; Prismen aus Bzl., F. 73°; ll. in Chlf., Ä. u. Bzl., wl. in Eg. — Das aus anthranilsaurem Na u. Benzaldehydisulfit bei 65° erhaltene Na-Salz setzt sich mit KCN bei 80° zu der *ω-Cyanbenzylanthranilsäure*, $C_6H_4(CO_2H) \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$, um; Ausbeute 90%. — Das aus β-Naphtylamin in wenig A., Benzaldehyddisulfit und W. bei 50° erhaltene *ω-sulfosaure Salz* ildet gelbrote, luftempfindliche Blätter. — Mit KCN in W. gibt das Na-Salz bei 40° das *ω-Cyanbenzyl-β-naphtylamin*, F. 119°. — Aus α-Naphtylamin und Benzaldehyddisulfit entsteht das *Benzyliden-α-naphtylamin*, gelbe Blättchen aus A., F. 73°. — Aus p-Phenylendiamin (1 Mol.) und Benzaldehyddisulfit (2 Mol.) in Ggw. von W. bei 40° entsteht das *di-ω-sulfosaure Na*, $C_{20}H_{18}O_6N_2S_2Na$; gelbliche, in W. ll. Nadeln. — Aus dem Na-Salz wird durch KCN bei 80° das *Di-ω-cyanbenzyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4[NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN]_2$, in 88% Ausbeute gewonnen. — Eine Umsetzung zwischen Benzaldehyddisulfit u. Methylanilin findet auch beim Kochen nicht statt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2796—2813. 29/9. [18/7.] Dresden. Lab. f. Farbenchemie u. Färberei-Technik d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

H. Bucherer u. A. Schwalbe, *Über Aldehyddisulfite und Hydrosulfite.* Während BERNTHSEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1048; C. I. **1905**. 986) und BAZLEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1057; C. **1905**. I. 987) die Hydrosulfite als Salze eines gemischten Anhydrids der schwefligen Säure und der hypothetischen Sulfoxylsäure $NaOS \cdot O \cdot SO_2Na$, auffassen, kommt nach der bereits früher ausgesprochenen Ansicht der Vff. (Z. f. angew. Ch. **17**. 1447; C. **1904**. II. 1098) diesen Verbb. eine Struktur $NaO_2S \cdot SO_2Na$ oder die der nebenstehenden Formel zu. Gegen die Auffassung von



BERNTHSEN sprechen die geringe Wahrscheinlichkeit für die B. anhydridartiger Verbb. nach den Darstellungsverff. der Hydrosulfite u. die Unbeständigkeit derartiger Verbb. in stark alkal. Lsgg. Die von den Vff. aufgestellten Formeln können dagegen leicht aus den Bildungsweisen der Hydrosulfite abgeleitet werden (Näheres s. Original), lassen ihren Parallelismus mit den entsprechenden C-Verbb. erkennen und zeigen ihr Verhalten beim Zerfall u. der hydrolytischen Spaltung in befriedigender Weise.

Um den Reaktionsverlauf des *Formaldehyddisulfits* mit Aminen (s. vorst. Ref.) quantitativ verfolgen zu können, mufsten zunächst Formaldehyd und Disulfit quantitativ bestimmt werden. Die Best. des Disulfits erfolgte nach bekannten Methoden, die des Aldehyds nach BLANK u. FINKENBEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2979; C. **99**. I. 153). Letzteres läfst sich titrimetrisch bestimmen. Man gibt zu einer Formaldehydlsg. so viel Disulfitlsg., deren Natriumgehalt durch n. H_2SO_4 zuvor ermittelt worden ist, dafs der Aldehydgeruch verschwindet, und die Lsg. schwach sauer reagiert, u. titriert dann mit n. H_2SO_4 zurück, bis Kongopapier blau gefärbt bleibt. Die störende SO_2 kann durch Kochen entfernt werden. — Zur Beurteilung einer Sulfitlauge dienen folgende Kriterien: Wird diese mit überschüssigem Formaldehyd versetzt, so färbt sich bei überschüssiger SO_2 Kongopapier blau, bei Ggw. von neutralem Sulfit Phenolphtaleïn rot, u. ist die Rk. bei dem Verhältnis $SO_2 : NaOH = 1 : 1$ in der Lauge gerade neutral. — Eine Best. der ω-Sulfosäuren in Ggw. von Formaldehyddisulfit in essigsaurer oder salzsaurer Lsg. mittels Diazolsg. erwies sich als undurchführbar. — Gegen Jodlsg. ist eine mit Essigsäure oder Mineralsäure versetzte Lsg. von Formaldehyddisulfit beständig. — Von k. verd. NaOH scheint sie nicht verändert zu werden. Beim Kochen mit NaOH wird das Formaldehyddisulfit gespalten; es entweicht Formaldehyd; gleichzeitig wird bei freiem Zutritt der Luft und durch Einw. des Formaldehyds die SO_2 teilweise oxydiert, so dafs ihre Titration mit J ausgeschlossen ist. Die Überführung des Na-Salzes der SO_2 in das wl. Ca-Salz führte zu keinem besseren Resultate. — *Benzaldehyddisulfit* ist gegen Jodlsg. nicht so beständig wie Formaldehyddisulfit, wird indes nur sehr langsam durch diese oxydiert. Zur *Best. des Benzaldehyds*, auch neben Benzoesäure u. Benzylalkohol, mischt man ungefähr molekulare Mengen Aldehyd u. Disulfitlsg. von bekanntem Gehalt und titriert die nicht gebundene SO_2 mit J zurück. 1 Mol. gebundene SO_2 entspricht 1 Mol. Benzaldehyd. — Benzaldehyddisulfit wird durch k. NaOH zers. — Die freie Säure ist nicht beständig. — Das entsprechende *Ba-Salz* ist wl.

Nach den Unterss. von BAUMANN, THESMAR und FROSSARD, sowie den von BERNTHSEN und seinen Mitarbeitern ist das *Hydrosulfit N. F.* ein Gemisch zweier Verbb. Die Ergebnisse der Titration des Hydrosulfits N. F. mit Jod in saurer und neutraler Lsg. und die nicht über 50 % steigende Ausbeute an Nitril würden damit übereinstimmen. — Bei der Jodtitration des Hydrosulfits N. F. wurden nur $^3/_4$ der Theorie an Jodlsg. verbraucht, es würde sich hiernach für das Hydrosulfit die Zus. $3(NaHSO_2 \cdot CH_2O) + 5(NaHSO_3 \cdot CH_2O)$ ableiten. — Bei 10—18-stünd. Erwärmen von Hydrosulfit N. F., Anilin und W. auf 45° schied sich das Kondensationsprod. in Blättchen ab, die sich an der Luft gelb färben. — Durch $^1/_2$-stünd. Erhitzen des Kondensationsprod. mit KCN auf 80° wurde neben geringen Mengen *Nitril* das *Amid des Phenylglycins* (Tafeln aus Benzol, F. 133—135°) erhalten. In Ggw. von NH_4Cl stieg die Ausbeute von Nitril auf 49 %. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2814 bis 2823. 29/9.[18/7.] Dresden. Lab. f. Farbenchem. u. Färbereitechnik d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

J. Houben, *Über Carbithiosäuren. I. Arylcarbithiosäuren. Carbithiosäuren* nennt der Vf. in Analogie zu Carbonsäuren die am C mit der Gruppe CS·SH behafteten

SS., die Gruppe CS_2H selbst nennt er *Carbithionyl*, während die Bezeichnung *Dithio* für die zahlreichen anderen, zweifach geschwefelten Substanzen erhalten bleibt. Von *Dithiosäuren* mit dem Charakter als Carbithiosäuren waren bisher bekannt und teils als S., teils in Derivaten beschrieben Dithiobenzoesäure und Chlordithiobenzoesäure. Der Vf. stellte nun eine gröfsere Anzahl davon her durch Anlagerung von *Organomagnesiumverbb.* an die Doppelbindung zwischen C und S, also durch *Einw. auf Schwefelkohlenstoff* (vgl. HOUBEN, KESSELKAUL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3696; C. **1902**. II. 1458).

$$RMgHlg + CS_2 = R \cdot CS_2 \cdot MgHlg \longrightarrow R \cdot CS_2H.$$

Die Dithiosäuren sind lebhaft gelb, rot oder violett gefärbte Öle, in freiem Zutand ziemlich unbeständig, starke SS. und lassen sich am leichtesten durch ihre Schwermetallsalze charakterisieren, die zum Teil sll. in organischen Lösungsmitteln sind; sie neigen wenig zur Anhydridbildung, lassen sich aber leicht in Thioacyldisulfide, $R \cdot CS \cdot S \cdot S \cdot CS \cdot R$, verwandeln.

Experimenteller Teil. Mitbearbeitet von **Heinr. Pohl.** *Phenylcarbithiosäure (Dithiobenzoesäure)*, $C_6H_5 \cdot CS_2H$. Man löst 6,2 g Mg-Band in 100—150 ccm absol. Ä. unter Anregung der Rk. durch ein Körnchen Jod, führt mittels 40 g Brombenzol in C_6H_5MgBr über, tropft unter Kühlung mit Eis-Kochsalz 19,3 g CS_2 in die graue Lsg., schüttelt $^1/_2$ Stunde, läfst 12 Stunden stehen, zers. bei niedriger Temperatur mit Eis und säuert unter Kühlung mit eisgekühlter HCl an. Violettrotes, scharfriechendes Öl, ll. in Ä. mit karminroter Farbe, die Lsg. in Ä. ist ziemlich haltbar, die freie S. verharzt an der Luft und wird zum Teil in Ä. unl., gibt auf der Haut braunschwarze Flecken von grofser Echtheit, l. in konz. H_2SO_4 mit gelbbrauner Farbe. — $C_{14}H_{10}S_4Pb$; purpurrote Blättchen (oder Nadeln) aus Toluol, F. 204,5°, unl. in W., l. in w. Bzl., Toluol, Xylol und Olivenöl, zeigt elektrische Anziehung. — $C_{14}H_{10}S_4Zn$; gelbe Nädelchen (aus PAe.), zers. sich bei etwa 100°, l. in Bzl. und PAe. — $C_{14}H_{10}S_4Hg$; bronzeglänzende Blättchen (aus Bzl.), F. 150°, unl. in W., l. in Bzl., Xylol, Toluol, CS_2 und Aceton. — Mit $FeCl_3$ entsteht dunkelgrüne, beim Erwärmen sich lösende Fällung, mit $FeSO_4$ heller grüne, unl., mit $SnCl_4$ braunrote, mit $Co(NO_3)_2$ schwarzbraune, mit $CuSO_4$ schwarze, mit $AgNO_3$ schokoladenbraune, mit $MnSO_4$ gelbbraune, mit $NiSO_4$ blauschwarze, mit $AsCl_3$ rote, mit $SbCl_3$ hellrote Fällung, mit $Al_2(SO_4)_3$ weifser, mit $Bi(NO_3)_3$ brauner, mit $CdSO_4$ gelbweifser, mit $Cr_2(SO_4)_3$ u. K_2CrO_4 graugrüner Nd.; die Ba-, Sr-, Ca-, Na- u. K-Salze sind l. in W. und werden durch verd. Mineralsäuren zerlegt, die meisten schwerlöslichen nur von ziemlich starker S. angegriffen. — Die Isolierung eines einheitlich sd. Stoffes von den Eigenschaften eines Methylesters gelang nicht. — *Thiobenzoyldisulfid*, $C_{14}H_{10}S_4 = C_6H_5 \cdot CS \cdot S \cdot S \cdot CS \cdot C_6H_5$; aus phenylcarbithiosaurem Na durch Oxydation mit etwas weniger als der theoretischen Menge J in KJ-Lsg.; aus der freien S. selbst und konz. H_2SO_4; lebhaft rote Kristalle (aus A.), F. 92,5°, ll. in Ä. und Bzl., l. in PAe., Essigester und absol. A.

Benzylcarbithiosäure, Dithiophenylessigsäure, $C_6H_5CH_2 \cdot CS_2H$; aus Benzylmagnesiumchloridlsg. (aus 40 g Benzylchlorid, 7,7 g Mg und ca. 100 ccm Ä.) und CS_2 (24 g); scharfriechende, ölige, rotgelbe Fl., zers. sich bei der Dest. im Vakuum, sll. in vielen Lösungsmitteln. — $C_{16}H_{14}S_4Pb$; goldgelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 149°, wird durch konz. SS. zerlegt. — $C_{16}H_{14}S_4Zn$; gelbe Blättchen (aus Bzl.), F. 221°. — Cu-Salz; rotbrauner, wenig beständiger Nd., ll. in Bzl., Toluol, Xylol und Aceton, kaum l. in A. — Na-, K-, Erdalkali- und Mg-Salze sind ll., die meisten Schwermetallsalze unl.; mit $FeCl_3$ entsteht eine kakaobraune, später schwarz werdende, mit $FeSO_4$ rotbraune, mit $AgNO_3$ orangegelbe, mit $Co(NO_3)_2$ schwarze, mit $NiSO_4$ grüne, mit $HgCl_2$ gelbe, mit $CdSO_4$ gelbe, mit $Al_2(SO_4)_3$ weifse Fällung. — *Phenylthioacetyldisulfid*, $C_{16}H_{14}S_4$; aus der Lsg. des Na-Salzes und Jodlsg.; leuchtend gelb,

F. 78°, l. in Ä., Bzl., Toluol, Xylol, Aceton, Essigester und Eg., unl. in Weingeist. — *α-Naphtylcarbithiosäure, α-Dithionaphtoesäure*, $C_{10}H_7 \cdot CS_2H$; aus 5 g Mg-Band, 100—150 ccm absol. Ä., 42,2 g α-Bromnaphtalin und 15,6 g CS_2. Schweres, dunkelrotes, kräftig riechendes Öl, l. in Ä. und den meisten organischen Lösungsmitteln, leicht oxydierbar. — $C_{22}H_{14}S_4Pb$; rote, zu Büscheln vereinigte Nadeln (aus Bzl.), l. in CS_2 und Bzl. — $C_{22}H_{14}S_4Zn$; gelbe Kristalle (aus Aceton), unl. in W., l. in Bzl. und Aceton. — $C_{23}H_{21}S_6Fe$; tiefgrüne Blätter (aus Ä.), ll. in Ä., Bzl., Toluol und Xylol. — *α-Thionaphtoyldisulfid*, $C_{22}H_{14}S_4$; aus der äth. Lsg. von α-Naphtylcarbithiosäure und Luft oder besser O oder aus der wss. Lsg. des Na-Salzes und Luft oder Jodjodkaliumlsg. Rosenroter Nd., F. 169°, l. in Bzl., Eg., Anilin und Chlf., unl. in W., A. und Ä.; färbt sich mit konz. H_2SO_4 dunkelblau, auf Zusatz von Eis oder W. verschwindet die Färbung; gibt beim Kochen mit KOH α-thionaphtoesaures K. — *p-Bromphenylcarbithiosäure*, $BrC_6H_4 \cdot CS_2H$; aus 40 g p-Dibrombenzol, 4,2 g Mg, ca. 150 ccm Ä. und 12,9 g CS_2 unter Kühlung. Braunrotes, unangenehm riechendes Öl, verändert sich an der Luft. — $C_{14}H_8Br_2S_4Pb$; braune Kristalle (aus Bzl. oder Toluol). — $C_{14}H_8Br_2S_4Zn$; gelbes, amorphes Pulver (aus Essigester), l. in Bzl. und Essigester. — $C_{21}H_{12}Br_3S_6Fe$; amorphes, dunkelgrünes Pulver (aus Bzl. + A.), ll. in Ä., Bzl. u. Toluol. — Mit $FeSO_4$ entsteht dunkelgrüne, mit $AgNO_3$ dunkelbraunrote, mit $HgCl_2$ gelbe, mit $NiSO_4$ schwarze, mit $CdSO_4$ braungelbe, mit $MnCl_2$ braune, mit $AsCl_3$ hellbraune, mit $Cr_2(SO_4)_3$ schwarze, mit $SnCl_4$ braunrote und mit $CuSO_4$ schwarze Fällung. — *p-Bromthiobenzoyldisulfid*, aus dem Na-Salz der S. u. Jodlsg.; gelbbrauner Nd., l. in CS_2, Bzl. und Chlf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3219—33. 29/9. [15/8.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Guido Bargellini, *Einwirkung von Chloroform und Natriumhydroxyd auf Phenole in Acetonlösung.* (Gaz. chim. ital. **36**. II. 329—38. — C. **1906**. II. 326.) ROTH-Cöthen.

E. Mameli, *Über das Methylenbrenzkatechin und einige seiner Derivate.* (Gaz. chim. ital. **36**. II. 376—84. — C. **1906**. II. 1005.) ROTH-Cöthen.

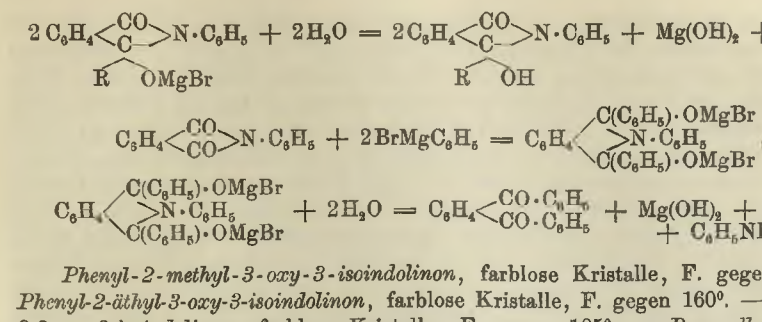
G. Ponzio, *Verhalten von Benzaldoxim gegen sogenannte „salpetrige Säure" und gegen Stickstofftetroxyd.* (Gaz. chim. ital. **36**. II. 287—91. — C. **1906**. II. 328. 950 u. 1003.) ROTH-Cöthen.

G. Ponzio und **G. Busti**, *Einwirkung von Natriumhypochlorit auf die Aldoxime.* (Gaz. chim. ital. **36**. II. 338—44. — C. **1906**. II. 232.) ROTH-Cöthen.

Constantin Béis, *Einwirkung der gemischten Organomagnesiumverbindungen auf die Imide.* III. (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 987; **139**. 61; C. **1904**. I. 1446; II. 599.) Von den fertig gebildeten Organomagnesiumverbb., wie CH_3MgJ, CH_3MgBr, C_2H_5MgBr u. C_6H_5MgBr reagiert nur das CH_3MgJ auf Phenylphtalimid, und zwar lediglich unter B. einer einfachen Molekularverb. Läſst man dagegen die freien Halogenalkyle — CH_3Br als Gas, die übrigen in äth. Lsg. — auf eine äth. Suspension von 1 Mol. Phenylphtalimid und 2 At. Mg einwirken, so tritt in allen Fällen Rk. ein, vor allem bei gelindem Erwärmen in Ggw. einiger Stückchen Jod. CH_3Br u. C_2H_5Br lieferten hierbei Isoindolinone, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CH(OH)\end{smallmatrix}>N \cdot C_6H_5$ während C_6H_5Br ein Gemisch des Isoindolinons mit Benzoylbenzophenon bildete. Die Rk. verläuft im Sinne der Gleichungen:

$$C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>N \cdot C_6H_5 + RMgBr = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\C\end{smallmatrix}>N \cdot C_6H_5,$$

$$R \quad OMgBr$$



Phenyl-2-methyl-3-oxy-3-isoindolinon, farblose Kristalle, F. gegen 185°. — *Phenyl-2-äthyl-3-oxy-3-isoindolinon*, farblose Kristalle, F. gegen 160°. — *Diphenyl-2,3-oxy-3-isoindolinon*, farblose Kristalle, F. gegen 195°. — *Benzoylbenzophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$, farblose Kristalle, F. gegen 149°. — Alle diese Verbb. sind nahezu unl. in W. und l. in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Auf Phenylsuccinimid reagiert C_6H_5MgBr unter B. eines *Körpers* von der Formel $C_2H_4<\begin{matrix}CO\\ >N \cdot C_6H_5\\ CH \cdot C_6H_5\end{matrix}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 430—32. [17/9.*].)

DÜSTERB.

E. Puxeddu, *Reduktion der Azoderivate aromatischer Oxysäuren mit Phenylhydrazin.* (Vgl. S. 1058.) *Benzolazoderivat der o-Thymotinsäure.* Die nach ODDO und MAMELI bereitete *o-Thymotinsäure*, F. 123°, wurde (20 g) in 100 ccm 20%ig. NaOH, mit W. zu 250 ccm verd., mit einer Diazolsg., bereitet aus 10 g Anilin in mit dem 3-fachen Vol. W. verd. 20 g H_2SO_4 mit 50 ccm 20%ig. $NaNO_2$, behandelt. Aus A. oder Bzn. gelbe, prismatische Nadeln, $C_{17}H_{18}O_3N_2 = C_6H(CH_3)^1(COOH)^2 \cdot (OH)^3(C_3H_7)^4(N:NC_6H_5)^5$, F. 185—195°, l. in Ä., Chlf. etc.; gibt mit $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung; l. in konz. H_2SO_4, fast unl. in konz. HCl, l. in w. HNO_3 und in verd. Alkalien. Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin, wobei die Temperatur bis auf 190° steigt, anstatt des erwarteten Aminoderivats der o-Thymotinsäure das bereits von SCHIFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**. 1501) beschriebene *6-Aminothymol*, $C_6H_2(CH_3)^1(OH)^3(C_3H_7)^4(NH_2)^6$. — Durch Behandeln der m-Oxybenzoesäure mit einer aus Anilin gewonnenen Diazolsg. wurde das bereits durch LIMPRICHT (LIEBIGs Ann. **263**. 234) bekannte *Benzolazoderivat der m-Oxybenzoesäure*, F. 213°, erhalten. Dieses liefert mit etwas überschüssigem Phenylhydrazin das ebenfalls von LIMPRICHT bereits beschriebene *6-Aminoderivat der m-Oxybenzoesäure*, $C_6H_3(OH)^1(COOH)^3(NH_2)^4$, F. 233°. — *o-Toluolazoderivat der m-Oxybenzoesäure.* B. aus o-Toluidin in der oben für das Benzolazoderivat angegebenen Weise. Gelbe Nadeln (aus A.), $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_3(OH)^1(COOH)^3(N:NC_6H_4CH_3)^4$, F. 240°, ll. in den gewöhnlichen Solvenzien, unl. in verd., l. in konz. SS.; liefert mit Phenylhydrazin das *6-Aminoderivat der m-Oxybenzoesäure.* Das aus dem Diazosalz des p-Toluidins bereitete *p-Toluolazoderivat der m-Oxybenzoesäure* bildet aus A. Nadeln, $C_{14}H_{12}O_3N_2$, F. 233° unter Zers., l. in organischen Solvenzien, konz. SS. und verd. Alkalien. Reagiert mit Phenylhydrazin explosionsartig unter B. des 6-Aminoderivats. — Das analog aus m-Chloranilin bereitete *m-Chlorbenzolazoderivat der m-Oxybenzoesäure* bildet rote Nadeln, $C_{13}H_9O_3N_2Cl$, F. 225—227°, l. in organischen Solvenzien, konz. SS. und verd. Alkalien. Liefert mit Phenylhydrazin ebenfalls das 6-Aminoderivat. Das isomere *p-Chlorbenzolazoderivat* bildet aus A. Nadeln, $C_{13}H_9O_3N_2Cl$, F. 235—236° unter Zers., von denselben Eigenschaften wie die vorher beschriebenen Verbb. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 305—13. 5/9. [5/4.] Cagliari. Chem.-Pharm. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

Heinrich Haensel, *Ätherische Öle. Alpenrosenöl*, aus Blättern u. Blüten der

Alpenrose in einer Ausbeute von 0,123 % gewonnen, ist gelb u. hat den scharfen, aromatischen Geruch der Alpenrose; D^{18}. 0,8620, $\alpha_D^{16,5}$ = —4,33°. Die verholzten Stämme der Alpenrose liefern ebenfalls äth. Öl (Ausbeute 0,0097 %), das in Farbe und Geruch dem Öl aus Blättern und Blüten gleicht. — Das im *Cuminöl* neben Cymol enthaltene *Terpen* (WOLPIANS Hydrocuminen) hat eine D. höher als 0,880; es liefert weder ein kristallisiertes Nitrosochlorid, noch Hydrochlorid oder -bromid. — Als semence de panais bezeichnete, von einer Heracleumart stammende Früchte lieferten 1,7 % eines grünlichgelben, fuselartig riechenden Öles, D^{20}. 0,8508, $\alpha_D^{21,5}$ = —0,19°, SZ. 1,3, VZ. 228,1, dessen alkoh. Bestandteile wesentlich *Oktylalkohol* waren. — *Laserpitiumöl.* Die Früchte einer zur Gattung Laserpitium gehörigen Pflanze ergaben 1,87 % eines dunkelgrünen, im Geruch an Anis und Kümmel erinnernden Öles, D^{20}. 0,9538, SZ. 3,2, VZ. 15,5, nach der Acetylierung 28,5, in dem *Limonen, Eugenol-* oder *Dihydroeugenolmethyläther* u. ein *Paraffin*, F. 57—58°, nachgewiesen wurden. — Die bei der Verseifung von *Rautenöl* aus Gartenraute erhaltenen Laugen enthalten *Ameisensäure* u. *Buttersäure.* — Aus afrikanischem Sandelholz destilliertes *Sandelholzöl* ist braun und riecht anhaltend, jedoch nicht unangenehm; D^{20}. 0,9589, $[\alpha]_D$ des rektifizierten Öles = —40,6°, SZ. 1,7, VZ. 17,9, nach der Acetylierung 88,3. Es enthält ein *Sesquiterpen*, Kp. 260—261,5°, D^{20}. 0,9238, α_D^{18} = —39,62°, das indessen kein festes Chlorhydrat liefert. Das verseifte u. getrocknete Öl reagiert mit Phenylisocyanat unter Abspaltung von W. u. B. von Diphenylharnstoff u. liefert beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid in benzolischer Lsg. keine Phtalestersäure. — Die Blätter des *Cap-Tees* von Cyclopia genistoides geben bei der Dest. 0,101 % eines hellbraunen, intensiv riechenden äth. Öles, D^{15}. 0,8737, α_D = +0,36° (10 %ige Lsg. in Bzl.), das schon bei Zimmertemperatur von Kristallen eines *Paraffins*, F. 53—54° (Heptakosan), durchsetzt ist. (Bericht April-Sept. **1906**. Pirna.) HELLE.

Schimmel & Co., *Ätherische Öle. Bärenklauöl*, aus den von den Früchten befreiten, trocknen Dolden (Ausbeute 0,08 %), ist bräunlichgelb und im Geruch von dem Öl der Früchte verschieden; D^{15}. 0,9273, α_D = —0° 48′, SZ. 16,2, EZ. 148,6, nach der Acetylierung 195,9. Nur aus Früchten dest. Öl (Ausbeute 0,9—1,21 %) hatte D^{15}. 0,8744—0,8798, α_D = +0° 38′ bis +1° 6′, SZ. 15,9—7,3, EZ. 215,4—242,4, nach der Acetylierung 285,3—276,3. Das Öl aus trocknen, reifen Früchten von Heracleum giganteum (Ausbeute 3,6 %) ist farblos u. riecht eigentümlich, dem gewöhnlichen Bärenklauöl ähnlich; D^{15}. 0,8722, α_D = +1° 14′, SZ. 1,6, EZ. 288,3, nach der Acetylierung 314,2. — In Deutschland dest. *Basilikumöl* zeigte D^{15}. 0,9038, α_D = —9° 15′, n_D^{20} = 1,48132, SZ. 21, EZ. 11,6; beim Lösen in 80 %ig. A. schied es Paraffinkriställchen ab. — Ein von Vff. untersuchtes *Öl von Calamintha Nepeta* Clairv., D^{15}. 0,9271, α_D = +6° 49′, EZ. 13,0, enthielt sowohl *Pulegon* als auch *Menthon*, so dafs es nicht unwahrscheinlich ist, dafs das von GENVRESSE u. CHABLAY aufgefundene Keton *Calaminthon* der Einheitlichkeit entbehrt. — *Champacablütenöl*, D^{15}. 0,8861, α_D = —11° 10′, SZ. 10,0, EZ. 21,6, nach der Acetylierung 150,1, zeigt, besonders in alkoh. Lsg., schwache bläuliche Fluoreszenz und scheint demnach *Anthranilsäuremethylester*, daneben aber auch *Linalool* zu enthalten. — An *Pomeranzenöl* werden, da die Pressung des Öles jetzt mit mehr Sorgfalt zu geschehen scheint, nunmehr folgende Anforderungen gestellt: a) Bitter: D^{15}. 0,854 bis 0,857, α_D^{20} = +90 bis +93°; α_D der zuerst überdestillierenden 10 % höher als α_D des Öles; Abdampfrückstand 3—5 %. — b) Süfs: D^{15}. 0,848—0,853, α_D^{20} = +95 bis +98°; α_D der zuerst überdestillierenden 10 % nicht oder nur wenig niedriger als α_D des ursprünglichen Öles; Abdampfrückstand 2—4 %. — Ein aus Algier stammendes *Aleppo-Kiefernadelöl* (Pinus halepensis Mill.) war fast farblos, ähnelte im Geruch Latschenkiefernöl u. hatte D^{15}. 0,8643, α_D = —3° 22′, SZ. 1,3, EZ. 21,2, entsprechend 7,4 % *Bornylacetat.*

Kampferöl, das in der Versuchsstation Amani in Deutsch-Ostafrika aus Blättern und Zweigen $2^1/_4$-, resp. $1^1/_4$-jähriger Kampferbäume in einer Ausbeute von noch nicht 1% gewonnen worden war, scheidet schon bei gewöhnlicher Temperatur Kampfer ab; das davon abfiltrierte Öl, D^{15}. 0,9236, $\alpha_D = +39^0\ 20'$, war goldgelb, roch anders als gewöhnliches Kampferöl und erstarrte beim Abkühlen wieder zu einer festen M. Es enthielt Spuren eines nach Carvakrol riechenden, nicht näher charakterisierten Phenols, 75% Kampfer u. nicht nennenswerte Mengen von Alkoholen (Borneol), dagegen konnten die im japanischen Kampferöl nachgewiesenen Bestandteile Eugenol und Safrol in ihm nicht aufgefunden werden. — Aus kultivierter *Pastinak* (Pastinaca sativa L.) wurden folgende Öle gewonnen: 1. Aus trocknen Früchten; Ausbeute 1,47%, hellgelb, D^{15}. 0,8736, $\alpha_D = -0^0\ 9'$, $n_D^{20} = 1{,}43007$, SZ. 4,4, EZ. 240,6, nach der Acetylierung 276. — 2. Aus trocknen Dolden; Ausbeute 0,3%; dunkelrotbraun, im Geruch ganz entfernt an Moschuskörneröl erinnernd. D^{15}. 1,0168, $\alpha_D = -0^0\ 50'$, $n_D^{20} = 1{,}50049$; SZ. 4,2, EZ. 62,9, nach der Acetylierung 86,2; l. in 80%ig. A. unter Paraffinabscheidung. — 3. Aus trocknen Wurzeln; Ausbeute 0,35%; hellgelblich, im Geruch etwas an Vetiveröl erinnernd. D^{15}. 1,0765, $\alpha_D = -0^0\ 10'$, $n_D^{20} = 1{,}52502$, SZ. 3,9, EZ. 12,6, nach der Acetylierung 33,7. — Ein aus Südfrankreich stammendes, dort als essence d'avocatier bezeichnetes *Öl von Persea gratissima* Gaertn. war ganz schwach gelblichgrün, hatte bitteren Geschmack und einen an Anis und entfernt an Esdragonöl erinnernden Geruch; D^{15}. 0,956, $\alpha_D = +2^0\ 22'$, $n_D^{20} = 1{,}51389$; EZ. 3,8, nach der Acetylierung 18,9. Nachgewiesen wurden in ihm als Hauptbestandteil *Methylchavicol*, ferner *d-Pinen* und paraffinartige Körper (F. 53—54°). — Das *Öl von Pinus Sabiniana* Douglas, von Vff. selbst aus dem das *Abieten* liefernden Terpentin durch Wasserdampfdest. in einer Ausbeute von 8,44% gewonnen, ist ein wasserhelles, äth. Öl mit folgenden Eigenschaften: D^{15}. 0,6962, $\alpha_D = -0^0\ 9'$. Die aus ihm gewonnene Hauptfraktion vom Kp. 98,5—99° war optisch-inaktiv, hatte D^{15}. 0,6880 u. stimmte in ihren Eigenschaften mit denen von Thorpes *n-Heptan*, das aus derselben Quelle stammte, überein. Dadurch finden die früheren Angaben über das äth. Öl von P. Sabiniana ihre Bestätigung. — In einem *Spanisch-Hopfenöl* von Origanum smyrnaeum L. wurde, wahrscheinlich aber nicht als normaler Bestandteil, *Cedernkampfer* aufgefunden; er dürfte durch Verfälschung des Öles mit Cedernöl hineingekommen sein.

Als Neuheiten werden beschrieben: *Öl von Evodia simplex* Cordem. (Rutaceae). Gelbgrün, leicht beweglich, angenehm und nicht aufdringlich riechend; D^{15}. 0,9737, $\alpha_D = -13^0\ 4'$, SZ. 2,1, EZ. 16,4, nach der Acetylierung 63,3. Es enthält *Eugenolmethyläther* u. ein *Paraffin* vom F. 80—81°. — *Pileaöl*, von einer nicht benannten Spezies der Gattung Pilea (Urticaceae) stammend, wasserhell, sehr dünnfl., terpenartig, aber nicht unangenehm riechend; D^{15}. 0,8533, $\alpha_D = +33^0\ 53'$, $n_D^{20} = 1{,}46862$, EZ. 5,1, nach der Acetylierung 24,2. Es enthält Pinen; die Unters. gab aber keine Aufklärung darüber, woraus die Hauptmenge des Pileaöls besteht. — *Diptam-Dostenöl* (essence de dictame blanc ou calament), aus Algier stammend, wird wahrscheinlich von Amaracus Dictamnus (L.) Benth. (Origanum Dictamnus L.) gewonnen; es war gelblich, roch stark nach Pulegon, hatte D^{15}. 0,9331, $\alpha_D = +3^0$ und enthielt etwa 85% *Pulegon*.

Da Phenylisocyanat zur Charakterisierung von Alkoholen nicht in allen Fällen brauchbar ist, so versuchten Vff., es durch das α-Naphtylisocyanat zu ersetzen, und stellten damit folgende Urethane dar: *Geranyl-α-naphtylurethan*, Nadeln (aus verd. Methylalkohol), F. 47—48°. — *Dihydrocuminyl-α-naphtylurethan*, Prismen (aus Methylalkohol), F. 146—147° (?). — *α-Naphtylurethan* aus *Terpineol*, F. 35°: federartige Prismen (aus verd. A.), F. 147—148°; aus *Terpineol*, F. 32°: Prismen (aus A.), F. 83—84°. — *Linalyl-α-naphtylurethan*, Nadeln (aus verd. Methylalkohol), F. 53°. —

Nerol und Citronellol liefern ölige Naphtylurethane, die beim Abkühlen und selbst wochenlangem Stehen nicht kristallisieren.

Dem Bericht ist eine Arbeit von **K. Kobert**, betreffend: „*Systematische Versuche über die antiseptische Wirkung von ätherischen Ölen und Bestandteilen derselben*“ beigegeben. (Geschäftsbericht. Okt. **1906**. Miltitz bei Leipzig.) HELLE.

Camille Pepin, *Über das Kadeöl: Studie über seine Eigenschaften und seine Reaktionen.* (Forts. von S. 615.) Die weitere Unters. ergab als charakteristische Merkmale eines reinen Öles folgendes. Das Öl mufs eine bewegliche Fl. von kräftigem Rauchgeruch vorstellen. Läfst man einige Tropfen des Öles in W. fallen, so müssen dieselben wieder an die Oberfläche steigen. Die Acidität, als Essigsäure berechnet, bleibe unter 1,5%; die Rk. mit PAe. und Kupferacetat bestehe in einer Braunfärbung. Von dem Öl sollen bei der Dest. unter n. Druck zwischen 150 und 300° mindestens 65%, bei der Dest. unter 65 mm Druck zwischen 10 und 215° mindestens 70—75% übergehen. (J. Pharm. Chim. [6] **24**. 248—59. 16/9.) DÜSTERB.

M. Gomberg und **L. H. Cone**, *Über Triphenylmethyl.* (XIV. Mitteilung.) Wie die Vff. in der XIII. Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1461; C. **1906**. I. 1742) angegeben haben, lassen sich hochphenylierte Methane, Äthane u. s. w. durch Einw. von Alkylmagnesiumhaloid auf Triphenylmethylchlorid darstellen:

$$R_3C\cdot Cl + R'\cdot MgCl = R_3C\cdot R' + MgCl_2.$$

Die Vff. haben jetzt die früher erwähnten Körper eingehender untersucht und einige ähnliche Verbb. dargestellt.

α-Tetraphenyläthan, $(C_6H_5)_3C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, bildet monokline Prismen, F. 144°, Kp_{21}. 277—280°. Es ist identisch mit dem von HANRIOT und SAINT-PIERRE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **1**. 774) aus Triphenylmethankalium und Benzylchlorid erhaltenen Prod., für welches sie den F. 140° angaben. — *1,1,1-Triphenylpropan*, $(C_6H_5)_3C\cdot CH_2\cdot CH_3$, wurde als öliges Prod. erhalten, welches aber nach Impfung mit etwas Triphenylbutan zur Kristallisation gebracht wurde. Es schm. bei 51°. Neben Triphenylpropan entstehen bei der Rk. zwischen Triphenylmethylchlorid u. Äthylmagnesiumjodid äquivalente Mengen von Triphenylmethan und Äthylen, entsprechend folgender Nebenrk.:

$$(C_6H_5)_3CCl + C_2H_5MgJ = (C_6H_5)_3CH + C_2H_4 + MgJCl.$$

Auch bei der von E. und O. FISCHER (LIEBIGS Ann. **194**. 259) bearbeiteten Rk. zwischen Triphenylmethylchlorid und Zinkäthyl entstehen als Reaktionsprodd.: Äthylen, Triphenylmethan und *1,1,1-Triphenylpropan.* Endlich bildet letzteres auch einen Teil des aus Triphenylmethankalium und C_2H_5J resultierenden öligen Prod. — *1,1,1-Triphenylbutan*, $C_{22}H_{22}$, Nadeln oder hexagonale Tafeln aus A., F. 79°. — *1,1,1-Triphenyläthan*, $(C_6H_5)_3C\cdot CH_3$, entsteht, entgegen den früheren Angaben, nicht quantitativ, sondern nur zu ca. 70% aus Triphenylmethylchlorid und $CH_3\cdot MgJ$. Unter den Nebenprodd. der Rk. tritt weder Triphenylmethan, noch ein Olefin auf. — *1,1,1-Triphenylisobutan*, $C_{22}H_{22}$, Öl, Kp_{21}. 233—234°. — *1,1,1-Triphenylisohexan*, $C_{24}H_{26}$, Öl.

Durch rauchende Salpetersäure können in die vorstehend aufgeführten KW-stoffe so viel Nitrogruppen eingeführt werden, als sie Phenylgruppen enthalten. Aufser dem Trinitrotriphenylbutan geben alle so entstehenden Nitrokörper die Fuchsinrk. und sind danach vermutlich Tri-p-nitroverbb. — *Tetranitro-α-tetraphenyläthan*, $C_{26}H_{18}O_8N_4$, gelbe Tafeln, F. 269°. — *Trinitro-1,1,1-triphenylpropan*, $C_{21}H_{17}O_6N_3$, hellgelbe Tafeln aus Eg., F. 194—195°; 3 g lösen sich in 25 ccm h. Eg. — *Trinitro-1,1,1-triphenylbutan*, $C_{22}H_{19}O_6N_3$, Kristalle aus Eg., F. 191—192°. —

Trinitro-1,1,1-triphenylisobutan, $C_{22}H_{15}O_6N_3$, Kristalle aus Eg., F. 262—263°, 2 g lösen sich in 100 ccm h. Eg. — *Trinitro-1,1,1-triphenylisohexan*, $C_{24}H_{23}O_6N_3$, prismatische Kristalle aus Eg., F. 207—208°; 3 g lösen sich in 100 ccm h. Eg.

Die von den Vff. in der XIII. Mitteilung gemachte Angabe, dafs das Prod. der Einw. von molekularem Silber auf *Phenylchlorfluoren* (s. Formel I.) ein KW-stoff vom Typus des Hexaphenyläthans sei, wird jetzt berichtigt. Das bei 193° schm. Prod. ist kein KW-stoff, sondern *Phenylfluorenperoxyd* (Formel II.). Es kristallisiert aus Bzl. mit 2 Bzl., welche an der Luft entweichen; swl. in Ä., PAe. — *Phenylbenzylfluoren* (Formel III.) wurde aus Phenylchlorfluoren und Benzylmagnesiumchlorid gewonnen. Kristalle aus PAe., F. 136°; die Lsgg. fluoreszieren blau.

I. $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!\overset{C_6H_5}{C}\cdot O\cdot O\cdot \overset{C_6H_5}{C}\!<\!\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}$ III. $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$

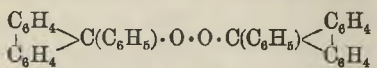
Obschon Hexaphenyläthan bis jetzt also noch nicht gewonnen werden konnte, so schliefsen die Vff. aus der Existenz von Tetraphenyl- und Pentaphenyläthan, dafs auch Hexaphenyläthan existenzfähig u., einmal gebildet, sich als beständiger, wenig reaktionsfähiger KW-stoff erweisen werde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2957 bis 2970. 29/9. [18/7.] Ann Arbor. Michigan.) PRAGER.

M. Bakunin und **L. Parlati**, *Studium über die Entwässerungsprodukte der Phenyl-o-nitrozimtsäure und der Produkte, die diese Säure bei der Perkinschen Synthese begleiten.* (Vgl. BAKUNIN, Gaz. chim. ital. 31. II. 73; C. 1901. II. 848.) Bei der B. der Phenyl-o-nitrozimtsäure aus Natrium-α-tolnat, Acetanhydrid und o-Nitrobenzaldehyd entstehen als Nebenprodd. noch das *Diacetat des o-Nitrobenzyls* und ein roter Körper, F. 186—187°, anscheinend ein *Phenyl-o-nitrophenylakrylen*. Das nicht ganz rein erhältliche *Diacetat des o-Nitrobenzyls*, $C_6H_4NO_2CH(C_2H_3O_2)_2$, bildet eine gelbe M., F. 89—90°, ähnlich in ihrem Verhalten den beim Erhitzen von Acetanhydrid mit p- oder m-Nitrobenzaldehyden, bezw. als Nebenprodd. bei PERKINschen Synthesen entstehenden *Diacetaten* von *p-Nitrobenzyl*, F. 127°, und *m-Nitrobenzyl*, F. 72°, l. in den meisten Solvenzien. Nur bei längerem Kochen mit Na_2CO_3 geben die Diacetate die entsprechenden Aldehyde, mit $Ba(OH)_2$ die entsprechenden Nitrobenzoesäuren. Die *Verb.*, F. 186—187°, $NO_2C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH\\ \|\\ CC_6H_5\end{matrix}$ (?), bildet aus Essigester trimetrische (SCACCHI) Kristalle. a : b : c = 0,68275 : 1 : 1,04489; beobachtete Formen: c = (001); e = (011), m = (120), o = (111), p = (221). Mol.-Gew., gef. in Bzn. 187—220, ber. 223. Bei Einw. von Phenylhydrazin wird es anscheinend zur *Verb.* $NH_2C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH\\ \|\\ CC_6H_5\end{matrix}$, aus Bzn. durch PAe. gelbliche M., F. 172°, reduziert. — Das beim Kochen von Phenyl-o-nitrozimtsäure in Chlf. mit P_2O_5 entstehende *Anhydrid*, F. 116—117° (vgl. Vff., Gaz. chim. ital. 30. II. 340; C. 1900. II. 1276), geht beim Umkristallisieren aus A. in eine höherschm. Modifikation derselben Zus. $(C_{15}H_{11}O_3N)_2O$, F. 126°, über. In den alkoh. Mutterlangen finden sich geringe Mengen des *Äthyläthers* der *Phenyl-o-nitrozimtsäure*, $C_{15}H_{10}O_3NOC_2H_5$, aus A. oder besser PAe. monokline (SCACCHI) Kristalle, F. 59°, der aus der S. direkt in alkoh. Lsg. durch HCl oder aus dem Anhydrid beim Kochen mit A. erhalten werden konnte. — Die B. von *Phenyl-o-nitroindon* tritt nicht nur bei längerem Kochen der Phenyl-o-nitrozimtsäure in Chlf.-Lsg. mit P_2O_5 ein, sondern auch schon beim Eingiefsen der sd. Lsg. der S. in einen P_2O_5 enthaltenden Mörser.

Mit überschüssigem Phenylhydrazin liefert die Phenyl-o-nitrozimtsäure in alkoh. oder besser Bzn.-Lsg. das *Hydrazinsalz*, $C_{15}H_{11}O_4N\cdot C_6H_5NHNH_2$, gelbe, äufserst leicht

sich zers. Nadeln, F. 97—103°. Das Anhydrid, F. 126°, liefert mit Phenylhydrazin das *Phenyl-o-nitrocinnamylphenylhydrazid*, $C_{14}H_{10}O_2NCONHNHC_6H_5$, aus A. gelbliche Kristalle, bezw. aus Bzn. durch PAe. gelbliches Kristallpulver, F. 167°, das auch durch Einwirkung von Phenylhydrazin a) aus dem *Phenyl-o-nitrocinnamylchlorid*, $C_{15}H_{10}O_3NCl$, F. 100°, aus der entsprechenden S. in Bzn. durch PCl_5 erhältlich, in Bzn.-Lsg., sowie b) aus der Phenyl-o-nitrozimtsäure selbst durch Kochen in Chlf.-Lsg. bei Ggw. von P_2O_5 erhalten wurde. Phenyl-o-nitroindon, F. 139°, liefert besonders in Bzn.-Lsg. mit Phenylhydrazin das entsprechende *Hydrazon*, $C_{15}H_9O_2N : NNHC_6H_5$, gelbe, unbeständige Kristalle, F. 135—136°, und mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoh. Lsg. das *Oxim*, $C_{15}H_{10}O_2N : NOH$, gelbe Nädelchen, F. 246—248°. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 264—82. 5/9. 1906. [Juli 1905.] Neapel. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

H. Staudinger, *Über die Chlorentziehung aus einigen α-chlorierten Fluorenderivaten.* Bei der Chlorentziehung aus Phenylfluorenchlorid mittels Ag entsteht nach GOMBERG u. CONE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1469; C. **1906**. I. 1742) ein KW-stoff $C_{38}H_{26}$, mittels Zn in Ä. unter Luftzutritt nach dem Vf. ein dem Triphenylmethylperoxyd entsprechender Körper, das *Phenyldiphenylenmethylperoxyd.* — Das *Chlorid*, bezw. *Bromid des Phenylfluorencarbinols* entsteht aus dem Carbinol und HCl, bezw. HBr in Eg. — Bei 1—2-stünd. Stehen des Chlorids in Ä. mit amalgamierten Zinkspänen unter Ausschlufs der Feuchtigkeit scheidet sich das *Peroxyd des Phenyldiphenylenmethyls* (s. nebensteh. Formel) aus; Kristalle aus Bzl.; enthalten

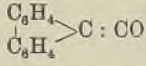


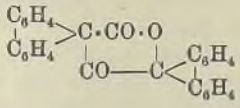
2 Mol. Kristallbenzol, schm. bei 194° unter Veränderung; unl. in Ä., l. in Chlf. u. Bzl. — Bei Zutritt von Feuchtigkeit wird das Chlorid zu Phenylfluoren reduziert. — α-Chlorfluoren gibt in äth. Lsg. mit amalgamiertem Zink das *Bidiphenylenäthan* (F. 239°), $C_{26}H_{18}$. — Das *α-Fluorenchlorid*, bezw. *-bromid* wird durch Sättigen einer Eg.-Lsg. von Fluorenalkohol mit HCl, bezw. HBr erhalten. — *Chlorid.* Kristalle aus PAe., F. 90°. — *Bromid.* Kristalle aus Lg., F. 104°. — Beim Einleiten von HCl in die methylalkoh., bezw. äthylalkoh. Lsg. der Diphenylenglykolsäure entsteht der *Diphenylenglykolsäuremethylester* (F. 160°), bezw. der *Äthylester* (F. 92—93°). — Aus Diphenylglykolsäureester und PCl_5 wird der *Diphenylenchloressigsäureäthylester* (F. 46—47°, aus PAe.) erhalten. — In äth. Lsg. gibt der letztere Ester mit Ag den *Bidiphenylenbernsteinsäureester*, $C_{32}H_{26}O_4$; Kristalle aus Chlf. oder Bzl., F. 168—169°; l. in Chlf., h. A. und Bzl.; wird beim Kochen mit alkoh. KOH langsam angegriffen unter B. harziger Produkte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3060—62. 29/9. [14/8.] Strafsburg i/E. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

H. Staudinger, *Über Ketene.* 3. Mitteilung. *Diphenylenketen.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 968; C. **1906**. I. 1232.) Die nach SCHMIDT u. BAUER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3757; C. **1906**. I. 40) dargestellte *Diphenylenglykolsäure* (Ausbeute 70—75%) schmilzt kristallwasserhaltig bei raschem Erhitzen bei 125°, kristallwasserfrei bei 166°. — Die S. wird auch bei 1—2-stünd. Erwärmen von Phenanthrachinon mit Barytwasser statt NaOH in 60% Ausbeute gewonnen. — Beim Chlorieren der S. mit PCl_5 oder PCl_3 entstehen P-haltige Verb. — Beim Eintragen von PCl_5 in die gekühlte Chlf.-Lsg. der S. entsteht neben P-haltigen Verbb. das *Diphenylenchloressigsäurechlorid*, $C_{14}H_8OCl_2$; Nadeln aus Lg. und Ä., F. 111,5 bis 112,5°, regeneriert mit W. oder wasserhaltigem Ä. die Diphenylenglykolsäure. — *Äthylester* aus dem Chlorid u. A., F. 46—47°. — *Anilid*, $C_{20}H_{14}ONCl$. Kristalle aus Bzl., F. 177°. — Behandelt man das Diphenylenchloressigsäurechlorid in Äther mit Zinkspänen und fällt das $ZnCl_2$ sofort mit PAe., so erhält man durch Einengen der Lsg. das *Diphenylenketen* (I.); goldgelbe Spiefse; F. 90—90,5°, zersetzt sich im

Vakuum bei ca. 150°; ll. in Ä. und Bzl., l. in niedrigsd. PAe., l. in konz. H_2SO_4 mit indigoblauer Farb. — Das Keten ist gegen W. sehr empfindlich und geht damit in die *Diphenylenessigsäure*, $C_{14}H_{10}O_2$, über, die auch bei 3—4-stünd. Kochen von Diphenylenglykolsäure mit rotem P u. HJ erhalten wird; F. 225°. — Bei der Zugabe der berechneten Menge W. zu der Bzl.- oder PAe.-Lsg. des Ketens entsteht das *Diphenylenessigsäureanhydrid*, $C_{28}H_{18}O_3$; F. 164—165°, in Bzl. leichter, in Ä. schwerer l. als die Säure. — Aus dem Keten u. A. entsteht der *Diphenylenessigester;* schm. nach dem Umkristallisieren aus PAe. bei 43—45°; Kp_{17}. 209—210°; ll. in allen organischen Lösungsmitteln. — Das aus dem Keten und Anilin erhaltene *Diphenylenessigsäureanilid*, $C_{20}H_{15}ON$, kristallisiert aus viel Xylol in Nadeln, F. 255°; wl. in A., Ä. und Bzl. — *Diphenylenessigsäurephenylhydrid*, aus dem Keten und Phenylhydrazin dargestellt; schm. nach dem Umkristallisieren aus A. bei 234—235°.

Fällt man die bei der Ketendarst. erhaltene Lsg. erst nach einiger Zeit mit PAe. und läfst auf den erhaltenen Nd. von $ZnCl_2$ + Keten den Luftsauerstoff einwirken, so bildet sich neben Fluorenon eine *Verb.* $C_{28}H_{16}O_4$ von der mutmufslichen Zus. II.; F. 269—270°, wl. in A. und Ä., l. in Eg., Essigester und Bzl. — Das Di-

I. 

II. 

phenylenketen lagert sich an Chinon und SCHIFFsche Basen an. Seine PAe.-Lsg. gibt mit tertiären Basen wie Chinolin, Chinaldin, Pyridin und Triäthylamin gegen Wasserdampf empfindliche Ndd. — Das aus 2 Mol. Keten und 1 Mol. Chinolin erhaltene *Chinolinadditionsprod.* $C_{37}H_{23}O_2N$ bildet ein weifses Kristallpulver, färbt sich bei 140° dunkel, schm. bei 154—155° unter Zers. und gibt beim Erhitzen über seinen F. braune, nicht kristallisierbare Verbb.; unl. in Ä. und PAe., l. in Bzl. Es verhält sich gegen W., A., Anilin, Phenylhydrazin und SCHIFFsche Basen wie das unveränderte Keten, ist aber gegen Luftsauerstoff unempfindlich u. geht durch Wasseranziehung in Diphenylenessigsäure und deren *Chinolinsalz* (F. 109—110°), $C_{14}H_{10}O_2 \cdot C_9H_7N$, über. — Beim Erhitzen des Additionsprod. $C_{37}H_{23}O_2N$ mit diphenylenessigsaurem Chinolin entsteht neben Fluoren das *Bidiphenylenallen*, $C_{27}H_{18}$, das infolge seiner Schwerlöslichkeit in Ä. und Essigester leicht zu isolieren ist; orangegelbe Nadeln aus Essigester + Chlf., glänzende Kristalle aus h. Chinolin; schm. in sd. Paraffin; unl. in A., Lg., Eg., l. in Bzl., Chlf., CS_2 u. Pyridin. — Zu berichtigen: das *Chinolinadditionsprod. des Dimethylketens* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 971) entsteht aus 1 Mol. Chinolin mit 2 Mol. Keten, statt, wie angegeben, 1 Mol. Keten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3062—67. 29/9. [14/7.] Strafsburg i/E. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Maurice Prud'homme, *Umwandlung der aromatischen Ketone in die korrespondierenden Imine.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 71; C. **1906**. I. 938.) Die *Oxyanthrachinone* lassen sich direkt durch Erhitzen mit Ammoniumsalzen in Ggw. von Glycerin in die korrespondierenden Imine überführen. Durch 20—30 Minuten lange Einw. von 5 g schm. Ammoniumsulfocyanat auf 1 g *Alizarin* bei 159° entsteht ein unreines, S-haltiges *Alizarinimid. Tetramethyldiaminobenzophenon* liefert auf diese Weise *Auramin.* Nahezu reine Imine werden dagegen erhalten, wenn man 0,3 g eines Oxyanthrachinons mit 1 g eines neutralen organischen Ammoniumsalzes, z. B. des Formiats, Oxalats, Citrats, Tartrats, und 4 g Glycerin 20—30 Min. auf 200° erhitzt. Bei den Oxyanthrachinonen kann das organische Ammoniumsalz auch durch die $1^1/_2$-fache Menge Ammoniumcarbonat ersetzt werden, beim Tetra-

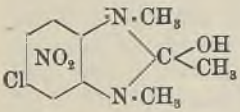
methyldiaminobenzophenon dagegen nicht. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 666 bis 668. 5/8.) DÜSTERBEHN.

Maurizio Padoa, *Über die Hydrierungsprodukte des Pyrrols mittels reduzierten Nickels.* (Gaz. chim. ital. **36**. II. 317—21. — C. **1906**. I. 1436.) ROTH-Cöthen.

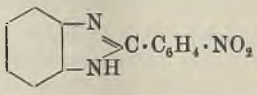
Otto Fischer u. **Fritz Limmer**, *Über Benzimidazole und deren Aufspaltung.* O. FISCHER u. W. HESS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3967; C. **1904**. I. 177) hatten festgestellt, dafs nach Einführung einer NO_2-Gruppe in den Benzolkern die Aufspaltung dialkylierter Benzimidazole durch Alkalien bedeutend erleichtert wird. Durch Einführung anderer saurer Substituenten aufser der Nitrogruppe wird, wie die Vff. in Ergänzung der früheren Mitteilung gefunden haben, die Spaltbarkeit weiter begünstigt. Das Azolol (I.) wird beispielsweise schon durch Kochen mit alkoh. Kali mit Leichtigkeit aufgespalten. Findet der Eintritt von Nitrogruppen in den μ-Phenylkern des Benzimidazols (II.) statt, so wird die Aufspaltbarkeit gegenüber den nichtnitrierten μ-Phenylbenzimidazolen nicht günstiger beeinflufst.

Experimentelles. Ausgangspunkt der Unters. war das *4-Chlor-o-phenylendiamin*, von dem, da es noch wenig untersucht ist, einige Derivate dargestellt wurden. — *p-Chlordibenzyliden-o-phenylendiamin*, $C_{20}H_{15}O_2N_2Cl$, farblose Kristalle vom F. 168°; geht durch Erhitzen über seinen F. oder durch Kochen mit SS., in *p-Chlor-μ-phenyl-N-benzylbenzimidazol*, $C_{20}H_{15}N_2Cl$, über; Nadeln aus A., F. 225°; liefert gut kristallisierende Salze und Doppelsalze. — *Di-p-nitrobenzylidenchlor-o-phenylendiamin*, $C_{20}H_{13}O_6N_4Cl$; rote Blättchen, F. ca. 150°, geht leicht in das *p-Chlor-μ-nitrophenyl-N-nitrobenzylbenzimidazol*, $C_{20}H_{13}O_4N_4Cl$ (III.), über; F. ca. 235°. — Durch

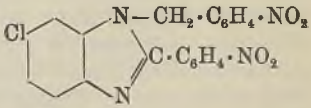
I.



II.



III.



Schütteln molekularer Mengen von Chlor-o-phenylendiamin und Acetessigester in alkoh. Lsg. entsteht leicht die *Verb.* $C_{12}H_{15}O_2N_2Cl$ (IV.) — weifse Nadeln aus verd. A., F. 140° —, die sich durch Erhitzen über den F. ebenfalls leicht in *p-Chlor-μ-methylbenzimidazol*, $C_8H_7N_2Cl$, F. 203°, umwandeln. — *p-Chlordiphenylchinoxalin*, $C_{20}H_{13}N_2Cl$, entsteht durch Erhitzen von Chlor-o-phenylendiamin mit Benzil auf 100°; farblose Blättchen vom F. 130°; swl. in W., ll. in A. — *p-Chlor-o-phenylenthioharnstoff*, $C_7H_5N_2SCl$. B. durch Erhitzen des Diamins mit Rhodanammonium u. etwas HCl; farblose Nadeln; F. über 270°. — *p-Chlor-o-phenylenharnstoff*, $C_7H_5ON_2Cl$, bildet sich aus p-Chlor-o-phenylendiamin u. Phosgen in Toluollsg.; weifse Nadeln, F. über 270°. — *p-Chlornitrodiacetyl-o-phenylendiamin*, $C_{10}H_{10}O_4N_3Cl$, entsteht durch Eintragen von p-Chlordiacetyl-o-phenylendiamin in rote, rauchende HNO_3; gelbe Nadeln aus A., F. 245° unter Zers.; ll. in Eg. und h. A., sonst wl.; färbt sich mit konz. Alkali tiefrot. — *p-Chlordibenzoyl-o-phenylendiamin*, $C_{20}H_{15}O_2N_2Cl$, Nadeln aus A., F. 230°; durch Eintragen in rote, rauchende HNO_3 liefert es *Nitro-p-chlordibenzoyl-o-phenylendiamin*, $C_{20}H_{14}O_4N_3Cl$, Nadeln aus verd. A., F. 209—210°; gibt mit konz. KOH ein rotes, an der Luft zers. k. Salz.

p-Chlornitrobenzimidazol, $C_7H_4O_2N_3Cl$, entsteht durch Behandlung von p-Chlorbenzimidazol vom F. 125° mit roter, rauchender HNO_3 und konz. H_2SO_4; gelbe Nadeln vom F. 180—181°. — Durch Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol unter Druck auf 110° geht es in *p-Chlornitro-N,N'-dimethylbenzimidazoliumjodid*, $C_9H_9O_2N_3ClJ$, über; gelbliche Prismen aus W., daneben entsteht das *Perjodid*,

$C_9H_9O_2N_3ClJ_3$, in geringer Menge; bläuliche Prismen, die durch längeres Kochen mit W. oder auf Zusatz von Alkali oder schwefliger S. 2 Atome J abgeben. — *p-Chlornitro-N,N'-dimethylbenzimidazolol*, $C_9H_{10}O_3N_3Cl$, entsteht durch Erwärmen des vorstehenden Azoliumjodids mit wässerigem Kali; gelbe Blättchen aus Alkohol, F. ca. 215° unter Zersetzung; geht durch ½-stündigem Kochen mit alkoholischem Kali unter Abspaltung von Ameisensäure in *p-Chlornitro-symm-dimethyl-o-phenylendiamin*, $C_9H_{10}O_2N_3Cl$, über; rote Prismen vom F. 220°, liefert ein in gelben Nadeln kristallisierendes Chlorhydrat. — *p-Chlornitro-μ-methylbenzimidazol*, $C_8H_6O_2N_3Cl$, wurde durch Erhitzen des p-Chornitrodiacetyl-o-phenylendiamins (vgl. oben) mit konz. HCl auf dem Wasserbade erhalten; farblose Nadeln aus verd. A., F. 210°; Goldsalz und Pt-Salz bilden gelbe Prismen, bezw. Nadeln; Pikrat, F. 221°. Dasselbe Imidazol entsteht durch Nitrieren des aus p-Chlor-o-phenylendiamin u. Eg. gewonnenen p-Chlor-μ-methylbenzimidazol. — *p-Chlornitro-μ-methyl-N,N'-dimethylbenzimidazoliumjodid*, $C_{10}H_{11}O_2N_3JCl$, wird durch Erhitzen gleicher Teile des Imidazols u. Jodmethyl gewonnen; gelbliche Nadeln aus h. W., F. 263°. Durch Behandeln seiner wss. Lsg. mit Alkali unter gelindem Erwärmen entsteht das *p-Chlornitro-N,N'-dimethyl-μ-methylbenzimidazolol*, $C_{10}H_{12}O_3N_3Cl$ (I.), gelbe Blättchen aus A., F. gegen 205°; wird durch Kochen mit alkoh. Kali in p-Chlornitro-N,N'-dimethyl-o-phenylendiamin und Essigsäure gespalten.

p-Chlor-μ-phenylbenzimidazol, $C_{13}H_9N_2Cl$. B. durch Erhitzen von p-Chlordibenzoyl-o-phenylendiamin (vergl. oben) mit konz. HCl auf 160°; farblose Blättchen aus A., F. 210°. — *p-Chlor-μ-phenyl-N,N'-dimethylbenzimidazoliumjodid*, $C_{15}H_{14}N_2ClJ$, entsteht in bekannter Weise aus dem vorigen; Blättchen aus h. W., F. 263°. Wird durch Kochen mit Alkali in das recht beständige *p-Chlor-N,N'-dimethyl-μ-phenylbenzimidazolol*, $C_{15}H_{15}O_2N_2Cl$, verwandelt; vierkantige Prismen aus verd. A., F. 140°; wl. in W.; durch Alkalien nur schwer spaltbar. Durch Eintritt einer NO_2-Gruppe wird das Molekül leichter spaltbar. Die in dieser Richtung unternommenen Verss. waren die folgenden:

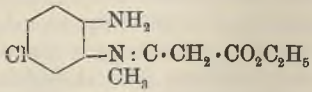
p-Chlornitro-μ-phenylbenzimidazol, $C_{13}H_8O_2N_3Cl$, wurde durch Erhitzen des oben beschriebenen p-Chlornitrodibenzoyl-o-phenylendiamins mit konz. HCl auf 130° gewonnen; gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 255°; wurde auch durch Nitrieren des p-Chlor-μ-phenylbenzimidazols mit rauchender HNO_3 1,5 erhalten; ll. in Alkalien und NH_3; liefert durch Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 110°. *p-Chlornitro-N,N'-dimethyl-μ-phenylbenzimidazoliumjodid*, $C_{15}H_{14}O_3N_3Cl$, farblose Nadeln aus h. W.; F. 265—266°; gibt durch Behandeln mit w. NH_3 oder verd. Alkali in *p-Chlornitro-N,N'-dimethyl-μ-phenylbenzimidazolol*, $C_{15}H_{14}O_3N_3Cl$, goldgelbe Blättchen aus absol. A., F. 188°; wird durch Kochen mit alkoh. Kali in Benzoesäure und p-Chlornitro-N,N'-dimethyl-o-phenylendiamin aufgespalten.

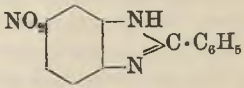
μ-Nitrophenylbenzimidazole (II.) sind von v. Walther und Pulawski (J. f. pr. Chem. [2] **59**. 259; C. **99**. I. 1189) beschrieben. Das *o-Nitro-μ-phenylbenzimidazol* — farblose Prismen vom F. 263° — lieferte durch Erhitzen mit Jodmethyl u. Holzgeist auf 120° das *Jodmethylat*, $C_{15}H_{14}O_2N_3J$; rote, dichroitische Oktaeder; F. über 280°; geht durch KOH leicht in das *o-Nitrophenyl-N,N'-dimethylbenzimidazolol*, orangefarbene Prismen aus absol. A., F. 210°, über; wird durch Kochen mit alkoh. Kali nur sehr langsam und unter Verharzung unter B. von symm-Dimethyl-o-phenylendiamin gespalten.

Die analog gewonnenen m- und p-Verbindungen zeigten das gleiche Verhalten. *m-Nitro-μ-phenyl-N,N'-dimethylbenzimidazoliumjodid*, $C_{15}H_{14}O_2N_3J$, gelbe Nadeln aus wss. Lsg. von hohem F. — *m-Nitro-μ-phenyl-N,N'-dimethylbenzimidazolol*, $C_{15}H_{15}O_3N_3$, gelbe Nadeln, F. 167°. — *p-Nitro-μ-phenyl-N,N'-dimethylbenzimidazoliumjodid*, $C_{15}H_{14}O_2N_3J$, gelbe Nadeln, F. oberhalb 270°. — *p-Nitro-μ-phenyl-N,N'-dimethylbenzimidazolol*, $C_{15}H_{15}O_3N_3$, gelbe Prismen, F. 140°. — Die wss. Lsgg. der

stark gefärbten Azoliumjodide sind farblos. — Die 3μ-Nitrophenylbenzimidazole lösen sich in verd. Alkalien nicht leichter als die nichtnitrierten.

Die von HÜBNER (LIEBIGs Ann. **208**. 308) unter dem Namen *Nitroanhydrobenzdiaminobenzol* (F. 196°) beschriebene, durch Nitrieren von μ-Phenylbenzimidazol erhaltene Substanz ergab sich als ein im Benzimidazolkern nitriertes Prod. der Formel IV. *Jodmethylat*, $C_{15}H_{14}O_2N_3J$, Nadeln vom F. 249°. Das daraus erhältliche

IV. 

V. 

m-Nitro-N,N'-dimethyl-μ-phenylbenzimidazolol — gelbe Blättchen vom F. 192° — liefert durch Spaltung Benzoesäure und m-Nitro-N,N'-dimethyl-o-phenylendiamin. (J. f. pr. Chem. [2] **74**. 57—73. 11/8. [21/3.] Erlangen.) HÖNIGSBERGER.

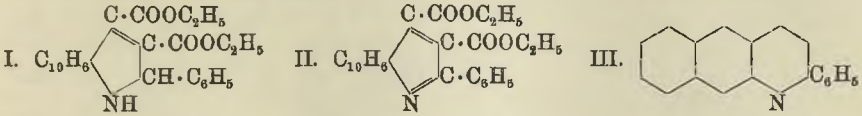
R. Baumert, *Über Azofarbstoffe aus der Pyridinreihe.* Durch Kuppeln von diazotiertem p-Amino-γ-stilbazol oder p-Amino-α-stilbazol mit Phenolen u. Aminen entstehen einen Pyridinring als chromophore Gruppe enthaltende Azofarbstoffe, die sich von den entsprechenden Benzolazoverbb. durch dunklere Nuancen unterscheiden. — Durch Erhitzen von 5 g γ-Pikolin mit 5 g p-Nitrobenzaldehyd u. 4 g $ZnCl_2$ im Bombenrohr auf 150—160°, Lösen des Prod. in h. verd. HCl u. Fällung mit KOH erhält man *p-Nitro-γ-stilbazol*, $C_{13}H_{10}O_2N_2$; gelbe Nadeln aus verd. A., F. 118—119°; fast unl. in W., leichter l. in Ä., ll. in A., Bzl. u. Chlf.; im Vakuum unzers. destillierbar. — $C_{13}H_{10}O_2N_2 \cdot HCl$, F. 257—258°. — $C_{26}H_{22}O_4N_4PtCl_6$, aus der Lsg. in HCl mit $PtCl_4$. Analog entsteht $C_{13}H_{11}O_2N_2 \cdot AuCl_4$.

p-Amino-α-stilbazol, $C_{13}H_{12}N_2$, entsteht aus p-Nitro-α-stilbazol durch Kochen mit Sn, Entfernung des Sn mit H_2S und Fällung mit KOH; hellgelbe Nadeln aus verd. A., F. 138—139°; unl. in W., ll. in A., Ä. und Chlf. — $C_{13}H_{14}N_2Cl_2 \cdot 2SnCl_2$, F. 198—199°. — $C_{13}H_{14}N_2PtCl_6$, gelbe Nadeln. — Die Base gibt mit CS_2 u. KOH in Alkohol *Di-α-stilbazylthioharnstoff*, $C_{27}H_{22}N_4S$, F. 180—181° (aus verd. A.). — $C_{27}H_{22}N_4S(H_2PtCl_6)_2$, gelbe Flocken. — *$\alpha$-Stilbazylessigsäureamid*, $C_{15}H_{14}ON_2$, aus p-Amino-α-stilbazol, W. und Essigsäureanhydrid; Nadeln aus verd. A. — Analog der α-Verb. erhält man *p-Amino-γ-stilbazol*, $C_{13}H_{13}N_2$, F. 138—139°; fast unl. in W., ll. in A., Ä. und Chlf. — $C_{13}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$, F. 257—258° unter Schwärzung. — $C_{13}H_{14}N_2Cl_2 \cdot 2SnCl_2$, F. 198—199°. — $C_{13}H_{14}N_2 \cdot H_2PtCl_6$, F. über 300°. — *Di-$\gamma$-stilbazylthioharnstoff*, $C_{27}H_{22}N_4S$, F. 195—196°. Platindoppelsalz, F. über 300°.

Zur Darst. der Diazoverbb. der Basen sättigt man die wss. Lsgg. der Zinndoppelsalze mit H_2S und gibt $NaNO_2$-Lsg. zu dem gekühlten Filtrat. — HCl-Salz des *α-Stilbazol-p-azo-β-naphtols*, $C_{23}H_{18}ON_3Cl$, rotbraune Blättchen (aus h. 90%ig. A.); F. 252—253°; wl. in h. W., leichter l. in absol. u. wss. A.; färbt Seide, Wolle, gewöhnliche und gebeizte Baumwolle rot; ist unl. in Alkalien. — Dieselben Eigenschaften zeigt das etwas dunkler färbende HCl-Salz des *γ-Stilbazol-p-azo-β-naphtols*, $C_{23}H_{18}ON_3Cl$, F. 257—258°. — HCl-Salz des *α-Stilbazol-p-azoresorcins*, $C_{19}H_{16}O_2N_3Cl$, braunes Pulver (aus verd. A.); wl. in h. W., ll. in verd. und reinem A. mit gelbbrauner, in NaOH mit roter Farbe; färbt Seide und Baumwolle gelbbraun, Wolle und gebeizte Baumwolle kupferbraun. — Etwas röter färbt die entsprechende *γ-Stilbazolverb.*, $C_{19}H_{16}O_2N_3Cl$. — Na-Salz der *α-Stilbazal-p-azo-β-naphtolsulfosäure*, $Na \cdot C_{23}H_{16}O_4N_3S$ (mit SCHÄFFERscher S.), grüne, metallglänzende Blättchen (aus h. 90%ig. A.), wl. in sd. W., leichter l. in A.; färbt hellrot. Analog verhält sich die γ-Verb. — Di-Na-Salz der *α-Stilbazol-p-azo-β-naphtoldisulfosäure*, $Na_2 \cdot C_{23}H_{15}O_7N_3S_2$, braunrote, grünschillernde Blättchen (aus verd. A.); l. in W. mit violetter Farbe, swl. in A.; färbt Seide, Wolle u. gewöhnliche Baumwolle blaustichig rot, gebeizte

Baumwolle violett. Die analoge *γ-Stilbazolverb.* färbt gebeizte Baumwolle röter. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2971—76. 29/9. [15/8.] Breslau. Landwirtschaftl.-techn. Univ.-Inst.) BLOCH.

L. J. Simon u. **Ch. Mauguin**, *Synthesen in der Chinolingruppe: Phenylnaphtochinolindicarbonsäure und ihre Derivate.* Nach SIMON u. CONDUCHÉ (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 297; C. **1904**. II. 713) entsteht bei der Einw. von Oxalessigester auf Benzyliden-β-naphtylamin in der Hauptsache ein Additionsprod. $C_2H_5OOC\cdot CO\cdot CH(COOC_2H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_{10}H_7$, welches unter dem Einfluſs von konz. k. H_2SO_4 in den cyklischen Körper I. übergeht, der seinerseits bei der Oxydation durch CrO_3 den *Phenylnaphtochinolindicarbonsäureäthylester* (II.) liefert. Dieser Ester vom F. 128°



ist auſserordentlich beständig, kann unter vermindertem Druck bei 305° unzersetzt destilliert werden und wird von h. verd. und konz. HCl und H_2SO_4, sowie von h. konz. wss. Kalilauge nicht angegriffen, durch längere, etwa 15-stündige Einw. von 15%ig. alkoh. Kalilauge dagegen völlig zur *Phenylnaphtochinolindicarbonsäure*, $C_{19}H_{11}N(COOH)_2$, verseift. Diese S. bildet blaſsgelbe, mkr. Nadeln, unl. in Wasser und den üblichen Lösungsmitteln, titrierbar in Ggw. von Phenolphtaleïn, liefert durch doppelte Umsetzung der Alkalisalze mit den Erdalkali- und Schwermetallsalzen swl. Ag-, Cu-, Pb-, Ca- und Ba-Salze, von denen das ammoniakalische Kupfersalz, $C_{21}H_{11}O_4NCu\cdot 3NH_3\cdot 6H_2O$, dunkelblaue Prismen, das am meisten charakteristische ist.

Beim Erhitzen schm. die Phenylnaphtochinolindicarbonsäure bei 218° unter gleichzeitigem Übergang in das *Anhydrid*, $C_{19}H_{11}N<(CO)_2>O$, goldgelbe Nadeln aus Eg. oder Essigsäureanhydrid, F. 218°. Beim Auflösen in sd. absol. A. geht das Anhydrid in den 1 Mol. Kristallalkohol enthaltenden *Monoester*, $C_{19}H_{11}N(COOH)\cdot COOC_2H_5 + C_2H_5OH$, über, bei der Einw. von wss. oder alkoh. Kalilauge regeneriert es das K-Salz der Phenylnaphtochinolindicarbonsäure. Wird der Phenylnaphtochinolindicarbonsäurediäthylester 5 Stdn. mit einer 2%ig. alkoh. Kalilauge erhitzt, so bildet sich der eben erwähnte Monoester in stark doppeltbrechenden, ambragelben, massiven, rhombischen Kristallen, die beim Erhitzen unterhalb 115° zunächst den Kristallalkohol verlieren u. oberhalb 145° unter Abspaltung des zweiten Mol. A. in das bei 218° schm. Anhydrid übergehen. Der alkoholfreie Monoester kristallisiert aus Holzgeist mit 1 Mol. CH_3OH in langen, weiſsen Nadeln. Der Monoester läſst sich noch in Ggw. von Phenolphtaleïn titrieren.

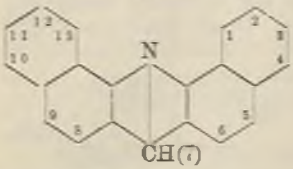
Werden die verschiedenen, oben erwähnten Körper mit Natronkalk energisch erhitzt, so gehen sie in das bereits von DÖBNER u. KUNTZE dargestellte *α-Phenyl-β-naphtochinolin* (III.) über. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 427—30. [17/9.*].) DÜSTERBEHN.

Alfred Senier u. **Percy Corlett Austin**, *Dinaphtakridine.* (Vgl. C. **1905**. I. 102; II. 1734.) Von den sechs möglichen *Dinaphtakridinen* (s. die folgenden Formeln) sind bisher vier bekannt. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Konstitutionsbestimmung dieser Verbb. sowie mit der Herst. einiger neuer Derivate.

[*α,α-N—CH-β,β*]-*Dinaphtakridin* (α-Naphtakridin), $C_{21}H_{13}N$ (I.), entsteht zweckmäſsig durch Erhitzen von 2 Mol. α-Naphtylamin mit 1 Mol. käuflichen Methylendichlorids im Rohr auf 220—230° (2 Stdn.), Kristalle aus Bzl. F. 185,5°. Destilliert im Vakuum unzersetzt. Die Kristalle zeigen Triboluminescenz. — Chloroaurat,

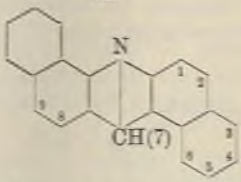
$C_{21}H_{14}NCl_4Au$. Orangefarbiger Nd. in Eg. + HCl. — [*α,β-N—CH-β,α*]-*Dinaphtakridin*, $C_{21}H_{13}N$ (II.), entsteht, wenn man 1 Mol. Methylendichlorid mit je einem Mol. *α*- und *β*-Naphtylamin im Rohr erhitzt. Gelbe Kristalle. F. 223°. — Chloroplatinat, $C_{42}H_{28}N_2Cl_6Pt, 2H_2O$. Hellgelber Nd. in Eg. + HCl. — *Bisdinaphtakridinhexabromid*, $C_{42}H_{26}N_2Br_6$, entsteht als orangegelber Nd. beim Mischen von Dinaphtakridin in Chlf. mit Brom in Chlf. — [*β,β-N—CH-α,α*]-*Dinaphtakridin* (*β-Naphtakridin*) (IV.), entsteht aus Methylendichlorid mit 2 Mol. *β*-Naphtylamin im Rohr bei 200°.

I.



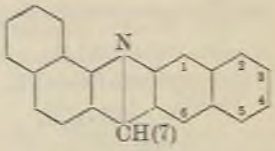
(Senier, Goodwin)

II.



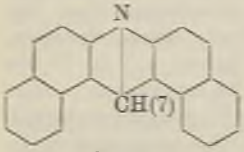
(Ullmann, Ferwadjian)

III.



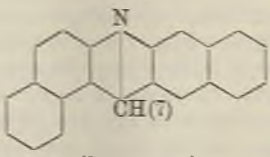
(Unbekannt)

IV.



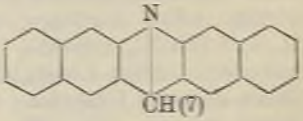
(Reed)

V.



(Strohbach)

VI.



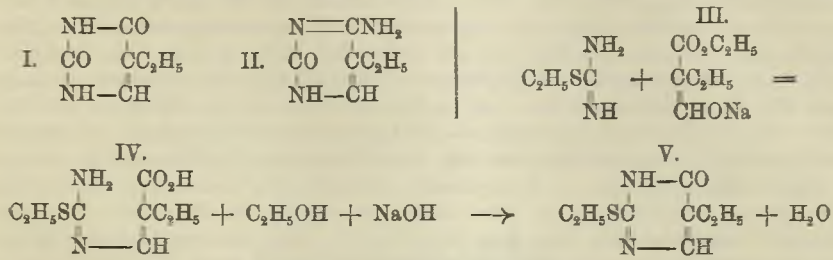
(Unbekannt)

[*α,α-N—CMe-β,β*]-*7-Methyldinaphtakridin*, $C_{22}H_{15}N$ (7-Methylderivat von I.), entsteht aus Äthylidenchlorid und 2 Mol. *α*-Naphtylamin bei 220—230°. Grünlichgelbe Oktaeder. F. 219°. — Chlorhydrat, $C_{22}H_{16}NCl$. Gelbe Nadeln aus Eg. + HCl. Wird von W. zers. — Chloroaurat, $C_{22}H_{16}NCl_4Au$. Gelber Nd. aus Eg. + HCl. Wird von W. zers. — Chloroplatinat, $C_{44}H_{32}N_2PtCl_6, 2H_2O$. Gelber Nd. aus A. + HCl. Wird von W. zers. *Dibromid*, $C_{22}H_{15}NBr_2$. Gelber Nd. aus der Base in Eg. mit etwas Toluol und Brom in Eg. Wird von W. zers. Etwas l. in Eg. und Chlf. Die analogen Methylderivate von II. und IV. konnten nicht erhalten werden. — [*α,α-N—CPh-β,β*]-*Phenyldinaphtakridin*, $C_{27}H_{17}N$ (7-Phenylderivat von I.). 1 Mol. Benzalchlorid wird mit 2 Tln. Naphtalin zum Sieden erhitzt und allmählich mit 2 Mol. *α*-Naphtylamin versetzt. Hexagonale Platten aus Bzl. oder Toluol. F. 224°. Dieselbe Verb. entsteht auch aus je einem Mol. *α*-Naphtylamin, *α*-Naphtol und Benzaldehyd beim Erhitzen. — Chlorhydrat, $C_{27}H_{18}NCl$. Gelbe Kristalle aus Eg. + HCl. — Chloroplatinat, $C_{54}H_{36}N_2Cl_6Pt, 2H_2O$. Orangegelber Nd. aus Eg. + HCl. — Chloroaurat, $C_{27}H_{18}NCl_4Au$. Gelbes, kristallinisches Pulver. Das analoge Phenylderivat von II. konnte nach dieser Methode nicht erhalten werden. — [*β,β-N—CPh-α,α*]-*Phenyldinaphtakridin* (7-Phenylderivat von IV.) entsteht in analoger Weise bei Benutzung von sd. Naphtalin als Lösungsmittel. Hellgelbe Nadeln aus Bzl. oder Toluol. F. 293°.

Das Dinaphtakridin I. entsteht auch befriedigend, wenn man *α*-Naphtylamin u. Methylendijodid mit Benzoesäure als Lösungsmittel erhitzt. Das Dinaphtakridin II. kann ebenfalls mit Methylendijodid dargestellt werden, wenn gleiche Moleküle des letzteren mit *α*- und *β*-Naphtylamin und 3 Mol. geglühter Pottasche auf 200° erhitzt werden. Analog entsteht aus *β*-Naphtylamin das Dinaphtakridin IV., während bei Anwendung von KOH an Stelle von K_2CO_3 *Bisdinaphtakridindihydrid*, $(C_{21}H_{13}N)_2H_2$ [das *Isonaphtakridin* von Morgan (J. Chem. Soc. London **73**. 536)].

entsteht (orangefarbige Kristalle, F. 243°), das durch Oxydation mit Brom oder salpetriger S. das Dinaphtakridin IV. liefert. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 240; J. Chem. Soc. London **89**. 1387—99. September. Galway. Queens College.) POSNER.

Treat B. Johnson und **George A. Menge**, *Untersuchungen über Pyrimidine. 5-Äthylcytosin.* 18. Mitteilung. (Vgl. S. 1066.) Von WHEELER u. dessen Mitarbeitern sind Methoden zur Synthese von Uracil, Thymin, Cytosin und 5-Methylcytosin angegeben worden. Thymin und 5-Methylcytosin sind die einfachsten 5-Alkylderivate des Uracils, bezw. Cytosins und können als die zweiten Glieder zweier homologen Reihen angesehen werden, die mit dem Uracil, bezw. Cytosin beginnen. In der vorliegenden Abhandlung beschreiben Vff. die Darst. der dritten Glieder dieser homologen Reihen, des *5-Äthyluracils* (I.) u. des *5-Äthylcytosins* (II.).



Ameisensäureäthylester kondensiert sich bei Ggw. von Natriumäthylat oder metallischem Na mit n. Buttersäureäthylester unter B. des Na-Salzes des *Formylbuttersäureäthylesters* (III.). Wird dieses Na-Salz in wss. Lsg. mit der ber. Menge Pseudoäthylthioharnstoff versetzt, so kondensiert es sich unter B. von *2-Äthylmerkapto-5-äthyl-6-oxypyrimidin* (V.). Als Zwischenprod. wird dabei *α-Äthyl-β-pseudoäthylthioharnstoffakrylsäure* (IV.) gebildet, die isoliert werden konnte. Das Merkaptopyrimidin geht beim Kochen mit HBr quantitativ in 5-Äthyluracil (I.) über. Beim Erwärmen mit PCl_5 auf dem Wasserbade wird 2-Äthylmerkapto-5-äthyl-6-oxypyrimidin in das entsprechende *6-Chlorpyrimidin* umgewandelt, das bei 2-stünd. Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 130—140° quantitativ das *6-Aminopyrimidin* gibt. Beim Kochen mit HBr wird letzteres in das Hydrobromid des *5-Äthylcytosins* (II.) übergeführt. 5-Äthylcytosin kristallisiert aus W. ohne Kristallwasser, was deshalb von besonderem Interesse ist, weil Cytosin mit $1 H_2O$ und 5-Methylcytosin mit $^1/_2 H_2O$ kristallisiert. 5-Äthylcytosin ist in W. leichter l. als Cytosin und schwerer l. als 5-Methylcytosin. Mit HCl, HBr und HNO_3 bildet es normale Salze (1 : 1). Die charakteristische Eigenschaft des 5-Methylcytosins mit HCl u. HBr basische Salze zu geben, besitzt das 5-Äthylcytosin gleichfalls. Die NH_2-Gruppe ist beim 5-Äthylcytosin fester gebunden, als beim Cytosin u. 5-Methylcytosin. Während die beiden letzteren Basen beim Erhitzen mit 20%ig. H_2SO_4 in Uracil, bezw. Thymin übergeführt werden, bleibt die erstere unter gleichen Bedingungen unverändert.

Experimentelles. *Na-Salz des Formylbuttersäureäthylesters*, $C_2H_5C:(CHONa)\cdot CO_2C_2H_5$. B. Eine bekannte Menge alkoholfreien Natriumäthylats wird in trockenem Ä. suspendiert und bei gewöhnlicher Temperatur ein Gemisch der ber. Mengen Ameisensäure- und n. Buttersäureäthylester zugefügt. Nach 4-tägigem Stehen wird der Ä. durch einen Strom trockener Luft entfernt. Es hinterbleibt ein dickes Öl, das bei Einw. von etwas W. erstarrt. Das so erhaltene Salz wird in k. W. gelöst und die Lsg. zur Entfernung unveränderter Ester mit Ä. gewaschen. — *2-Äthylmerkapto-5-äthyl-6-oxypyrimidin*, $C_8H_{12}ON_2S$ (V.). B. Das wie oben angegeben aus 150 g n. Buttersäureester erhaltene Na-Salz wird in W. gelöst und mit einer

Lsg. versetzt, die durch Auflösen von 119 g Pseudoäthylharnstoffhydrobromid in Eiswasser und Neutralisation mit 36 g KOH dargestellt worden ist. Die alkal. Lsg. wird über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann ca. 2 Stunden lang auf dem Dampfbade erwärmt, filtriert und mit Essigsäure angesäuert, worauf sich das Merkaptopyrimidin ausscheidet. (Ausbeute 38 % der Theorie.) Gut ausgebildete Prismen (aus W. oder verd. A.), F. 119—120°, sll. in A., Bzl., l. in Ä., wl. in W. Wird das essigsaure Filtrat vom Merkaptopyrimidin auf dem Dampfbade konzentriert und dann einige Stunden stehen gelassen, so scheidet sich als dicker Nd. *α-Äthyl-β-pseudoäthylthioharnstoffakrylsäure*, $C_8H_{14}O_2N_2S$ (IV.), aus. Platten (aus A.), F. 148—149° unter Aufbrausen, ll. in A. Beim Erhitzen über den Zersetzungspunkt geht es in das Merkaptopyrimidin über. — *2-Äthylmerkapto-5-äthyl-6-chlorpyrimidin*, $C_8H_{11}N_2SCl$, in einer Kältemischung nicht erstarrendes Öl, Kp_{24}. 160—163°. Wird beim Kochen mit W. wieder in das 6-Oxypyrimidin zurückverwandelt. — *2-Äthylmerkapto-5-äthyl-6-aminopyrimidin*, $C_8H_{13}N_3S$, gedrungene Prismen (aus Bzl. + Lg.), F. 74—76°, ll. in Ä., Bzl., unl. in Lg. — *2,6-Dioxy-5-äthylpyrimidin* (*5-Äthyluracil*), $C_6H_8O_2N_2$ (I.), mikroskopische Prismen (aus W.), F. ca. 300° unter Zers., wl. in W., 1 Tl. löst sich bei 25° in ca. 625 Tln. W. — Wird 2-Äthylmerkapto-5-äthyl-6-aminopyrimidin mit HBr gekocht, so scheidet sich aus der bromwasserstoffsauren Lsg. beim Stehen das *Hydrobromid des 2-Oxy-5-äthyl-6-aminopyrimidins* (*5-Äthylcytosins*), $C_6H_9ON_3 \cdot HBr$ (wasserfrei), in grofsen Prismen aus, färbt sich bei ca. 265° dunkel und schmilzt bei 284—286° unter Aufbrausen. Zur Darst. der *freien Base* $C_6H_9ON_3$ (II.) wird eine wss. Lsg. des Hydrobromids durch Ag_2SO_4 von HBr befreit, überschüssiges Ag durch H_2S, H_2SO_4 durch $Ba(OH)_2$, überschüssiges Ba durch CO_2 entfernt u. die Lsg. auf ein kleines Volumen eingedampft. Schlanke Prismen, F. 282—283° unter Aufbrausen, l. in 75 Tln. W. von 25°. Die wss. Lsg. wird durch $HgCl_2$ und Phosphorwolframsäure gefällt, das Phosphorwolframat ist in h. W. l. Kaliumwismutjodid gibt roten, in h. W. unl. Nd. Pt-Doppelsalz, $(C_6H_9ON_3)_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$, durchscheinende Prismen (aus W.), ll. in W. Pikrat, gelbe, opake Kristalle (aus W.), die sich bei 277—278° zers. Hydrochlorid, $C_6H_9ON_3 \cdot HCl$, flache Prismen, ll. in k. W., F. 238—240° unter geringem Aufbrausen. Nitrat, $C_6H_9ON_3 \cdot HNO_3$, gedrungene Prismen, sll. in k. W. Wird eine wss. Lsg. des Hydrobromids mit NH_3 versetzt, so wird in Form gut ausgebildeter Prismen ein Gemisch der beiden basischen Hydrobromide $(C_6H_9ON_3)_2 \cdot HBr \cdot H_2O$ und $(C_6H_9ON_3)_3 \cdot HBr \cdot H_2O$ ausgefällt, das sich bei 258—260° unter starkem Aufbrausen zersetzt.

2,6-Dichlorpyrimidin, $C_4H_2N_2Cl_2$ (vgl. GABRIEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1690; C. **1905**. I. 1536) erhielten Vff. durch Einw. von PCl_5 auf 2-Thiouracil. F. 63°, Kp_{760}. 198°, l. in A., Bzl., Äther. (Journ. of Biolog. Chem. **2**. 105—6. August. SHEFFIELD Lab. of Yale-Univ.) ALEXANDER.

W. Worms, *Albumine des Eiweifses der Truthenneneier.* I. Mitteilung. *Das kristallinische Albumin.* Vf. hatte bereits 1903 in dem Eiweifse der Truthenneneier neben Globulin mehrere Albumine, darunter ein kristallinisches, aufgefunden. Die Abscheidung dieses letzteren geschieht folgendermafsen: Das mit 4%iger H_2SO_4 neutralisierte Eiweifs wird mit halben Volumen gesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. versetzt, filtriert und mit gesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. bis zur halben Sättigung gefällt. Das Filtrat von dem abgeschiedenen Globulin wird bei Zimmertemperatur eingeengt u. bis zum Erscheinen einer schwachen Trübung mit gesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. versetzt. Es scheidet sich hierbei ein Albumin ab, das beim Behandeln mit halbgesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. teilweise in Lsg. geht. Die zurückbleibende klebrige M. wird mit frischer, halbgesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. versetzt und unter öfterem Umrühren mehrere Tage stehen gelassen, bis sie sich in einen voluminösen, körnigen

Nd. umgewandelt hat. Hierauf wird dieser Nd. mehrmals mit halbgesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. ausgezogen, die vereinigten Filtrate mit gesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. gefällt, die Fällung in $^1/_5$-gesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. aufgelöst und mit gesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. bis zur Trübung versetzt. Der sich absetzende kristallinische Nd. wird zwecks weiterer Reinigung noch mehrmals aufgelöst und gefällt. Er besteht aus fast farblosen, aufserordentlich feinen Nadeln und Blättchen, die in W. ll., in halbgesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. dagegen fast unl. sind. Wss. Lsgg. dieses Albumins haben eine schwach saure Rk., koagulieren vollständig beim Erwärmen, ebenso wie beim Versetzen mit 95%igem A., und weisen überhaupt alle Eiweifsreaktionen auf. Drehungsvermögen beträgt: $[\alpha]_D^{20} = -34{,}9^0$; die Zus.: C = 52,97, H = 7,39, N = 15,37, S = 1,60, O = 22,67%, entsprechend der Formel: $C_{258}H_{422}N_{63}O_{83}S_8$. Gegen HCl verhält es sich als eine Base und geht mit derselben eine Verbindung, *Alb·4 HCl*, ein (Zus.: C = 51,51, H = 7,37, N = 14,74, S = 1,55, Cl = 2,41, O = 22,42%). Vergleicht man diese Daten mit denjenigen für Hühnereieralbumin (PANORMOW, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 302; C. **98**. II. 487), so zeigt sich, dafs beide dieselben Rkk. und dieselbe Zus. aufweisen. Dagegen ist ihr Drehungsvermögen verschieden ($[\alpha]_D^{20} = -30{,}0^0$ gegen $-34{,}9^0$). Dazu wird das kristallinische Albumin der Truthenneneier vom reinen W. in eine amorphe Modifikation umgewandelt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 597—607. 1/10. Kasan. Physiol.-chem. Lab. d. Univ.) V. ZAWIDZKI.

Physiologische Chemie.

H. Pabisch, *Botanisch-chemische Studien über einige Pfeilgifte aus Central-Borneo. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Pfeilgiftdrogen.)* Es handelt sich um drei Ipohpfeilgifte: „Tasem", „Ipoe kajo" und „Ipoe aka", dunkelbraune bis schwarze, erdig aussehende, trockene, bröckelige bis pulverige, geruchlose Massen von äufserst bitterem Geschmack, welche u. Mk. aufser Zellfragmenten braunschwarze, strukturlose, opake Schollen, ferner Fetttröpfchen und Harzkügelchen erkennen lassen. Tasem enthält gröfstenteils Antiarin neben Spuren von Strychnin, Ipoe kajo Antiarin und Strychnin zu gleichen Teilen, Ipoe aka Antiarin neben Spuren von Strychnin und Brucin. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1905**. II. Teil. 1. Hälfte. 137 bis 138.) DÜSTERBEHN.

H. Pabisch, *Pharmakognostische Studien über Fischgiftwurzeln.* Eine kurzgefafste Übersicht über die Ergebnisse eigener und fremder Arbeiten auf diesem Gebiete. Vgl. auch Pharm. Centr.-H. **46**. 697. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1905**. II. Teil. 1. Hälfte. 138—40.) DÜSTERBEHN.

A. J. J. Vandevelde, *Über Diffusion von Enzymen durch Zellulosemembrane.* Invertin, Maltose, Lab, Zymase und Katalase diffundieren nicht durch Zellulosemembrane, wohl aber durch tierische (Darm)membrane. (Biochem. Ztschr. **1**. 408 bis 412. 5/10. [7/8.] Gent, Belgien.) RONA.

D. v. Tabora, *Über die Beziehungen zwischen Magensaftsekretion und Darmfäulnis.* Bei erhaltener Magensaftsekretion hatte die einseitige Vermehrung der Eiweifszufuhr keine Steigerung der bakteriellen Eiweifszers. im Darm zur Folge; sie trat aber sofort auf, sobald die Magensalzsäure, sei es durch Neutralisation, sei es durch direkte Hemmung der Sekretion, ausgeschaltet wurde. Dafs die Alkalien nur oder doch hauptsächlich durch Säureneutralisation und nicht durch Schaffung sonstiger abnormer, fäulnisbegünstigender Bedingungen wirken, liefs sich durch die

gleichsinnigen Resultate eines Vers., bei dem Atropin als sekretionshemmende Substanz injiziert wurde, sowie durch das Ausbleiben weiterer Fäulnissteigerung bei Anaciden beweisen. Bei starker Herabsetzung oder völligem Fehlen der Magensaftsekretion reagiert der Darm auf die vermehrten Eiweifsmengen mit Steigerung der Fäulnis; diese ist nicht auf eine Insuffiziens der Darmverdauung gegenüber dem zu bewältigenden Quantum zu beziehen. Es mufs der Magensaftsekretion, auch abgesehen von der direkten Baktericidie der sezernierten HCl, ein weitgehender Einflufs auf den Ablauf der Fäulnisvorgänge im Darm zuerkannt werden. (Arch. f. klin. Med. **87**. 254—90. Giefsen. Med. Univ.-Klin.) PROSKAUER.

Arthur Scheunert und **Walther Grimmer**, *Über Funktionen des Duodenums und die funktionelle Identität der Duodenal- und der Pylorusdrüsen.* Nach den an Pferd, Schwein u. Rind ausgeführten Verss. kann den *Sekreten* der Duodenaldrüsen ein proteolytisches u. ein labendes Vermögen nicht zugeschrieben werden, während die Pylorusdrüsen als Pepsin- und Labbildner angesehen werden müssen. Beide Drüsenarten der untersuchten Tiere enthalten ein amylolytisches Enzym. Das „Pseudopepsin" GLÄSSNERS konnte in keinem Falle nachgewiesen werden. Von einer funktionellen Identität der Pylorus- und der Duodenaldrüsen kann nicht gesprochen werden. (Intern. Monatsschrift f. Anatomie u. Physiologie **23**. 335—58. Dresden. Physiolog.-chem. Abt. der Kgl. Sächs. tierärztl. Hochschule; Sep. v. Vf.) RONA.

Bernhard Knapp, *Über den Nährwert des Glycerins.* Auf Grund von Unterss. LÜTHJES mufste vermutet werden, dafs die scheinbare Steigerung des Eiweifsumsatzes bei Verabreichung von Glycerin nur durch Aufschwemmung harnfähigen N-haltigen Materials vorgetäuscht ist, dafs die Sparwrkg. nicht erkannt wurde, weil die Versuchsperioden meist zu kurz gewählt waren. Vf. hat daher diese Unterss. wieder aufgenommen und kommt zu dem Ergebnis, dafs dem Glycerin in der Tat eine Sparwrkg. auf den Eiweifsumsatz des gesunden Organismus zukommt, dafs es mithin einen Nährwert hat. Bei den lange eingehaltenen Glycerinperioden traten zunächst erhöhte N-Zahlen im Urin auf, so dafs man an einen toxischen Eiweifszerfall denken konnte; die N-Ausscheidung im Urin ging alsbald wieder herunter und blieb von da an konstant. Bei den N-Ausscheidungssteigerungen handelte es sich lediglich um Aufschwemmungserscheinungen. Für diese Auffassung spricht das Auftreten von Zucker im Urin im Beginn der Glycerinperioden. Ein Teil des eingeführten Glycerins verliefs den Körper unzers. (Arch. f. klin. Med. **87**. 340 bis 355. Tübingen. Med. Klin.) PROSKAUER.

D. Jonescu, *Über das Schicksal der Kresole im Organismus und ihren Einflufs auf den Stoffwechsel und die Darmfäulnis der Fleischfresser.* Wie die Verss. (am Hunde) zeigen, werden von den per os eingegebenen Kresolen ihrer steigenden Giftigkeit nach 50—53% für m-Kresol, 65—69,8% für o-Kresol, 73—76,5% für p-Kresol im Körper verbrannt. Die Kresole bewirken eine Abnahme des Harnes an Ammoniumsalzen. Die Paarung der Kresole findet in erster Linie mit H_2SO_4, in kleinen Mengen mit Glucuronsäure statt. Die Paarung mit Glucuronsäure steigt etwas mit der Giftigkeit der drei Isomeren. Die gebildete Glucuronsäuremenge steigt nach Kresoldarreichung auch bei Verfütterung von Kohlehydraten. (Biochem. Ztschr. **1**. 399—407. 5/10. [6/8.] Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

Hugo Pribram, *Beitrag zur Kenntnis des Schicksals des Cholesterins und der Cholesterinester im tierischen Organismus.* Cholesterin, bezw. seine Ester werden resorbiert und treten, per os eingeführt, im Blute in vermehrter Menge auf. Die antihämolytische Wrkg. des Serums nach Cholesterinfütterung (cf. Original) spricht

dafür, dafs zumindest der gröfsere Teil des Cholesterins im Serum, u. zwar wahrscheinlich in der Form von freiem Cholesterin vorhanden ist. (Biochem. Ztschr. **1**. 413—24. 5/10. [8/8.] Berlin. Chem. Abt. des Path. Inst. der Univ.) RONA.

E. Poulsson, *Untersuchungen über das Verhalten einiger Flechtenkohlehydrate im menschlichen Organismus und über die Anwendung derselben bei Diabetes mellitus.* Vf. untersuchte zwei Flechtenarten, *Cetraria islandica* und *Cetraria nivalis* in der im Titel angegebenen Richtung. Die Kohlehydrate von Cetraria islandica bestehen etwa zur Hälfte aus dem in h. W. l., dem Dextrin verwandten *Lichenin*, das bei der Säurehydrolyse neben amorphen Prodd. nur d-Glucose liefert. Die im W. unl. Kohlehydrate gehören zu der Gruppe der Hemizellulosen; von diesen sind nachweisbar Dextran, Mannan und Galaktan. Pentosane sind in einer Menge von etwa 3%, echte Zellulose in noch geringerer Quantität nachweisbar. — Verss. mit als Brot zubereiteter Flechte ergaben, dafs gegen 50% der Flechtenkohlehydrate resorbiert und verbrannt werden. — Cetraria nivalis hat eine ähnliche Zus. wie C. islandica, nur treten die glykosegebenden Kohlehydrate mehr in den Hintergrund, während Mannane u. Galaktane in gröfserer Menge vorkommen. Ein daraus bereitetes Brot verursachte infolge des Gehaltes an *Usninsäure* Gesundheitsstörungen. (Festschrift für OLAF HAMMARSTEN. XIV. 25 S. 11/10. Christiania. Pharmakolog. Inst. der Univ. Sep. v. Vf.) RONA.

Gunni Busck, *Die photobiologischen Sensibilatoren und ihre Eiweifsverbindungen.* Bezüglich der Resultate der umfangreichen Arbeit, namentlich über die Veränderungen nach Zusatz verschiedener photobiologischer Sensibilatoren (Derivate des Fluoresceïns, dichloranthracendisulfosaures Natrium) zum Blut warmblütiger Tiere in den Eigenschaften des Blutes und den betreffenden Sensibilatoren, mufs auf das Original verwiesen werden. (Biochem. Ztschr. **1**. 425—540. 5/10. [14/8.] München. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) RONA.

Hugo Salvendi, *Über die Wirkung der photodynamischen Substanzen auf weifse Blutkörperchen.* Die Ergebnisse bei den Verss. an *Kaltblüterleukocyten* gingen dahin, dafs das Eosin nach 6 Stdn. Belichtung im zerstreuten Tageslichte eine Wrkg. auf Froschleukocyten zeigt; in der Sonne tritt dieselbe schon nach 2—3 Stdn., und zwar viel intensiver auf. Von den verschiedenen untersuchten Körpern wirkt am schnellsten, ähnlich wie bei den Paramäcien, Rose bengale und dichloranthracendisulfosaures Natrium, schwächer das Eosin und ganz schwach, kaum mehr sicher nachweisbar, das Fluoresceïn. Die Wirkung selbst zeigt sich zunächst in einem Aufhören der Bewegungen der Leukocyten und darauf weiter folgenden Veränderungen, die schliefslich zur Auflsg. der Leukocyten führen. — Ebenso erleiden die Leukocyten u. Lymphocyten unter dem Einflufs photodynamischer Stoffe im Lichte eine Schädigung; bei den Lymphocyten ist die Wrkg. eine viel weitgehendere als bei den Leukocyten. Erstere l. sich bereits nach 2 Stdn. Belichtung auf, letztere selbst nicht nach 12 Tagen Belichtung. (Arch. f. klin. Med. **87**. 356—64. München.) PROSKAUER.

R. Dax, *Über den Ablauf der photodynamischen Erscheinung bei alkalischer, neutraler und saurer Reaktion.* Wenn die photodynamische Wrkg. des Eosins und dichloranthracendisulfosauren Natriums mit ihrer Zers. im Lichte ursächlich verknüpft ist, so mufs man erwarten, dafs diese Wrkg. bei alkal. Rk. erheblich stärker wäre, als bei neutraler oder saurer. Diese Frage suchte Vf. zu beantworten. Zunächst bestimmte Vf. die bei der Bleichung des dichloranthracendisulfosauren Natriums gebildete Säuremenge; über die bei der Autoxydation des Eosins entstehenden Produkte liegen bereits Verss. von HEFFTER vor (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**.

3633; C. **1905**. II. 1729). Die Verss. ergaben, dafs bei der Bleichung des genannten Salzes bei alkal. Rk. fast dreimal soviel Säure gebildet wird, als bei neutraler und saurer.

Die Wrkg. genannter Substanzen auf Paramäcien verlief in alkal. Lsg. nicht stärker, sondern im Gegenteil merkbar schwächer als in neutraler. — Die Schädigungsintensität von *Invertin* durch die fluoreszierenden Substanzen im Lichte war bei neutraler, alkal. und saurer Rk. die gleiche. Letzteres gilt auch für die Wirkung des Methylenblaues. Man kann also sagen, dafs die photodynamische Erscheinung im wesentlichen von der Rk. unabhängig ist. Ihre Intensität ist insbesondere in alkal. Fll. nicht gröfser als in neutralen oder sauren. (Arch. f. klin. Med. **87**. 365 bis 372. München.) PROSKAUER.

A. Jodlbauer u. H. v. Tappeiner, *Über die Wirkung des ultravioletten Lichtes auf Enzyme (Invertin).* Durch einen Vorvers. mit Invertinlsg. wurde festgestellt, dafs im sichtbaren Teile des Spektrums das Bogenlicht dem Sonnenlichte etwas überlegen ist; die Schädigung steht im Verhältnisse von 14 : 13. Im ultravioletten Teile hingegen war das Sonnenlicht erheblich voraus (5 : 9 nach Abzug der Schädigung durch den sichtbaren Teil des Spektrums). Der Vergleich gilt für das Absorptionsgebiet des Eosins, also für das Grün des sichtbaren Spektrums und für das Ultraviolett von ungefähr 370 $\mu\mu$ ab. — Es folgen Verss. über die Schädigung des Invertins durch ultraviolette Strahlen in H- und O-Atmosphäre in Quarz- und Glasgefäfsen. Eine Schädigung des Fermentes im ultraviolettfreien Lichte in einer H-Atmosphäre war in merkbarer Weise nicht eingetreten; bei O-Ggw. betrug die Schädigung 35%, in der H-Atmosphäre 0,9%, sie lag im ersteren Falle noch innerhalb der Fehlerquellen. Bei Anwesenheit des ultravioletten Lichtes wurde die Schädigung bei O-Ggw. auf 83% erhöht; sie war jedoch auch in H-Atmosphäre bedeutend (54%). Diese Zahlen haben aber nur für die angewandte Belichtungsquelle Geltung. — Die Schädigung des Invertins im ultravioletten Lichte zeigte sich auch in CO_2-Atmosphäre und betrug 14—19%, gegenüber 58% des gesamten Lichtes bei Ggw. von O.; sie tritt ferner in N-Atmosphäre ein, wo sie ebenso grofs wie in H-Atmosphäre ist.

Arbeitet man bei Ggw. von O absorbierenden Mitteln (Sulfiten und Phosphor), so beobachtet man ebenfalls in H-Atmosphäre eine Schädigung des Invertins, und zwar in annähernd gleicher Gröfse, wie in den früheren Verss. Dadurch wird der Einwand entkräftet, dafs dieses Resultat die Folge einer schädlichen Einw. des Sulfits oder des Phosphors gewesen wäre, welche entgegen den Kontrollverss. im Dunkeln nur im Lichte aufgetreten sei. Schliefslich erstreckten sich die Verss. noch auf das Verhalten des Invertins in N-Atmosphäre bei Zusatz fluorescierender Stoffe (Eosin und Dichloranthracendisulfonat), bei welchem die Schädigung des Fermentes durch das Licht viel geringer war als in den Verss. ohne Zusatz. Hieraus folgt, dafs die Wkg. des Ultravioletts bei O-Abwesenheit durch Zusatz fluoreszierender Stoffe nicht beschleunigt (sensibilisiert) werden kann, im Gegenteil ihre Ggw. wirkt wohl infolge von Absorption eines Teiles der strahlenden Energie verzögernd. Darin liegt ein neuer Beweis dafür, dafs die Schädigung des Invertins in H, N, CO_2 nicht durch Spuren von anwesendem O verursacht sein kann; O-Ggw. ist keine Bedingung für die biologische Lichtwrk. (Arch. f. klin. Med. **87**. 373—88. München.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Eduard Buchner u. Jakob Meisenheimer, *Über die Milchsäuregärung.* Vff. teilten im Jahre 1903 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 634; C. **1903**. I. 730) drei Verss.

mit, bei welchen eine beträchtliche Milchsäurebildung aus Rohrzucker mit Acetondauerpräparaten von Bacillus Delbrücki bei Toluolzusatz nachgewiesen werden konnte. In der vorliegenden Mitteilung liegen zwei weitere ausführliche Verss. mit Dauerpräparaten der gleichen Mikroorganismen vor, bei welchen je 10 g der Dauerbakterien aus Rohrzucker 2,1, bezw. 1,25 g Zinklaktat lieferten, was 1,26, bezw. 0,75 g Milchsäure entspricht. Kontrollverss. zeigten, dafs weder in den Dauerpräparaten von vornherein Milchsäure vorhanden, noch solche unter dem Einflusse der erhitzten Präparate aus dem Zucker gebildet worden war. Als Antiseptikum wurde bei allen Verss. Toluol angewandt. 10—15 Min. dauerndes Verweilen unter Aceton und mehrmaliges Auswaschen mit Ä. tötet die durch Abcentrifugieren aus der Nährlsg. isolierten, 15—20 Stdn. auf Ton an der Luft getrockneten Milchsäurebakterien vollkommen zuverlässig. Durch die Verss. ist es einwandsfrei erwiesen, dafs auch die Milchsäurebakterien (speziell Bacillus Delbrücki), die Spaltung des Zuckers zu Milchsäure mit Hilfe eines von der Lebenstätigkeit der Mikroorganismen abtrennbaren Enzyms bewerkstelligen. Vff. nennen dieses Enzym *Milchsäurebakterienzymase.* — Verss. mit *Prefssäften* aus den Milchsäurebakterien verliefen hingegen negativ. Nun zeigte es sich, dafs der Prefsrückstand des unwirksamen Prefssaftes nach Eintragen in Aceton auf Zuckerzusatz gegenüber dem direkt aus frischen Organismen dargestellten Dauerpräparate unverminderte Gärwirksamkeit, bezw. Milchsäurebildung zeigte. Das Enzym ist also nicht in den Prefssaft übergegangen und ist weder durch die Zerreibung bei der Darst. des Prefssaftes noch durch die Acetonbehandlung merklich geschädigt worden. Entweder ist das betreffende Enzym unl., oder viel wahrscheinlicher gelang es, bei der Prefssaftdarst. nicht, die merklichen Inhaltssubstanzen der Bakterienzellen in genügendem Mafse zu fassen. — Als Gärsubstrat wurde meist Rohrzucker, in einigen Fällen Maltose angewandt. Sowohl in den lebenden Zellen als im Dauerpräparat müfsten nach den Unterss. hydrolytische Enzyme angenommen werden. Eine 10%ige Rohrzuckerlsg. zeigte auf Zusatz von Dauermilchsäurebakterien bereits nach einstündigem Verweilen im Thermostaten bei 35° deutliche Reduktionswrkg. auf FEHLINGs Reagens. — Bei den Verss. wurde stets *inaktive* Säure gebildet, gleichgültig ob man vom Rohrzucker oder vom Malzzucker ausging. (LIEBIGs Ann. **349**. 125—39. 1/9. [1/8.] Berlin. Chem. Lab. der königl. landwirtsch. Hochschule.) RONA.

Eduard Buchner und **Rufus Gaunt**, *Über die Essiggärung.* In einer vorläufigen Mitteilung konnten BUCHNER und MEISENHEIMER berichten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 634; C. **1903**. I. 730), dafs durch Eintragen von Bieressigbakterien in Aceton ein wirksames Dauerpräparat erhalten wird, das bei Luftzuleitung Alkohol unter B. von Essigsäure oxydiert. Im weiteren Verfolg dieser Unterss. in der vorliegenden Arbeit konnte die Wirksamkeit des Dauerpräparats in neun verschiedenen Fällen festgestellt werden. Bei sonst gleichen Bedingungen für den Oxydationsvorgang schwankte die Menge der jeweilig gebildeten Essigsäure ziemlich stark. Jedenfalls ist die Wirksamkeit des Enzyms neben anderen Faktoren auch von den Züchtungsbedingungen der Organismen abhängig. So lieferten auf gehopftem Abfallbier herangewachsene Spaltpilze Dauerpräparate ohne nachweisbares Oxydationsvermögen, während die auf ungehopfter Bierwürze gezüchteten Bakterien fast immer beträchtliche Oxydationswirkung des Acetonpräparats — namentlich als die Temperatur bei der Kultur der Organismen von 28° auf 10—22° herabgesetzt wurde — gaben. Das beobachtete Maximum der Wirksamkeit betrug bei dreitägigem Luftdurchleiten, berechnet auf 100 g Dauerbakterien (etwa 220 g lebenden Bakterien von 55% Wassergehalt entsprechend), 4 g Essigsäure. Feinst zerriebener oder unzerriebener Zustand des Dauerpräparats war für die Stärke der Oxydationswirkung

gleichgültig, hingegen war sie weit wirksamer, wenn die lebenden Bakterien vor Eintragen in Aceton auf porösem Tonteller getrocknet und nicht nur zentrifugiert wurden. — Dafs die Oxydation des Alkohols bei diesen Verss. auf demselbem Wege wie bei der Essiggärung durch lebende Bakterien zu Stande kommt, wurde dadurch gezeigt, dafs in zwei Fällen mit dem Dauerpräparat bei Luftzuleiten die Verwandlung auch von Propylalkohol in Propionsäure nachgewiesen werden konnte. — Was die Sterilität der verwendeten Dauer-Essigbakterien anbelangt, so waren die in feuchtem, nur abcentrifugiertem Zustande in Aceton eingetragenen, dann in Ä. gewaschenen Spaltpilze tot, während bei den Dauerpräparaten, die durch Acetonbehandlung der vorher auf Ton getrockneten, zu lederartiger Konsistenz zusammengeschrumpften Bakterienmassen erhalten wurde, die Anwesenheit von geringen Mengen lebender Bakterien nachgewiesen werden konnte. Das bei den Verss. als Antiseptikum stets angewandte Toluol erwies sich als absolut zuverlässig. Vergleichende Unterss. über den Umfang der Essigbildung durch lebende Bakterien ohne und mit Toluolzusatz zeigten eine vollständige Unterdrückung der Lebenstätigkeit auch grofser Bakterienmengen durch Toluol. Ganz unterdrückt wurde die O-übertragende Wrkg. der lebenden Bakterien durch dieses Mittel jedoch nicht; in den betreffenden Verss. konnte eine gleichstarke Essigbildung — offenbar dem Durchschnittsgehalt normal herangezüchteter Essigbakterien an dem wirksamen Stoff entsprechend — konstatiert werden. Bei Ggw. von Toluol war die Oxydationskraft lebender Organismen viel gröfser, als die der Dauerpräparate, was auf eine Schädigung derselben bei ihrer Darst. hinweist. Durch die Verss. ist es sicher bewiesen, dafs die Essigbakterien ihre oxydierende Wirkung der Ggw. eines Enzyms, einer Oxydase, die Vff. *Alkoholoxydase* nennen, verdankt. In den Daueressigbakterien scheinen sowohl Oxygenasen, wie Peroxydase u. Katalase, vorhanden zu sein. Ob die Ggw. von Fe (der Gehalt daran wurde zu ca. 0,08% der Dauerbakterien oder rund 3% ihrer Asche gefunden) mit der Oxydationswirkung der Essigbakterien in Beziehung steht, ist vorläufig nicht entschieden. — Die Verss. wurden nicht mit Reinkulturen einer bestimmten Essigbakterie ausgeführt, sondern mit Bieressigbakterien, wie sie sich auf mit Bier infizierter Bierwürze nach Zusatz von 4% A. und 1% Essigsäure als Häutchen auf der Oberfläche ansiedeln. (Näheres cf. Original.) Es gelang auch, einen Prefssaft aus den Essigbakterien mit einer Ausbeute von 17—39% der angewandten Bakterienmasse darzustellen. Das Präparat zeigt bei Luftgegenwart keine oxydierende Wrkg. auf Alkohol. Demnach scheint die Alkoholoxydase der Essigbakterien entweder bei der Darst. des Prefssaftes zerstört worden oder als wl. nicht in den Saft übergegangen zu sein. (LIEBIGs Ann. **349**. 140—84. 1/9. [4/7.] Berlin. Chem. Lab. der kgl. landwirtschaftl. Hochschule.) RONA.

Kurt Wolf, *Abtötung von Bakterien durch Licht und Selbstreinigung der Flüsse.* Im Anschlufs an seine mit THIELE veröffentlichten Unterss. über die Abtötung der Bakterien durch Licht (S. 446) legt Vf. dar, dafs man dem Sonnenlichte unter den in der Wirklichkeit vorhandenen Bedingungen nicht die Bedeutung für die Selbstreinigung der Flüsse beilegen darf, wie es auf Grund der BUCHNERschen Verss. jetzt noch geschieht; man mufs diese Bedeutung vielmehr ganz bedeutend einschränken. (Deutsch. med. Wochenschr. **32**. 1546—47. 20/9. Tübingen.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Napoleone Passerini, *Über einige Weine, die einen erhöhten Prozentgehalt an Alkohol aufweisen.* Die Höchstgrenze für den Alkoholgehalt in einem Wein nimmt

man meist mit 15—16 Vol.-% an. Weine mit einem höheren Gehalt werden meist für alkoholisiert gehalten. Jedoch werden nach Vf. in Toskana und einigen anderen Gegenden Italiens auserlesene Weine, „vinsanti" genannt, aus Trauben, meist der Varietät Trebbiano, bereitet, die einen höheren Alkoholgehalt als den gewöhnlichen zeigen. Zur Darst. der vinsanti werden die gedörrten Trauben zumeist in den ersten Tagen des November gepreſst u. der Most in Holzfäſschen von 0,5—1 hl Inhalt vergären gelassen, doch wird im ersten Jahre der Zucker nicht völlig zerstört, so daſs die Gärung, die zumeist durch die kalte Jahreszeit unterbrochen worden, manchmal überhaupt noch nicht eingesetzt hatte, erst im Frühjahr wieder auftritt. Nach 3 Jahren werden dann die vinsanti, zumeist im November, auf Flaschen gefüllt. Bei der Unters. notorisch reiner vinsanti aus den Jahren 1868—1905 zeigten von 30 Proben 17 einen Alkoholgehalt über 15 Vol.-%, in 9 Fällen stieg er über 17%, in 2 Fällen sogar über 20% bis zum Höchstwert von 21,4%. Ein Wein aus dem Jahre 1868 zeigte z. B. A. 21,4 Vol.-%, 17,4 Gew.-% A., 125,76‰ Trockenextrakt, 2,57‰ Asche, 8,84‰ Gesamtsäure, ber. als Weinsäure, wovon 2,6‰ flüchtige SS., ber. als Essigsäure, 0,94‰ saures Kaliumtartrat, 76,15‰ Glucose u. 11,22‰ Glycerin; das Verhältnis von Glycerin : Alkohol beträgt 6,4 : 100. Ähnlich stellt sich das Verhältnis von Glycerin zu A. in zwei anderen Weinen auf 7,4, bezw. 6 : 100. Eine Erklärung für den hohen Alkoholgehalt der untersuchten Weine vermag Vf. vor der Hand nicht zu geben. (Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 350—54. [April.] Scandicci [Florenz]. Chem. Lab. d. Landw. Inst) ROTH-Cöthen.

Octave Lecomte, *Die Weine von Persien.* (Forts. von S. 543.) Vf. hat Rotweine aus der Gegend von Cazevine und Schariare, sowie Weiſsweine aus der letzteren Gegend analysiert. Aus den Analysenergebnissen folgt, daſs die in Frankreich für das Verhältnis von A.: Extrakt, sowie für die Summe von Gesamtsäure und A. geltenden Zahlen auf die persischen Weine nicht anwendbar sind. Die Weine I. bis V. sind Rotweine, VI. und VII. sind Weiſsweine. Wein I. und IV. stammt von Schahagni, II. von Cazevine, III. von Choucheboulard, V. von Schariare, VI. von Azandei, VII. von Askari:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
D^{15}.	0,9921	0,991	0,9926	0,9916	0,9919	0,994	0,991
Alkohol	14,5	15,0	14,0	14,4	14,5	16,0	15,0
Extrakt	22,30	20,20	24,6	21,68	23,40	30,80	22,06
Drehung	0	0	—0° 8′	0	—0° 6′	—0° 10′	—0° 6′
Glucose	2,50	1,92	3,57	2,18	2,20	4,76	3,66
K_2SO_4	0,22	0,18	0,28	0,24	0,25	0,46	0,34
NaCl	0,09	0,06	0.08	0,07	0,11	0,09	0,09
Weinstein	1,70	1,60	2,44	2,38	1,43	2,82	1,80
Weinsäure	0	0	0	0	0	—	—
P_2O_5	0,17	0,44	—	—	—	—	—
Gesamt-S. als H_2SO_4 .	3,82	5,39	3,53	2,94	3,21	3,33	2,80
Nichtflüchtige S. . . .	2,87	4,22	3,27	2,38	2,89	2,89	2,48
Flüchtige S.	0,95	1,17	0,26	0,56	0,32	0,44	0,32
Glycerin	6,61	6,79	6,22	6,52	6,65	6,87	6,42
Tannin	2,64	2,40	2,14	2,30	3,69	1,60	1,75
Gesamtasche	3.25	4,20	3,24	3,04	3,60	4,24	3,75
A.: Extrakt	5,57	6,22	5,08	5,6	5,22	4,73	6,07
Säure + Alkohol . .	18,32	20,39	17,53	17,34	17,71	19,33	17,80

(J. Pharm. Chim. [6] **24**. 246—47. 16/9.) DÜSTERBEHN.

I. Weiwers, *Luxemburger Naturweine des Jahrganges 1904.* Die Analysen

von 39 als garantiert naturrein von der Gr. Weinbaukommission eingesandten Weinen, welche nach den in der Bekanntmachung des Deutschen Reichskanzlers vom 25. Juni 1896 festgelegten Methoden ausgeführt wurden, ergaben folgende Niedrigst-, bezw. Höchstwerte: D^{15}. 0,9962—1,0005, A. 5,71—8,09 g, Extrakt 2,0160 bis 3,0428 g, Extrakt im Sinne des Gesetzes 2,0117—2,8384 g, Mineralbestandteile 0,1376—0,2796 g, Gesamtsäure (= Weinsäure) 0,545—1,21 g, flüchtige S. (= Essigsäure) 0,0348—0,0876 g, nicht flüchtige S. (= Weinsäure) 0,4730—1,1545 g, Invertzucker 0,1043—0,3044 g, Glycerin 0,5958—1,0750 g, Gesamtweinsäure 0,1975—0,4075 g, Chlor 0,0012—0,0059 g, Extrakt nach Abzug der freien S. 1,1894—1,9227 g, der nicht flüchtigen S. 1,2686—1,9932 g in 100 ccm. Alkalität der Asche (ccm n. KOH) 1,33—2,40, Verhältnis von A. : Glycerin 100 : 10,00—14,133, von Extrakt : Asche 100 : 5,88—10,12. Mittelwerte sind nicht aufgestellt, um nicht Veranlassung zu einer irrtümlichen Deutung als „Durchschnittsgehalt" zu geben.

Die Analysenergebnisse sind recht günstig ausgefallen, da infolge der heifsen trockenen Witterung des Sommers 1904 die Trauben vollkommen ausreifen konnten. Der niedrigste Alkoholgehalt erreicht beinahe den Höchstwert der schlechten Jahrgänge. Umgekehrt steht der Gehalt an Extrakt und Mineralbestandteilen, Asche, sowie an Chlor hinter denjenigen der schlechten nassen Jahrgänge zurück; offenbar beruht dies auf der Unfähigkeit des Bodens, der Pflanze in trockenen Jahren genügend Mineralbestandteile zuzuführen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **12**. 416—21. 1/10. Luxemburg. Bakt. Staatslab.) DITTRICH.

Josef Hanuš und **Franz Bien**, *Zur Kenntnis der Zuckerarten der Gewürze. I. Weifser Zimt.* Vff. haben es sich zur Aufgabe gestellt, die Gewürze auf die in ihnen vorkommenden Zuckerarten zu untersuchen, um dadurch neue Anhaltspunkte für die Beurteilung der Qualität der Gewürze zu erhalten. Sie untersuchten zunächst die gangbarsten Gewürze auf ihren Gehalt an Pentosanen nach dem Verf. von VOTOČEK (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **23**. 229; C. **99**. I. 642) und fanden, dafs dieser ziemlich konstant ist und sich nach den Pflanzenbestandteilen richtet, aus welchen das Gewürz besteht. Die gröfste Menge ist im weifsen Zimt enthalten, dann in Gewürzen, die aus der ganzen Pflanze oder aus Blättern bestehen; nach diesen kommen die Rinden, einige Früchte, Samen und Rhizome und zuletzt die Blütenteile. Gleichzeitig bestätigten sie die Ansicht WITTMANNS (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **4**. 3; C. **1901**. I. 959), dafs einer gröfseren Menge Rohfaser eine gröfsere Menge an Pentosanen entspricht. Auch kann die Best. der Pentosane in manchen Fällen zum Nachweis gewisser Verfälschungen dienen. Eine vollständige Analyse des weifsen Zimts ergab folgende Zahlen: W. 11,90%, Ätherextrakt 12,73%, N-Substanz 8,49%, Stärke 11.57%, reduzierende Stoffe (in dem wss. Auszuge, auf Glykose berechnet) 0,76%, Rohfaser 16,52%, Pentosane 16,72%, Mannit 8,77%, Asche 7,40%, nicht näher festgestellte Stoffe 5,14%. Methylpentosane konnten nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Durch Hydrolyse des Zimts konnten auch mit 8%ig. H_2SO_4 nicht sämtliche Pentosane hydrolysiert werden, die zurückbleibenden scheinen also der Zellulose nahe zu kommen. Aus der Lsg. konnten nach Entfernung des Mannits durch Darst. ihrer Hydrazone l-Arabinose, d-Galaktose, ferner d-Glykose und l-Xylose nachgewiesen werden. — Der Mannit wurde aus ausgeäthertem Zimt durch Extraktion mit 95%ig. A. gewonnen und durch Best. der Polarisation als natürlicher d-Mannit erkannt. Die von Mannit befreite Substanz wurde im Autoklaven 3 Stdn. bei 3 Atmosphären mit W. erhitzt, und die von dem abgeprefsten Rückstand erhaltenen Filtrate wurden mit verd. H_2SO_4 hydrolysiert. Es wurde in der erhaltenen Lsg. neben d-Glykose und wenig d-Galaktose von Pentosen besonders l-Arabinose neben l-Xylose nachgewiesen. Durch Hydrolyse der Prefsrückstände mit 5%ig. H_2SO_4 wurde Xylose gewonnen,

was auf die Anwesenheit von Xylan hinweist. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **12.** 395—407. 1/10. Prag. Lab. f. Nahrungsmittelchemie an der K. K. böhm. techn. Hochschule.) DITTRICH.

Carlo Formenti u. **Aristide Scipiotti**, *Zusammensetzung italienischer Tomatensäfte.* Nach Besprechung der Herst. der unter verschiedenen Namen in den Handel kommenden Erzeugnisse aus der Tomatenfrucht beschreiben Vff. ausführlich die von ihnen benutzten analytischen Methoden zum Nachweis und zur Best. von W., Asche, Chlornatrium, N, Kohlehydrate, Rohfaser, fremden Farbstoffen, Salicylsäure, Benzoesäure. Sodann folgt eine gröfsere Zahl von Analysen von Tomatensäften, -extrakten etc., aus denen jedoch irgend welche Gesetzmäfsigkeiten nicht zu entnehmen sind. Gleichzeitig stellen Vff. fest, dafs in den Tomatensäften, welche in Blechbüchsen in den Handel kommen, *Zinn* gelöst ist; die Menge desselben nimmt bedeutend zu, wenn die Büchsen geöffnet sind. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, die Konserven möglichst bald zu verbrauchen oder die Büchsen von vornherein im Inneren mit einem dünnen Lack zu überziehen.

Die weiteren Unterss. an Tomatenfrüchten stellten darin die Ggw. von geringen Mengen Salicylsäure fest. Der Wassergehalt von Tomatenfrüchten verschiedenster Provenienz schwankte zwischen 91,86—94,78, N, welcher in Form von Albuminoiden, Amiden und von Ammoniak vorkommt, zwischen 0,177—0,183 %, Asche zwischen 0,55—0,64 %, NaCl betrug bei einer Probe 0,049 %. In selbst hergestellten Tomatensäften wurden folgende Werte erhalten: W. 94,47—96,28 %, N 0,099—0,155 %, Kohlehydrate 0,900—1,870 %, freie S., als Citronensäure berechnet 0,198—0,578 %, Rohfaser 0,123—0,210 %, Asche 0,49—0,61 %, NaCl 0,047—0,099 %. In 1 kg natürlichem Saft wurden 0—0,25 mg, in konz. Saft 0—0,45 mg Salicylsäure gefunden. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **12.** 283—95. 1/9. [4/7.] Mailand. Laboratorio chimico municipale.) DITTRICH.

R. Krzižan, *Böhmische Himbeersäfte des Jahres 1906.* Vf. untersuchte auch 1906 selbst gepreſsten Himbeersaft, welcher aus Beeren herrührte, die möglichst aus denselben Gegenden stammten wie bei den Unterss. mit PLAHL (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11.** 205; C. **1906.** I. 1290) im Jahre 1905. Er fand 1906 (1905) als Mittel-, Höchst- und Niedrigstwert: Saftmenge aus 1 kg Beeren 651 (—)—735—600, D^{15}. 1,0186 (1,0167)—1,0259—1,0139, Extrakt 4,97 (4,70)—5,89—4,07 Gew.-%, Mineralstoffe, gesamte 0,560 (0,500)—0,664—0,483 Gew.-%, wasserlösliche 0,443 (—)—0,564—0,378 Gew.-%, wasserunlösliche 0,117 (—)—0,149—0,072 Gew.-%, die Alkalität der Mineralstoffe betrug in ccm n. S.: gesamte 6,85 (6,36)—8,97—5,89, wasserlösliche 4,96 (4.55)—6,62—4,01, wasserunlösliche 1,89 (1,81)—2,84—1,47, freie Gesamtsäure 34,17 (31,68)—44,59—27,17 ccm n. NaOH, als Citronensäure berechnet 2,39 (2,22)—3,12—1,90, flüchtige S., als Essigsäure berechnet 0,12 (—)—0,61—0,02 Gew.-%, Gärungsalkohol 2,33 (2,51)—3,08—0,64 Gew.-%, P_2O_5 in % der Asche 7,86 (6,58)—12,36—4,02, Alkalitätszahl = ccm n. S. für 1 g: Gesamtmineralstoffe 12,20 (12,7)—13,81—10,34, wasserlösliche 11,16 (—)—12,05—9,82, wasserunlösliche 16,38 (—)—21,25—11,90, Gesamtmineralstoffe, wasserlöslicher Anteil derselben 79,0 (—)—86,6—73,0, Gesamtalkalität der Mineralstoffe, wasserlöslicher Anteil derselben 72,4 (—)—79,0—65,3. Apfel- oder Weinsäure konnte in den Säften nicht festgestellt werden, sondern nur Citronensäure, wie ausführlich beschrieben wird. — Der Gehalt an flüchtigen SS., welche auf Essigsäure berechnet wurden, war allermeist gering, er betrug nur Hundertstel %, nur einige Male bis 0,61 %. — Meist haben die Zahlen von 1906 eine Steigerung gegen 1905 erfahren. (Z. f. öffentl. Ch. **12.** 342—49. 30/9. [18/9.] Prag. K. K. Unters.-Anstalt für Lebensmittel. Deutsche Univ.) DITTRICH.

Medizinische Chemie.

W. Brasch, *Zur Kenntnis des Schwefelstoffwechsels beim Phthisiker.* Die Resultate von OTT, die eine sehr stark gesteigerte Schwefelausscheidung bei 3 Phthisikern feststellten, konnte Vf. nicht bestätigen. Die Annahme, dafs die Mehrausscheidung von Schwefel für Tuberkulose charakteristisch sei, ist kaum haltbar. Der Grund der Differenz dürfte wahrscheinlich in den abweichenden Werten für den Schwefelgehalt der Milch, die zusammen mit Plasmon als Nahrung gegeben wurde, zu suchen sein. Die verschiedenen, zur *Best. des Gesamtschwefels in der Milch* angegebenen Methoden liefern nämlich durchaus abweichende Werte; so z. B. gibt die einfache Verbrennung des Milchtrockenrückstandes mit Na_2CO_3 u. KNO_3 den niedrigsten und sicher falschen Wert für den Schwefelgehalt der Milch. Auch die HAMMARSTENsche Modifikation der LIEBIGschen Methode, welche für Kaseïn ziemlich hohe Werte geben soll, ergab bei der Milchanalyse zu niedere Werte. Vf. verwandte für die Schwefelbestimmung den Rückstand von 100 ccm Milch, der mit 40g KOH u. 3g KNO_3 verbrannt wurde. (Arch. f. klin. Med. **87.** 402—10. München. I. Med. Univ.-Klin.) PROSKAUER.

Reinhold Dunger, *Über den Ersatz der Ehrlichschen Diazoreaktion durch die Methylenblauprobe nach Russo.* Bei der RUSSOschen Rk. (Riforma med. **1905.** 507) werden 4—5 ccm Urin mit 4 Tropfen einer 1‰igen wss. Lsg. von Methylenblau puriss. (MERCK) versetzt u. leicht umgeschüttelt. Bei positiver Rk. soll die Mischung eine smaragd- oder minzengrüne Färbung annehmen; eine blaugrüne oder blaue Färbung gilt als negativ. Positiv fällt nach RUSSO die Rk. aus bei Typhus, Masern, Pocken, Lungentuberkulose im 3. Stadium, tuberkulöser Pleuritis u. Peritonitis. — Vf. hat die Angaben RUSSOs nachgeprüft u. mit der Diazork. verglichen, wozu 1100 Urine dienten, bei denen nach RUSSO ein positiver Ausfall zu erwarten gewesen wäre; Vf. kam dabei zu entgegengesetzten Resultaten, wie dieser. Die Methylenblaurk. findet sich häufiger und bei einer weit gröfseren Zahl von Erkrankungen, als die Diazork.; sie zeigt auch im Einzelfalle nur verhältnismäfsig selten eine Übereinstimmung mit der Diazork., kann also nicht als Ersatz für sie gelten. Irgendwelche diagnostische oder prognostische Schlüsse lassen sich aus ihr nicht ableiten. Ihr positiver oder negativer Ausfall beruht nicht auf einer chemischen Rk., sondern auf einer einfachen Farbenmischung und hängt ausschliefslich von der gröfseren oder geringeren Färbekraft des Urins ab. Ein Gehalt bis zu 0,4% Urochrom im Harn läfst die RUSSOsche Probe negativ ausfallen, zwischen 0,4—0,6% Urochromgehalt ist sie zweifelhaft und über 0,6% hinaus stets positiv. Vf. spricht der Methylenblauprobe daher den klinischen Wert ab. (Deut. med. Wochenschr. **32.** 1582—83. 27/9. Dresden. Innere Abtlg. d. Stadtkrankenhauses.) PROSKAUER.

Albert Albu u. **Carl Neuberg**, *Chemisches zur Carcinomfrage.* IV. *Über ein Vorkommen von Indol im Mageninhalt bei Carcinom.* Vff. berichten über V. von *Indol* in dem Mageninhalt bei einem Fall von Magencarcinom. (Biochem. Ztschr. **1.** 541—44. 5/10. [1/8.] Berlin. Chem. Abt. d. Patholog. Inst. d. Univ.) RONA.

Pharmazeutische Chemie.

Franz Zernik, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Geheimmittel. Apotheker Berendsdorfs Pulver gegen Epilepsie* besteht aus 53,3 Tln. KBr, 40,3 Tln. Borax, 4 Tln. ZnO und 2,5 Tln. W. — *Gallensteinmittel von Dr. med. Franke in Offen-*

bach a/M. Die erste Flasche enthält etwa 6 ccm anscheinend einer niedrigen homöopathischen Verdünnung einer nicht näher charakterisierbaren vegetabilischen Tinktur, die zweite Flasche 150 ccm eines versüfsten wss. Auszugs einer emodinhaltigen Droge (Frangula oder Senna, vielleicht beide); Flasche Nr. 3 ist mit dem Inhalt von 2. identisch, und Nr. 4 enthält wahrscheinlich Olivenöl. — *Lithosan* (früher *Cholosan*) aus BÖNIGKs chem. Fabrik, Berlin, besteht hauptsächlich aus wss. Rhabarbertinktur, Glycerin, Aqu. Menthae pip., sowie den wss., bezw. alkoh. Auszügen von Chelidonium und Valeriana, vielleicht auch von anderen, nicht narkotischen Stoffen, dagegen enthält es, entgegen den Angaben des Fabrikanten, weder Li, noch Muiraextrakt. — *6%iges Jodvasogen* PEARSON enthält das Jod nicht in freier Form, sondern als NH_4J. Die braune Farbe der Fl. ist künstlich erzeugt. — In dem unter dem Namen *Jodvasolimente* im Handel befindlichen Ersatzpräparaten des Jodvasogens ist das J, zumeist einmal an Ölsäure und an NH_3 gebunden, teilweise im freien Zustande vorhanden. — Das Desinfektionsmittel *Melioform* (LÜTHI u. BUHTS, Berlin) stellt eine rotgefärbte und mit Bergamottöl parfümierte Mischung aus Formaldehyd, 25 g Liq. alumin. acet., 15 g Borax, 2,5 g Glycerin, 30 g Aq. q. s. ad 100 dar. — *Neu-Sidonal* (Vereinigte chem. Werke Charlottenburg) besteht aus 75% Chinasäureanhydrid (Chinid) und 25% Chinasäure. — *Noordyl-Tropfen*, identisch mit dem *Noowtrykschen Diphtheriemittel*, ist im wesentlichen eine spirituöse Auflsg. von Ol. Rusci und Pix Fagi. — Das *Pflanzentonikum* des „Lehmpastors" FALKE ist eine mit etwa 10% A. und dem Auszug einer emodinhaltigen Droge versetzte, stark versüfste, ca. 15%ige wss. Lsg. von Ferrum oxyd. sacchar. — Pflanzenalkali *Plantal* von W. BRACKEBUSCH in Berlin besteht aus 43,55% $NaHCO_3$, 15,53% Na_2SO_4, 0,48% NaCl, 23% Weinstein, 14,01% Weinsäure u. Citronensäure, 0,13% Fe_2O_3 und MgO und 3,3% W. — Eine ähnliche Zus. besitzt auch das als Entfettungsmittel in den Handel gebrachte *Antipositin* der Firma WAGNER & MARLIER (Berlin) und das *Slankal* von WALLBRECHT & Co. (Berlin). — *Smiths Gloria Tonic*, ein von England versandtes Mittel gegen Gicht u. Rheumatismus, besteht aus Tabletten, die als wesentliche Bestandteile Guajakharz u. geringe Mengen von KJ enthalten. (Deut. med. Wochenschr. **52.** 1461. 6/9. Berlin. Pharmazeut. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

J. Kochs, *Lytrol.* Die vom Vf. ausgeführte Unters. ergab, dafs Lytrol eine etwa 20% β-Naphtol als Naphtolkalium enthaltende, alkoh. Lsg. von Kaliseife ist. (Apoth.-Ztg. **21.** 832. 29/9. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Aufrecht, *Jodofan.* Nach den Angaben des Chemischen Instituts Dr. HOROWITZ in Berlin ist Jodofan ein durch Einw. von Jod auf Formaldehyd in Ggw. von Dioxybenzol gewonnenes Antiseptikum, welches als Monojododioxybenzolaldehyd, $C_6H_3J(OH)_2 \cdot HCOH$, anzusehen sei. Ziegelrotes, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver, unschmelzbar, unl. in W., Glycerin, A., Ä., Chlf. und verd. SS. Nach den Unterss. des Vfs. befindet sich das Jod im Jodofan in organischer Bindung. Freies Resorcin ist nicht vorhanden. Asche: 0,21%, Jod: im Mittel 36,14%. (Pharm. Zeitung **51.** 879. 3/10.) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

Hugo Schiff, *Zur Bestimmung von Halogen in organischen Substanzen.* Für die früher (LIEBIGs Ann. **195.** 293 und Z. f. anal. Ch. **18.** 480) angegebene, aber offenbar wenig bekannte Methode (vgl. SADTLER, Journ. Americ. Chem. Soc. **27.** 1188; C. **1905.** II. 1381) benutzt Vf. jetzt einen kleineren Tiegel von 23 mm Höhe und 19 mm obere Weite, welcher die mit reinem Na_2CO_3 gemischte Substanz (0,05

bis 0,2 g) aufnimmt, und umgekehrt in einen gröfseren Tiegel (36 mm Höhe und 30 mm obere Weite) gesetzt und dort mit Na_2CO_3 überschichtet wird. Nach anfänglichem gelindem Erhitzen vergröfsert man die Flamme allmählich und erhitzt 20—30 Minuten bis zum schwachen Glühen und Sintern der M., nicht bis zum Schmelzen. Nach raschem Abkühlen löst man die Schmelze im bedeckten Becherglas in W. und HNO_3, gibt $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. im geringen Überschufs hinzu (bei Jodverbb. ist das $AgNO_3$ vor der HNO_3 zuzusetzen), filtriert in ein 200 ccm-Kölbchen und titriert in 50 ccm den Silberüberschufs mit Rhodan zurück. (Z. f. anal. Ch. **45**. 571—72. Sept.-Okt. [Jan. 1906.] Florenz.) DITTRICH.

Ludwig Krauss, *Fortschritte auf dem Gebiete der Trinkwasseruntersuchung.* Bericht über neuere Arbeiten auf dem Gebiete der chemischen Trinkwasserunters. (Apoth.-Ztg. **21**. 846—47. 3/10.) DÜSTERBEHN.

L. Heim, *Eine neue Methode zum schärferen Nachweis der Verunreinigungen von Abwasser, Flufswasser und Trinkwasser.* Um die suspendierten Stoffe im W. zu bestimmen und die organisierten ungel. Bestandteile selbst feinster Art quantitativ mit abfiltrieren zu können, bedient sich Vf. eines Filters aus reinem, gewaschenem Asbest, welcher auf einem Metallsieb von konischer (pilzförmiger) Gestalt ruht. Letzterer befindet sich in einem Glascylinder, durch dessen Boden das mit dem Metallsieb verbundene Abflufsröhrchen hindurchgeht; dieses ist mittels Gummiring und Schraubenmutter am Cylinder gedichtet. Die Filtration geht unter positivem Druck vor sich. Kanalwasser läfst sich durch die feucht eingestopfte, 60 mm im Durchmesser betragende und 5—10 mm hohe Asbestschicht keimfrei filtrieren. Man erhält nach den Unterss. SCHWENZERS ca. $^1/_3$ Schwebestoffe mehr bei der quantitativen Best. als nach dem üblichen Verf. (Filtration durch Papier). Das klare Filtrat eignet sich zur Feststellung der gel. Substanzen. — Hinsichtlich der N-Best. mufs die Möglichkeit zugelassen werden, dafs der Asbest etwas Eiweifs u. ähnliche Stoffe zurückhält. — Eine Eiweifslsg. mit 0,1% N wurde durch ein Asbest- und Berkefeldfilter geschickt; 80 ccm davon gingen durch letzteres in 15 Stdn., durch ersteres in 45 Minuten unter einem Überdruck von 4—5 Atmosphären hindurch. Das Berkefeldfilter hielt 84,3%, der Asbest nicht ganz 3% N der Lsg. zurück. Auch für die Oxydierbarkeitsbest. des W. eignet sich die durch Filtration mittels des beschriebenen Asbestfilters erhaltene klare Fl. viel besser, als die durch Filtrierpapier gewonnene.

Die Filter lassen sich für die Gewinnung keimfreien Trinkwassers gebrauchen. [Sie werden von F. und M. LAUTENSCHLÄGER in Berlin hergestellt.] (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1905**. II. Teil. 2. Hälfte 463—65. [25/9.* 1905.] Erlangen.) PROSKAUER.

L. Heim, *Einfachstes Bakterienfilter.* Das im vorstehenden Ref. beschriebene Asbestfilter eignet sich zur Herst. keimfreier Filtrate von Bakterienkulturen. Für kleine Mengen von Fll. nimmt man Siebkörper, etwa von der Form und Gröfse eines kleinen Fingerhutes, und entsprechend kleinere Cylinder. Bei Verwendung von negativem Druck mit der Wasserstrahlpumpe dauert die Filtration von 80 ccm Peptonlsg. oder Bouillon etwa 24 Minuten. Selbst die kleinsten Bakterien werden zurückgehalten, wie dies Verss. mit Spirillum parvum bewiesen. — Für die Fettkügelchen der Milch sind die Filter durchgängig; mit dem Fett geht zugleich ein Teil der Milchbakterien durch das Filter hindurch. Bei wss. Fll. dringen die Bakterien nicht tiefer als einige Millimeter in die Asbestschicht ein; wenn man auf letztere eine Scheibe Filtrierpapier legt und darauf nochmals 2 mm Asbest stopft, so kann man nach beendigter Filtration diese obere Schicht mit Leichtigkeit ab-

heben und hat darin die Hauptmasse der Keime, so dafs diese Anordnung in vielen Fällen die Centrifuge und die Sedimentierung zu ersetzen vermag. Das Filter eignet sich demnach zur Auffindung von Bakterien, z. B. Typhusbacillen und ähnlichen, im W., denn man vereinigt die sämtlichen Keime auf einem kleinen Raum rascher und sicherer, als durch Fällung mit Blei- oder Eisensalzen. Vf. empfiehlt das Verf. auch zur Auffindung von Tuberkelbacillen im Sputum nach dessen Homogenisierung mittels Lauge. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1905**. II. Teil. 2. Hälfte 465—67. [25/9.* 1905.] Erlangen.) PROSKAUER.

Oskar Rössler, *Der Nachweis von Crenothrix polyspora im Trinkwasser.* Braune Absätze in Mineralwässern werden häufig durch das Wachstum der Crenothrix hervorgerufen; wo sich diese findet, ist Eisen vorhanden. Vf. weist die Crenothrix durch ihre Züchtung aus dem zu untersuchenden W. nach. Kleine Ziegelstücke, die vorher im Porzellantiegel ausgeglüht werden, bringt man mit einer sehr verd. $FeSO_4$-Lsg. (1 : 5000) und dem zu untersuchenden W. zusammen. Enthält das letztere Crenothrix, so bilden sich an dem Ziegelstücke die Fäden des Eisenpilzes, und die Fl. wird durch gebildetes $Fe_2(OH)_6$ braun. (Deutsch. med. Wochenschr. **32**. 1628—29. 4/10. Baden-Baden.) PROSKAUER.

P. Fenaroli, *Gewichtsbestimmung von Ozon und Ozonzahl von Ölen.* MOLINARI und SONCINI (vgl. S. 1392) haben eine Methode zur quantitativen Best. von Ozon angegeben, die nach zahlreichen Verss. vom Vf. mit *Ölsäure* u. *Leinöl* zu empfehlen ist. Denn die Absorption geschieht in einem einfachen wie gewöhnlich zu Verbrennungen benutzten Fünfkugelapp. bei etwa 10—40° und bei einer Geschwindigkeit bis etwa 180 Blasen in der Minute. Jedoch mufs man noch ein $CaCl_2$-Rohr vorlegen, da selbst ein 10 Tage lang im Vakuumexsikkator über Kalk und dann 12 Stunden mit einem trocknen Luftstrom getrocknetes Oleïn noch 4—5 mg an $CaCl_2$ beim Überleiten von 10 l ozonisiertem Sauerstoff abgab. Die Gewichtszunahme entspricht genau der ganzen Addition von O_3 für jede doppelte Bindung. Wie MOLINARI und SONCINI (l. c.) bereits mitteilen, geben die Öle mit Ozon feste oder gelatinöse *Ozonide*, bei einigen Ölen genügt ein Erwärmen auf 45—50°, um sie flüssig zu erhalten, und die Anwendung eines Lösungsmittels, wie Hexan (aus Petroleum). Die folgende Tabelle enthält die *Ozonzahlen* einiger Öle, die die Verwertbarkeit derselben als Konstanten von Ölen erkennen lassen:

	Jodzahl	Ozonzahl	
		ber. aus Jodzahl	gef.
Olivenöl	83,8	15,9	15,8 16,3
Maisöl	114,1	21,6	22,1 21,1
Leinöl	176,8	33,5	33,4 34,6
Ricinusöl	86,4	16,3	16,3 16,1

(Gaz. chim. ital. **36**. II. 292—98. 5/9. [11/5.] Mailand.) ROTH-Cöthen.

O. Brunck, *Zur jodometrischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs.* Da die Gehaltsermittelung von H_2S-Wasser auf jodometrischem Wege bei Anwendung der verschiedenen hierfür vorgeschlagenen Methoden, ja selbst der gleichen Methode

wenig übereinstimmende Zahlen ergaben, stellte Vf. vergleichende Prüfungen an. Der Gehalt des zur Verwendung kommenden Schwefelwasserstoffwassers wurde durch Einfliefsenlassen in Kupfersulfatlösung und Überführung des Nd. in Cu_2S bestimmt, wobei das Abmessen nicht durch Aufsaugen erfolgte, sondern durch Aufsteigenlassen des H_2S-Wassers aus dem am Boden der hochstehenden Flasche befindlichen Abflufsrohr, das nach oben gekrümmt war und durch ein Stückchen Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossen war. Es gelangte stets eine $^1/_{100}$-n. Jodlösung zur Verwendung, um einem Einschlufs von Jod durch Schwefel vorzubeugen.

Durch direktes Titrieren (Einfliefsenlassen der J-Lsg. in das H_2S-W.) erhält man sowohl in saurer, wie in einer durch Zugabe von 5%iger mit CO_2 gesättigter $NaHCO_3$-Lsg. alkal. gemachten Fl. stets zu niedrige Resultate, da eine Oxydation des H_2S durch die katalytische Wrkg. der vorhandenen Jod-Ionen sehr begünstigt wird. — Gibt man, nach FRESENIUS, die verd. H_2S-Lsg. in unzureichende Jodlsg. und titriert den Rest, welcher jedoch nicht mehr als 1 ccm betragen darf, mit gleicher Jodlsg. aus, so wird der durch die vorige Methode hervorgerufene Fehler sehr verringert, und die Resultate in saurer wie in alkal. Lsg. sind genügend genau. — Sehr gute Resultate werden durch Zurücktitrieren erhalten, wenn man die verd. H_2S-Lsg. in Jodlsg. unter stetem Umschwenken der letzteren einfliefsen läfst und den Überschufs der letzteren mit Thiosulfat zurückmifst; alkal. Jodlsgg. müssen vor dem Zurücktitrieren mit wenig verd. HCl angesäuert werden.

L. Sulfide können sowohl direkt mit Jodlsg. titriert werden, wie auch nach Einfliefsenlassen in Jodlsg. durch Zurücktitrieren; für die Praxis dürfte dies jedoch bedeutungslos sein, da Alkalisulfidlsgg. stets Thiosulfat enthalten und infolgedessen zu hohe Werte geben würden. (Z. f. anal. Ch. **45**. 541—51. Sept.-Okt. [Aug. 1905] Freiberg Sa. Chem. Lab. der Bergakademie.) DITTRICH.

G. Bruhns, *Zur Bestimmung kleiner Mengen von Schwefelsäure, namentlich in Wässern.* Bei der Schwierigkeit der gewichtsanalytischen Best. der H_2SO_4 in Wässern änderte Vf. die anfänglich für Best. der H_2SO_4 in Sulfaten benutzte Methode WILDENSTEINS (Z. f. anal. Ch. **1**. 323) in der Weise ab, dafs er das zur Entfernung des überschüssig zugesetzten Bariumchlorids ebenfalls im Überschufs zugefügte Kaliumchromat nach Zusatz von Jodkalium und Salzsäure durch Thiosulfat zurücktitrierte; bei der Fällung mit neutraler Lsg. wird jedoch leicht Bariumchlorid durch das Sulfat mitgerissen, und die Zahlen für H_2SO_4 fallen zu hoch aus. Aus diesem Grunde suchte Vf. die indirekte Best. zu einer direkten zu machen, indem er direkt reines Bariumchromat, welches durch Vermischen einer zum Sieden erhitzten Lsg. von 29,45 g $K_2Cr_2O_7$ u. 20,0 g $KHCO_3$ in 750 ccm W. einerseits und von 48,86 g $BaCl_2 + 2\ H_2O$ in 250 ccm W. andererseits, Abgiefsen der klaren überstehenden Fl. und Auffüllen auf 500 ccm hergestellt war, zusetzte. Eine vollständige Umwandlung erfolgte auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch erst bei Ggw. von Salzsäure. Die Ausführung der Best. geschieht folgendermafsen: 150 ccm W. werden in einem 200 ccm Kölbchen auf 5 ccm der obigen Aufschlämmung von $BaCrO_4$ versetzt. Nach Zusatz von 1 ccm starker Salzsäure (3 : 2) läfst man unter Umschütteln stehen. Eine halbe Stunde nachdem sich die Fl. durch Auflösung des $BaCrO_4$ in der Salzsäure gelb gefärbt hat, macht man mit verd. NH_3 schwach alkal. oder setzt bei gröfseren Mengen H_2SO_4 wenig mehr Ammoniak, als der angewandten Salzsäure entspricht, hinzu, füllt auf 200 ccm auf und filtriert nach Umschütteln durch ein trockenes Filter. Vom Filtrat werden 100 ccm am besten in einer Glasstöpselflasche mit etwas KJ und 5 ccm der obigen Salzsäure versetzt und nach einer halben Stunde mit genau eingestelltem Natriumthiosulfat und Stärke titriert; bei Verwendung von $^1/_{20}$-n. Thiosulfat, welches hier nur den

Wert einer $^1/_{30}$-n. Lsg. besitzt, erhält man durch Multiplikation der verbrauchten ccm mit 1,78 die in 100 ccm W. enthaltenen mg H_2SO_4. Infolge der geringen Löslichkeit des $BaCrO_4$ in neutralen oder schwach ammoniakalischen Fll. mufs man für 100 ccm titriertes Filtrat 0,15 ccm $^1/_{30}$-n. Thiosulfat in Abzug bringen; eine Berücksichtigung der Vol. des zugesetzten festen $BaCrO_4$ ist nicht erforderlich. Die Methode gab Vf. sehr gute gleichmäfsige Resultate. (Z. f. anal. Ch. **45**. 573—84. Sept.-Okt. [19/1.] Charlottenburg.) DITTRICH.

L. Rosenthaler, *Arsensäurebestimmung.* Arsensäure wirkt auf Jodkalium bei Ggw. von sehr viel Salzsäure nach folgender Gleichung:

$$2\ H_3AsO_4 + 4\ KJ + 4\ HCl = As_2O_3 + 4\ J + 4\ KCl + 5\ H_2O.$$

Die Rk. ist ohne Anwendung von Wärme in 10—15 Minuten beendet, und das frei gewordene Jod läfst sich durch $^1/_{10}$-n. Thiosulfat bestimmen. Der Vorgang ist also eine Umkehrung der jodometrischen Best. der arsenigen S. Zweckmäfsig fügt man so viel 25%ige HCl oder auch 50%ige H_2SO_4 hinzu, bis eben ein Nd. entsteht, welcher durch möglichst wenig W. wieder gelöst werden mufs. Die nach dieser Methode erhaltenen Analysen, mit reinem KH_2AsO_4 ausgeführt, gaben sehr gute Resultate. Auf diese Weise läfst sich auch, wie Vf. an mehreren Beispielen zeigt, arsenige S. neben Arsensäure bestimmen, wenn man erst die As_2O_3 bestimmt und nach Oxydation derselben die nun vorhandene Gesamtmenge Arsensäure ermittelt.

Auch kann diese Methode allgemein zur Arsenbest. angewendet werden, wenn man dasselbe ev. nach Abscheidung als As_2S_3 zu Arsensäure oxydiert und nach Entfernung des Oxidationsmittels in der angegebenen Weise behandelt. (Z. f. anal. Ch. **45**. 596—99. Sept./Okt. Strafsburg i. E. Pharm. Inst. d. Univ.) DITTRICH.

R. Pajetta, *Über das Verhalten des Kaliumpersulfats zu einigen Salzlösungen.* (Vgl. S. 1086.) Die Löslichkeit von $K_2S_2O_8$ oder allgemeiner $R_2S_2O_8$ (R = Na und K) wird durch die Ggw. von Na_2SO_4 erhöht, durch die Ggw. von K_2SO_4 vermindert. Zur Erklärung hierfür wäre entweder anzunehmen, dafs die Lsg. von Na_2SO_4 sich gegen $K_2S_2O_8$ als ein besseres Lösungsmittel als W. verhält oder aber, dafs eine Umsetzung entsprechend der Gleichung:

$$K_2S_2O_8 + Na_2SO_4 = Na_2S_2O_8 + K_2SO_4$$

stattfindet. Vf. hat daher das Verhalten von $K_2S_2O_8$ gegen Lsgg. verschiedener Salze untersucht. Der Löslichkeitskoeffizient von $K_2S_2O_8$ pro 100 ccm betrug bei 12° im Mittel in einer gesättigten Lsg. von Na_2SO_4, $10H_2O$ 5,987 g, $NaHSO_4$ 8,72, Na_2HPO_4, $12H_2O$ 4,693, $Na_2B_4O_7$, $10H_2O$ 3,795, $NaNO_3$ 19,143, Na_2CO_3, $10H_2O$ 5,613, $NaHCO_3$ 4,947, K_2SO_4 0,792, $KHSO_4$ 0,329, KNO_3 0,896, K_2CO_3 0,0118, $KHCO_3$ 0,309, $MgSO_4$, $7H_2O$ 2,961, $CaSO_4$ 3,37 u. H_2O 3,181 g. Danach ist die Löslichkeit von $K_2S_2O_8$ in Na-Salzen durchweg gröfser als mit W., u. mit K-Salzen stets kleiner, und zwar direkt proportional der gröfseren oder geringeren Löslichkeit der betreffenden Na- und K-Salze, wie z. B. ein Vergleich der Löslichkeitskoeffizienten von Na_2SO_4 und $NaHSO_4$ zeigt. Die Löslichkeit des Persulfats in Na-Lsgg. ist eine Funktion ihrer Konzentration an Na, so dafs im gleichen Volumen W., Na_2CO_3, $NaHCO_3$, Na_2SO_4, $NaHSO_4$, $NaNO_3$ und Na_2HPO_4, die die gleichen Mengen Na enthielten, sich immer derselbe Löslichkeitskoeffizient für das Persulfat ergab trotz der so verschiedenen Natur der Säureradikale. Nach diesen Verss. tritt also eine Umsetzung im Sinne der obigen Gleichung unter B. von $Na_2S_2O_8$ ein. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 298—304. 5/9. [7/2.] Padua. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

A. Skrabal und **P. Artmann**, *Über die Fällung des Bariums als Sulfat zur*

Trennung vom Calcium. Zur Abscheidung geringer Mengen Barium neben viel Calcium wird in der Praxis dort, wo es auf allzu grofse Genauigkeit nicht ankommt, statt der exakten Chromatmethode die von RUSSMANN modifizierte FRESENIUSsche Fällungsmethode mit wenig H_2SO_4 (1 : 300) aus stark salzsaurer sehr verd. Lsg. benutzt, jedoch wird dabei $CaSO_4$ mitgerissen, während etwas $BaSO_4$ in Lsg. bleibt. Ein Mitreifsen von $CaSO_4$ läfst sich nicht vermeiden, dagegen ist die Löslichkeit von $BaSO_4$ durch Anwendung neutraler oder nur schwach saurer Lsgg. zu vermindern; zur Trennung von dem anhaftenden $CaSO_4$ mufs das gefällte $BaSO_4$ wieder in Lsg. gebracht werden, was durch Schmelzen mit Alkalicarbonat, Lösen der entstehenden Erdalkalicarbonate und nochmalige Fällung geschehen kann, besser jedoch wird die in W. aufgeweichte Schmelze — für welche Na_2CO_3 zu empfehlen ist, da diese nicht wie K-Salz dem Nd. anhaftet — mit Essigsäure vorsichtig angesäuert, wodurch das $BaSO_4$ vollkommen frei von Ca- und Na-Salzen zurückbleibt und in üblicher Weise bestimmt werden kann. Die erste Fällung erfolgt in einer Lsg., welche durch Natriumcarbonat neutralisiert und so verd. ist, dafs auf 0,1 g CaO mindestens 30 ccm Fl. kommen, in der Siedehitze durch n. H_2SO_4. (Z. f. anal. Ch. **45**. 584—95. Sept.-Okt. [Jan. 1906.] Wien. Lab. für analyt. Chemie an der techn. Hochschule.) DITTRICH.

Georg Berju, *Indirekte Bestimmung kleiner Mengen Magnesia durch Wägung der Phosphorsäure der phosphorsauren Ammoniakmagnesia als Phosphormolybdänsäureanhydrid.* Die Methode gibt richtige Resultate, wenn die Magnesia zweimal als $MgNH_4PO_4$ gefällt wird und die Phosphorsäure des Nd. als $24MoO_3 \cdot P_2O_5$ (J. f. Landw. **54**. 31; C. **1906**. I. 1049) bestimmt wird. 0,004 g MgO können so noch genau bestimmt werden, wahrscheinlich auch noch kleinere Mengen. Ammoniumoxalat, in dessen Ggw. die Ndd. erster Fällung erst nach 24 Stdn. filtriert wurden, stört die Best. nicht. (Chem.-Ztg. **30**. 823—25. 25/8. Berlin. Agronom.-pedolog. Inst. der Kgl. landw. Hochsch.) FRANZ.

W. Funk, *Die Trennung des Eisens und Mangans von Nickel und Kobalt durch Behandeln ihrer Sulfide mit verdünnten Säuren* (vgl. S. 912). Da es oft vorkommt, Ni und Co von Fe und Mn zu trennen, prüfte Vf. die auch für quantitative Zwecke vorgeschlagene Behandlung der Metallsulfide mit verd. SS. auf ihre Brauchbarkeit. Er fand, dafs sich die Sulfide von Fe u. Mn in SS. glatt lösen, dafs aber auch von NiS und leichter noch von CoS selbst bei Ggw. von NH_4-Salz durch Behandlung mit n. HCl oder n. H_2SO_4 in der Kälte bestimmbare Mengen Metall in Lsg. gehen; ebensowenig gelingt es infolgedessen, Metalltrennungen auf diesem Wege zu erzielen.

Ersetzt man die starken SS. durch eine weniger dissociierte, z. B. Ameisensäure, so wurde bei gewöhnlicher Temperatur NiS und CoS nicht gelöst; bei Trennungen geht jedoch Ni und Co in Lsg., auch wenn reichlich Na-Formiat zugesetzt wurde, gleichzeitig bleibt bei dem Nd. FeS zurück, während MnS bis auf Spuren gelöst wird. Die letztere Eigenschaft läfst sich daher für eine Trennung von Ni und Co von Mn verwenden. Man fügt zu der $(NH_4)_2S$-Fällung so viel n. Ameisensäure, dafs die Lsg. etwa 0,5—1,5% freie S. enthält, leitet H_2S bis zur Sättigung ein, filtriert, wäscht mit H_2S-W. und behandelt nach ev. Konzentration das Filtrat in gleicher Weise zur Abscheidung der geringen Mengen Ni u. Co. (Z. f. anal. Ch. **45**. 562—70. Sept.-Okt. [Jan.] 1906. Freiberg in Sa. Chem. Lab. der Kgl. Bergakademie.) DITTRICH.

F. Foerster, *Über die elektroanalytische Bestimmung des Kupfers.* Die scheinbar so einfache elektrolytische Cu-Best. hat ihre technischen und pädagogischen Schwierigkeiten. Um Cu so weit auszufällen, dafs die Konzentration der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen

$<10^{-6}$ ist, braucht man den Zahlen von LE BLANC-FREUDENBERG nur 1,66 Volt während die anderen neben $CuSO_4$ in der Analyse vorkommenden Sulfate (Cd, Co, Ni, Fe, Zn) mehr als 2 Volt benötigen. Vf. elektrolysiert also mit einem Akkumulator und verwendet eine Pt-Netzelektrode; auf 100 ccm Lsg. werden 10 ccm 2-n. H_2SO_4 zugefügt. H_2 kann sich nicht entwickeln, eine Mefs- oder Reguliervorrichtung ist nicht nötig, da der Strom nach dem Ausfällen des Cu von selbst aufhört, doch dauert die Abscheidung recht lange. Man läfst am besten mehrere Elektrolysen mit demselben Akkumulator über Nacht gehen. Theoretisch müfste die Abscheidung nach kurzer Zeit beendet sein. Tatsächlich steigt die Polarisationsspannung erheblich über die Zersetzungsspannung u. macht die theoretische Berechnung illusorisch, weil die Kathodenlsg. verarmt und die Überspannung des Sauerstoffs an der Pt-Anode erheblich ist. Rührt man den Elektrolyten und verwendet eine platinierte Elektrode, so verschwinden Verarmung u. Überspannung, und 0,25 g Cu werden in 3—4 Stdn. gefällt. Noch einfacher wirkt Erhitzung der Lsg. auf 70—80°. Die für die Abscheidung von 0,25 g Cu nötige Zeit geht bis auf 80 Min. herab. Man zieht die Kathode unter Abspritzen aus der h. Lsg. heraus. In 100 ccm Lsg. darf nicht mehr als 0,1 g Fe enthalten sein, während bei Zimmertemperatur der 6-fache Betrag nicht schaden würde. Ebenso stört HNO_3, weil beide Zusätze durch anodische Oxydation und kathodische Wiederreduktion zuviel Strom fortnehmen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3029—35. 29/9. [28/7.] Dresden. Lab. f. Elektroch. u. physik. Ch. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

Remo Corradi, *Über die Analyse von Zinn und Verzinnungen in Rücksicht auf die sanitären Bestimmungen.* Für die Analyse von *Zinn* (käufliches) empfiehlt sich bei Abwesenheit von Blei die quantitative Best. nach FRESENIUS. Bei der Best. von Zinn als Oxyd sind Fe und Cu kaum störend, höchstens in Mengen über 5%; Pb bedingt aber schon in minimalen Mengen um 0,5—1% zu hohe Werte. Bei verzinnten Gegenständen wird man, statt die oft nur dünne Zinnschicht abzuschmelzen, dieselbe vorsichtig abkratzen und gesondert das Zinn u. das Blei — zweckmäfsig als Chromat — bestimmen. Bei Abwesenheit von Blei kann man die Verzinnung ohne weiteres für gut, bei Ggw. von mehr als 1% mufs man sie als nach italienischen Beststs. für gesundheitsschädlich erklären, ohne weiter das Sn zu prüfen, was man aber bei Mengen von Pb unter 1% tun mufs. Von volumetrischen Beststs. von Pb sind noch am ehesten die mit $K_2Cr_2O_7$ ($AgNO_3$ als Indikator) oder Behandlung mit Oxalsäure, Zers. des Nd. mit H_2SO_4 und Titrieren der Oxalsäure mit $KMnO_4$ anzuwenden. (Giorn. Farm. Chim. **55**. 385—93. 15/9. [15/7.] Palermo. Chem. Lab. des Militärhospitals.) ROTH-Cöthen.

F. G. Donnan und **J. T. Barker**, *Die Volumenausdehnung des Portlandzements.* Die Prüfung des Zements auf Volumenstabilität u. Festigkeit erfolgt durch Messung der Expansion, welche bei langem Liegen in k. W. oder bei kürzerem Verweilen in sd. W. zu beobachten ist. Der zu untersuchende Zement wird unter Verwendung einer sich möglichst gleich bleibenden Menge W. in eine cylindrische Form (Glasgefäfs) gebracht, wobei darauf zu achten ist, dafs man eine kompakte M. erhält; nach 24 Stunden langer Erhärtung wird die Glasform zerschlagen und von dem Zementcylinder ein Stück passender Gröfse abgeschnitten. Dieses bringt man in das Dilatometer, das aus einem cylindrischen Glasgefäfs von 5 cm Durchmesser besteht und mittels eines eingeschliffenen Deckels luftdicht verschlossen werden kann; die Höhe des Gefäfses mit Deckel beträgt 13,5 cm. Der Boden mündet in eine enge Glasröhre, die durch einen Hahn abgesperrt werden kann, der Deckel trägt ebenfalls ein Kapillarrohr, das mit einer Strichmarke versehen ist. Durch Ansaugen am Deckelrohr kann der App. bei geöffnetem Hahn mit Quecksilber bis

zur Marke gefüllt werden: aus der Gewichtsdifferenz des App. vor und nach der Behandlung des Zements mit W. ergibt sich die Expansion in g Quecksilber. — Die beobachteten Expansionen sind verhältnismäfsig klein; sollte das Verf. Verbreitung finden, so wäre 1% als die gröfste zulässige Ausdehnung festzusetzen, was mit der in England gültigen 12 mm-Linearausdehnung nach LE CHATELIER (Annales des Mines **4**. 381) annähernd übereinstimmen würde. Zwischen den nach LE CHATELIER gefundenen Werten und denen des neuen Verf. besteht übrigens keine Proportionalität. Für eine Sorte Zement sind die Expansionen je nach der Behandlung mit sd. oder k. W. recht verschieden, verschiedene Sorten unterscheiden sich durch die Gröfse der Expansionen und durch die Zeitdauer, in welcher das Maximum erreicht wird. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 726—29. 15/8. [14/2.*] Liverpool. MUSPRATT-Lab. der Univ.) FRANZ.

Ladislaus von Szathmáry, *Über den Einflufs des im Leuchtgas enthaltenen Schwefeldioxyds auf die Bestimmung des Glühverlustes im Zement.* Beim andauernden Glühen von Zement im Porzellantiegel über dem Gebläse nimmt das Gewicht infolge Aufnahme der aus dem Leuchtgase stammenden SO_2 zu, und die Glühverlustbestst. fallen unrichtig aus. Um zu entscheiden, welcher von den Bestandteilen des Zements, Kalk, Magnesia oder Tonerde, SO_2 aufnimmt, glühte Vf. reines CaO, MgO u. Al_2O_3 längere Zeit und fand, dafs nur der Kalk Aufnahmefähigkeit für SO_2 zeigt. Zur Vermeidung des durch die SO_2-Aufnahme bei H_2O-Beststt. entstehenden Fehlers setzt Vf. den Tiegel beim Glühen zu $^3/_4$ in ein in eine Asbestplatte geschnittenes Loch und entfernt dadurch die Flammengase vom Tiegel.

Gleichzeitg fand Vf., dafs die SO_2-Aufnahme im Zement der Menge des vorhandenen CaO entspricht, und dafs man aus der Gewichtszunahme einen Schlufs auf die vorhandene Kalkmenge ziehen kann. (Z. f. anal. Ch. **45**. 600—4. Sept.-Okt. Budapest. Lab. f. allg. Chemie an der techn. Hochschule.) DITTRICH.

O. Korn, *Über die Bestimmung von Phenol und Rhodanwasserstoffsäure in Abwässern.* Zur Best. von Phenol benutzte Vf. die von MESSINGER u. VORTMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2313; C. **90**. II. 678) vorgeschlagene u. von KOSSLER und PENNY (Ztschr. f. physiol. Ch. **17**. 117; C. **92**. II. 809) zur Best. der Harnphenole angewandte mafsanalytische Methode, indem sie das Phenol in vorgelegte Jodlsg. überdestillieren; dadurch bildet sich Trijodphenol, und nach Zurücktitrieren des nicht verbrauchten Jods läfst sich die Menge des vorhandenen Phenols berechnen. Bei Abwässern mufs einmal durch Zusatz von Zinkacetat, H_2S und Sulfide entfernt und andererseits durch genügenden Zusatz von Natronlauge dafür gesorgt werden, dafs die Fl. beim Eindampfen stark alkal. bleibt. Die nach dieser Methode, deren Einzelheiten im Original nachzusehen sind, erhaltenen Resultate sind sehr gute.

Rhodanwasserstoffsäure läfst sich aus ihren Salzen nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure auch nicht durch mehrmaliges Ausschütteln mit Ä. quantitativ abscheiden; dagegen eignet sich zu ihrer Best. die titrimetrisch-kolorimetrische Methode LUNGEs, welche in der Weise für Abwasser angewendet werden mufs, dafs man 100 ccm des mit HCl angesäuerten und mit 1 ccm 5%iger Eisenchloridlösung versetzte Abwasser in HEHNERschen Cylindern mit einer ebenfalls angesäuerten und mit Eisenchloridlösung versetzten $^1/_{10}$-n. Rhodanammoniumlösung vergleicht u. von der stärker gefärbten Fl. so viel ausfliefsen läfst, bis Farbengleichheit erreicht ist. (Z. f. anal. Ch. **45**. 552—58. Sept.-Okt. Hamburg. Staatl.-hyg. Inst.) DITTRICH.

H. Pellet, *Empfehlenswerte Methode der Zuckerbestimmung in der Rübe.* (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906**. 903—18. Oktober. — C. **1906**. II. 561.) MACH.

Fr. Sachs, *Welches ist die empfehlenswerteste Methode zur Rübenanalyse.* Vortragender erörtert die Vor- u. Nachteile der bisher vorgeschlagenen Verff. u. kommt zu dem Endergebnis, dafs zur schnellen u. ausreichend genauen *Zuckerbest. in der Rübe* die kalte wss. Digestion nach SACHS-LE DOCTE am empfehlenswertesten ist, sofern man wie folgt arbeitet: Man verwandelt die Rübe mittels des Rübenbohrers nach KEIL und DOLLE, der Rübenfraise PELLET oder eines anderen gleichartigen Bohrers in einen sehr feinen Brei, mischt mit der Hand, entfernt eventuell vorhandene gröbere Stücke, wägt 26 g in einem tarierten Metallbecher von $^1/_4$ l Inhalt ab, gibt 177 ccm W. einschliefslich 5—6 ccm Bleiacetatlsg. von etwa 30° Bé. zu, verschliefst mit einem Kautschukdeckel, schüttelt gut durch, filtriert, fügt zum Filtrat einige Tropfen Essigsäure u. polarisiert im 400 mm-Rohr. Beim französischen Polarisationsapp. sind 32,58 g Brei u. 171,2 ccm W. + Bleiacetat (Zuckergehalt = der halben Polarisation), bei dem App. für 20 g nur 20 g Brei u. 182,3 ccm W. + Bleiacetat zu nehmen. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906**. 918—24. Oktober. Bericht, erstattet auf d. Vers. d. intern. Komm. f. einheitl. Methoden d. Zuckerunters. in Bern.) MACH.

Arm. Le Docte, *Weitere Bemerkungen zur Anwendung des Verfahrens nach Sachs-Le Docte.* Vf. gibt eine Reihe von Ausführungsvorschriften für das genannte Verf. zur *Zuckerbest. in der Rübe* (s. vorsteh. Ref.), die sich auf die Herst. des Breies, das Abwägen, Schütteln, die Filtration, die Anwendung einer automatischen *Pipette* zum Abmessen von W. + Bleiacetat u. auf die Arbeitseinteilung beziehen. Einzelheiten s. Original. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906**. 924—31. Oktober. Gembloux.) MACH.

Fritz Sachs, *Über den Wert der verschiedenen Farbenreaktionen zum Nachweis der Pentosen.* Vf. verglich die verschiedenen Rkk. auf *Pentosurie* und kam im wesentlichen zu folgenden Resultaten. Die BIALsche Probe (vergl. Deut. med. Wochenschr. **1902** u. **1903**) sagt nur dann etwas aus, wenn sie ohne nachträgliches Erhitzen positiv ausfällt. Sehr fein ist die Probe so aber nicht, da ein Gehalt von 0,2 % Pentose gerade die Grenze zu bilden scheint, wo sie noch positiv ausfallen kann. — Nicht befriedigend waren die Resultate bei der Phloroglucinprobe u. bei der Probe mit Anilinacetatpapier, wohl hingegen bei der Orcinrk. (vgl. TOLLENS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1046; LIEBIGs Ann. **254**. 329; **260**. 304), wenn man bei Anstellung der Probe zu langes Kochen vermeidet. Für die Praxis fand Vf. das JOLLESsche Verf. zum Nachweis von Pentosen (Centr.-Bl. f. inn. Med. **1905**. Nr. 43) nicht brauchbar. Hingegen ist die NEUMANNsche Rk. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **1904**. Nr. 41) ein ausgezeichnetes Diagnostikum für Pentose, das feiner und zuverlässiger ist als die ursprüngliche und die von BIAL modifizierte Orcinprobe, wenn auch beide letztere, namentlich in der Klinik, ihren Platz behaupten dürften. (Biochem. Ztschr. **1**. 383—98. 5/10. [3/8.] Berlin. Chem. Abt. d. Patholog. Inst. d. Univ.) RONA.

G. Meillère, *Beitrag zur Kenntnis des Inosits.* Der im *Harn* durch Bleiacetat erzeugte Nd. reifst sehr leicht auch den Inosit mit nieder, zumal wenn letzterer sich in der Fl. in nur geringer Menge vorfindet. Um dieses Mitausfällen des Inosits zu vermeiden, verfährt man wie folgt. Man ermittelt in einer Vorprobe die zur Ausfällung der Chloride nötige $AgNO_3$-Menge, säuert alsdann 25—50 ccm Harn mit HNO_3 sehr schwach an, setzt etwas weniger 10%ig. $AgNO_3$-Lsg. hinzu, als zur Ausfällung der Chloride nötig ist, versetzt die Fl. darauf mit einem geringen Überschufs von Bleiacetat, schüttelt kräftig und centrifugiert. Die klare Fl. neutrali-

siert man mit NH_3, fällt sie mit Bleiessig aus, setzt 2—5 Tropfen NH_3 hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade, um die Fällung zu einer vollständigen zu machen, kühlt rasch in fliefsendem W. ab und centrifugiert. Den Nd. wäscht man zweimal mit etwas ammoniumcarbonathaltigem W. aus, zersetzt ihn durch H_2S, filtriert, dampft das Filtrat auf ca. 2 ccm ein und nimmt den Rückstand mit 20 ccm 95%ig. A. wieder auf. Die B. eines schmierigen Nd. zu Beginn des Alkoholzusatzes zeigt die Ggw. von Glucose oder ziemlich beträchtlichen Inositmengen an; in diesem Falle ersetzt man den A. durch Holzgeist. Die alkoh. Fl. füllt man in eine Centrifugenröhre von 45 ccm Inhalt, läfst sie einige Stunden ruhig stehen, centrifugiert und versetzt die resultierende Fl. mit dem gleichen Vol. Ä., wodurch von neuem die B. eines Nd. bewirkt wird. Ist der durch A. hervorgerufene Nd. nur unbedeutend, so können beide Fällungen miteinander vereinigt werden. Die Ndd. nimmt man ev. getrennt in wenig, höchstens 3 ccm W. auf, centrifugiert und weist in den Fll. die Ggw. von Inosit in folgender Weise nach.

Man verdampft die Fl. auf 1—2 ccm, setzt 1—5 Tropfen einer Lsg. von 10 g HgO in 10 g HNO_3 und 180 g W. unter Vermeidung eines Überschusses hinzu u. trocknet die M. im Sandbade bei einer Temperatur von 110—115° ein. Die Ggw. von Inosit zeigt sich durch das Auftreten einer zinnoberroten Farbe an, während eine gelbe Farbe auf die Abwesenheit dieses Körpers oder die Anwendung eines zu grofsen Reagensüberschusses hindeutet. Auf diesen Rückstand gibt man 2—3 ccm Eg., wodurch weder die Färbung zerstört, noch eine gefärbte Lsg. erzielt werden darf. Durch Verdünnen der Essigsäure mit etwas W. mufs dagegen eine sofortige Lsg. und Entfärbung des roten Hg-Lackes bewirkt werden. Zu dieser Lsg. setzt man eine geringe Menge, höchstens 0,05 g Strontiumacetat und erhitzt die M. auf dem Wasserbade; die Fl. beginnt sich rot zu färben und hinterläfst einen karminroten bis violettbraunen Rückstand.

Bei gleichzeitiger Ggw. von Zucker, welche sich durch plötzliche Schwärzung der Hg-Probe und durch das beträchtliche Volumen des Bleiessigniederschlages zu erkennen gibt, fällt man die zuvor genau neutralisierte Inositlsg. in der Wärme durch Kupferacetat. Späteres Zugiefsen von NH_3 ermöglicht die fraktionierte Fällung der verschiedenen Kohlehydrate, wobei der Inosit sich stets in den ersten Ndd. befindet. Auf diese Weise läfst sich 1 Teil Inosit in 100 Tln. Glucose oder Mannit nachweisen. — In gewissen Fällen gelingt die Reinigung des Rohinosits auch durch schwach angesäuerte, völlig oxydulfreie Merkurinitratlsg., die indessen nicht dem Harn direkt zugesetzt werden kann. (J. Pharm. Chim. [6] **24**. 241—46. 16/9.) DÜSTERBEHN.

J. **König**, *Bestimmung der Zellulose, des Lignins und Kutins in der Rohfaser.* (II. Mitteilung.) Nach Ermittlung der Rohfaser (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **1**. 1; C. **98**. I. 420) und Behandlung derselben mit H_2O_2 und Ammoniak (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **6**. 769; C. **1903**. II. 1147) wird der erhaltene Rückstand auf Asbestfilter abgesaugt, und sodann in der Wärme mit 75 ccm Kupferoxydammoniak behandelt, abfiltriert, bei 105—110° getrocknet, gewogen geglüht u. wieder gewogen. Der Glühverlust entspricht dem nicht oxydierten Teil der Rohfaser, dem Kutin. Im Filtrat wird durch Zusatz von 300 ccm 80%ig. A. die Zellulose zur Abscheidung gebracht, im Goochtiegel gesammelt, mit verd. HCl, W., A. und Ä. gewaschen, bei 105—110° getrocknet, gewogen und verascht. Der Gewichtsunterschied ergibt die Reinzellulose. Der Unterschied von Gesamtrohfaser minus (Zellulose + Kutin) ergibt die Menge des oxydierbaren Anteiles der Rohfaser, das sog. Lignin.

Zur Prüfung des Verf. stellte Vf. Fütterungsverss. an und unterwarf Futter u. Kot der Unters. Er fand dabei, dafs das neue Verf. auch für pentosanreiche

Futtermittel und Kote eine Rohfaser liefert, welche nur noch geringe Mengen Pentosane und nur wenig N enthält, dafs ferner die Rohfaser aufser dem oxydationsfähigen Lignin einen noch kohlenstoffreicheren Körper einschliefst, welcher weder durch $H_2O_2 + NH_3$, noch durch Kupferoxydammoniak gelöst wird, das Kutin, weiter ergibt sich, dafs der durch Kupferoxydammoniak gelöste Teil der Weizen- sowie der Roggenkleierohfaser, die sog. Reinzellulose, noch einen höheren C-Gehalt besitzt, als der wahren Zellulose entspricht, was auf Vorhandensein von $—OCH_3$-, $—OC_2H_5$-, $—COCH_3$-Gruppen zurückzuführen ist; schliefslich nimmt der Gehalt an Lignin mit der fortschreitenden Entw. der Pflanzen, zu und zwar in stärkerem Grade als die Zellulose. Mit der Zunahme an Lignin und Kutin nimmt die Verdaulichkeit der Rohfaser, bezw. der Zellulose, sowie der gesamten organ. Substanz ab und umgekehrt. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **12**. 385—95. 1/10. Münster i. W.) DITTRICH.

K. Farnsteiner, *Der Faktor für die Mineralstoffe bei der indirekten Extraktbestimmung.* Um über die Einwände LEPÈRES (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 1; C. **1906**. I. 599) hinsichtlich des von ihm früher (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **8**. 593; C. **1905**. I. 125) für Lsgg. von Kaliumcitrat u. den natürlichen Mineralstoffen des *Citronensaftes* bestimmten Faktors *a* Klarheit zu erhalten, ermittelte Vf. denselben nochmals an reinen, selbst hergestellten Lsgg. von Kaliumcitrat, u. fand seinen früheren Wert (für saures Salz) 6,6 fast genau wieder 6,36 und 6,49, ohne die niedrigen Werte LEPÈRES (5,0 und 5,2) zu erhalten. Für die Mineralstoffe aus natürlichem Citronensaft fand er 7,14, 7,02 und 7,04; Calciumphosphat und -citrat, sowie Magnesiumcitrat besitzen nämlich höhere Werte für *a*, als Kaliumcitrat und da diese und andere Salze im Citronensaft vorhanden sind, mufs der Wert *a* höher liegen und etwa 7,15 sein; Werte von 4,9 und 5,3, wie sie LEPÈRE fand, erscheinen Vf. daher unmöglich. Sind jedoch, wie in manchen Fällen, viel Carbonate zugegen, so findet eine kleine Erniedrigung statt, und der Wert *a* ist dann etwa zu 7,0 anzunehmen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **12**. 344—51. 15/9. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) DITTRICH.

Rudolf Bernhart, *Über quantitative Bestimmung des Mutterkorns im Mehl.* Von den bisherigen Verff., chemischen u. mikroskopischen, zum Nachweis u. zur Best. des Mutterkorns gab keines genaue Resultate. Vf. versuchte daher mechanisch, durch Ausschütteln mit starken Salzlsgg. das Mutterkorn vom Mehl zu trennen, ohne damit zum Ziel zu kommen. Bessere Resultate hatte er auf chemischem Wege. Er verzuckerte die Stärke durch Kochen mit verd. (5%ig.) HCl, filtrierte rasch durch ein gewogenes, nicht zu weitmaschiges Seidenfilter, wusch mit heifsem W. gut nach und löste das sonst störende Fett durch Extraktion mit CCl_4. Zur Entfernung der Zellulose wurde sodann der Filterrückstand vom Filter getrennt, mit möglichst starkem, frisch bereitetem Kupferoxydammoniak behandelt, die Lsg. verdünnt und wieder durch das Seidenfilter filtriert und letzteres nach Auswaschen, anfänglich mit verd. HCl, später mit W. getrocknet und gewogen. Gleichzeitig wurde derselbe Vers. mit gewogenem Mutterkorn gemacht, um die bei diesem Verf. entstehenden Verluste festzustellen. Schwierigkeiten ergeben sich bei diesem Verf., wenn gröfsere Mengen Mehl angewendet werden; in diesem Falle mufs auf gute Verzuckerung geachtet und nach Auswaschen der HCl der Kleber durch A. entfernt werden. Verss., das Mutterkorn auf Grund seines Chitingehaltes zu bestimmen, ergaben noch bessere Resultate; derselbe beträgt nach mehreren Beststs. 2,305%; zur Umrechnung auf Mutterkorn wird das gefundene Chitingewicht mit $\frac{100}{2,305} = 43,38$ multipliziert. Zur Abscheidung des Chitins kocht man den nach

dem früheren Verf. erhaltenen Rückstand 1 Stde. mit 3%ig. Kalilauge, löst ihn dann in konz. HCl und fällt ihn durch Eingiefsen in die 50-fache Menge W. Der abgeschiedene Nd. wird unter guter Kühlung mehrere Tage stehen gelassen, auf einem Asbestfilter im Goochtiegel abgesaugt, getrocknet u. gewogen. Für Chitinbestimmungen müssen mindestens 100 g, besser noch 200 g, Mehl in Arbeit genommen werden. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **12**. 321—40. 15/9. Graz. Botan. Inst. der Techn. Hochschule.) DITTRICH.

Aufrecht, *Über neuere Schnellmethoden zur Milchfettbestimmung.* (Vgl. Pharm. Zeitung **50**. 165; C. **1905**. I. 1053.) Ein Vergleich der verbesserten SICHLERschen Sinacidmethode mit dem WENDLERschen Salverf. ergab, dafs wesentliche Unterschiede zwischen diesen beiden Methoden nicht bestehen. Vf. gibt der SICHLERschen Methode deshalb den Vorzug, weil hier die Fettsäule gefärbt erscheint und daher leichter ablesbar ist. Bei dem verbesserten Sinacidverf. wird anstatt der alten Sinacidlsg. eine alkalische Lsg. von wein-, bezw. zitronensauren Salzen benutzt, während bei der Salmethode als Fettlösungsmittel eine im wesentlichen aus Butylalkohol bestehende Fl., als Kaseïnlösungsmittel eine Fl. verwendet wird, die laut Analyse des Vfs. ein gefärbtes Gemenge von 7,14% NaCl, 38,25% NaOH, 32,11% Kaliumnatriumtartrat gel. enthält. (Pharm. Zeitung **51**. 878—79. 3/10.) DÜSTERB.

P. Uhlenhuth, *Eine Methode zur Unterscheidung nahe verwandter Blutarten.* Vf. stellte fest, dafs sich das Bluteiweifs verwandter Tierarten, im vorliegenden Falle Hasenblut vom Kaninchenblut, durch die biologische Präzipitinmethode scharf unterscheiden lasse. Wenn man nämlich Kaninchen mit Hasenblut vorbehandelt, so liefern diese ein Serum, das nur im Serum von Hasenblut, nicht in demjenigen von Kaninchen einen Nd. erzeugt. Dagegen liefs sich durch das Serum vom Huhn, das mit Hasenblut vorbehandelt war, Kaninchen- vom Hasenblut nicht unterscheiden. Entsprechend der vorherrschenden Ansicht hätte man zur Gewinnung eines spezifischen Serums für den Nachweis von Hasenblut keine verwandten Tiere verwenden müssen; diese Ansicht ist durch obigen Vers. widerlegt. Auf dieselbe Weise konnte Vf. Hühner- u. Taubenblut unterscheiden, indem er Hühner mit Taubenblut, bezw. Tauben mit Hühnerblut vorbehandelte. Das Verf. glückte auch bei der Differenzierung des Menschen- vom Affenblut. Mit Menschenblut injizierte Affen geben ein Serum, das nicht im Affen-, sondern nur im Menschenblut einen Nd. hervorruft. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1905**. II. Teil. 2. Hälfte. 461—62. [25/9.* 1905.] Greifswald.) PROSKAUER.

C. Paal und **Gustav Mehrtens**, *Gravimetrische Bestimmung des Salpeters in Fleisch.* Da nach den Unterss. FARNSTEINERS (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **10**. 329; C. **1905**. II. 1286) u. STÜBERS (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **10**. 330; C. **1905**. II. 1286) von den in den „Vereinbarungen" vorgeschlagenen Methoden zur Best. von Salpeter in Fleisch und Fleischwaren nur das gasvolumetrische Verf. der Überführung des Nitrats in NO zuverlässige Resulate liefert, versuchten Vff. für den gleichen Zweck das „Nitron" von BUSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 861; C. **1905**. II. 900) zu verwenden. Zur Beseitigung des schädlichen Einflusses der Extraktionsstoffe des Fleisches und gleichzeitig des gröfsten Teiles des bei dieser Rk. störenden NaCl-Gehaltes fügten sie zu der Fleischabkochung, welche bei gröfserem NaCl-Gehalt auf 20—30 ccm einzuengen ist, nach dem Erkalten 3 Tropfen Ammoniak, des späteren besseren Filtrierens wegen, und neutrale Bleiacetatlsg. hinzu, bis keine Fällung mehr erfolgte. Nach kurzem Erhitzen zum schwachen Sieden und Absitzenlassen der Fällung filtrierten sie nach dem Erkalten, erhitzten das auf 100 bis 180 ccm gebrachte Filtrat von neuem und fällten dasselbe nach Ansäuern mit

Essigsäure heifs mit 10 oder mehr ccm der essigsauren Nitronlsg. Nach $2^1/_2$ bis 3 stdg. Stehenlassen in Eiswasser wurde der Nd. im Neubauer- oder Goochtiegel abgesaugt, mit 10 ccm Eiswasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 110° gewogen. Die Berechnung des KNO_3 aus dem Nitrongehalt geschieht nach der Formel: $x = \frac{a \cdot 101}{375}$, worin a das Gewicht des Nitronnitrats, 101 das Mol.-Gew. des KNO_3 und 375 das Mol.-Gew. des Nitronnitrats ist.

Gleichzeitig nach der gasvolumetrischen Methode angeführte Beststs. ergaben mit der Nitronmethode recht gut übereinstimmende Resultate. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **12**. 410—16. 1/10. Erlangen. Lab. für angew. Chemie an d. Univ.) DITTRICH.

P. Buttenberg und **W. Stüber**, *Sardellenbutter.* Infolge der sehr teuren Sardellen unterliegt die Sardellenbutter, ein aus Sardellen und Butter hergestelltes Prod., Verfälschungen, besonders durch Verwendung von billigen, den Sardellen ähnlich schmeckenden Fischen, wie Heringen u. s. w. Um Anhaltspunkte für die Beurteilung zu gewinnen, untersuchten Vff. besonders die Fette der verschiedenen in Frage kommenden Fische. Sardellen enthalten nur etwa 1% Fett, während die übrigen Fische etwa die 10—15-fache Menge davon aufweisen; die REICHERT-MEISSLschen Zahlen sind niedrig, während die Jodzahlen, besonders nach 18-stünd. Einw. überschüssiger Jodlsg., hoch sind, vor allem bei Sardellenfett.

Bei reiner Sardellenbutter wird die R.M.Z. des Butterfettes nur wenig herabgedrückt, Refraktometer- und Jodzahl erfahren eine geringe, aber merkliche Steigerung. Bei den Verfälschungen mit fremden Fischen wird die Menge des Fettes vermehrt u. die R.M.Z. erniedrigt, während die Refraktometer- u. besonders die Jodzahl wesentlich erhöhte Werte aufweisen. — Ist statt Butter ein fremdes Fett verwendet, so ist dies durch die niedrige R.M.Z. u. die wenig oder gar nicht geänderten Refraktometer- und Jodzahlen zu erkennen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **12**. 340 bis 345. 15/9. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) DITTRICH.

Eugen Schmidt, *Essig, sein hygienischer Wert und die Methoden der Unterscheidung des Alkoholessigs von der Essigessenz.* (Z. f. angew. Ch. **19**. 1610—12. — C. **1906**. I. 1677.) DITTRICH.

E. Salkowski, *Über den Nachweis sehr kleiner Eiweifsmengen im Harn bei gleichzeitiger Gegenwart von sogen. Mucin.* Ist neben Eiweifs ein durch Essigsäure fällbarer Körper (sogen. Mucin, wahrscheinlich ein Nukleoalbumin, resp. Nukleoproteïd) im Harn vorhanden, so mufs letzterer vor Anstellung der Eiweifsrk. entfernt werden. Zu diesem Zweck werden 100—200 ccm Harn bis zum spezifischen Gewicht 1,007—1,008 verd., mit Essigsäure bis zur deutlich sauren Rk. versetzt u. in der Kälte bis zum nächsten Tage stehen gelassen; der Essigsäurend. setzt sich ab, oder man filtriert nach Schütteln mit Kieselgur (oder mit Magnesia usta oder mit $MgSO_4$- und Na_2CO_3-Lsg. oder mit $CaCl_2$ u. Na_2CO_3). — Man kann annehmen, dafs das fragliche Nukleoproteïd im Harn (meist Scharlachharn) präformiert ist. (Charité-Annalen **30**. 5 SS. 6/10. Sep. v. Vf.) RONA.

Cyril Bergtheil und **Richard Victor Briggs**, *Die Bestimmung des Indigos im Handelsindigo und in indigohaltigen Pflanzen.* Die von BLOXAM (J. Chem. Soc. London **87**. 974; C. **1905**. II. 677) an den bisher befolgten Methoden (vergl. GROSSMANN (J. Soc. Chem. Ind. **24**. 308; C. **1905**. I. 1484) geübte Kritik hat die Vff. veranlafst, ebenfalls eine Nachprüfung derselben vorzunehmen. Sie versuchen zuerst, den Indigo selbst und dann die Stoffe, welche den natürlichen Indigo verunreinigen, rein darzustellen. Eine vorbereitende *Reinigung des Indigos* erfolgt

durch Sublimation oder Auflösung mittels Natriumhydrosulfit und Ausfällung durch die Einw. von Luft, worauf nach MÖHLAU und ZIMMERMANN (Ztschr. f. Farbenindustrie **2**. 189. 269; C. **1903**. II. 71. 530) gearbeitet wird. Die Isolierung der Verunreinigungen ist noch nicht beendet; die Vff. mufsten, da Extraktionsverss. am Handelsindigo nicht zum Ziele führten, auf die Mutterlaugen der Fabrikation zurückgreifen, wovon ihnen aber bei fortgeschrittener Kampagne nicht mehr ausreichende Mengen zur Verfügung standen. Sie haben diese Körper bei ihren Unterss. durch Stärke und Pflanzenkleber ersetzt. Nur das *Indirubin,* das sie im Gegensatz zu BLOXAM als ständigen Begleiter des Indigos ansehen, konnten sie gesondert studieren. — *Oxydation mit Kaliumpermanganat.* Nach RAWSON (J. Soc. Chem. Ind. **18**. 252—53; C. **99**. I. 1087) wird sulfurierter Indigo mit Permanganat titriert. Die von BLOXAM gegen das Verf. erhobenen Einwände werden von den Vff. zurückgewiesen, nur bei der Sulfurierung wird vorgeschlagen, bei 100° unter Umschütteln in einem mit Glasstopfen verschlossenen Gefäfs zu arbeiten, da man dann die Rk. in $^1/_4$ Std. beenden kann. Soll aber dieses Verf. zur Unters. von Handelsindigo verwendet werden, so mufs die wss. Lsg. der Indigodisulfosäure von den in Suspension bleibenden Verunreinigungen befreit werden; RAWSON setzte zu diesem Zwecke $BaCl_2$ zur Lsg., wobei das $BaSO_4$ dieselbe niederschlug. Hierbei geht aber auch Indigo in den Nd. und zwar umsomehr, je mehr $BaSO_4$ erzeugt wird. Ähnlich liegen die Dinge, wenn nach GROSSMANN mit $CaCO_3$ neutralisiert wird. Fügt man aber die Indigolsg. zu frisch gefälltem $BaSO_4$ und schüttelt tüchtig um, so kann man diese Verunreinigungen ohne Verlust an Indigo niederschlagen. In Lsg. bleibende Beimengungen üben einen mit ihrer Menge wachsenden Einflufs aus, gefärbte Stoffe erschweren die Erkennung des Endes der Titration. Indirubin hat eine grofse Wrkg. auf das Resultat, die man einschränken kann, wenn man nur bis zum Verschwinden der blauen Farbe titriert.

Die *Reduktion mit Hydrosulfit* gibt trotz schwieriger Handhabung ziemlich gute Werte, wenn man die Lsg. der Indigodisulfosäure zuvor nach GROSSMANN behandelt hat. Indirubin wird aber quantitativ mitbestimmt. Genau dasselbe gilt von der *Titanchlorürmethode* (KNECHT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3318—26; C. **1905**. II. 1512). — Die Essigsäure-Schwefelsäure-Methode, welche zuerst von MÖHLAU u. ZIMMERMANN für die Analyse verwendet wurde, beruht darauf, dafs das durch die Einw. dieser SS. gebildete *Indigomonosulfat* durch W. zers. wird. Gute Resultate werden aber nur erhalten, wenn der Indigo bereits ziemlich rein ist; andernfalls mufs das Verf. häufig wiederholt werden. Indirubin wird zum Teil mitbestimmt. — Es war schon früher (J. Chem. Soc. London **85**. 877; C. **1904**. II. 546) gezeigt worden, dafs bei der Best. des Indigos in indigohaltigen Pflanzen durch Gärung höhere Werte gefunden wurden als durch Behandlung mit konz. HCl u. Ammoniumpersulfat nach Angabe von RAWSON. Die Vff. weisen nach, dafs die von jenem empfohlene Menge Persulfat viel zu grofs ist; der Zusatz von Persulfat soll in kleinen Portionen so lange fortgesetzt werden wie eine abfiltrierte Probe des Pflanzenextraktes beim Stehen an der Luft oder durch Persulfat noch grün wird. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 729—35. 15/8. [11/6.*] London.) FRANZ.

W. Popplewell Bloxam, *Die Analyse des Indigos.* Um die Genauigkeit der bisher für die Indigoanalyse angewandten Methoden zu prüfen, wurde reiner Indigo durch Sublimation unter vermindertem Druck (BLOXAM, J. Chem. Soc. London **87**. 974; C. **1905**. II. 677) dargestellt. Die Sublimation beginnt bei 300° und wird bei 370—390° ausgeführt; das gewonnene Prod. ist rein. — Die *Kaliumpermanganatmethoden* können in ihrer bisherigen Form nicht zur Unters. von Indigo verwendet werden (BLOXAM). Da es aber möglich erscheint, durch eine zweckmäfsige Sulfurierung die Fehlerquellen der Methode auszuschalten, stellt der Vf. die vier Sulfo-

säuren des Indigos dar. — *Indigomonosulfosaures Kalium* ensteht, wenn 1 Teil Indigo (B. A. S. F. rein), 20 Tle. 100%ig. H_2SO_4 und 10 Tle. reiner Sand 1 Stde. lang unter häufigem Umschütteln zusammenstehen bleiben. Man gieſst die ganze M. in W., kühlt ab, filtriert den Nd. ab u. streicht ihn auf eine Tonplatte. Dann löst man wieder in einer groſsen Menge sd. W. auf und fällt das Kaliumsalz mit K_2CO_3. Das Salz kristallisiert nicht, kann aber durch wiederholtes Umlösen mit W. rein erhalten werden. Der Indigogehalt des Salzes kann wegen der geringen Löslichkeit nicht durch Titration mit $KMnO_4$ bestimmt werden. — *Indigodisulfosaures Kalium.* 6 g Indigo B. A. S. F., 120 g H_2SO_4 (96%) u. reiner Sand werden im Wasserofen $1^1/_2$ Stde. lang erhitzt; das Prod. wird in W. gegossen und heiſs filtriert. Zum Filtrat wird K_2CO_3 gegeben, bis das Salz fast völlig ausgesalzen ist; nun wird wieder bis zur Lsg. gekocht; beim Erkalten kristallisiert das Salz aus, das durch Umkristallisieren gereinigt werden kann. Titration mit $KMnO_4$ gibt gute Werte. — *Indigotrisulfosaures Kalium.* 10 g Indigo, 100 g rauchende H_2SO_4 (15% SO_3) und 100 g reiner Sand werden 3 Stunden unter Umschütteln auf 45 bis 55° erwärmt und dann wie bei der Disulfosäure weiterbehandelt. Das Kaliumsalz kristallisiert aus heiſsem Wasser in sehr kleinen, blauen Nadeln. — *Indigotetrasulfosaures Kalium.* 6 g Indigo werden mit Sand und einigen ccm H_2SO_4 (100%) zu einer Paste zusammengerieben, zu welcher man 60 g rauchende H_2SO_4 (50% SO_3) gibt, die Masse wird unter Umschütteln $^1/_2$ Stunde auf 110° erhitzt und dann, wie bei der Disulfosäure angegeben, weiter behandelt. Das Kaliumsalz kristallisiert aus h. W. in groſsen durchscheinenden roten Kristallen. — Weitere Verss. zeigen dann, daſs die Sulfurierung mit rauchender H_2SO_4 (20% SO_3) ohne Verluste an Indigo durchgeführt werden kann, wenn die Temperatur nicht über 97° steigt; eventuell entstehendes SO_2 wirkt nicht ein. Um nicht genügend reinen Indigo zu sulfurieren, muſs S. mit 5—10% gröſserer Stärke angewendet werden als bei reinem Material. Behandelt man nun die Sulfosäuren des Indigos nach Grossmann mit $CaCO_3$, so geht bei der Disulfosäure Indigo in den Nd.; andererseits werden bei stärkerer Sulfurierung nicht alle Verunreinigungen gefällt, so daſs die Permanganatmethode nur bei ganz reinem Indigo angewendet werden kann.

Die *Best. des Indigos mit Titantrichlorid* (Knecht) erweist sich als abhängig von der Konzentration der Lsgg. des Indigos und des Titantrichlorids und ferner von dem Mengenverhältnis der Weinsäure und der Mineralsäuren. Mit zunehmender Verdünnung wächst der Verbrauch an $TiCl_3$; es ist nicht möglich gewesen, die Ursache hiervon aufzufinden. Quantitative Rkk. treten ein, wenn die Indigolsg. 1 : 500 u. die Titantrichloridlsg. $^1/_{60}$-n. ist. Eine gröſsere Verdünnung der Indigolsg., welche beispielsweise beim Arbeiten mit Handelsindigo erhalten wird, ist so lange unschädlich wie die Konzentration des Titantrichlorids relativ nicht doppelt so groſs wird. — Bei der Titration muſs die Mineralsäure abgestumpft werden, was wegen der geringen Löslichkeit der K-Salze der Indigosulfosäuren am besten mit Natriumtartrat anstatt des Seignettesalzes geschieht. Ein Überschuſs ruft aber zu hohe Werte für Indigo hervor, es ist daher notwendig, zur Sulfurierung eine möglichst kleine und konstante Menge S. anzuwenden und das Tartrat in 20%ig. Lsg. in solcher Menge hinzuzufügen, daſs 1 ccm rauchender H_2SO_4 (20% SO_3) 4 g Tartrat entsprechen. Die Weinsäure kann durch Citronensäure ersetzt werden. Unter diesen Bedingungen kann reiner Indigo quantitativ bestimmt werden; der Unters. der Handelsware stellen sich aber dieselben Schwierigkeiten wie bei dem Permanganatverfahren entgegen.

Da nun die Reinigung des technischen Indigos nach den dazu vorgeschlagenen Verff., bei denen die Indigosulfosäuren in Lsg. bleiben, nicht möglich ist, woran also die Benutzung der titrimetrischen Bestimmungsmethoden scheitert, versucht der Vf. die Indigosulfosäuren quantitativ abzuscheiden. Dieses Ziel wird erreicht,

wenn die Sulfurierung so geleitet wird, dafs Indigotetrasulfosäure gebildet wird, welche als K-Salz durch Aussalzen mit Kaliumacetat (in Lsg. 450 : 1000) quantitativ gefällt wird. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wird mit h. W. aufgelöst u. titriert. Der Vf. nennt das Verf. *die Kaliumtetrasulfonatmethode*, dessen Brauchbarkeit durch eine grofse Zahl von Analysen belegt ist, aus deren Ergebnis ein Bild gewonnen werden kann von den geringen Ausbeuten der Verarbeitung der indigohaltigen Pflanzen. Der Vf. hofft, dafs, da mit Hilfe des analytischen Verf. die Fabrikation kontrolliert werden kann, die derselben anhaftenden Fehler korrigiert werden können. — Die Verss., den natürlichen Indigo durch Extraktion zu reinigen, werden dadurch ergänzt, dafs durch Auskochen mit Pyridin und darauffolgendes Abkühlen das *Indigobraun*, zweifellos ein Körpergemisch, in Lsg. gebracht werden kann. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 735—44. 15/8. [18/6.*] Leeds.) FRANZ.

A. Stutzer und **J. E. von Wolosewicz**, *Untersuchungen über die Ermittelung des in der Rübenmelasse in Form von Eiweifs enthaltenen Stickstoffs.* An Stelle der früher zur *Best. des Eiweifses*, bezw. des N der Eiweifsstoffe in der Rübenmelasse verwendeten Abscheidung mit Kupferoxydhydrat war die Fällung mit Tannin in schwach saurer Lsg. vorgeschlagen worden, weil dabei die Amide u. Aminosäuren nicht unl. wurden. Neben dem Eiweifs, welches teilweise nicht als solches, sondern als Pepton in der Melasse enthalten ist, findet sich darin auch Asparagin- u. Glutaminsäure; beide geben sll. Kupfersalze, welche aber bei Ggw. von eingedunsteten vegetabilischen Substanzen sich nicht ausscheiden. Vff. untersuchten nun die Melasse sowohl nach der Kupferoxydhydrat- wie nach der Tanninmethode u. fanden, dafs die letztere zwar niedrigere Zahlen liefert, ohne dafs in beiden Fällen Aminosäuren unl. gemacht werden; die höheren Zahlen nach der Kupferoxydhydratmethode erklären sich dadurch, dafs danach auch die Peptone gefällt werden, während sie durch Tanninüberschufs gelöst bleiben. Ähnliche Resultate erhielt der eine Vf. (WOLOSEWICZ) mit zerkleinerten, nur wenig Pepton enthaltenden Kartoffeln, sowie mit MERCKschem Fibrinpepton. (Z. f. anal. Ch. **45**. 614—20. Sept./Okt.) DITTRICH.

Ferdinand Jean, *Die Analyse des nach ungarischer Methode gegerbten Leders.* Berechnet man den im Leder enthaltenen *Ammoniakalaun* aus dem Al, der H_2SO_4 oder dem NH_3, so kommt man zu ganz verschiedenen Werten, welche für Al am gröfsten, für NH_3 am kleinsten sind. Hieraus mufs der Schlufs gezogen werden, dafs der Alaun nicht als solcher, sondern als basisches Aluminiumsulfat aufgenommen wird; denn eine andere Annahme, dafs nämlich Alaun und Kochsalz im Bade sich zu $AlCl_3$ umsetzten, ist nicht gerechtfertigt. Bei der H_2O-Best. durch Erhitzen kann ein Verlust durch HCl eintreten: es empfiehlt sich also, das H_2O als einzigen Bestandteil aus der Differenz zu berechnen. Die Best. der Hautsubstanz erfolgt durch Multiplikation des organischen N mit 5,62. — Da noch vielfach Vorschriften bestehen, nach denen das Leder einen bestimmten Gehalt an Kaliumalaun haben soll, welcher aber fast ganz durch Natrium- oder Ammoniumalaun verdrängt ist, so ist es wünschenswert, dafs diese Vorschriften unter Berücksichtigung obiger Tatsachen abgeändert werden. (Collegium **1906**. 344. 29/9. 346—47. 6/10.; Ann. Chim. anal. appl. **11**. 361—63. 15/10.) FRANZ.

Technische Chemie.

L. Franchet, *Studie über die Metallablagerungen auf Emaillen und Gläsern (Metallglanze und -reflexe).* Eine ausführliche Wiedergabe der kürzlich in den C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1020 u. 1237; C. **1906**. I. 410 erschienenen Mitteilungen. Den Schlufs der Abhandlung bilden Erörterungen über die üblichen Verff. zur Herst.

von Metallglanz, wie Gold-, Wismut-, Bleiglätteglanz, mit Hilfe der Lsgg. von Metallresinaten in Terpentinöl, Lavendelöl etc. und durch die Dämpfe von Zinnchlorür und Titantetrachlorid. Metallreflexe nennt Vf. die durch Reduktion erhaltenen Ndd., Metallglanze die in einer oxydierenden Atmosphäre entstehenden Überzüge. (Ann. Chim. Phys. [8] **9**. 37—75. September.) DÜSTERBEHN.

Eduard Valenta, *Über die Lichtechtheit und das Verhalten verschiedener Teerfarbstofflacke als Druckfarben.* Vf. prüft die Lichtechtheit von Farblacken in der Weise, dafs er mittels der Kupferdruckpresse in verschiedener Dicke hergestellte Farbendrucke längere Zeit belichtet und dann die Nuanceminderung, sowie kolorimetrisch den Farbstoffverlust ermittelt. Als Standardfarbe diente Alizarinrotlack. Die Resultate werden in einer Tabelle wiedergegeben (Lichtechtheit in Zahlen, bezogen auf Alizarinrotlack = 1000, Farbstoffverlust in %). Besondere Berücksichtigung fanden die von einigen Firmen speziell für Lackfabrikation hergestellten Farbstoffe: Lithol-, Autol-, Astazinrot, Pigmentfarben etc. (Chem.-Ztg. **30**. 901 bis 904. 19/9.) BLOCH.

P. Buttenberg und **W. Stüber**, *Untersuchungen von Gelatine und Leim.* Vff. untersuchten eine gröfsere Reihe von Gelatine- u. Leimproben; freie SO_2 war nicht nachweisbar, gebundene destillierten sie ab, und SO_3 bestimmten sie nach vorhergegangener Oxydation der SO_2 durch Jodlsg. Der Mittel-, Höchst- und Niedrigstgehalt war folgender in zwölf Proben groben Gelatinepulvers: 0,0881—0,1399—0,0236% SO_2; 0,9206—1,5927—0,1051% SO_3; 1,0476—1,7453—0,1356% $SO_2 + SO_3$ als SO_3; in acht Proben weifser Gelatinetafeln: 0,0373—0,0463—0,0243% SO_2; 0,7252—0,8861—0,4845% SO_3; 0,7717—0,9372—0,5177% $SO_2 + SO_3$ als SO_3; in zwei Proben roter Gelatinetafeln: 0,0401—0,0352% SO_2; 0,7134—0,7526% SO_3; 0,7635—0,7965% $SO_2 + SO_3$ als SO_3. In drei Proben Tischlerleim war SO_2 nicht nachweisbar, dieselben enthielten 0,0850—0,0780—0,0450% SO_3. Es sind demnach die verschiedenen Gelatineproben durchweg bei der Herst. mit SO_2 behandelt worden. Verwendung derartiger Gelatine bei der Büchsenfleischfabrikation wäre zu beanstanden; dagegen stört die SO_2 in Gelatine für Nährböden nicht, da dieselbe beim Sterilisieren leicht in SO_2 übergeht. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **12**. 408—9. 1/10. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) DITTRICH.

A. Zimmermann, *Die Kultur und Kautschukgewinnung von Castilloaarten.* Zusammenfassende Besprechung unter Zugrundelegung der über den Gegenstand vorhandenen Literatur. (Der Pflanzer **2**. 81—93. 97—111. 113—23.) ALEXANDER.

W. Schellmann, *Plantagenkautschuk. II.* (Forts. von Der Pflanzer **2**. 9; C. **1906**. I. 1915.) Vf. berichtet über die Unters. einiger weiteren Proben Kautschuk, die in Deutsch-Ostafrika angepflanzten Exemplaren von Manihot Glaziovii, Ficus elastica, Castilloa elastica u. Hevea brasiliensis entstammen. (Der Pflanzer **2**. 129 bis 137. 26/5.) ALEXANDER.

V. Recchi, *Die modernen Kriegspulver und deren Einwirkung auf Gewehrläufe und Geschützrohre.* Die nitroglycerinhaltigen, rauchlosen Pulver zeichnen sich vor den nitroglycerinfreien, vollständig oder zum gröfsten Teil aus gelatinierter Nitrozellulose bestehenden zwar durch gröfsere ballistische Leistung und Gleichmäfsigkeit der Wrkg. aus, doch greifen sie die Gewehrläufe u. besonders die Rohrwände der Geschütze sehr stark an. Sucht man diesem Übelstand, der seinen Grund in der hohen Verbrennungstemperatur des Nitroglycerins hat, durch Verminderung des Nitroglyceringehaltes oder Zusatz sauerstoffarmer, bezw. -freier Substanzen (KW-

stoffe, aromat. Nitroverbb.) zu begegnen, so geht damit eine entsprechende Verringerung der Kraft Hand in Hand. Ein geeigneter Zusatz ist dagegen das über Dicyandiamid leicht zugänglich gewordene *Nitroguanidin*, das sich schon an sich als Explosivstoff durch seine Schwerlöslichkeit in k. W. und Unempfindlichkeit gegen Luft und jähen Temperaturwechsel auszeichnet. Seine Verbrennungstemperatur liegt sehr niedrig (nach PATART bei ca. 900°), trotzdem entwickelt es bei der Detonation infolge des hohen N-Gehaltes grofse Kraft. (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen **1**. 285—87. 15/8. Tarent.) BLOCH.

Edzard de Vries, *Bericht über die Fortschritte der Schiefs- und Sprengstoffindustrie.* Von grofsem Interesse für die Sprengstoffindustrie ist die Vervollkommnung der Verff. zur synthetischen Darst. von HNO_3. Bezüglich der Neuerungen auf dem Gebiet der Sprengstoffe selbst ist hervorzuheben: Bei *Nitrozellulose* und rauchlosen Pulvern Verbesserung der Nitrierapparate u. die zuverlässigen Prüfungsmethoden; bei *Nitroglycerin* die verschiedenen Beimengungen zur Verhütung des Gefrierens; bei *Sicherheitssprengstoffen* der geringe praktische Wert eines Al-Zusatzes. (Chem.-Ztg. **30**. 893—95. 15/9.) BLOCH.

Otto Edelmann, *Über die Ursache und Verhütung der Explosionen in der Aluminiumbronzeindustrie.* Vf. behandelt hauptsächlich die elektrische Seite der Frage und kommt gegenüber M. M. RICHTER (Chem.-Ztg. **30**. 324; C. **1906**. I. 1583; vgl. auch STOCKMEIER, Chem.-Ztg. **30**. 385; C. **1906**. I. 1806) zum Ergebnis: Von der Einführung acidierter Bürsten ist vorerst abzusehen, hingegen kann die Erdung der in Frage kommenden Maschinen als unschädliches und billiges Vorbeugungsmittel empfohlen werden. Unter den verschiedenen möglichen Zündungsursachen kann die Elektrizität nicht als die gefährlichste bezeichnet werden. — Von Versuchsergebnissen seien als chemisch interessant herausgehoben: *Aluminiumpulver*, namentlich das in der Industrie vorhandene gefettete, leitet für Reibungselektrizität vollkommen gut, schon bei Spannungen, bei welchen eine Funkenbildung kaum mehr nachzuweisen ist; es gibt einen sehr empfindlichen Fritter für die Funkentelegraphie. Lose liegendes Pulver wurde durch elektrische Funken bei 720 Volt Spannung nicht entzündet, bei längerer Einschaltung von 1000 Volt Wechselstrom nach längerer Zeit und ohne Sprühen entflammt. Sehr leicht entzündet sich das Pulver, wenn man es zwischen einer Funkenstrecke durchstäubt. — Die Acidierung der Bürsten kann, besonders wenn Zinkbronze zum Al-Pulver gemischt wird, infolge H-Bildung bedenklich werden. (Chem.-Ztg. **30**. 925—26. 22/9. 951—52. 29/9.) Nürnberg.) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

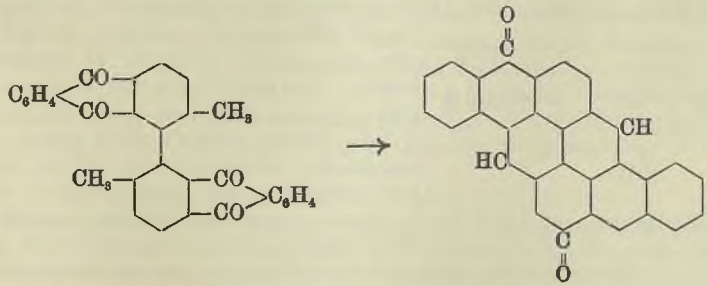
Kl. 12o. Nr. 175022 vom 29/1. 1905. [8/9. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Trennung der bei der Nitrierung der 1,2-Dichlorbenzol-4-sulfosäure sowie der bei der darauffolgenden Reduktion entstehenden isomeren Säuren.* Gemäfs Patentschrift 153299 (C. **1904**. II. 750) erhält man durch Nitrieren der *1,2-Dichlorbenzol-4-sulfosäure* in schwefelsaurer Lsg. eine Nitroverb., welche durch Reduktion in eine für die Darst. von Azofarbstoffen geeignete Dichloranilinsulfosäure übergeht. Es wurde nun ge-

funden, dafs bei dieser Nitrierung der o-Dichlorbenzolsulfosäure 2 isomere Mononitrosulfosäuren entstehen, von denen die eine *1,2-Dichlor-5-nitrobenzol-4-sulfosäure* (S. I.) ist, während die andere durch die Leichtlöslichkeit des Natriumsalzes gekennzeichnete Nitrosulfosäure (S. II.) voraussichtlich die Nitrogruppe in Nachbarstellung zum Chlor enthält, also entweder die *1,2 Dichlor-3-nitrobenzol-4-sulfosäure* oder die *1,2 Dichlor-6-nitrobenzol-4-sulfosäure* ist; die Diazoverb. der aus dieser S. durch Reduktion entstehenden Dichloranilinsulfosäure tauscht nämlich beim Eintragen in Soda ein Chloratom gegen die Hydroxylgruppe aus. Das Verf. zur Trennung dieser isomeren SS., sei es in Form der Nitro-, sei es in Form der Aminoverbb., ergibt sich aus den folgenden Eigenschaften der betreffenden SS. und ihrer Salze. Was die Nitrosulfosäuren anbetrifft, so bedarf das Natriumsalz der S. I. bei 16° 20,4 Tle. W. zur Lsg., während das Natriumsalz der S. II. sich bereits in der gleichen Gewichtsmenge h. W. löst u. aus der Lsg. beim Erkalten nicht auskristallisiert. Das Calciumsalz der S. I. gibt feine weifse, ll. Nadeln, dasjenige der S. II ist durch sehr grofse Löslichkeit ausgezeichnet. Das Bariumsalz der S. I. ist zl. in h., wl. in k. W. und bildet feine, weifse Nadeln; das Bariumsalz der S. II. dagegen ist mikrokristallinisch und auch in k. W. zl. Das Zinksalz der S. I. ist ll. in h., zl. in k. W. und bildet weifse Nadeln, wogegen das Salz der S. II. sll. ist. Die beiden *Dichloranilinsulfosäuren* sind in freiem Zustande verschieden l. Die S. I. braucht 29,4 Tle. W. von 15° zur Lsg.; bei Ggw. von Salzsäure u. Salzen ist die Löslichkeit noch geringer. Die S. II. braucht bei 16° nur 12,8 Tle. W. zur Lsg. Das Na-Salz der S. I. bildet grofse, glänzende Blätter, sll. in h. W., weniger l. in k. W. Das Na-Salz der S. II. bildet farblose Tafeln, auch in k. W. ll. Ca- u. Ba-Salz der S. I. kristallisieren in Blättchen, ll. in h. W., in k. W. wl.; die entsprechenden Salze der S. II. sind ll. Das Zn-Salz der S. I. ist auch in h. W. wl., dasjenige der S. I. ist ll.

Kl. 12o. Nr. 175067 vom 6/4. 1905. [11/9. 1906].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Anthracenderivaten.* Durch Behandlung von *1-Halogen-2-methylanthrachinon* u. seinen Derivaten mit halogenentziehenden Metallen, wie Kupferpulver etc., erhält man unter Austritt von Halogen das *2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl* und dessen Derivate. Es hat sich gezeigt, dafs diese Körper beim Erhitzen für sich oder bei der Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln in neue Verbb. übergeführt werden. Das aus 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl dargestellte Prod. hat bei der Analyse auf die Formel $C_{30}H_{14}O_2$ stimmende Werte ergeben, und es dürfte danach durch Austritt von 2 Mol. W. entstanden sein:



Zur Herbeiführung der Rk. werden die Ausgangsmaterialien entweder für sich auf 350—380° erhitzt oder mit Ätzkali und Alkohol, mit 50%iger, wss. Kalilauge oder mit Chlorzink behandelt. Die Verb. aus *2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl* ist kristallinisch u. unl. in W., verd. Alkalien u. verd. SS.; die Lsg. in Schwefelsäure

von 66° Bé. ist kornblumenblau, in h. Nitrobenzol und h. Anilin gelbbraun. In der Patentschrift sind noch die Prodd. aus *4,4'-Dichlor-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl* und aus *2,4,2',4'-Tetramethyl-1,1'-dianthrachinonyl* erwähnt. Die neuen Verbb. sollen auf dem Farbstoffgebiet Anwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 175078 vom 15/5. 1903. [11/9. 1906].

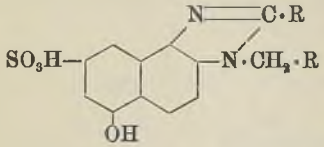
Filipp Karaseff, St. Petersburg, *Verfahren zur Darstellung eines zum Denaturieren von Spiritus sowie für andere technische Zwecke geeigneten Ketonöls.* Das Verf. zur Darst. eines zum Denaturieren von *Spiritus* sowie für andere technische Zwecke geeigneten *Ketonöls* ist dadurch gekennzeichnet, dafs stärke- und zuckerhaltige Stoffe der sauren Gärung in Ggw. von kohlensaurem Calcium ausgesetzt werden, worauf man die dabei entstandenen Calciumsalze der fetten Säuren einer trocknen Dest. unterwirft. Das auf diese Weise erlangte Ketonöl läfst sich in folgende Fraktionen zerlegen: 8% vom Kp. 69—81°, 8% vom Kp. 81—100°, 8% vom Kp. 100—110°, 20% vom Kp. 110—120°, 16% vom Kp. 120—130°, 16% vom Kp. 130—140°, 20% vom Kp. 140—150°, 3% vom Kp. 150—163°.

Bei der Herst. des Ketonöls kann man den in der erwähnten Weise hergestellten Calciumsalzen der Fettsäuren gleiche Teile Holzkalk beimischen; es entsteht dann ein Ketonöl von folgender Zusammensetzung: 4,8% vom Kp. 67—69°, 28,8% vom Kp. 69—81°, 16% vom Kp. 81—100°, 9,6% vom Kp. 100—110°, 14,4% vom Kp. 110—120°, 8% vom Kp. 120—130°, 6,4% vom Kp. 130—140°, 6,4% vom Kp. 140—150°, 1,6% vom Kp. 150—160°, 3,4% vom Kp. 160—170°.

Die nach dem neuen Verf. hergestellten Ketonöle besitzen eine schwachgelbe Farbe und einen ziemlich unangenehmen, aber nicht sehr starken Geruch. Als Denaturationsmittel für Spiritus kommt jedoch hauptsächlich in Betracht, dafs das Ketonöl dem Spiritus einen aufserordentlich brennenden Geschmack und einen höchst unangenehmen Beigeschmack verleiht, der mehrere Stunden anhält. Das neue Ketonöl kann ferner als Extraktions- u. Lösungsmittel überall dort Verwendung finden, wo reines Ketonöl von nicht zu hohem Kp. notwendig ist.

Kl. 12p. Nr. 175023 vom 24/10. 1905. [19/9. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 172981 vom 7/4. 1905; vgl. C. **1906.** II. 985.)

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung der 5-Oxynaphtomonoaminobenzaldehydin-7-sulfosäure.* Durch Pat. 172981 ist ein Verf. zur Herst. von *Oxynaphtobenzaldehydinsulfosäuren* der allgemeinen Formel (nebenstehend) geschützt, wobei R Phenyl oder Aminophenyl bedeutet. Es wurde nun gefunden, dafs sich Körper von analoger Konstitution erhalten lassen, in denen die beiden mit R bezeichneten Radikale nicht gleich, sondern voneinander verschieden sind. Wenn man nämlich zunächst 1 Mol. eines Aldehyds in Form seiner Bisulfitverb. auf 1 Mol. der *1,2-Diamino-5-naphtol-7-sulfosäure* einwirken läfst, so erhält man ein Zwischenprod. (Monobenzylidenverb.), das im Stande ist, sich mit einem weiteren Molekül eines anderen Aldehyds zu der entsprechenden Benzaldehydinverb. zu kondensieren. Die Aminobenzyliden-1,2-diamino-5-naphtol-7-sulfosäure gibt mit der Lsg. von Benzaldehyd in Disulfit die *5-Oxynaphtomonoaminobenzaldehydino-7-sulfosäure.* Diese ist ein schwach gelblich gefärbter, in W. u. A. wl., amorpher Körper, der sowohl saure wie schwach basische Eigenschaften besitzt. Die Verb. löst sich leicht in Alkalien und Mineralsäuren und wird aus



diesen Lsgg. durch Zusatz von Essigsäure oder Acetaten gefällt. Sie läfst sich leicht diazotieren. Die gelb gefärbte unl. Diazoverb. wird durch Zusatz von Soda scharlachrot gefärbt. In alkal. Lsg. verbindet sich die Oxynaphtomonoaminobenzaldehydinsulfosäure mit Diazokörpern im molekularen Verhältnis.

Kl. 12p. Nr. 175068 vom 24/5. 1905. [20/9. 1906].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von acetylierten Morphinen.* Es wurde gefunden, dafs beim Behandeln von *Morphin* mit alkylierten Morphinen mit *Sulfoessigsäure*, bezw. einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, welches Sulfoessigsäure zu bilden vermag (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38.** 1241; C. **1905.** I. 1131), in der Wärme sich Körper bilden, die sich von den bekannten Acetylderivaten des Morphins durch die FF. u. andere physikalische Eigenschaften unterscheiden. Es wurde ferner gefunden, dafs diese Rk. sich auch auf Acyl- und Acylalkylmorphinderivate anwenden läfst, und alle diese Körper neue, noch unbekannte Verbb. darstellen. Beim Behandeln z. B. von Morphin mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure bei etwa 85° während einiger Zeit entsteht ein Triacetylderivat, das bei 206—208°, während das *Triacetylmorphin* von CAUSSE (Journ. de Pharm. et de Chimie [6]. **9.** [1899] 378) bei 158° schm.; es ist in W. und kaltem A. wl., in SS. ll.; das Chlorhydrat kristallisiert in Nadeln. Bei entsprechender Behandlung des *Codeins* entsteht ein diacetyliertes Derivat vom F. 145—146°, während das von CAUSSE beschriebene *Diacetylcodeïn* bei 123—124° schm. In gleicher Weise lassen sich andere Alkylmorphine, z. B. Äthylmorphin, durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid bei Ggw. von Schwefelsäure in der Wärme in Diacetylderivate überführen. An Stelle der Alkylmorphine lassen sich auch Acylmorphine, wie z. B. α- oder β-Mono- oder Diacetylmorphin, verwenden. In diesen Fällen ist das Reaktionsprod. mit dem aus Morphin erhaltenen *Triacetylmorphin* identisch. Bei Verwendung von Monobenzoylmorphin erhält man ein Monobenzoyldiacetylmorphin, bei Anwendung von Dibenzoylmorphin ein Dibenzoylmonoacetylmorphin, F. 166—168°. Ferner lassen sich an Stelle der Alkylmorphine die Acylalkylmorphine umsetzen, z. B. Acetylcodeïn oder Benzoylcodeïn, welche dann Diacetylcodeïn oder ein Benzoylacetylcodeïn liefern.

Kl. 12p. Nr. 175079 vom 9/1. 1903. [24/9. 1906].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von phtalsauren Salzen des Cotarnins.* Zur Darst. von phtalsauren Salzen des Cotarnins werden *Cotarnin* u. *Phtalsäure* für sich oder als Salze nach den für die Darst. von Salzen üblichen Verff. zur Umsetzung gebracht. Das neutrale *Cotarninphtalat* schm. bei ca. 102—105°, das saure Salz bei ca. 115°. Das neutrale Salz hat Neigung, beim Umkristallisieren, z. B. aus A., in saures Salz und freie Base zu zerfallen. Das neutrale Salz ist in vielen Lösungsmitteln, z. B. W., wesentlich leichter l. als das saure. Letzteres ist in etwa 50 Tln., ersteres in weniger als 1 Tl. W. von gewöhnlicher Temperatur l. Die Salze eignen sich als blutstillende Mittel.

Kl. 12q. Nr. 175071 vom 14/11. 1905. [19/9. 1906].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Aminen.* Die Abscheidung der durch elektrolytische Reduktion aus den betreffenden *Oximen* (Patent 141346; C. **1903.** I. 1162) und aus den *Aldehydammoniakkondensationsprodukten* (Patent 143197; C. **1903.** II. 271) in schwefelsaurer Lsg. gebildeten Amine bietet Schwierigkeiten, welche nun dadurch vermieden werden, dafs die elektrolytische Reduktion in salzsaurer Lsg. erfolgt. Die sauren Endlaugen werden einfach im Vakuum eingedampft, und man erhält die reinen salzsauren Salze im Rückstande unter Wiedergewinnung der noch vor-

handenen Salzsäure. Die Reduktion verläuft nicht in allen Fällen so glatt wie in schwefelsaurer Lsg., dagegen viel glatter z. B. beim Hexamethylentetramin. Beschrieben ist die Reduktion des *Benzaldoxims* zu *Benzylamin* und die des *Hexamethylentetramins* zu *Methylamin*, zu *Dimethylamin* und zu *Trimethylamin*, in den beiden letzteren Fällen unter Beigabe von Formaldehyd.

Kl. 22a. Nr. 174557 vom 28/11. 1902. [3/10. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen aus 1,5-Aminonaphtol.* Gemäfs den Pat. 164319 u. 164516 (vergl. C. **1905**. II. 1565) werden o-Oxymonoazofarbstoffe, die beim Nachchromieren auf der Faser schwarze Farblacke von hoher Pottingechtheit liefern, aus den o-Aminophenolsulfosäuren und deren Derivaten einerseits und von 1,7- u. 2,6-Aminonaphtol erhalten. An Stelle dieser beiden Aminonaphtole gibt nun auch das *1,5-Aminonaphtol* bei der Vereinigung mit diazotierten o-Aminophenolsulfosäuren und deren Derivaten in alkal. Lsg. o-Oxymonoazofarbstoffe, die analoge Echtheitseigenschaften aufweisen, wie die oben erwähnten Kombinationen.

Kl. 22a. Nr. 174789 vom 7/7. 1905. [22/9. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 167333 vom 5/2. 1905; vgl. C. **1906**. I. 1123.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden o-Oxymonoazofarbstoffes.* Gemäfs dem Hauptpat. erhält man aus diazotiertem o-Aminophenol und Chromotropsäure in stark ätzalkal. Lsg. einen wertvollen Farbstoff, der als Chromlack auf Wolle ein sehr echtes, schönes Blau liefert. Ein Farbstoff von gleich hervorragender Schönheit u. Echtheit entsteht nun, wenn das o-Aminophenol durch *o-Amino-p-kresol*, $OH \cdot NH_2 \cdot CH_3$ = 1,2,4, ersetzt wird.

Kl. 22a. Nr. 174905 vom 6/9. 1905. [22/9. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.* Während die Kombination von *diazotierten halogensubstituierten o-Aminophenolen* mit *Perichlornaphtolsulfosäuren*, welche wertvolle neue Farbstoffe darstellen, nur sehr mangelhaft in sodaalkal. oder ätzalkal. Lsg. stattfindet, gelingt dieselbe nun leicht und mit günstiger Ausbeute in Ggw. von *Kalkhydrat.* Die Perichlornaphtolsulfosäuren, z. B. 1,8,3,6- und 1,8,4,6- werden aus den entsprechenden Aminonaphtolsulfosäuren nach dem Verf. des Pat. 79055 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 364) gewonnen. Die neuen Farbstoffe zeichnen sich aus durch die Echtheit der mit ihnen auf Wolle fixierten schönen blauen Chromlacke.

Kl. 22a. Nr. 175217 vom 14/1. 1905. [22/9. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines rotorangefarbenen, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Disazofarbstoffs.* Besonders zur Bereitung von Farblacken geeignete Disazofarbstoffe werden nun erhalten, wenn man die Tetrazoverbb. der *Benzidinsulfondisulfosäure* mit zwei Molekülen *Phenylmethylpyrazolon* kuppelt. Die aus dem Farbstoff erhältlichen Lacke zeichnen sich durch ihre schöne lebhafte rotorange Nuance und durch eine sehr grofse Echtheit gegen die Einw. von Licht und W. aus. Sie sind aufserdem kalk- und spritecht.

Kl. 22a. Nr. 175290 vom 4/8. 1905. [24/9. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines gelben Monoazofarbstoffs.* Ein gelber Monoazofarbstoff, der sich durch seine grünstichige Nuance und durch seine Lichtechtheit auszeichnet, wird nun

erhalten, wenn man diazotierte *m-Xylidin-o-sulfosäure*, $CH_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot SO_3H$ = 1,3,4,5, mit *1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure* kombiniert. Dieser neue Farbstoff übertrifft beispielsweise das bekannte Tartrazin in den beiden erwähnten Eigenschaften und ist wertvoll für das Färben von Wolle und die Herst. von Lacken.

Kl. 22a. Nr. 175378 vom 9/1. 1904. [20/9. 1906].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines besonders für die Herstellung von Farblacken geeigneten roten Monoazofarbstoffs.* Das *o-Chlor-p-toluidin* (F. 26°) läfst sich auf die verschiedenste Weise leicht und glatt in eine Monosulfosäure überführen, welche voraussichtlich die Sulfogruppe in ortho-Stellung zur Aminogruppe enthält ($CH_3 : NH_2 : Cl : SO_3$ = 1 : 4 : 2 : 5). Diese *o-Chlor-p-toluidinsulfosäure* ist fast unl. in k. W., ll. in Alkali etc. und liefert beim Behandeln mit Nitrit eine in W. wl. Diazoverb. Durch Kombination derselben mit *β-Naphtol* erhält man nun einen Farbstoff, dessen Salze swl. sind, von denen speziell die Kalk-, Baryt-, Tonerde- oder Bleisalze, bezw. Gemische dieser Salze selbst von sd. W. nicht gel. werden. Da diese Salze von leuchtend scharlachroten Nuancen sind, die weder durch SS., noch durch Alkali verändert werden und grofse Lichtbeständigkeit aufweisen, so sind sie für die Farblackfabrikation von hoher Bedeutung.

Kl. 22a. Nr. 175396 vom 25/10. 1904. [24/9. 1906].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von im besonderen zur Farblackbereitung geeigneten Monoazofarbstoffen.* Nach den Patenten 162117, 160788 und 161922 (vgl. C. **1905**. II. 865. 284 u. 187) liefern einerseits das Chlor-p-toluidin, bei welchem sich das Chlor in o-Stellung zur Methylgruppe befindet, andererseits das Dichloranilin, welches die beiden Chloratome in der nämlichen Stellung (3,4) gegenüber der Aminogruppe enthält, sowie ein Chlorderivat desselben, das 2,4,5-Trichloranilin, beim Diazotieren und Kombinieren mit R-Salz Farbstoffe, welche für die Farblackindustrie von sehr hoher Bedeutung sind. Des weiteren wurde nun gefunden, dafs aufser den erwähnten drei Basen ganz generell alle jene anderen vom p-Toluidin, p-Anisidin und p-Chloranilin sich ableitenden Methyl-, Methoxyl-, Chlor- und Nitrosubstitutionsprodukte bei der Kuppelung mit R-Salz die gleichartige Wirkung ausüben, sofern nur die beiden Substituenten in o-Stellung zueinander vorhanden sind, also die Stellen 3 und 4 gegenüber der Aminogruppe besetzen. In allen diesen Fällen entstehen Farbstoffe, welche für die Farblackbereitung hervorragende Bedeutung haben, weil durch die Anwesenheit der Substituenten die daraus dargestellten Lacke fast wasserunlöslich werden, ohne dafs die Nuance durch den Eintritt der sauren Substituenten nach Gelb hin verschoben würde; vielmehr erfolgt hierbei meist eine vorteilhafte Verschiebung des Farbentones der Lacke nach Blau hin. Die R-Salzkombinationen der anderen Disubstitutionsprodd. der genannten Paraderivate des Anilins, bei denen diese Bedingungen nicht erfüllt sind, geben hingegen Farblacke, die schon zumeist durch ihre unschöne Nuance, durchweg aber zufolge ihrer ganz ungenügenden Lichtechtheit wertlos sind. Die guten Eigenschaften der von diesen Disubstitutionsprodd. sich ableitenden Farbstoffe finden sich auch in jenen Triderivaten des Anilins wieder, bei denen zu den beiden in den Stellungen 3 und 4 vorhandenen Substituenten noch ein weiterer Methylrest oder ein weiteres Chloratom in o-Stellung zur Aminogruppe vorhanden ist. So ist für die Farblackbereitung wertvoll der Farbstoff aus dem *Chlor-p-toluidin*, $NH_2 : Cl : CH_3$ = 1 : 3 : 4 (Pat. 162117), wertlos der aus 1 : 2 : 4; wertvoll der aus dem *Dichlor-p-toluidin*, $NH_2 : Cl : CH_3 : Cl$ = 1 : 3 : 4 : 6, wertlos der aus 1 : 2 : 4 : 6; wertvoll der aus dem *Chlorxylidin*, NH_2 :

$Cl : CH_3 : CH_3 = 1:3:4:6$, wertlos der aus $1:2:4:6$; wertvoll der aus dem *Nitroxylidin*, $NH_2 : NO_2 : CH_3 : CH_3 = 1:3:4:6$, wertlos der aus $1:2:4:6$; wertvoll der aus dem *Chlor-p-anisidin*, $NH_2 : Cl : OCH_3 = 1:3:4$, wertlos der aus $1:2:4$; wertvoll der aus dem *Nitro-p-anisidin*, $NH_2 : NO_2 : OCH_3 = 1:3:4$, wertlos der aus $1:2:4$; wertvoll der aus dem *Chlor-p-chloranilin*, $NH_2 : Cl : Cl = 1:3:4$ (Pat. 160788), wertlos der aus $1:2:4$; wertvoll der aus dem *Nitro-p-chloranilin*, $NH_2 : NO_2 : Cl = 1:3:4$, wertlos der aus $1:2:4$; wertvoll der aus dem *Dichlor-p-chloranilin*, $NH_2 : Cl : Cl : Cl = 1:3:4:6$ (Pat. 161922), wertlos der aus $1:2:4:6$; wertvoll der aus dem *Methyl-p-chloranilin*, $NH_2 : CH_3 : Cl = 1:3:4$, wertlos der aus dem $1:2:4$; wertvoll der aus dem *Chlormethyl-p-chloranilin*, $NH_2 : CH_3 : Cl : Cl = 1:3:4:6$, wertlos der aus $1:2:4:6$.

Kl. 22a. Nr. 175827 vom 11/7. 1905. [6/10. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.* Während man bisher bei der Darst. von o-Oxymonoazofarbstoffen aus *Chromotropsäure* und diazotiertem *o-Aminophenol* fast ausschliefslich von *Nitro-* und *Sulfo*derivaten des letzteren ausging und die Kuppelung in der üblichen Weise vollzog, gelingt es nun ganz allgemein, auch die nicht nitrierten und nicht sulfurierten Diazoverbb. des o-Aminophenols, seiner Homologen und Substitutionsprodd. mit Chromotropsäure zu kombinieren, wenn diese Kombination bei *Gegenwart von Kalkhydrat* vorgenommen wird, und zwar geht die Farbstoffbildung stets viel glatter vor sich als dann, wenn man die Azokomponenten unter den sonst üblichen Bedingungen zusammenbringt. Man verfährt praktisch in der Weise, dafs man die Lsg. der *Chromotropsäure* mit der nötigen Menge fein verteilten Kalks versetzt und die Diazoverb. allmählich zulaufen läfst. Nach Vollendung der Kuppelung, die für die verschiedenen Diazoverbb. verschiedene Zeitdauer und im allgemeinen mehrere Stunden erfordert, filtriert man vom ungel. Kalkhydrat ab, säuert dann an und fällt den Farbstoff mit Kochsalz; man kann auch die Farbstofflsg. durch Zugabe von Soda vom Kalk befreien und dann entweder direkt oder nach dem Ansäuern mit Kochsalz fällen. Auf diese Weise erhält man Farbstoffe in vorzüglicher Reinheit und Ausbeute, welche Wolle im sauren Bade mit rötlichen Nuancen anfärben; sie gehen bei Nachbehandlung mit Chromaten in schöne blaue Töne über, welche eine ausgezeichnete Echtheit besitzen. Ebenso wird chromgebeizte Wolle blau gefärbt.

Die Patentschrift beschreibt aufser dem Farbstoff aus dem o-Aminophenol selbst noch die aus *o-Amino-p-kresol*, $CH_3 : NH_2 : OH = 1:3:4$, aus *o-Amino-m-xylenol*, $CH_3 : CH_3 : OH : NH_2 = 1:3:4:5$, aus *p-Chlor-o-aminophenol*, aus *p-Bromaminophenol*, aus *o-p-Dichlor-o-aminophenol*, aus *o-p-Dibrom-o-aminophenol*, aus *o-Chlor-o-amino-p-kresol*, $CH_3 : OH : Cl : NH_2 = 1:4:3:5$, aus *p-Chlor-o amino-o-kresol*, $CH_3 : OH : Cl : NH_2 = 1:2:5:3$, aus *m-Chlor-p-acetamino-o-aminophenol*, $OH : Cl : NH \cdot COCH_3 : NH_2 = 1:3:4:6$, aus *p-Acetamino-o-aminophenol*, $OH : NH \cdot COCH_3 \cdot NH_2 = 1:4:6$, aus *p-Chlor-o-acetamino-o-aminophenol*, $OH : Cl : NHCOCH_3 : NH_2 = 1:4:2:6$, aus *m-Acetamino-o-aminophenol*, $OH : NHCOCH_3 : NH_2 = 1,3,6$, aus *m-Acetamino-o-amino-p-kresol*, $CH_3 : OH : NHCOCH_3 : NH_2 = 1:4:2:5$, aus *o-Amino-p-oxybenzoesäure*, $COOH : OH : NH_2 = 1:4:5$, aus *o-Acetamino-o-amino-p-oxybenzoesäure*, $COOH : OH : NHCOCH_3 : NH_2 = 1:4:3:5$, aus *o-Amino-p-oxybenzoesäuremethylester*, $COOCH_3 : OH : NH_2 = 1:4:5$ und aus *o-Amino-m-oxybenzoesäuremethylester*, $COOCH_3 : OH : NH_2 = 1:3:4$.

Kl. 22d. Nr. 174331 vom 15/3. 1905. [18/9. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung roter bis rotvioletter Schwefelfarbstoffe.* Dem Verf. liegt die überraschende

Beobachtung zu Grunde, dafs, wenn man bei der Schwefelung von *Halogenderivaten von Oxyazinen* mittels Alkalipolysulfid *Kupfer oder Kupferverbindungen* zusetzt, man Farbstoffe erhält, welche mit wesentlich *röterer Nuance* als die ohne diesen Zusatz hergestellten Farbstoffe färben und dabei oft auch eine noch gröfsere Klarheit und Echtheit, besonders Lichtechtheit, als letztere aufweisen. So färbt z. B. der auf diese Weise erhaltene Schwefelfarbstoff aus *o,o-Dichloroxyazin* (vgl. nebenstehende Formel) in schwefelalkalischem Bade ein schönes kupferiges Dunkelrot von bemerkenswert röterer, bezw. gelberer Nuance als die ohne Kupfer hergestellten Farbstoffe. Die Nuance ist noch etwas klarer; der so hergestellte Farbstoff zeigt auch sehr gute Echtheitseigenschaften, besonders gute Lichtechtheit. Der Schwefelfarbstoff löst sich in w. Schwefelalkalilsg. mit bläulichroter Farbe; durch Luft oder SS. wird er wieder ausgefällt. Ersetzt man das genannte dichlorierte Oxyazin durch das entsprechende Methylderivat aus dem m-Toluylendiamin oder durch ein von o-Chlor-p-aminophenol, o-Chlor-p-aminophenol-o-sulfosäure, m-Chlor-p-aminophenol sich ableitendes Mono-o- oder -m-chlorderivat, so erhält man ganz ähnliche Resultate; die Nuancen weichen nicht stark voneinander ab. Stärker weichen die Nuancen ab, wenn am Azinstickstoff arylierte oder alkylierte Derivate verwendet werden, wie z. B. das *Dichlorsafranol* (aus o,o-Dichlor-p-aminophenol + Phenyl-m-aminophenol) oder das *chlorierte* oder *bromierte Phenosafraninon*, welche zu violettroten Farbstoffen führen, oder z. B. die am Azinstickstoff äthylierten, methylierten etc. Derivate, welche aus o-Chlor- oder o,o-Dichlor-p-aminophenol + Alkyl-m-toluylendiamin, $\underset{1}{NH \cdot Alkyl} : \underset{3}{NH_2} : \underset{4}{CH_3}$, durch Oxydation zum Indophenol und Azin erhalten werden können; in letzteren Fällen entstehen ganz aufserordentlich klare, sehr lichtechte, bordeauxrote Farbstoffe. So wird z. B. Baumwolle von dem Schwefelfarbstoff aus Dichlorsafranol rotviolett gefärbt. Wird an Stelle des Dichlorsafranols z. B. das *Dibromphenosafraninon*, aus dem Phenosafraninon durch Bromieren erhalten, gesetzt, so wird ein noch wesentlich echterer, sehr schöner rotvioletter Farbstoff erhalten. Aufser dem genannten Safraninon eignen sich noch besonders diejenigen, welche sich von den mittels p-Toluidin, o-Toluidin, Xylidin etc. als Schlufsmolekül hergestellten Safraninonen ableiten. Setzt man an Stelle der eigentlichen halogenisierten Safraninone die entsprechenden Halogenderivate der im Gegensatz zu den am Azinstickstoff nicht alkylierten einfachen hydroxylierten Azinen ähnlich den aromatischen Safraninonen offenbar chinoid konstituierten Safraninone der Fettreihe, so erhält man Farbstoffe von bisher unerreichter Röte u. Klarheit. So liefert z. B. das aus p-Chlor-p-aminophenol + Äthyl-m-toluylendiamin erhältliche chlorierte *Äthosafraninon* ein sehr schönes klares *Bordeauxrot;* dasselbe ist im Gegensatz zu dem ohne Kupfer hergestellten Farbstoff sehr lichtecht; ganz ähnliche Nuancen ergeben das entsprechende vom o,o-Dichlor-p-aminophenol, sowie die vom Methyl-m-toluyldiamin sich ableitenden Prodd. Werden an Stelle der eine freie NH_2-Gruppe enthaltenden halogenisierten Oxyazine solche halogenisierte Oxyazine gesetzt, welche auch an der NH_2-Gruppe alkyliert sind, so werden entsprechend blauere Farbstoffe erhalten. Man kann auch aus den halogenisierten Oxyazinen, z. B. dem aus dem *Indophenol: o,o-Dichlor-p-aminophenol + m-Toluylendiamin* erhältlichen Dichloroxyazin durch Behandeln mit Schwefelalkali zunächst das Halogen herausnehmen und dann erst aus dem entstandenen *Oxyazinmerkaptan* durch die *Kupferschwefelung* den eigentlichen Schwefelfarbstoff erzeugen. An Stelle des als Kupferungsmittel der Regel nach benutzten *Kupfervitriols* können auch andere Kupferverbb., sowie auch die entsprechende Menge Kupfer genommen werden; schliefslich kann die Kupferwrkg.

auch dadurch hervorgebracht werden, dafs man Kupfergefäfse benutzt; doch ist dies weniger vorteilhaft, da die Kupferaufnahme aus den Gefäfswandungen zu unregelmäfsig ist. Selbstverständlich kann man bei dieser Kupferschwefelung die üblichen Lösungsmittel, wie Glycerin, anwenden, so z. B. besonders im Falle der chinoidkonstituierten, alkaliunlöslichen Oxyderivate der Azine.

Kl. 22f. Nr. 174745 vom 16/11. 1904. [21/9. 1906.]

Ernst Robert Louis Blumer, Zwickau i. S., *Verfahren zur Herstellung von Farblacken.* Die Herst. dieser neuen Farblacke geschieht in der Weise, dafs man das in Alkali gelöste, harzartige *Kondensationsprod. von Formaldehyd und Phenol* sauren Farbstofflösungen in solcher Menge zusetzt, bis aller Farbstoff ausgefällt ist. Die so erhaltenen voluminösen Ndd. werden auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gemahlen. Sie stellen dann feine, farbige Pulver von der Farbe der angewendeten Farbstoffe dar, welche in W., verd. SS. und Alkalicarbonatlsgg. unl., dagegen ll. in A., Aceton etc. sind.

Zur Herst. der neuen Farblacke eignen sich *Methylenblau, Safranin, Auramin, Neugrün, Säurefuchsin,* überhaupt alle in W. l., gegen S. widerstandsfähigen Farbstoffe. Um derartige Farblacke auf der Faser zu erzeugen, behandelt man die Faser mit der alkalischen Lsg. des Kondensationsprod., trocknet hierauf und bringt sie in ein angesäuertes Farbbad, dem zweckmäfsig Metallsalze, wie Kupfersulfat etc., beigefügt werden können. Erwärmen des Bades begünstigt die Ausfärbung.

Kl. 22h. Nr. 175379 vom 24/6. 1904. [27/9. 1906].

Leonhard Lederer, Sulzbach, Oberpfalz, *Verfahren zur Herstellung von Lösungen der Zelluloseester und anderer Bestandteile von Lacken.* Nitrozellulosen haben eine ganze Reihe von Lösungsmitteln, während die *Zelluloseacetate*, welche in ganz hervorragendem Mafse für wasserdichte Überzüge und Imprägnierungen von Stoffen aller Art sich eignen u. ein hohes Isoliervermögen besitzen, deren nur wenige, insbesondere Chlf., besitzen; Lsgg. mit letzteren zeigen jedoch wesentliche Nachteile. Infolge des niedrigen Kp. des Chlf. ist die Verdunstung sehr intensiv; dadurch wird einerseits die Handhabung erschwert, und besondere Schutzmafsregeln werden erforderlich, um die Gesundheit der Arbeiter vor Schaden zu bewahren, andererseits ergibt sich, dafs die Lackschicht durch niedergeschlagene Luftfeuchtigkeit getrübt und dadurch an Glanz und Haltbarkeit beeinträchtigt wird. In dem *Acetylentetrachlorid* wurde nun ein Mittel aufgefunden, welches die angegebenen Nachteile ausschliefst. Es sd. bei etwa 147°, ist nicht entflammbar und ermöglicht durch diese Eigenschaften ein Arbeiten in offenen Gefäfsen. Es löst leicht acidylierte Zellulose. Diese Lsgg. sind äufserst bequem zu handhaben und trocknen gut.

Des weiteren läfst sich Acetylentetrachlorid auch vorteilhaft nutzbar machen für die Herst. von *Harzlacken* (*Sandarak, Mastix, Kopal* etc.), da dadurch das bisher übliche Schmelzen der *Harze* umgangen und hellere Lsgg. erzielt werden. Gleichzeitig ist es zur Herst. von Lsgg. von *Kautschuk, Guttapercha, Balata* u. dgl. sowie für die verschiedenartigsten Zwecke geeignet. Die mittels Acetylentetrachlorid hergestellten Lacke ähneln dünnen Ölen und sind mit Terpentin, Leinöl u. dgl. in jedem Verhältnis mischbar. Sie lassen sich ausgezeichnet auftragen und verstreichen, bilden dabei keine Ränder und Streifen, decken vorzüglich und liefern, selbst bei feuchter Atmosphäre verdunstet, dauerhafte Schichten von hohem Glanz.

Schlufs der Redaktion: den 22. Oktober 1906.